

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
*ÉCOLE DOCTORALE INGÉNIERIE & ENVIRONNEMENT*

OPTION : Biotechnologie et Environnement



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



*Mémoire de Magister*

*Présenté par :*

**BENAOUMEUR Kacem**

**THÈME :**

**ADSORPTION DES MÉTAUX LOURDS  
SUR SUPPORT MINÉRAL,  
L'HYDROXYAPATITE**

Soutenu le 17/01/2011

Devant le Jury composé de :

|            |                     |            |       |
|------------|---------------------|------------|-------|
| Président  | Mr. N. MAMERI       | Professeur | ENP   |
| Examineurs | Mr. E.H. BENYOUSSEF | Professeur | ENP   |
|            | Mr. K. BACHARI      | MCA        | CRAPC |
| Rapporteur | Mr. H. LOUNICI      | Professeur | UMMTO |
| Invité     | Mr. S. KADOUCHE     | MA A       | UMMTO |

Novembre 2010

## **REMERCIEMENTS**

*Cette modeste contribution a été réalisée au Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés (BioGep) à l'École Nationale Polytechnique d'Alger.*

*À cet effet, je tiens à remercier tout d'abord le directeur du laboratoire et mon encadreur, le professeur H. LOUNICI, de m'avoir encadré et aidé à accomplir en mieux ce projet ; qu'il trouve ici son entière satisfaction.*

*Mes remerciements vont aussi à Mr. N. MAMERI, Professeur à l'ENP, pour m'avoir honoré de présider le jury et pour son esprit encourageant. Mais également à Mr. E. H. BENYOUSSEF Professeur à l'ENP, et Mr. K. BACHARI, maître de conférences à l'USTHB pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*Je n'oublis pas d'adresser mon remerciement et d'exprimer ma reconnaissance à Mr S. KADOUCHE, maître assistant à l'UMMTO de m'avoir aidé et d'avoir suivi de proche mes travaux,*

*Enfin, À tous ceux qui m'ont apporté leur aide, et contribué, de proche ou de loin, dans l'élaboration de ce mémoire...MERCI*

## *DÉDICACES*

*Mes dédicaces vont :*

*À ceux qui m'ont éclairci le chemin de la vie, et ne cessent de m'encourager... mes chers parents ; qu'ils trouvent dans ce modeste travail mes gratitudes et reconnaissances ;*

*À celle qui m'a été le soutien moral pendant ce projet... ma femme.*

*À mes frères et sœurs chacun à son nom ;*

*Aussi, à toute l'équipe du Laboratoire BioGep pour les bons moments qu'on a passés ensemble.*

*.....KACEM*

## LISTE DES FIGURES

- Figure I - 1: Représentation schématique du cation métallique  $Ni^{2+}$  dans l'eau, entouré de ses sphères d'hydratation interne et externe (Andrès et al., 2007)..... 4
- Figure I - 2: Réactions d'échanges d'un métal M avec les constituants organiques et inorganiques du milieu (Garnier, 2004)..... 6
- Figure I - 3: Diagramme de spéciation du nickel,  $[Ni] = 3.10^{-3} M$  à 25 °C et à force ionique nulle. (Andrès et al., 2007)..... 6
- Figure I - 4: Schéma de principe d'un échangeur d'ion (Laforest et al., 2010) ..... 14
- Figure I - 5 : Schéma d'une cellule électrolytique simple. (Andrès et al., 2007)..... 16
- Figure II - 1 : Différentes formes des isothermes d'adsorption..... 22
- Figure III - 1 : Schéma d'une particule chargée en suspension stable..... 28
- Figure V - 1: Principe de la mesure granulométrique par diffraction de lumière ..... 39
- Figure VI - 1 : Distribution granulométrique en volume des échantillons d'hydroxyapatite et de la bentonite..... 46
- Figure VI - 2 : Détermination du  $pH_{PCN}$  pour l'hydroxyapatite (HA-0) et la bentonite (Solution inerte de  $KNO_3$  à 0,1M ; adsorbant à 3g/L ; temps de contact de 2h)..... 47
- Figure VI - 3 : Variation de la charge de surface de l'hydroxyapatite (HA-0) et de la bentonite à différents pH de solution. .... 48
- Figure VI - 4 : Spectre Infrarouge du chitosane préparé (NaOH 45%, T° ambiante, 7jrs) ..... 49
- Figure VI - 5 : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la dose du chitosane..... 50
- Figure VI - 6 : Cinétique d'adsorption du Cu ,Co et Zn sur hydroxyapatite. Conditions opératoires : pH 5 ;  $C_0= 100 \text{ mg/L}$ ,  $C_A = 3 \text{ g/L}$ ..... 51
- Figure VI - 7 : Cinétique d'adsorption du Cu, Co et Zn sur bentonite. Conditions opératoires : pH 6 ;  $C_0= 100 \text{ mg/L}$ ,  $C_A = 3 \text{ g/L}$ ..... 53
- Figure VI - 8 : Comparaison de la capacité d'adsorption à  $t=30 \text{ min}$  de l'hydroxyapatite et de la bentonite vis-à-vis des métaux lourds Cu, Co et Zn. Conditions opératoires : pH 6 ;  $C_0= 100 \text{ mg/L}$ ,  $C_A = 3 \text{ g/L}$ ..... 54
- Figure VI - 9 : Évolution du pH de la solution au cours du processus d'adsorption du Cu, Co et Zn sur hydroxyapatite. Conditions opératoires :  $pH_i 5$  ;  $C_0= 100 \text{ mg/L}$ ,  $C_A = 3 \text{ g/L}$ ..... 55
- Figure VI - 10 : Évolution du pH de la solution au cours du processus d'adsorption du Cu, Co et Zn sur bentonite. Conditions opératoires :  $pH_i 6$  ;  $C_0= 100 \text{ mg/L}$ ,  $C_A = 3 \text{ g/L}$ ..... 56
- Figure VI - 11 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du Cu, du Co et du Zn sur hydroxyapatite et sur bentonite..... 58
- Figure VI - 12 : Prédiction de la spéciation du Cu, Co et Zn en solutions aqueuses à différents pH. ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ , solvant : eau distillée). **A**) : Cu à partir de  $Cu(NO_3)_2, 3H_2O$ . **B**) Co à partir de  $(CH_3COO)_2 Co, 4H_2O$ . **C**) : Zn à partir de  $Zn SO_4, 7H_2O$  ..... 60
- Figure VI - 13 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cu, Co et Zn sur hydroxyapatite. Conditions opératoires:  $t=120 \text{ min}$ ,  $C_A= 3 \text{ g/L}$   $C_0: 100 \text{ mg/L}$ ..... 61
- Figure VI - 14 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cu, Co et Zn sur Bentonite. Conditions opératoires:  $t=120 \text{ min}$ ,  $C_A= 3 \text{ g/L}$   $C_0: 100 \text{ mg/L}$ ..... 62

- Figure VI - 15 : Variation du pH final en fonction du pH initial après contact des adsorbants avec  $\text{KNO}_3$ , Cu, Co ou Zn.  $t=120$  min,  $C_A = 3\text{g/L}$   $C_0: 100\text{mg/L}$  ..... 63
- Figure VI - 16 : Effet de la concentration initiale en adsorbant sur l'adsorption du Cu, Co et Zn sur hydroxyapatite. Conditions opératoires:  $t=120$  min, pH 5,  $C_0= 100\text{mg/L}$  ..... 64
- Figure VI - 17 : Effet de la concentration initiale en adsorbant sur l'adsorption du Cu, Co et Zn sur bentonite. Conditions opératoires:  $t=120$  min, pH 6,  $C_0= 100\text{mg/L}$ ..... 65
- Figure VI - 18 : Effet de la concentration initiale en Cu sur son adsorption par la bentonite et les hydroxyapatites. Conditions opératoires:  $t=120$  min,  $\text{pH}_i$  6,  $C_A = 3\text{g/L}$ ..... 66
- Figure VI - 19 : Effet de la concentration initiale en Zn sur son adsorption par la bentonite et les hydroxyapatites. Conditions opératoires:  $t=120$  min,  $\text{pH}_i$  6,  $C_A = 3\text{g/L}$ ..... 66
- Figure VI - 20 : Isothermes d'adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite et les hydroxyapatites. Conditions opératoires:  $t=120$  min,  $\text{pH}_i$  5,  $C_A = 3\text{g/L}$ ..... 68
- Figure VI - 21 : Comparaison des capacités maximales d'adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite et les hydroxyapatites..... 69
- Figure VI - 22 : Application du modèle linéarisé de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite et les hydroxyapatites..... 70
- Figure VI - 23 : Application du modèle linéarisé de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite et les hydroxyapatites (suite). ..... 71
- Figure VI - 24 : Application du modèle linéarisé de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite et les hydroxyapatites (suite). ..... 72
- Figure VI - 25 : Cinétique de décantation naturelle des suspensions turbides à base d'hydroxyapatites : HA-0, HA-A, HA-B, HA-C, HA-D et HA-E (avec :  $C_A=3$  g/l) ..... 73
- Figure VI - 26 : Cinétique de décantation des différentes suspensions d'hydroxyapatite après coagulation floculation par différentes doses de chitosane. Conditions opératoires : pH 7,  $v_1$  (200rpm/3min),  $v_2$  (45rpm/20min),  $V=250$  ml. .... 76
- Figure VI - 27 : Turbidités résiduelles des suspensions d'hydroxyapatite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation floculation par différentes doses de chitosane. Conditions opératoires : pH 7,  $v_1$  (200rpm/3min),  $v_2$  (45rpm/20min),  $V=250$  ml..... 77
- Figure VI - 28 : Cinétique de décantation des différentes suspensions d'hydroxyapatite après coagulation floculation à différents pH. Conditions opératoires :  $v_1$  (200rpm/3min),  $v_2$  (45rpm/20min),  $V=250$  ml. .... 78
- Figure VI - 29 : Turbidités résiduelles des différentes suspensions d'hydroxyapatite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation floculation à différents pH. Conditions opératoires :  $v_1$  (200rpm/3min),  $v_2$  (45rpm/20min),  $V=250$  ml. .... 79
- Figure VI - 30 : Cinétique de décantation des différents échantillons d'hydroxyapatite après Adsorption-floculation des cations métalliques Cu et Zn. Conditions opératoires :  $C_0=100\text{mg/L}$  ;  $C_A =3\text{g/L}$  ; pH6 ; chitosane aux doses optimales ..... 80
- Figure VI - 31 : Turbidités résiduelles des différentes suspensions d'hydroxyapatite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation floculation de l'adsorbant seul, ou après adsorption floculation de l'adsorbant en présence des métaux Cu ou Zn..... 81
- Figure VI - 32 : Capacités d'adsorption des cations Cu et Zn après adsorption ou Adsorption floculation sur les échantillons d'hydroxyapatite. Conditions opératoires :  $C_0 = 100$  mg/L ; pH6 ;  $C_A =3\text{g/L}$ ..... 82

## LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I - 1 : Sources anthropiques de quelques métaux lourds et leurs utilisations d'après (Bradl, 2005) et (European Commission DG ENV. E3, 2002)..... 8
- Tableau I - 2 : Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine (European Commission DG ENV. E3, 2002), (Andrès et al., 2007) et (Keck & Vernus, 2000)..... 11
- Tableau II - 1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption (Ruthven, 2008) ..... 19
- Tableau II - 2 : Formes linéarisées des modèles de Langmuir et de Freundlich..... 23
- Tableau IV - 1 : Quelques Propriétés de la bentonite et ses applications (Murray, 2007)..... 32
- Tableau VI - 1 : Résultats de l'analyse granulométriques des échantillons d'hydroxyapatite et de la bentonite..... 47
- Tableau VI - 2 : Valeurs expérimentales –à l'équilibre- des capacités d'adsorption et des taux d'élimination par les deux supports. .... 52
- Tableau VI - 3 : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarisés avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres. .... 57
- Tableau VI - 4 : Comparaison des résultats de l'étude cinétique avec des travaux antérieurs. 58
- Tableau VI - 5 : Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir après adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite et les hydroxyapatites..... 69
- Tableau VI - 6 : Turbidités initiales des suspensions d'hydroxyapatite ( $C_A=3$  g/L)..... 74
- Tableau VI - 7 : Turbidités résiduelles et taux d'abattement pour chaque HA aux conditions optimales de coagulation-floculation (30 min de décantation) ..... 79

## LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

| <b>Symbole</b>            | <b>Désignation</b>   |
|---------------------------|--|
| a :                       | Surface spécifique par unité de masse de solide ( $\text{m}^2/\text{g}$ )  |
| A :                       | taux d'abattement de la turbidité (%)  |
| $A_{1320}$ ; $A_{1420}$ : | Absorbance à la fréquence de $1320 \text{ cm}^{-1}$ ou $1420 \text{ cm}^{-1}$  |
| $\text{A}^{2-}$ :         | Anion quelconque   |
| B.E.T. :                  | Brunauer, Emmet et Teller  |
| Bt :                      | Bentonite  |
| $C_0$ :                   | Concentration initiale en cation métallique ( $\text{mg/L}$ ou $\text{mmol/L}$ )                                     |
| $\text{C}^{2+}$ :         | Cation quelconque  |
| $C_A$ :                   | Concentration en adsorbant dans la solution  |
| $C_e$ :                   | Concentration résiduelle (à l'équilibre) en soluté dans la solution ( $\text{mg/L}$ ou $\text{mmol/L}$ )             |
| $D_{50}$ :                | Diamètre maximal de 50 % de la population de particules dans une poudre  |
| $D_{90}$ :                | Diamètre maximal de 90 % de la population de particules dans une poudre  |
| DA :                      | Degré d'acétylation  |
| DDA :                     | Degré de désacétylation  |
| E :                       | Taux d'élimination du métal de la solution (%)   |
| EDTA :                    | Éthyle Diamine Tétra Acétate   |
| $h$ :                     | Vitesse initiale d'adsorption  |
| HA :                      | Hydroxyapatite   |
| IR :                      | Infra Rouge  |
| $k_1$ :                   | Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )                  |
| $k_2$ :                   | Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-second ordre ( $\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$ ) |
| $k_F$ :                   | Première constante de l'isotherme de Freundlich ( $\text{mg/g}$ ).   |
| $k_L$ :                   | Constante de Langmuir  |
| $K_s$ :                   | Produit de solubilité  |
| m :                       | Masse d'adsorbant introduite en solution (g)   |
| $\text{M}^{2+}$ :         | Cation métallique libre  |
| MES :                     | Matière En Suspension  |

|                      |  |
|----------------------|--|
| MO :                 | Matière Organique  |
| $n_F$ :              | Seconde constante de l'isotherme de Freundlich                             |
| pH <sub>PCN</sub> :  | pH de point de charge nulle  |
| PM (M):              | Poids Moléculaire  |
| $q_e$ :              | Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté/g d'adsorbant ou mmol/g) |
| $q_{e\text{ cal}}$ : | Capacité d'adsorption à l'équilibre (calculée) (mg/g)                      |
| $q_m$ :              | Capacité maximale d'adsorption (mg/g ou mmol/g)                            |
| $q_t$ :              | Capacité d'adsorption à l'instant $t$ (mg/g)                               |
| R <sup>2</sup> :     | Coefficient de corrélation   |
| $R_L$ :              | Facteur de séparation  |
| rpm :                | Rotation par minute  |
| SAA :                | Spectroscopie d'Absorption Atomique  |
| T :                  | Turbidité résiduelle de la suspension (NTU)                                |
| $t$ :                | Temps  |
| T <sub>0</sub> :     | Turbidité initiale (NTU)   |
| $t_e$ :              | Temps d'équilibre d'adsorption   |
| V :                  | Volume de la solution ou de la suspension (L)                              |
| $v_1$ :              | Vitesse de l'agitation rapide lors de la coagulation-floculation           |
| $v_2$ :              | Vitesse de l'agitation lente lors de la coagulation-floculation            |
| [ $\eta$ ] :         | Viscosité intrinsèque (dL/g)   |



# SOMMAIRE

|  |    |
|--|----|
| <b>Introduction</b> .....  | 1  |
| <b>Chapitre I : Pollution des eaux par les métaux lourds</b> .....         | 3  |
| I.1. Chimie des solutions métalliques .....                                | 3  |
| I.1.1. Définition des métaux lourds .....                                  | 3  |
| I.1.2. Complexes métalliques en solution aqueuse.....                      | 4  |
| I.1.3. Spéciation, hydrolyse et précipitation des métaux en solution ..... | 5  |
| I.1.4. La précipitation des métaux .....                                   | 7  |
| I.2. Origine de la pollution des eaux par les métaux lourds .....          | 7  |
| I.2.1. Origines naturelles.....  | 7  |
| I.2.2. Origines anthropiques.....  | 8  |
| I.3. Conséquences de la pollution par les métaux lourds .....              | 9  |
| I.3.1. Impact sur la santé humaine .....                                   | 9  |
| I.3.2. Impact sur l'environnement et les écosystèmes .....                 | 10 |
| I.4. Techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds.....    | 12 |
| I.4.1. La précipitation chimique: .....                                    | 12 |
| I.4.2. La coagulation-floculation .....                                    | 13 |
| I.4.3. L'échange d'ions .....  | 13 |
| I.4.4. L'Oxydation/ réduction.....   | 14 |
| I.4.5. L'adsorption .....  | 15 |
| I.4.6. L'électrolyse.....  | 15 |
| I.4.7. Les techniques membranaires .....                                   | 16 |
| I.4.8. La bioremédiation.....  | 17 |
| <b>Chapitre II : Généralité sur l'adsorption</b> .....                     | 19 |
| II.1. Définition et principe.....  | 19 |
| II.2. Types d'adsorptions.....   | 19 |
| II.2.1. La physisorption : .....   | 19 |
| II.2.2. La chimisorption : .....   | 19 |
| II.3. Adsorbants utilisés.....   | 19 |
| II.3.1. Le charbon actif.....  | 20 |
| II.3.2. Les zéolites : .....   | 20 |
| II.3.3. Le gel de silice .....   | 20 |
| II.3.4. L'alumine activée.....   | 21 |
| II.4. Modélisation de l'adsorption : .....                                 | 21 |

|  |           |
|--|-----------|
| II.4.1 Isothermes d'adsorption .....   | 21        |
| II.4.2 Cinétique d'adsorption .....  | 23        |
| <b>Chapitre III : Coagulation floculation .....</b>  | <b>26</b> |
| III.1. Définition et principe.....   | 26        |
| III.2. Différents coagulants et floculants.....  | 27        |
| III.2.1. Coagulants minéraux.....  | 27        |
| III.2.2. Coagulants polymériques .....   | 27        |
| III.3. Mécanismes impliqués dans la coagulation floculation.....                                   | 28        |
| III.3.1. Compression de la double couche.....  | 28        |
| III.3.2. Adsorption et Neutralisation de Charge .....  | 28        |
| III.3.3. Adsorption et pontage inter-particules .....  | 29        |
| <b>Chapitre IV : Généralités sur les matériaux utilisés.....</b>                                   | <b>30</b> |
| IV.1. L'hydroxyapatite.....  | 30        |
| IV.2. La bentonite .....   | 32        |
| IV.3. Le chitosane .....   | 33        |
| <b>Chapitre V : Matériel et méthodes.....</b>  | <b>35</b> |
| V.1. Matériel.....   | 35        |
| V.1.1. Solutions et produits utilisés.....   | 35        |
| V.1.2. Petit matériel.....   | 35        |
| V.1.3. Appareillage.....   | 35        |
| V.2. Méthodes.....   | 35        |
| V.2.1. Préparation et caractérisation des matériaux (hydroxyapatite, bentonite et chitosane) ..... | 36        |
| V.2.2. Optimisation de l'adsorption du Cu, Co et Zn sur hydroxyapatite et bentonite. ....          | 41        |
| V.2.3. Coagulation floculation des suspensions turbides d'hydroxyapatites.....                     | 43        |
| V.2.4. Couplage : adsorption-floculation du Cu, Co et Zn sur les hydroxyapatites.....              | 44        |
| <b>Chapitre VI : Résultats et discussion.....</b>  | <b>45</b> |
| VI.1. Obtention et caractérisation des matériaux utilisés.....                                     | 45        |
| VI.1.1. Résultats de l'analyse granulométrique des hydroxyapatites et de la bentonite ...          | 45        |
| VI.1.2. pH de point de charge nulle de l'hydroxyapatite et de la bentonite .....                   | 47        |
| VI.1.3. Caractérisation du chitosane préparé .....   | 48        |
| VI.2. Optimisation de l'adsorption du Cu, Co et Zn sur hydroxyapatite et bentonite. ....           | 50        |
| VI.2.1. Étude de la cinétique d'adsorption : .....   | 51        |

|   |           |
|---|-----------|
| VI.2.1.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption : .....                               | 56        |
| VI.2.2. Effet du pH de la solution sur l'adsorption .....                                 | 59        |
| VI.2.3. Effet de la concentration en adsorbant sur l'adsorption.....                      | 64        |
| VI.2.4. Effet de la charge initiale en métaux lourds sur l'adsorption.....                | 65        |
| VI.3. Coagulation floculation des suspensions turbides d'hydroxyapatites.....             | 73        |
| VI.3.1. Suivi de la décantation naturelle des échantillons d'hydroxyapatites .....        | 73        |
| VI.3.2. Optimisation de la coagulation floculation .....                                  | 74        |
| VI.4. Couplage : adsorption- floculation des suspensions turbides d'hydroxyapatites ..... | 80        |
| <b>Conclusion</b> .....   | <b>83</b> |
| <b>Bibliographie</b> .....  | <b>83</b> |

# INTRODUCTION

La pollution due aux métaux lourds est de plus en plus accrue, une telle pollution peut affecter les différents compartiments de l'environnement, à savoir, les sols, l'atmosphère et les eaux.

Comme, elles constituent l'élément le plus essentiel à toute vie sur terre ; la pollution des eaux par les métaux et métalloïdes s'est avérée actuellement un problème environnemental d'envergure mondiale, d'autant plus que leur utilisation, dans les différents domaines, ne cesse d'augmenter; ce qui implique, inévitablement un accroissement des quantités de déchets, essentiellement liquides, rejetés dans la nature par les industries productrices ou utilisatrices de ces métaux.

Des eaux chargées en métaux lourds peuvent aussi être le résultat de processus naturels qui impliquent, essentiellement, l'entraînement de contenus rocheux métallifères vers des eaux de surface ou souterraines environnantes. Remédier à un tel problème de pollution revient à éliminer les métaux dissous dans les eaux en utilisant pour cela différentes techniques, dont l'adsorption, qui constitue l'une des techniques les plus utilisées.

Le traitement par adsorption implique souvent l'utilisation du charbon actif comme adsorbant, qui a l'inconvénient d'être moins efficace pour l'élimination des métaux lourds (Ahn et al., 2009) (Jaramillo et al., 2009) d'où l'idée d'explorer d'autres adsorbants pour leur applicabilité.

Les hydroxyapatites naturelles sont connues par leur aptitude à retenir différents métaux et métalloïdes grâce à leurs caractéristiques structurales; ce sont des phosphates de calcium qui existent dans certaines roches dites phosphatées, mais aussi dans les dents et les tissus osseux des animaux.

L'objectif principal assigné à ce travail est l'élaboration par voie chimique des hydroxyapatites de synthèse, sous forme de poudres adsorbantes dans le but de traiter, des eaux métallifères ; puis d'évaluer l'efficacité du chitosane issu des déchets de crevette à flocculer les suspensions turbides issues du traitement précédent.

Nous nous sommes fixés par ailleurs comme objectifs secondaires les points suivants:

- 1- Obtention de poudres très fines d'hydroxyapatite, à partir de solutions chimiques. Et de bentonite modifiée à partir de la bentonite Algérienne de Maghnia.
- 2- Caractérisation granulométrique des échantillons obtenus.
- 3- Essai d'adsorption des ions Cu, Co et Zn sur l'hydroxyapatite et la bentonite modifiée et investigation de l'effet de certains paramètres.
- 4- Vérification de l'efficacité du chitosane originaire de déchets de crevette pour la coagulation floculation des hydroxyapatite après adsorption en vue d'accélérer sa décantation.
- 5- Essai puis vérification de la faisabilité du couplage entre l'adsorption et la coagulation floculation.

Ces objectifs son basés sur des hypothèses guides dont les principales sont :

- L'élimination des métaux en solution par adsorption est d'autant plus efficace que la surface spécifique de l'hydroxyapatite est élevée et que les particules de la poudre sont très fines.
- L'utilisation de particules d'hydroxyapatite très fines engendre un problème de décantation lente, qui pourrait répercuter sur le plan rapidité du procédé.
- Le chitosane, une fois appliquée, aura une efficacité à réduire la turbidité grâce au processus de coagulation floculation.
- L'association de la coagulation floculation à l'adsorption, aura une influence sur l'élimination des métaux et l'abattement de la turbidité.

Ce manuscrit regroupe, en deux grandes parties, un descriptif du travail mené pour la réalisation de ces objectifs et la validation de ces hypothèses.

La première partie est consacrée à un rappel bibliographique sur la chimie des eaux métallifères, leurs conséquences sur l'homme et l'environnement ainsi que les techniques utilisées pour s'en débarrasser. Vient, ensuite, un bref rappel sur l'adsorption et la coagulation floculation en tant que techniques utilisées dans ce mémoire, sans oublier quelques généralités sur les principaux matériaux, en l'occurrence, l'hydroxyapatite, la bentonite et le chitosane.

La deuxième partie quand à elle est dédiée aux matériels et méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences ; et aux résultats des celles-ci accompagnées d'interprétation et de discussions.

Enfin, une conclusion rassemble les résultats pertinents de cette contribution et en donne quelques perspectives.

# CHAPITRE I :

## POLLUTION DES EAUX PAR LES MÉTAUX LOURDS

### I.1. Chimie des solutions métalliques

Dans les eaux à traiter (nappes polluées, eaux usées industrielles ou domestiques), les métaux lourds peuvent se trouver sous deux formes chimiques (Mocanu et al., 2006) :

- Dissous sous forme de cations métalliques, qui sont fortement retenus dans les molécules de l'eau en formant une solution métallique stable.
- Insolubles sous forme de complexes métalliques (sel et hydroxydes métalliques) ; le métal tend dans ce cas à précipiter. L'eau sera quasi exempte de pollution métallique.

Pour traiter de telles eaux, si la deuxième forme de métaux étant simplement éliminée par les différentes techniques de séparation solide/liquide, la première forme exige, quand à elle, un traitement spécifique visant la déstabilisation des solutions métalliques ou la séparation des ions métallique du reste de l'eau.

La connaissance des bases théoriques de la pollution des eaux par les métaux lourds, à savoir la nature, les propriétés et le comportement des métaux et métalloïdes dans l'eau, est primordiale tant pour la compréhension des méthodes et techniques d'élimination, tant pour le développement de nouvelles techniques plus concurrentes et plus efficaces.

#### I.1.1. Définition des métaux lourds

Les métaux sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité (ce sont des conducteurs) et leur pouvoir de refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique), (Le Coarer, 2003).

Les métalloïdes désignent, dans la classification périodique, les éléments chimiques dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des non-métaux. Pour ces éléments, la couche électronique de valence comporte plus de quatre électrons, auxquels peuvent s'ajouter des électrons pour former l'octet stable. Les métalloïdes sont donc accepteurs d'électrons (Moyen, 2010). Les métalloïdes sont le silicium (Si), le germanium (Ge), l'arsenic (As), le sélénium (Se), l'antimoine (Sb) et le tellure (Te). Ces éléments peuvent former des anions simples.

On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une densité élevée, supérieure à  $5\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; parmi lesquels on peut citer : le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le plomb (Pb), l'étain (Sn) ou encore le platine (Pt). (Andrès et al., 2007)

Cependant il s'agit d'une appellation courante, qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique, et discutable car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement

lourds (le zinc) tandis ce que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (l'arsenic par exemple).

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (air, eau et sol) mais en général en quantités très faibles. Pour cette raison la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation d' "éléments en traces métalliques (ETM)" ou par extension "éléments traces" ou "métaux traces".

Si les métaux sont souvent indispensables au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments), nombre d'entre eux sont cependant toxiques lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui-même fonction de l'état physico-chimique de l'élément considéré. C'est le cas du Fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb) (Chiffolleau, 2001).

### I.1.2. Complexes métalliques en solution aqueuse

En solution aqueuse, les cations métalliques se trouvent complexés par des molécules d'eau au même titre qu'ils peuvent l'être par d'autres ligands en solution. L'eau se comporte comme une base de Lewis en se coordonnant à l'ion métallique par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, mais aussi comme un acide de Lewis, en formant des liaisons hydrogènes. Il existe deux sphères d'hydratation entourant le cation métallique: une couche d'hydratation interne qui regroupe les molécules d'eau directement liées au cation métallique central et une couche d'hydratation externe, de structure bien ordonnée, mais non directement liée au cation.

Des liaisons hydrogène assurent la cohésion entre les deux sphères. Le nombre de coordination désigne le nombre de molécules d'eau directement liées au cation central (Andrès et al., 2007). La figure suivante schématise l'exemple du cation métallique  $Ni^{2+}$  dans l'eau.

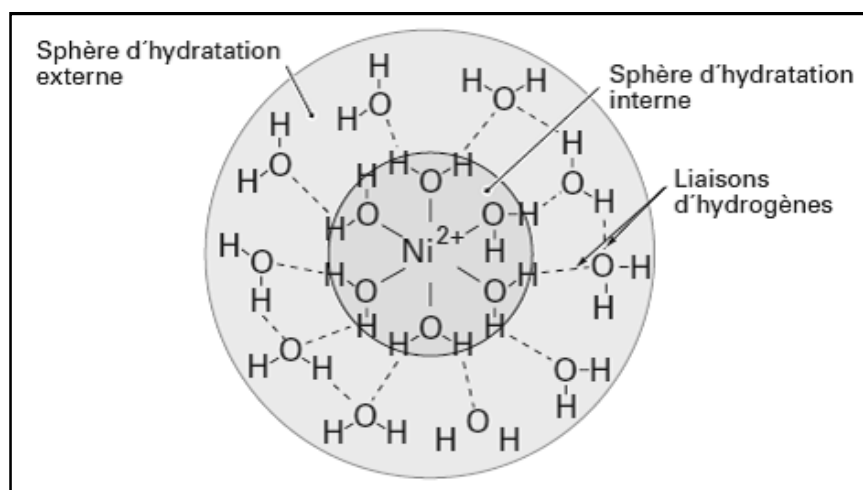


Figure I - 1: Représentation schématique du cation métallique  $Ni^{2+}$  dans l'eau, entouré de ses sphères d'hydratation interne et externe (Andrès et al., 2007)

**La complexation** de l'ion métallique en **solution** se définit comme une substitution d'une molécule d'eau de la couche d'hydratation interne ou externe par un ligand dissous ou

particulière. Le type de complexation en sphère interne est souvent identifié à une chimisorption (énergie de liaison forte). Les complexes à sphère externe semblent être dominés par des phénomènes électrostatiques (énergie d'interaction faible).

### **I.1.3. Spéciation, hydrolyse et précipitation des métaux en solution**

Dans un échantillon donné tel que des sédiments, des urines ou des eaux...etc., les éléments traces et les métaux lourds peuvent exister sous différentes formes physico-chimiques appelées "espèces chimiques". **La spéciation** (d'un élément) correspond à la distribution d'un élément entre ses différentes espèces chimiques dans un échantillon. (par exemple, dans le cas du plomb :  $Pb^{2+}$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_4^-$ ,  $(CH_3)_4Pb$ ,  $(CH_3-CH_2)_4Pb$ , etc).

Actuellement il est établi que le comportement des métaux lourds, ainsi que leur impact éventuel sur notre corps et sur l'environnement (biodisponibilité et toxicité) est dicté par la forme chimique du métal présente dans l'échantillon ; et que le métal ionique libre ( $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , etc ...) est une des formes les plus réactives avec les espèces neutres, puisque plus facilement assimilables par les organismes vivants (Sanz-Medel, 1998). Ainsi, l'évaluation du risque sanitaire ou environnemental lié à des eaux ou des sédiments chargés par les métaux lourds, sans prise en considération de leurs spéciations chimiques, n'est plus l'état de l'art actuel et peut conduire en fin de compte à de fausses suppositions, décisions et prédictions concernant le devenir et le risque potentiel des métaux toxiques (Landner & Reuther, 2005).

La spéciation d'un métal en solution est le résultat des différentes réactions d'hydrolyse et/ou de complexation/adsorption de ce métal avec les différents ligands en solution (Garnier, 2004).

La figure I-2 montre les différents échanges d'un métal M avec les ligands organiques ou inorganiques du milieu. Cet échange est influencé directement par le pH, la température, la force ionique, le potentiel redox, et par la disponibilité et la réactivité des ligands complexants (organiques et inorganiques), des particules adsorbantes et des matières colloïdales.

Les formes chimiques d'un métal dissous peuvent être séparées en quatre catégories suivant la nature de l'agent complexant considéré :

1. métal ionique libre hydraté  $M^{n+}$ ,
2. métal sous forme d'hydroxydes  $M_f(OH)_i^{n-i}$
3. métal complexé à des ligands inorganiques  $M_f(L_{inorg})_i^{n-i}$ .
4. métal complexé à des ligands organiques  $M_f(L_{org})_i^{n-i}$ .



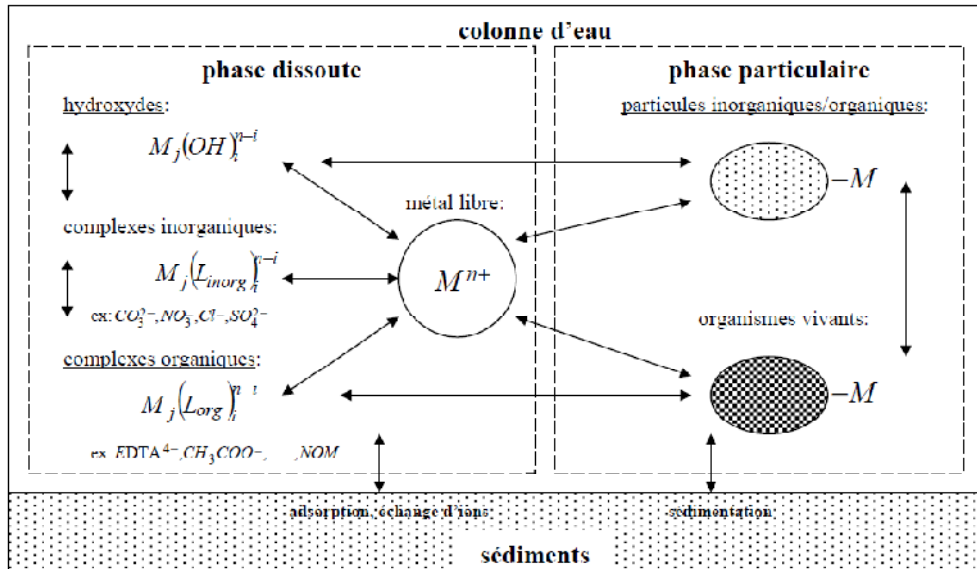


Figure I - 2: Réactions d'échanges d'un métal  $M$  avec les constituants organiques et inorganiques du milieu (Garnier, 2004)

La catégorie (2), rassemblent l'ensemble des complexes hydroxydes, issus de **l'hydrolyse des ions métalliques**, processus dépendant fortement du pH et par lequel les cations métalliques réagissent avec l'eau (généralement l'hydrolyse se produit à pH neutre ou alcalin). Il convient donc de mesurer cette variable pour toute estimation de la spéciation d'un métal ; un exemple est donné en figure I-3 représentant la spéciation de l'ion Ni (Andrès et al., 2007).

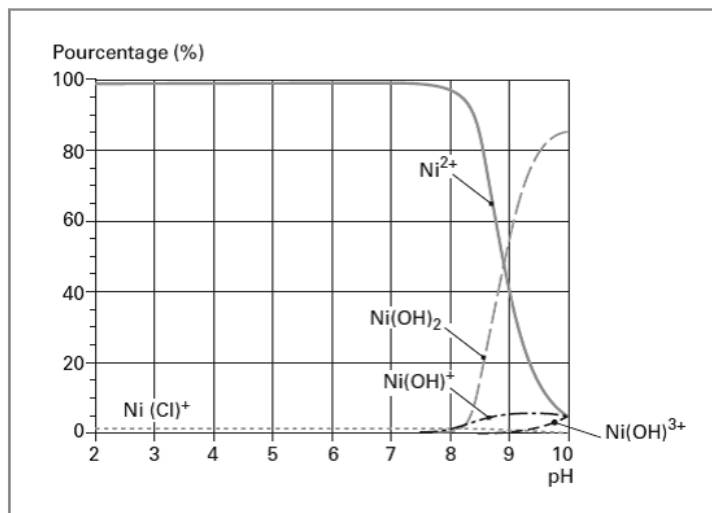


Figure I - 3: Diagramme de spéciation du nickel,  $[Ni] = 3.10^{-3} M$  à  $25^\circ C$  et à force ionique nulle. (Andrès et al., 2007)

La catégorie (3) regroupe les complexes inorganiques, tels que les complexes du métal avec les anions du milieu comme les chlorures, sulfates, nitrates, carbonates...; les constantes

de complexation thermodynamiques associés aux équilibres considérés sont a priori disponibles, elles constituent la base des données pour les logiciels de calculs de spéciation comme MINEQL, CHESS, PHREEQC, MINTEQA2, ...

La catégorie (4), réunit les complexes formés avec des ligands de nature organique, qu'ils soient des molécules à structures simples et de réactivités connues comme l'EDTA et l'acide acétique ou bien des macromolécules de structure hétérogènes et de réactivité difficilement quantifiable qui constituent la Matière organique naturelle (MON).

#### **I.1.4. La précipitation des métaux**

C'est le passage d'une espèce métallique de l'état dissous à l'état solide. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité ( $K_s$ ) :

$$K_s = (A)^x \cdot (B)^y \quad \text{Éq. 1}$$

où (A) et (B) représentent les activités des espèces dans le liquide et  $x$  et  $y$  leur stœchiométries respectives. Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé. (Deschamps et al., 2006)

Les réactions d'hydrolyse des ions métalliques engendrent, la formation d'hydroxydes capables de former des ponts entre eux, ces séquences réactionnelles aboutissent généralement à la formation de colloïdes à base de polymères hydroxylés ; et résultent en fin de compte en la formation de précipités.

Les réactions d'hydrolyse et de précipitation sont concentration dépendantes, et modifient la composition chimique de la solution métallique durant le vieillissement de celle-ci (Volesky & Holan, 1995).

Le traitement d'une solution métallique par des procédés physico chimiques tels que la coagulation floculation, la précipitation chimique ou l'adsorption, nécessite la connaissance parfaite de l'état et de la nature des métaux en solution (spéciation) et la prédiction du comportement de ceux-ci durant le traitement considéré.

### **I.2. Origine de la pollution des eaux par les métaux lourds**

Différentes sources sont à l'origine de la pollution de l'eau par les métaux lourds, ces sources sont soit d'origine naturelle soit anthropique ; ce paragraphe donne un aperçu sur ces différentes sources. (Bradl, 2005)

#### **I.2.1. Origines naturelles**

Pour les eaux de surface (qui comprennent les ruisseaux, les rivières, les sources, les étangs et les lacs), leur composition est largement influencée par la nature du sol sur lequel

elles coulent ou la nature des roches dont elles s'écoulent. Par exemple, une eau coulant sur du calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) aura un pH autour de 8, alors qu'une eau coulant sur du granite qui contient essentiellement du quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et du feldspath développera un pH plus acide (d'environ 6). Si la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) est présente, l'oxydation du minéral contenu dans le sédiment va causer la génération d'eaux acides qui affectent la solubilité des métaux lourds aboutissant ainsi à la mobilité de ces métaux.

La pollution des nappes phréatiques est principalement d'origine anthropique ; cependant le transport naturel des métaux à une contribution non négligeable. Les ions métalliques dissous ( $\text{M}^{n+}$ ) peuvent être absorbés par les plantes, adsorbés sur des phases minérales, ou encore être liés à la matière organique particulaire via les mécanismes de complexation/adsorption ; ces colloïdes sont très mobiles dans les sols et dans les eaux des nappes phréatiques et permettent ainsi la mobilité des métaux dissous.

Les ions métalliques dissous ( $\text{M}^{n+}$ ) peuvent aussi précipiter sous forme de gros cristaux immobiles. La matière organique dissoute (MOD) peut, avec le sol, incorporer les métaux lourds par les processus d'adsorption. Les complexes sol-MOD-M qui en résulte, sont drainés et transportés vers les nappes phréatiques.

### **I.2.2. Origines anthropiques**

Les métaux lourds sont libérés dans l'environnement par plusieurs activités humaines ; aussi sont-ils utilisés dans plusieurs produits industriels, qui à long terme finissent par être rejetés dans les différents compartiments de l'environnement (eau, atmosphère, sol). Le tableau (1) regroupe les différents exemples d'activités ou produits utilisant les métaux lourds. Les principales sources anthropiques étant les activités humaines suivantes :

*Exploitation minière* : l'opération d'extraction de minerai donne lieu à des sous-produits sous forme de débris de roches contenant des métaux lourds. Le drainage de ces sédiments pollués conduit à la mobilisation des métaux vers les eaux proches du site d'exploitation.

*Industries de traitement de surfaces* (chromage, zingage, ...) : elles déversent des eaux résiduaires chargées de métaux lourds dans les cours d'eau ou dans les réseaux d'évacuation d'eaux usés.

*Activités agricoles* : Comme le sol, les eaux de surface et la nappe phréatique sont des systèmes étroitement interconnectés, les métaux introduits dans le sol par les amendements (fertilisants, pesticides, fumiers, ...) peuvent aussi affecter l'aquifère ou les eaux de surface par infiltration.

Tableau I - 1: Sources anthropiques de quelques métaux lourds et leurs utilisations.  
d'après (Bradl, 2005) et (European Commission DG ENV. E3, 2002)

| Métal        | Sources et utilisation   |
|--------------|--|
| Plomb (Pb)   | Antidétonant, batteries, pigments en peinture et céramique et plastique, verrerie, alliage, soudure, canalisation et tubage, soufflage des câbles, ...   |
| Mercure (Hg) | Extraction des métaux par amalgamation, cathode mobile en industrie chlore-alcali pour la production de NaCl et Cl <sub>2</sub> des saumures, appareils électriques et de mesure, fongicide, amalgames dentaires, réactifs, lampes à vapeur du mercure, pesticides et biocides, soudure. |
| Cadmium (Cd) | Batteries Ni-Cd, pigments, revêtement métallique anticorrosif, stabilisateur des PVC, alliages, combustion du charbon, ...   |
| Chrome (Cr)  | Alliage pour fer et acier inoxydable, métallisation, pigments, coloration textile et tannage de cuir, passivation des circuits de refroidissement, conservateur du bois, stockage audio, vidéo et de données.  |
| Cuivre (Cu)  | Bon conducteur de chaleur et d'électricité, canalisation d'eau, ustensiles, produits chimiques et équipements pharmaceutiques, pigments, alliages, ...   |
| Zinc (Zn)    | Alliage de zinc (bronze, laiton), revêtement métallique anticorrosif, batteries, boîtes et bidons, stabilisateur de PVC, médicaments et produits chimiques, industrie du caoutchouc, soudure, ...  |
| Cobalt (Co)  | Métallurgie (en superalliages), céramiques, diamants, aimants, lunettes, peintures, produits chimiques, ...  |

### I.3. Conséquences de la pollution par les métaux lourds

Les quantités de métaux lourds polluant les différents compartiments de l'environnement engendrent des répercussions importantes, qui sont généralement néfastes pour les différentes composantes de l'environnement à savoir les écosystèmes terrestres et aqueux, l'atmosphère et tout ce qu'ils contiennent comme entités vivantes (Homme, animaux, plantes, microorganismes).

#### I.3.1. Impact sur la santé humaine

Pour causer un impact sur la santé, le métal doit entrer directement en contact avec le corps. Ce ci peut arriver par l'une des voies suivantes :

- La respiration des émissions naturelles et anthropiques de métaux lourds dans leurs états particulaire ou volatile, causant ainsi diverses maladies respiratoires telles la maladie du poumon noir et la silicose.

- La consommation directe ou indirecte d'eaux contaminées par les métaux lourds.
- L'alimentation à travers l'accumulation des métaux via la chaîne alimentaire.

Le danger causé par les métaux lourds vient de trois aspects de leur comportement dans l'organisme cible (Mocanu et al., 2006):

1. Ne sont pas dégradés ou transformés en produits inoffensifs;
2. Ne peuvent pas être détruits ;
3. Ils sont bio-accumulables, conduisant à l'augmentation de leur concentration dans l'organisme vivant (homme, animal, plantes) au cours du temps. Ainsi les composés accumulés dans les organismes vivants sont emmagasinés plus vite qu'ils soient métabolisés et excrétés de l'organisme.

Les quatre métaux et métalloïdes les plus dangereux qui n'existent pas naturellement dans l'organisme et qui n'ont pas de fonction biochimique ou physiologique connue sont : le plomb, le cadmium, le mercure et l'arsenic (Mocanu et al., 2006).

Le tableau I-2 résume l'effet sur la santé humaine de quelques métaux lourds.

### **I.3.2. Impact sur l'environnement et les écosystèmes**

L'existence de formes et de quantités métalliques variables -d'origine non naturelle- dans l'environnement (eau, terres et atmosphère) cause de grands dégâts sur la nature et sur l'environnement, ces dangers sont parfois imperceptibles par simple vue, ou à court terme. Ci-dessous quelques exemples de ces dangers :

#### **I.3.2.1. Bio-amplification des métaux lourds dans la chaîne alimentaire**

Les métaux lourds sont des polluants dits biocumulatif, c'est-à-dire qui s'accumulent dans les tissus des organismes vivant qui les ingèrent, car ne sont pas dégradés par l'organisme ; ce caractère cumulatif des métaux lourds expose les derniers consommateurs dans une chaîne alimentaire au risque d'accumuler les métaux lourds qui lui sont transférés, par prédation, à partir d'organismes secondaires ou primaire vivants dans un milieu contaminé (généralement terrestre ou aquatique). On aura donc, dans des organismes constituant une chaîne alimentaire, des teneurs croissantes en métaux lourds selon leur place dans cette chaîne, c'est la bioaccumulation et la biomagnification qui coexistent (Keck & Vernus, 2000)

#### **I.3.2.2. Inhibition de la croissance de la flore bactérienne**

La plupart des métaux lourds ont des effets inhibiteurs sur les processus de croissance microbienne, parmi ces métaux on peut citer le cuivre, le chrome, le nickel, le zinc, le mercure et le plomb. Ils agissent soit en se fixant sur certains sites enzymatiques, qu'ils bloquent, soit en dénaturant certains enzymes, soit enfin en modifiant la perméabilité de la membrane cellulaire (Degremont, 1989)

#### **I.3.2.3. Contamination des sols par épandage**

Le fumier d'origine animal et le compost d'origine ménager, est utilisé depuis long temps pour fertiliser les sols pauvres en éléments minéraux ; cependant il est bien établi que

ces apports contiennent des doses non négligeables en quelques éléments traces (Cu, Zn, Fe,...), qui contaminent ainsi les sols et s'y accumulent.

L'accumulation des métaux dans les sols cultivés engendre le problème de phytotoxicité (exemple de la toxicité du Zn aux cultures sensibles comme les cacahuètes). Ce problème est actuellement mineur, mais deviendra, après 100 ans, une réalité en Europe si aucune mesure n'est prise pour changer la façon de gérer ces épandages (Sistani & Novak, 2006).

*Tableau I - 2 : Effets nocifs de quelques métaux lourds sur la santé humaine (European Commission DG ENV. E3, 2002), (Andrès et al., 2007) et (Keck & Vernus, 2000)*

| Métal | Formes toxiques                                       | Mode d'atteinte   | Effets toxiques   |
|-------|---|---|---|
| Pb    | Inorganique (dissous)<br>Organique (tetraethyl Pb)    | Par ingestion d'eau, de sol ou poussière contaminés.<br>Par contact avec la peau.<br>Par passage via la barrière placentaire.         | Toxique pour le système nerveux central et périphérique, induisant pour les enfants une encéphalopathie et des troubles du comportement. Interfère dans la synthèse de l'hémoglobine. Endommage le fonctionnement du rein. Classé avec ses dérivés comme cancérogènes potentiels. |
| Cd    | Métal et cation                                       | Ingestion d'aliments contaminés (céréales et légumes)<br>Tabac de la cigarette (inhalation)   | S'accumule principalement dans les reins induisant la protéinurie et dans les poumons. Interfère dans le métabolisme du Ca, de la vitamine D et du collagène, et cause la dégénération des os (ostéoporose).  |
| Hg    | Inorganique (vapeur)<br><br>Organique (méthylmercure) | Inhalation de la vapeur du métal. Ingestion de mercure ou de méthylmercure avec les aliments.<br>Passage via la barrière placentaire. | affection du système nerveux central (retard mental, surdité, cécité,...) et du système cardiovasculaire (tension artérielle, maladies cardiaques, ...). Effets sur le rein.  |
| Cr    | Cr (VI) (très toxique), Cr (III)                      | Inhalation<br><br>Exposition de la peau   | Irritation de l'appareil respiratoire jusqu'au stade cancer, effets circulatoires, effets sur l'estomac et le sang. Réponse allergique (asthme, dermatite, eczéma) suite à l'exposition de la peau  |
| Cu    | Sels solubles<br><br>Fumées (soudure)                 | Ingestion<br><br>inhalation   | Intoxication graves : vomissements et dysenterie entraînant un collapsus ;<br>« fièvre du fondeur » accompagnée d'une fatigue, de douleurs diffuses et de maux de tête. conjonctivites et rhinites atrophiques.   |
| Co    | forme métallique                                      | inhalation (forte dose)<br><br>longue exposition (faible dose)  | Irritation sévère des voies respiratoires, avec risque de fibrose pulmonaire ;<br>Eczéma de mécanisme allergique, irritation des voies respiratoire.  |
| Zn    | sels solubles   | Ingestion<br><br>inhalation   | irritations des muqueuses gastro-intestinales ;<br>irritations des muqueuses respiratoires, dermatoses et ulcération de la muqueuse nasale ,<br>fièvre du fondeur.  |

#### **I.3.2.4. Contamination des nappes et des eaux souterraines.**

L'infiltration du contaminant métallique dans les couches profondes d'un sol contaminé par l'activité humaine (minière, industrielle ou agricole) engendre le risque de contaminer les eaux souterraines se trouvant sous la région contaminée ; des cas réels existent déjà. Cette infiltration est d'autant plus favorisée si :

- Les quantités déposées sont élevées ;
- Le sol a une faible capacité de sorption pour le métal en question (faible teneur en matière organique et en argiles, conditions de pH acides) ;
- Fortes précipitations ou irrigations.

Antoniadis et al.(2006) ont montré dans leur étude sur l'effet de l'épandage des boues sur les champs de culture, sur une longue durée (10 ans et plus), qu'une migration des métaux contenues dans les boues vers les couches profondes du sol est survenue.

#### **I.4. Techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds**

Parmi les types de déchets métallifères, les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux vu que l'eau entre dans la composition de toute entité, vivante ou non ; et constitue, ainsi, une matrice pouvant transporter ces polluants un peu partout.

Aussi, est-il clair que l'industrie soit responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds dans l'eau, d'où la nécessité de réduire au maximum la concentration en métaux de ces eaux résiduelles. Tel objectif est devenu possible grâce aux techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds dans l'eau.

En milieu liquide, les métaux lourds sont soit dissous complètement dans l'eau, soit liés aux particules colloïdales. Il existe, au temps actuel, une panoplie de procédés dynamiques qui visent l'élimination des métaux lourds dissous en phase aqueuse, ces techniques sont de nature physicochimique, ou biologique :

##### **I.4.1. La précipitation chimique:**

Bien qu'utilisée beaucoup plus pour l'adoucissement des eaux dures, cette technique peut être utilisée pour l'élimination des métaux lourds ; le principe le plus courant étant de précipiter les hydroxydes métalliques, puis de séparer le solide ainsi précipité par une technique de séparation solide/liquide (Benfield & Morgan, 1999). La formation d'hydroxydes métalliques implique l'ajout de la soude caustique ou de la chaux pour ajuster le pH de la solution au pH de précipitation du métal considéré (qui se situe généralement entre 6,5 et 9) selon la réaction (Andrès et al., 2007) :



Pour le traitement d'eaux métallifères industrielles, il est souvent indispensable d'éliminer en premier lieu, les substances susceptibles d'être co-précipitées ; à titre

d'exemple, le cyanure et l'ammonium forment des complexes avec plusieurs métaux. Le cyanure peut être éliminé par chloration alcaline, l'ammonium par décapage ou chloration.

Pour plusieurs métaux, la co-précipitation avec le fer ou l'aluminium est souvent plus efficace pour les eaux de faibles concentrations, dans ce cas le métal adsorbe aux floes de fer ou d'aluminium (W. Wesley Eckenfelder, 2000).

#### **I.4.2. La coagulation-floculation**

Dans des eaux turbides, les colloïdes et particules forment entre elles et avec l'eau un système très stable grâce à des forces attractives et répulsives en équilibre. La déstabilisation de ce système est possible par l'ajout d'un coagulant, substance chimique qui permet le changement du contenu en électrolytes du système le rendant, ainsi, instable. Cette instabilité engendre l'agrégation des particules ou colloïdes en formant des floes facilement et rapidement décantables.

Le procédé de coagulation floculation est inspiré du phénomène décrit ci-dessus. Il est utilisé à fin de piéger les matières en suspension (colloïdales ou particulières) d'une eau pour qu'elles puissent y être séparées mécaniquement par une simple décantation.

Les coagulants généralement utilisés sont des sels métalliques de fer ou d'aluminium, qui permettent de neutraliser les charges de surface des matières en suspension, et donc de déstabiliser le système. Parfois on a recours à des additifs tels que l'alumine activée ou certaines argiles, qui améliorent l'agglomération des particules positivement ou négativement chargées. Sont aussi utilisé des polymères organiques, poly-ioniques ou neutres comme floculants à l'exemple de l'amidon ou du chitosane.

En ce qui concerne la pollution métallique, ce procédé permet souvent d'éliminer les formes précipitées des métaux, ou celles liés aux matières en suspension en s'adsorbant sur les solides floculés (Bradl, 2005).

#### **I.4.3. L'échange d'ions**

Ce procédé est surtout utilisé pour les eaux métallifères originaires des traitements métalliques de surface, tel que la galvanoplastie qui produit des eaux chargées en cyanure, en cuivre, en nickel ou en cadmium ; ou originaires des industries électroniques et photographiques chargées en or ou en argent.

Un échangeur d'ion est une résine ou matrice comportant à sa surface des ions déplaçables de même charge que l'ion que l'on désire éliminer. Une fois que l'échangeur est mis en contact avec la solution, les ions en solution déplacent les ions de la résine et se trouvent ainsi piégées sur celle-ci, puis la résine est séparée de la solution par un procédé approprié. Lorsque les ions échangés sont de charge positive, la résine sera appelée *cationique*, et *anionique* dans le cas contraire.

Les résines utilisé pour l'élimination des métaux lourds sont généralement des polymères organiques, elles sont faites de polystyrènes et de polyacrylates entrelacés, ou



encore de phénol et de formaldéhyde condensés (Andrès et al., 2007). Le dispositif d'échange d'ion peut être à co- ou à contre courant, ce dernier étant plus rentable. Pour la mise en œuvre en lit fixe, une colonne est remplie de résine, au travers, circule la solution chargée. Pour la régénération, des acides tels que HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et des bases telle que NaOH sont utilisés, suivant que les ions échangeables soit des cations ou des anions (Bradl, 2005).

Dans un traitement typique des eaux de rinçage en galvanoplastie (figure I-4), les eaux subissent –après filtration- un passage sur résine cationique fortement acide qui permet d'éliminer la majorité des métaux lourds, puis un autre passage sur résine anionique afin d'éliminer les impuretés anioniques. En fin de traitement, les résines sont régénérées par de l'acide chlorhydrique ou de la soude (Laforest et al., 2010).

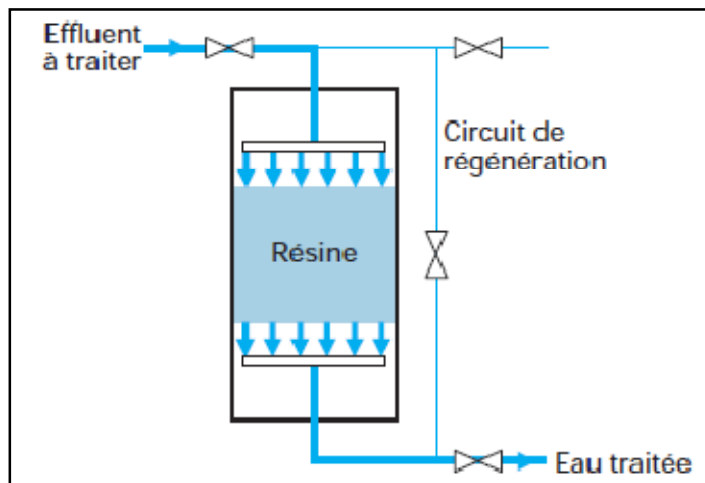


Figure I - 4: Schéma de principe d'un échangeur d'ion (Laforest et al., 2010)

#### **I.4.4. L'Oxydation/ réduction**

Le traitement par oxydoréduction de solutions chargées en ions métalliques a pour objectif d'obtenir des hydroxydes métalliques facilement séparables par simple décantation ou filtration sur sable.

Une installation industrielle d'oxydoréduction peut être en continu ou en discontinu, avec des électrodes de mesure permettant le pilotage de la réaction. Le volume du réacteur quand à lui est déterminé en connaissant la cinétique de la réaction ainsi que les débits des effluents. (Andrès et al., 2007).

##### **I.4.4.1. Exemple de l'oxydation du fer**

Le fer à l'état dissous existe dans les eaux des exhaures minières ainsi que dans certaines eaux de forage, le traitement par oxydation consiste en deux méthodes :

- *Oxydation physicochimique* : assurée par l'oxygène de l'aire à pH basique. Le traitement se fait par ruissellement à l'aire libre ou par réacteur avec aération forcée. Les précipités formés Fe(OH)<sub>3</sub> sont ensuite éliminés à l'aide de filtres à sable.

- *Oxydation biologique* : elle se fait grâce aux enzymes d'oxydoréduction secrétés par certaines bactéries en catalysant en milieu aérobie l'oxydation du métal bivalent par l'oxygène dissous. La filtration dans ce procédé est 5 à 10 fois plus efficace grâce à l'adhésion entre les hydroxydes métalliques formés et la biomasse du milieu.

#### **I.4.4.2. Déchromatation par réduction**

Le chrome hexavalent Cr(VI) est très soluble dans l'eau et toxique pour l'environnement ; son élimination est possible grâce à sa réduction, en milieu acide, en chrome trivalent qui est insoluble dans l'eau et de toxicité moindre.

Les réducteurs utilisés sont le sulfate ferreux à pH 6, ou le bisulfite de sodium à pH inférieur à 3, ou encore le fer ferreux à pH acide (>2,5) ou basique (>8,5). Quand à la précipitation, elle se fait à pH alcalin (pH 8,5) sous forme d'hydroxydes Cr(OH)<sub>3</sub>. (Laforest et al., 2010),

#### **I.4.5. L'adsorption**

L'élimination des métaux dissous dans l'eau par adsorption requière la mise en contact d'un matériau adsorbant avec les ions en solution ou adsorbat ; au bout d'un certain temps de contact l'adsorbant retient à sa surface les ions métalliques ; la rétention est assurée par différents mécanismes selon la nature du matériau : échange d'ion, complexation ou encore précipitation à la surface.

Les adsorbants utilisés industriellement pour l'adsorption des métaux lourds sont : le charbon actif, les oxydes et hydroxydes métalliques (alumine activée, oxyde de fer, hydroxydes d'aluminium,...), ainsi que certaines zéolites (Inglezakis & Grigoropoulou, 2004).

Le recours à la biosorption ces dernières années est de plus en plus marqué. Il s'agit d'une adsorption sur des supports d'origines biologiques (biomasse ou biopolymères). Les nombreuses études faites dans le domaine sont favorisées par les bonnes capacités épuratoires, le faible coût, et la disponibilité de ces biosorbants (Demirbas, 2008).

#### **I.4.6. L'électrolyse**

L'électrolyse sert à récupérer un métal à partir de sa solution ionique. Une cellule électrolytique comporte deux électrodes plongées dans la solution métallique, caractérisée par sa conductivité ionique. Si l'on applique aux bornes de cet ensemble une différence de potentiel, la dissociation des ions permet le passage d'un courant électrique (Laforest et al., 2010). Sous l'influence du champ électrique, les ions se déplacent de la façon suivante:

- les ions négatifs (anions) migrent vers l'anode ;
- les ions positifs (cations métalliques,) migrent vers la cathode.

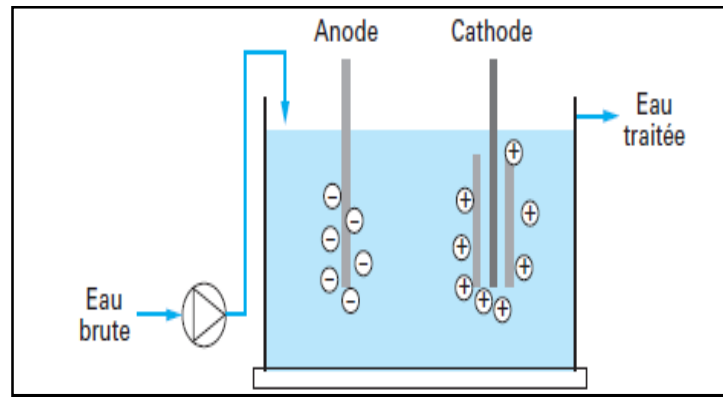
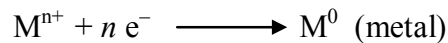


Figure I - 5 : Schéma d'une cellule électrolytique simple. (Andrès et al., 2007)

Une fois arrivés en cathodes, les cations métalliques sont réduits en gagnant des électrons, et forment ainsi des dépôts métalliques solides (Andrès et al., 2007):



Souvent la solution métallique à traiter contient des impuretés sous forme d'électrolytes, causant ainsi une séparation moins efficace et donc un mauvais rendement du procédé simple. Pour surmonter ce problème on associe parfois à la cellule d'électrolyse une membrane permselective ne permettant le passage que des ions métalliques désirés.

Enfin, Il est important de signaler que cette technique ne permet pas d'atteindre les normes de rejets imposés par la réglementation ; mais elle reste un complément pour des techniques plus efficaces.

#### I.4.7. Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des procédés de filtration en milieu liquide qui utilisent des membranes dont les diamètres de pores diminuent progressivement quand on passe de la microfiltration à l'ultrafiltration puis à la nanofiltration et enfin à l'osmose inverse. Il faut toutefois noter que, dans le cas de l'osmose inverse, la membrane utilisée n'est pas une membrane microporeuse mais une membrane dense sans porosité apparente et dont la sélectivité résulte d'un mécanisme de solubilisation-diffusion (Maurel, 1975).

L'électrodialyse fait partie aussi de ces procédés, elle implique en plus, des mécanismes électrochimiques permettant la séparation des ions en solution.

Les principaux procédés membranaires utilisés dans le cas du traitement des eaux métallifères sont, l'osmose inverse, la nanofiltration et l'électrodialyse (Andrès et al., 2007) :

- Les membranes d'osmose inverses arrêtent pratiquement tous les sels, pour lesquels, elle a un excellent taux de rejet. Cependant elles consomment plus d'énergie et dégagent de grands volumes de rétentat.
- Pour la nanofiltration, son seuil de coupure situé entre 1 et 5 nm lui permet de retenir les solutés ionisés bi ou trivalent (avec 90 à 99% d'abattement), ainsi que les molécules

organiques de taille supérieure à 1 nm ; cependant la rétention des ions monovalents n'est qu'à 20 à 90% à cause de leurs faibles tailles.

- En *électrodialyse*, les membranes perméables aux cations ou aux anions sont disposées alternativement dans un réacteur, ce qui permet d'obtenir d'une part une solution appauvrie en ions métalliques dans un compartiment (diluât) et une solution enrichie dans l'autre (concentrât), la force motrice étant créée par le champ électrique. Le traitement des bains issus des traitements de surfaces est ainsi possible et les métaux qui sont récupérés sont réintroduits dans le cycle de traitement.

#### I.4.8. La bioremédiation

La bioremédiation désigne toute technique utilisant les organismes vivants pour épurer des eaux chargées en métaux lourds : parmi ces techniques, on peut citer :

- a) Le bioréacteur en lit fixe :** un exemple de ce système est une colonne verticale remplie d'un support inerte (cailloux) sur lequel des biofilms de bactéries vivantes se développent. En réduisant les sels de mercure (chlorure de mercure) contenus dans la charge des eaux usées, ces bactéries produisent du mercure élémentaire qui peut ensuite être récupéré par un procédé de distillation. Les eaux usées qui alimentent le bioréacteur contiennent aussi tous les éléments nutritifs essentiels à l'activité métabolique des bactéries, le temps de rétention hydraulique est de 15 à 60 minutes, et le rendement en fin du procédé est de 93 à 100% (Lefebvre & Edwards, 2010).
- b) La biosorption :** nous revenons ici sur la biosorption car elle implique la participation de la biomasse (vivante ou non) dans le piégeage des métaux lourds. Les mécanismes pouvant être impliqués – en plus de l'adsorption en surface déjà cité- sont :
  - **Accumulation intracellulaire :** elle se fait grâce au transport, à travers la paroi et la membrane plasmique, des métaux et métalloïdes non essentiels à la bactérie vers le milieu intracellulaire, où ils sont neutralisés en composés organométalliques par des ligands comme les métallothionéines (Kim & Kang, 2006).
  - **Bio-précipitation :** c'est une précipitation des métaux en solution à l'aide de métabolites anioniques produit par le métabolisme de certains microorganismes. Une bactérie du genre *Citrobacter sp.* est capable d'accumuler de grands volumes d'uranium, de nickel, et de zirconium par formation de phosphates métalliques (Kim & Kang, 2006).
  - **Interaction extracellulaire :** dans ce cas, le microorganisme produit à l'extérieur de la cellule, des Substances Polymériques Extracellulaires (EPS) caractérisés par leurs hauts poids moléculaires et leurs charges négatives qu'ils portent. Ces polymères polyanioniques possèdent ainsi une bonne affinité aux métaux lourds tels que le plomb, le cadmium et le Zinc permettant ainsi leur fixation dans la matrice exo-polymériques (Pal & Paul, 2008).

- c) **La phytoremédiation** : elle est définie comme étant la dépollution de sites ou d'eaux chargés en contaminants, ici, métalliques en les éliminant complètement ou en les rendant inoffensifs. Cette technologie est utilisée beaucoup plus pour restituer des sols pollués, mais aussi pour décontaminer certains cours d'eau et certains lacs ou marécages (Peng et al., 2009).

Différents modes de phytoremédiation ont été identifiés : *la phytoextraction* qui est l'élimination des métaux par la plante en les concentrant dans ses parties récoltables ; *la rhizofiltration* qui consiste en l'absorption des liquides pollués par les racines et *la phytostabilisation* où la plante immobilise les métaux dans le sol en les rendant non biodisponibles (Pulford & Watson, 2003).

Plusieurs études citent l'existence d'espèces végétales qualifiées d'hyper accumulatrices de métaux lourds. Celles-ci accumulent jusqu'à 100 fois les quantités présentes dans les espèces non accumulatrices. January a exploré avec son équipe l'efficacité de l'espèce *Helianthus annuus* pour l'élimination de plusieurs métaux à la fois et dans des conditions hydroponiques (cultures sans terres avec apport de solutions nutritives). Les résultats ont montré un effet hyper accumulateur pour l'arsenic, le cadmium et le nickel (January et al., 2008).

Nous constatons que les techniques employées pour récupérer les métaux lourds en solution sont diverses, car toutes les techniques ne conviennent pas à tous les cas et ne satisfont pas toutes les obligations des règlements, ainsi, selon (Kurniawan et al., 2006) :

- Pour potabiliser des eaux métallifères (souterraines par exemple), il convient d'utiliser des techniques pouvant réduire de faibles concentrations (50 mg/L et moins) à l'ordre du milligramme, à savoir, l'électrolyse ou l'osmose inverse.
- Pour les eaux usées métallifères qui sont généralement trop chargées (100 à 1000 mg/L), d'autres techniques telles que la précipitation, l'échange d'ions ou l'adsorption sont utilisées.

Malgré ces différences entre les performances des techniques, celle-ci sont toujours efficaces et donnent de bons rendements d'élimination, qu'il faut associer au rendement économique pour une application industrielle.

Toutefois, pour s'assurer de l'applicabilité d'une technique à l'échelle industrielle, celle-ci doit satisfaire, en plus des exigences techniques liées à la qualité des eaux traitées, des exigences économiques assurant le traitement avec des coûts minimes.

L'adsorption, en tant que technique d'épuration, occupe une bonne place parmi les techniques précitées, et ce grâce aux avantages suivants (Kurniawan et al., 2006):

- L'efficacité d'élimination que ce soit pour les grandes ou pour les faibles concentrations ;
- La possibilité d'utiliser des adsorbants de faible coût.
- Minimisation des boues générées par le procédé, dans le cas où l'adsorbant est réutilisable.

## CHAPITRE II :

# GÉNÉRALITÉ SUR L'ADSORPTION

### II.1. Définition et principe

Le terme adsorption désigne un phénomène physicochimique, dans lequel, un solide (adsorbant) a la propriété de retenir sur sa surface, des molécules ou atomes libres (adsorbat) existant initialement dans un gaz ou une solution (Roque-Malherbe, 2007). Cette rétention s'exerce sous l'effet de forces de surface attractives manifestées par le solide. Ainsi, l'intensité de cette force détermine l'énergie d'adsorption, et par conséquent, laquelle des molécules existant dans un système sera adsorbée (Dechow, 1989).

### II.2. Types d'adsorptions

Selon la nature des forces impliquées dans l'adsorption, nous pouvons distinguer (Ruthven, 2008) :

**II.2.1. La physisorption :** qui engage des forces de dispersion-répulsion (forces de Van der Waals), et des contributions électrostatiques, qui dominent dans les adsorbants polaires ; c'est une adsorption peu spécifique, et les forces impliquées sont faibles.

**II.2.2. La chimisorption :** qui met en jeu des forces très puissantes, et implique le transfert ou la participation des électrons dans l'interaction adsorbant-adsorbat ; une liaison chimique est donc formée dans ce cas. Par conséquent, la chimisorption fait intervenir une énergie d'adsorption qui est beaucoup plus intense que la physisorption, ce qui rend ce type d'adsorption hautement spécifique.

Une brève comparaison entre les principales caractéristiques des deux types d'adsorption est exposée dans le Tableau II - 1

*Tableau II - 1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption (Ruthven, 2008)*

| Physisorption   | Chimisorption   |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>- Faible chaleur d'adsorption</li><li>- Non spécifique</li><li>- Monocouche et multicouche</li><li>- Significative uniquement à de faible température</li><li>- Rapide, sans activation, réversible</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>- Chaleur d'adsorption élevée</li><li>- Hautement spécifique</li><li>- Monocouche seulement</li><li>- Possible sur une large gamme de température</li><li>- Peu être lente, avec activation, irréversible</li></ul> |

### II.3. Adsorbants utilisés

La mise en œuvre de l'adsorption requiert souvent des colonnes remplies d'un solide adsorbant, ou adsorbant à lit-fixe, où une séparation efficace est le résultat d'un

contact continu entre le fluide et l'adsorbant. La réussite d'une opération de séparation par adsorption est majoritairement déterminée par la qualité de l'adsorbant utilisé, que ce soit sur le plan équilibre ou cinétique (Do, 1998).

Pour satisfaire ces deux exigences, un adsorbant doit avoir deux propriétés fondamentales :

- Une grande surface spécifique, ou volume de micropores ;
- Un grand maillage de pores pour le passage des espèces à l'intérieur du solide.

En dépit des multiples recherches effectuées sur de très nombreux supports adsorbants, il n'y a, au temps actuel, qu'une petite quantité d'adsorbants qui sont commercialisés, et utilisés industriellement ; on en compte quatre grands groupes (Yang, 2003) :

### **II.3.1. Le charbon actif**

Utilisé depuis 1930, cet adsorbant est le plus répandu dans l'industrie mondiale, sa vente s'élevait à 1 milliard de dollars en 1997 (Yang, 2003). Il est obtenu à partir de nombreux matériaux carbonés (bois, charbon, ...) par carbonisation puis activation. Il est caractérisé par sa très grande surface spécifique, qui varie entre 400 et 2000 m<sup>2</sup>/g (Sun & Meunier, 2008), et par sa nature hydrophobe, qui lui permet d'adsorber préférentiellement des composés non ou faiblement polaires.

### **II.3.2. Les zéolites :**

Commercialisées pour la première fois en 1954, leur marché mondial a réalisé, en 1997, 100 millions de dollars (Yang, 2003). Ce sont des minéraux naturels ou synthétiques à base d'aluminosilicates parfaitement cristallisés, les polymères constituant une zéolithe forment une structure cristalline très aérée constituée d'un réseau très régulier de canaux et cages ; les processus intervenant en adsorption, catalyse et échange d'ions se produisent dans ces pores de taille très voisine des molécules (Guisnet & Ribeiro, 2006). Les zéolithes ont généralement des structures ioniques grâce à la présence d'un cation échangeable, généralement alcalin tel que le sodium (Na<sup>+</sup>), le potassium (K<sup>+</sup>), le calcium (Ca<sup>2+</sup>). La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption (Sun & Meunier, 2008).

### **II.3.3. Le gel de silice**

C'est une poudre blanchâtre ayant l'aspect du verre, obtenu par acidification d'une solution colloïdale d'acide silicique. Cet adsorbant a la propriété d'être hautement hydrophile, c'est pourquoi, il est principalement utilisé comme disséquant, ou encore comme adsorbant des composés polaires (acide sulfurique, alcools, vapeur d'huiles,...), sa surface spécifique s'étale de 400 à 900 m<sup>2</sup>/g (Do, 1998). La surface du gel de silice peut être modifiée en lui greffant des ligands organiques qui forment une couche mono moléculaire, ceci lui donne de nouvelles applications chromatographiques (Yang, 2003).

### **II.3.4. L'alumine activée**

Elle est obtenue par déshydratation thermique du trihydrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . L'acidité de surface des alumines activées est leur plus importante propriété ; elle a, à la fois, des sites acides de Lewis (qui acceptent les électrons) et de Bronsted (groupement -OH donateurs de protons), ce qui leur donne une principale application comme disséquant (élimination de la vapeur d'eau).

La surface des alumines activées, ainsi que la structure de leurs pores peuvent être modifiés par traitement acide ou alcalin ou encore par contrôle des conditions du traitement thermiques. Le résultat est l'obtention d'alumines convenables pour des applications spécifiques, telles que l'élimination du HCl et du HF des gaz et liquides, l'élimination des gaz acides ( $\text{COS}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ) à partir des hydrocarbures, ainsi que l'élimination des composés organiques polaires (Yang, 2003).

### **II.4. Modélisation de l'adsorption :**

Comme nous l'avons cité ci-dessus, la performance de l'adsorption est fonction de la qualité de l'équilibre solide-liquide qui s'établit entre le matériau adsorbant et les espèces adsorbées (seuls sont considérés dans ce manuscrit, les adsorbats en solution). Il est aussi dépendant de la cinétique par laquelle s'effectue cette adsorption. Par conséquent, l'importance de la caractérisation par des modèles mathématiques, des deux composantes équilibre et cinétique, ne peut être négligée ; Elle permet de prédire et de comparer l'efficacité des adsorbants, et fournit les données nécessaires à la mise en œuvre industrielle.

#### **II.4.1 Isothermes d'adsorption**

##### **II.4.1.1. Notion et types d'isothermes d'adsorption**

Au bout d'un équilibre d'adsorption, les espèces du soluté qui reste en solution (non adsorbées) sont en équilibre avec les espèces adsorbées à la surface du solide. La représentation de ces points d'équilibre à température constante peut être faite grâce aux isothermes d'adsorption. Dans une isotherme d'adsorption, on représente les quantités adsorbées sur le solide à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelles du soluté (Dechow, 1989). Il en résulte différents types d'isothermes, de forme caractéristique du système adsorbant-adsorbat. Ces différents types sont au nombre de cinq et sont représentés par la Figure II - 1 (Do, 1998):

**L'isotherme de type I :** appelée aussi isotherme de Langmuir, (couverture monocouche) caractérise souvent l'adsorption sur les matériaux microporeux.

**L'isotherme de type II :** caractérise l'adsorption du nitrogène sur plusieurs solides, elle est souvent exploitée pour la déduction de la surface spécifique d'un solide par la méthode de B.E.T. ; l'adsorption peut être en monocouche ou multicouche.

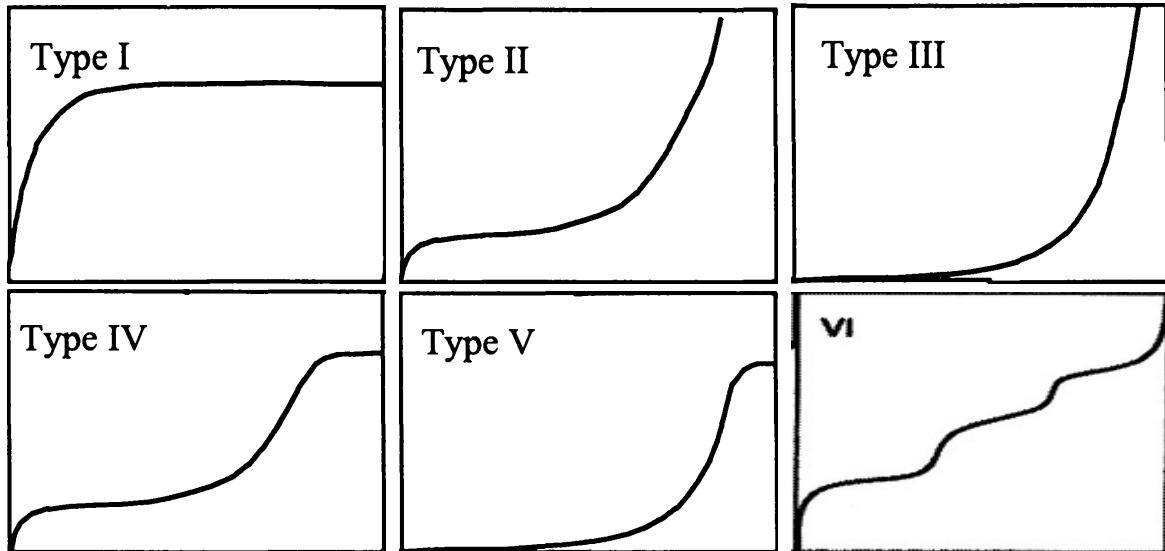
**L'isotherme de type III :** caractéristique de l'adsorption de l'eau sur le charbon actif, qui n'est pas favorable à faible pression, à cause de la nature hydrophobe de la surface du



charbon ; à des pressions suffisamment élevées, l'adsorption peut se faire par condensation capillaire au niveau des mésopores.

**L'isotherme de type IV et V :** décrivent le comportement de certains matériaux mésoporeux, montrant une condensation capillaire de l'adsorbat.

Certains auteurs rapportent l'existence d'un sixième type d'isotherme (**isotherme de type VI**), où l'adsorption se fait sur plusieurs couches, qui deviennent plus marquées à de faibles températures. Un exemple est l'adsorption du butanol sur le silicate d'aluminium (Keller & Staudt, 2005).



*Figure II - 1 : Différentes formes des isothermes d'adsorption  
(Do, 1998) ; (Keller & Staudt, 2005)*

#### **II.4.1.2. Modélisation des isothermes d'adsorption**

La modélisation d'une isotherme d'adsorption revient à lui trouver une description mathématique la plus adéquate, qui donne des valeurs prédites très proche des valeurs réelles. Pour ce la, plusieurs corrélations ont été démontrées et qui ont prouvé chacune leur adéquation à une ou plusieurs types d'isothermes.

La plupart des corrélations décrivant les isothermes d'adsorption solide-gaz sont aussi valables pour l'adsorption en milieu liquide ; parmi lesquelles, les modèles de Freundlich et de Langmuir sont les plus commodes et donc les plus utilisées pour la modélisation des isothermes d'adsorption (Roque-Malherbe, 2007).

#### **Modèle de Freundlich et de Langmuir**

Le modèle de Freundlich, énoncé en 1906 s'écrit :

$$q_e = k_F(C_e)^{1/n_F} \quad \text{Éq. 2}$$

Celui de Langmuir, développé en 1916 s'écrit :

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad \text{Éq. 3}$$

Avec :

- $q_e$  est la quantité de soluté adsorbé à la surface de l'adsorbant (en mg de soluté /g d'adsorbant ou en mmol/g).
- $C_e$  est la concentration résiduelle ou à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (en mg/L ou en mmol/L).
- $k_F$  et  $n_F$  sont les constantes de Freundlich, liées à la capacité et à l'intensité de l'adsorption respectivement.
- $q_m$  et  $k_L$  sont la capacité maximale d'adsorption (mg/g ou L/mmol), et la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption.

Des linéarisations ont été proposés pour les deux modèles précités, à fin de faciliter la déduction des paramètres de ces modèles non linéaires. La conformité de tels modèles linéaires, à deux paramètres, aux données expérimentales est évaluée grâce à la valeur du coefficient de régression linéaire ( $R^2$ ). Le modèle montrant un  $R^2$  pratiquement égal à l'unité est jugée représentatif de l'isotherme d'équilibre (Ho et al., 2002). Le tableau suivant résume les formes linéarisées des deux modèles :

*Tableau II - 2 : Formes linéarisées des modèles de Langmuir et de Freundlich*

| <i>Modèle</i>     | <i>Transformée linéaire</i>  | <i>Pente</i>    | <i>Ordonnée à l'origine</i> |
|-------------------|--|-----------------|-----------------------------|
| <b>Freundlich</b> | $\ln(q_e) = \ln k_F + n_F \cdot \ln C_e$ <i>Éq. 4</i>                      | $n_F$           | $\ln k_F$                   |
| <b>Langmuir</b>   | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot k_L}$ <i>Éq. 5</i> | $\frac{1}{q_m}$ | $\frac{1}{q_m \cdot k_L}$   |

#### **II.4.2. Cinétique d'adsorption**

Selon (Ho & McKay, 1998) et (Rudzinski & Płazinski, 2008), Il y a généralement quatre étapes qui constituent un phénomène d'adsorption :

- 1- Transport de l'adsorbat de l'intérieur du fluide vers le film fluide externe qui entoure les particules de l'adsorbant ;
- 2- Traversée du film fluide externe vers la surface de l'adsorbant ;
- 3- Migration de l'adsorbat à travers les pores de l'adsorbant par diffusion intraparticulaire ;
- 4- Adsorption proprement dite de l'adsorbat à la surface du solide, vue comme étant une réaction chimique.

La littérature cite deux approches pour la modélisation de la cinétique d'adsorption, selon l'étape lente qui contrôle la globalité du processus :

**II.4.2.1. Approche diffusionnelle :** dans laquelle, on considère que l'étape qui contrôle la vitesse globale du processus d'adsorption, est celle du transfert du soluté vers les sites d'adsorption existant sur le solide. Ce transfert de masse s'associe à des résistances diffusionnelles dues au film fluide externe, aux macropores formés par les particules du solide, et aux micropores intracristallins (Ruthven, 2008). Ces modèles diffusionnels de transfert de masse ont été largement appliqués à l'adsorption de composés organiques sur charbon actif (Ho & McKay, 1998).

**II.4.2.2. Approche cinétique :** elle repose sur l'étude cinétique de la réaction d'adsorption du soluté sur l'adsorbant (étape 4) en la considérant l'étape clé. Cette approche a prouvé son efficacité notamment dans le cas de l'adsorption solide-liquide, elle a donné lieu à divers modèles cinétiques, qui tiennent compte soit de l'évolution de la concentration de l'adsorbat dans le liquide, soit de l'évolution de la capacité d'adsorption du solide (Ho Y.-S. , 2006). Nous nous limiterons dans ce qui suit à deux modèles cinétiques très répandus pour de telles études. Il s'agit du modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren et du modèle du pseudo-second ordre de Ho et McKay (Ho & McKay, 1998).

**Modèle du pseudo-premier ordre :**

L'expression générale de ce modèle est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Éq. 6}$$

Où :

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

Après intégration et application des conditions aux limites :  $t = 0$  à  $t = t$  et  $q_t = 0$  à  $q_t = q_t$ , on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 \cdot \frac{t}{2.303} \quad \text{Éq. 7}$$

**Modèle du pseudo-second ordre :**

Il s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Éq. 8}$$

Là aussi,  $q_e$  et  $q_t$  désignent les capacités d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement.  $k_2$  représente la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ ).

En séparant les variables puis en intégrant et appliquant les conditions aux limites ( $t = 0$  à  $t = t$  et  $q_t = 0$  à  $q_t = q_t$ ), on obtient la forme intégrée suivante :

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad \text{Éq. 9}$$

Pour pouvoir appliquer le modèle aux données expérimentales, on doit passer par sa linéarisation qui donne l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Éq. 10}$$

Selon (Ho Y.-S. , 2006), ce modèle est bien conforme aux données expérimentales issues de l'adsorption d'ions métalliques, de colorants, d'herbicides, d'huiles et de substances organiques à partir de solutions aqueuses. Par rapport au modèle cinétique du pseudo-premier ordre, ce modèle présente les avantages suivants :

- Il n'est pas obligatoire d'attribuer une valeur réelle à la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ), comme est le cas du modèle de Lagergren ;
- Les paramètres : capacité d'adsorption, vitesse d'adsorption et vitesse initiale d'adsorption, peuvent tous être déduits de l'équation, sans connaissance préalable d'autres paramètres.

## CHAPITRE III :

# LA COAGULATION FLOCCULATION

### III.1. Définition et principe

Les particules colloïdales sont, dans la nature, porteuses de charges électriques de même nature à leurs surfaces (généralement négatives), ces charges permettent à ces particules de rester en suspension dans un milieu aqueux ; cette suspension est donc dotée d'une grande dispersité, c'est-à-dire très stable (Tripathy & Ranjan De, 2006).

La coagulation flocculation est le processus d'agrégation des particules fines suspendues, il est généralement exploité pour faciliter la séparation solides-liquide par sédimentation ou filtration. Ce processus implique la favorisation de l'interaction entre les particules fines, à fin qu'elles forment des agrégats assez larges, qui décantent, par la suite, facilement (Letterman et al., 1999).

Ce procédé est appliqué pour le traitement des eaux turbides ayant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes (Degremont, 1989) :

- Une teneur en MES dépassant 20 à 40 g.m<sup>-3</sup> ;
- Une teneur en MO élevée,
- Une teneur en métaux lourds supérieure à la concentration maximale recommandée,
- Une présence abondante, même temporaire, de plancton.

Souvent, les termes coagulation et flocculation sont utilisés comme synonymes, malgré la différence subtile qui existe entre les deux. Si la coagulation désigne la déstabilisation des particules ou colloïdes en suspension, grâce à l'ajout d'agents coagulants qui neutralisent leurs charges ; la flocculation, quant à elle, est le processus de formation de grands ou de petits agglomérats en suspension, c'est une conséquence de l'étape de coagulation (Tripathy & Ranjan De, 2006). Cette appellation n'est pas respectée par tous les auteurs, car plusieurs d'entre eux préfèrent l'utilisation du terme flocculation seul (Hogg, 2005),

Un procédé typique de coagulation flocculation se déroule en trois phases successives : dans un premier temps une substance chimique coagulante est ajoutée à la suspension tout en *agitant rapidement*, ce qui permet à la substance de diffuser rapidement dans tout le volume du liquide ; au bout d'un certain temps, il se produit des réactions chimiques et physicochimiques dans les quelles il y a coagulation et formation de particules microscopiques ; en troisième lieu, une *agitation douce* de l'eau permet l'agglomération de ces particules ou « flocculation », et la formation d'agrégats appelés « floccs » qui sédimentent (Cox, 1967).

## **III.2. Différents coagulants et flocculants**

L'objectif d'utiliser des substances coagulantes est de provoquer le mécanisme de coagulation. Ces substances, peuvent être simples de nature minérale, ou être des polymères; certaines sont déjà utilisées dans les procédés courants, d'autres restent encore dans la phase laboratoire.

### **III.2.1. Coagulants minéraux**

Ce sont généralement des sels de métaux qui, en se dissociant dans l'eau, génèrent des cations métalliques qui s'entourent de molécules d'eau, c'est ce qu'on appelle l'hydrolyse. Ces produits d'hydrolyse adsorbent sur les particules colloïdales et sur les Matière Organique Naturelle en suspension (Letterman et al., 1999). Ils neutralisent ainsi les charges négatives portées à la surface des particules en suspension (Bradl, 2005). Les sels largement utilisés sont :

Les sels d'aluminium, ex.  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$  appelé communément l'alun, le plus utilisé dans sa catégorie pour le traitement des eaux.

Les sels de fer, ex.  $Fe(SO_4)$ , sont efficaces dans des conditions proches de celles des sulfates d'aluminium. Ayant l'avantage d'être moins coûteux, ces sels sont corrosifs et difficilement solubles. Parmi les sels utilisés, le sulfate ferrique, le sulfate ferreux et le chlorure ferrique (Tripathy & Ranjan De, 2006).

### **III.2.2. Coagulants polymériques**

Appelés aussi coagulants polyélectrolytiques car constitués d'unités monomériques en chaînes linéaires ou ramifiée, et porteurs de charges négatives ou positives (polyanions ou polycations), et parfois le polymère ne porte pas de charges et est qualifié de non ionique. Ces polymères sont de haut ou de faible poids moléculaires si leur poids est supérieur ou inférieur à 500000 respectivement (Letterman et al., 1999).

On en distingue selon leur origine :

#### **III.2.2.1. Les coagulants polymériques naturels**

Constitués essentiellement de polysaccharides homogènes ou hétérogènes, qui portent des groupements chargés (ex. groupements carboxyliques). Les plus répondus sont : l'amidon (polymères ramifié constitué de glucose), le chitosane (polymère constitué d'unités monomériques de D-glucosamine, issu de la désacétylation de la chitine), la carboxyméthyl cellulose sodique (gomme soluble dans l'eau, résistante à la biodégradation et à l'hydrolyse). Ces polymères naturels sont beaucoup plus utilisés comme aide coagulants ou flocculants dans les procédés de traitement des eaux, ils ont l'avantage d'être naturels sans effets secondaires sur l'homme ou l'environnement.

#### **III.2.2.2. Les coagulants polymériques synthétiques**

Ils sont très nombreux, synthétisés par différentes méthodes chimiques de polymérisation et de fonctionnalisation, on en distingue : des **coagulants polycationiques**, tels que la famille des polyacrylamides cationiques, et celles des polyamines et polyimines; des **coagulants polyanioniques** dont la majorité sont de hauts poids moléculaires porteurs

de groupements carboxyliques, tels que les polyacrylamides et les poly (acides acrylique) ou porteurs de groupements sulfonés tels que le poly (acide vinyl sulfonique) qui, grâce à son caractère d'acide fort, est efficace même à pH acide. En fin, les **coagulants nonioniques** qui ne portent pratiquement pas de charges. Ils doivent bénéficier d'un haut à très haut poids moléculaire pour être efficaces. Les représentants les plus importants de cette classe de coagulants synthétiques sont le polyacrylamide puis le polyéthylène oxyde (Tripathy & Ranjan De, 2006).

### III.3. Mécanismes impliqués dans la coagulation flocculation

Pour déstabiliser la suspension colloïdale, les coagulants ont divers mécanismes et certains en sont spécifiques à certains coagulants :

#### III.3.1. Compression de la double couche

C'est le mécanisme de déstabilisation le plus classique. Quand un électrolyte simple tel que NaCl est introduit, en grande concentration, dans une suspension colloïdale stable, les contre ions (ayant une charge opposée à la charge nette des particules en suspension) pénètrent dans la couche diffuse entourant la particule (figure III-1) et diminuent le potentiel électrostatique dû aux charges de surfaces ; de ce fait, ils réduisent sa densité et son épaisseur. Cette compression engendre la réduction des forces répulsives entre les particules, et cause leur coagulation et agrégation (Shammas, 2005). Ce procédé de déstabilisation n'est pas pratique, faute de la grande quantité requise en électrolyte (qui avoisine la concentration en sels des eaux de mer) (Letterman et al., 1999).

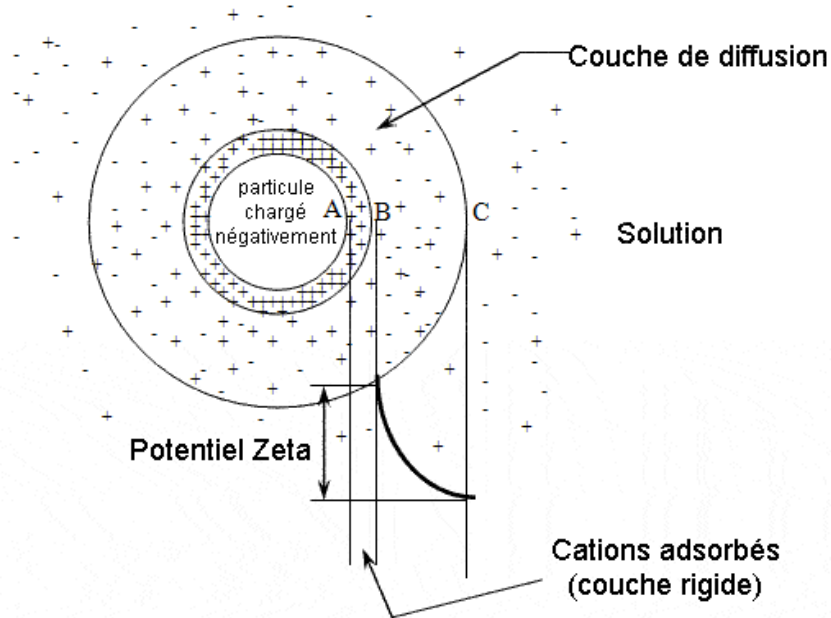


Figure III - 1 : Schéma d'une particule chargée dans une suspension stable

#### III.3.2. Adsorption et Neutralisation de Charge

En présence d'ions métalliques hydrolysables, tels que  $Al^{3+}$  et  $Fe^{2+}$ , ou de polyélectrolytes tel que les amines organiques ( $R-NH_3^+$ ), de charge opposée à celle des

particules, il se produit une neutralisation des charges de surface des particules par adsorption des espèces du coagulant. Ainsi la répulsion entre particules de la suspension est fortement réduite, ce qui induit la déstabilisation de la suspension et l'agglomération des particules. Il a été démontré qu'une flocculation optimale est obtenue quand toutes les charges de surface sont neutralisées (Tripathy & Ranjan De, 2006), aussi est-il démontré qu'un surdosage en coagulant peut renverser la charge de surface pour réstabiliser les particules en suspension (Shammas, 2005).

### **III.3.3. Adsorption et pontage inter-particules**

Cette déstabilisation se produit quand des segments d'un polymère polyélectrolyte de haut poids moléculaire adsorbent sur plus d'une particule, en reliant ainsi un ensemble de particules entre elles. Le rapprochement entre ces molécules induit la déstabilisation de la suspension (Hogg, 2005). Parfois une réstabilisation de la suspension est obtenue à cause d'une surdose en molécules polymériques ou encore à cause d'une forte agitation qui casse les ponts inter-particules (Shammas, 2005).



## CHAPITRE IV :

# GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX UTILISÉS

### IV.1. L'hydroxyapatite

#### IV.1.1. Généralités :

Le terme général « apatite » est donné à quatre types de composés : la fluoroapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) qui est la plus répandue, la chloroapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ), l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), et la bromoapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br}$ ).

Le cation  $\text{Ca}^{2+}$  constituant les réseaux cristallins des apatites peut être remplacé par différents cations tels que  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ; tandis que les oxyanions  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , et  $\text{SiO}_4^{4-}$  peuvent remplacer  $\text{PO}_4^{3-}$ .

De cette définition chimique il en ressort que la formule générale des apatites est  $\text{C}_5(\text{AO}_4)_3(\text{OH, F, Cl, Br})$ , où C et  $\text{AO}_4$  sont les cations et anions susmentionnés (Bradl, 2005).

Les apatites existent naturellement soit sous forme de roches phosphatées à base de fluoroapatite carbonatée (Chen et al., 1997) ; soit sous forme de tissu solide constituant l'édifice des os et de l'émail dentaire, et il est, dans ce cas, constitué essentiellement d'hydroxyapatite (Eichert et al., 2009).

Parmi les apatites précitées, l'hydroxyapatite calcique a suscité l'attention des chercheurs, grâce à ses diverses propriétés et son importance.

#### IV.1.2. Composition et structure des hydroxyapatites :

C'est un sel très peu soluble, qui peut être synthétisé, par précipitation à partir de solutions de phosphates de calcium (Sheha, 2007). Sa formule générale typique est  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  avec une structure cristalline hexagonale, et un rapport Ca/P allant de 1,2 à 2 ; pour une hydroxyapatite stœchiométrique idéale, le rapport Ca/P est de 1,67 et la densité étant égale à 3.219. Cette composition est sujette à de nombreuses variations, ceci est dû à la mobilité et aux possibilités de substitution que peuvent subir les ions constituant sa structure ; toutefois sans altération de la rigidité et la stabilité du cristal (Rey et al., 2007).

L'étude poussée des nano-cristaux d'hydroxyapatite, par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire, a révélé la présence d'un environnement non-apatitique –distinct du domaine apatitique– qui héberge des ions  $\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^-$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . Il a été suggéré que ce domaine hydraté serait localisé à la surface de l'hydroxyapatite, il aurait comme fonction d'abaisser l'énergie à l'interface en milieu aqueux. Il a été démontré aussi que ce domaine hydraté constitue une étape d'un processus complexe de maturation des cristaux d'hydroxyapatite. Ce domaine hydraté de l'hydroxyapatite est à l'origine de propriétés importantes, qui s'ajoutent à celle issues de sa structure. L'exploitation de toutes

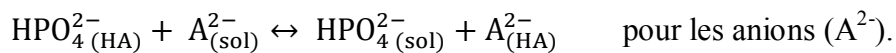
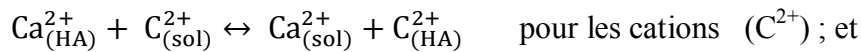
ces caractéristiques permet d'associer une panoplie d'applications à ce matériau (Eichert et al., 2009).

#### **IV.1.3. Propriétés des hydroxyapatites :**

Mis à part ses propriétés mécaniques, représentées essentiellement par sa rigidité qui est plus ou moins proche des tissus durs (osseux, dentaires) ; les autres propriétés sont :

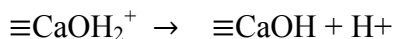
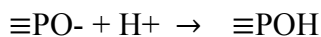
**IV.1.3.1. La stabilité chimique :** l'hydroxyapatite est d'une très grande stabilité à divers pH, elle est soluble en solutions acides ; d'une solubilité très faible dans l'eau distillée, qui augmente avec l'augmentation de la concentration en électrolytes. La vitesse de solubilité de l'hydroxyapatite est fonction de nombreux paramètres comme la différence de forme, la porosité, la taille des cristaux, ... on rapporte que cette vitesse est, pour une hydroxyapatite bio stable, de l'ordre de 0,1 mg/an (Park, 2008).

**IV.1.3.2. Adsorption et capacité d'échange de la surface :** les ions qui se trouvent dans la couche hydratée de l'hydroxyapatite y sont maintenus avec des liaisons faibles ; ce ci rend possible l'échange de ces ions contre des ions du milieu aqueux environnant. Il a été démontré que l'équilibre d'échange ionique s'établit rapidement au bout de quelques minutes, et que chaque échange se fait entre un ion du solide contre un ion de la solution, sans altération de la composition de l'hydroxyapatite ni de son stœchiométrie (Rey et al., 2007). Ces réactions d'équilibre peuvent être représentées par l'isotherme de Langmuir, la constante d'affinité et la capacité d'échange dépendent à la fois de la nature de l'ion et de la composition du solide. Les mécanismes proposés pour ces échanges sont :



En plus de sa capacité d'échange d'ions, l'hydroxyapatite est connue par son pouvoir adsorbant vis-à-vis de solutés organiques et inorganiques. Ce pouvoir adsorbant sous entend l'existence selon le modèle de Gibbs d'une faible énergie d'interface solide et solution grâce à la couche hydratée. On cite que ces adsorptions sont généralement irréversible ; tel est le cas des apatites minérales qui confinent des éléments métalliques dans leurs réseaux presque indéfiniment (Bradl, 2005).

**IV.1.3.3. La charge de surface :** l'hydroxyapatite porte à sa surface des groupements fonctionnels qui sont  $\equiv\text{POH}$  et  $\equiv\text{CaOH}$  qui peuvent tous deux recevoir ou perdre des protons :



Cette propriété de surface permet à l'hydroxyapatite de retenir à sa surface différents solutés, tels que les cations métalliques qui s'y adsorbent par complexation à la surface et co-précipitation (Bradl, 2005).

Une autre propriété très importante de l'hydroxyapatite est son pH de point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ), qui est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre ; la valeur de ce  $pH_{PCN}$  diffère selon les caractéristiques de surface de l'hydroxyapatite, qui sont, elles même, fonction de la méthode d'obtention. Ainsi, au dessous de ce pH, l'hydroxyapatite sera chargée positivement, et au dessus, elle sera chargée négativement (Yang, 2003).

#### **IV.1.4. Applications des hydroxyapatites**

Les caractéristiques de surface de l'hydroxyapatite (différents groupements fonctionnels de surface, charge de surface, caractère hydrophile, et porosité) lui ont donné deux majeures applications:

**IV.1.4.1. Applications dans le domaine biomédicale :** en effet, l'hydroxyapatite est le matériau de base utilisé pour l'implantation de tissus durs au remplacement des tissus osseux ou des dents ; et ce grâce à sa bonne affinité aux tissus naturels et son caractère moulable. Encore plus, il est possible même d'adresser une molécule thérapeutique (antibiotique, polypeptide ou anti-inflammatoire) vers le tissu osseux en la fixant au préalable sur l'hydroxyapatite à implanter, ces molécules ne se libèrent de l'implant qu'après son durcissement (Yamamoto & Okonogi, 1999).

**IV.1.4.2. Applications dans le domaine environnemental :** Les hydroxyapatites ont aussi montré leur efficacité à retenir différentes espèces polluantes à partir des eaux ou des sols pollués. ainsi, les cations métalliques tels que  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  sont adsorbables (Chen et al., 1997), (Corami et al., 2007); aussi les molécules anioniques tels que les sélénites radioactives ( $SeO_3^{2-}$ ) sont bien adsorbées (Monteil-Rivera et al., 1999).

**Autres applications :** un exemple est l'emploi de l'hydroxyapatite comme catalyseur hétérogène nano-structuré pour les réactions d'oxydation, grâce à l'incorporation de cations tels que le  $Ru^{3+}$  et la  $La^{3+}$  (Aissa et al., 2009). Notons aussi son utilisation en tant qu'adsorbant dans la chromatographie sépéartive (Sheha, 2007).

#### **IV.2. La bentonite**

C'est une argile granulée très fine, issue des cendres volcaniques, et constituée de plusieurs minéraux. Elle est essentiellement composée de montmorillonite.

Deux classes de bentonites existent : la bentonite sodique qui gonfle dans l'eau, et la bentonite calcique peu gonflante (Gooch, 2007). En effet, la montmorillonite associée à la beidellite forment la smectite, qui est le minéral de base de la bentonite et dont les propriétés et caractéristiques déterminent celles de la bentonite entière (Grim & Guven, 1978).

Une particule de smectite se présente en trois couches superposées et d'inter-couches. Sa formule théorique est  $(OH)_4Si_8Al_4O_{20}.nH_2O$  (inter-couches) ; la composition théorique des couches est 66,7 %  $SiO_2$  ; 28,3 %  $Al_2O_3$  et 5%  $H_2O$  (Murray, 2007)

*Tableau IV - 1 : Quelques Propriétés de la bentonite et ses applications (Murray, 2007).*

| Principales caractéristiques  | Principales applications   |
|---|--|
| Capacité d'échange d'ions : Moyenne pour la bentonite calcique (40 à 70 meq/100g), haute pour la sodique (80 à 130 meq/100g).         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dérivés organo-argileux grâce à l'échange entre l'eau et les cations des inter-couche avec les molécules organiques (éthylène glycols, amines quaternaires, ...) : utilisés comme épaississants pour peintures et graisses, et gélifiant pour liquides organiques.</li> <li>- Boues de forage pour jointer les puis, lubrifier et rafraichir la mèche,...</li> <li>- Moules pour les fonderies (mélange sable-bentonite) qui sert de supports pendant le façonnage des métaux.</li> <li>- Adsorbant : pour divers composés (métaux lourds, colorants, ...)</li> <li>- Autres applications : adhésifs, catalyseurs, ciments, cosmétique, desséchants, détergents, additifs alimentaires, traitement des eaux, ...</li> </ul> |
| Surface spécifique : Moyenne (50–80 m <sup>2</sup> /g) pour la bentonite calcique, grande (150-200 m <sup>2</sup> /g) pour la sodique |  |
| Capacité d'adsorption élevée notamment pour la bentonite sodique  |  |
| Taille très fine des particules   |  |
| Capacité élevée de gonflement dans l'eau (10 à 15 fois)   |  |
| Viscosité à faible concentration  |  |
| Thixotrope  |  |
| Couleur : ocre, verte olive, marron, bleu-grise, rarement blanche   |  |

La bentonite naturelle est généralement exploitée sans modification complémentaire grâce à la finesse de ses particules (< 2 µm); néanmoins, elle peut être transformée en bentonite sodique par traitement alcalin ou sodique, ou en dérivés organiques par activation organique ou encore en matériau décolorant par activation acide (Lagaly, 2005).

Les propriétés de base de la bentonite sont présentées dans Tableau IV - 1.

### **IV.3. Le chitosane**

Le chitosane est un polymère organique naturel (polysaccharide) constitué de monomères de N-acétyl-D-glucosamine et glucosamines liés par des liaisons α-(1→4). C'est le principal dérivé de la chitine, qui, elle, est un polymère de N-acétyl-D-glucosamines liés par des liaisons β-(1→4) (Dutta et al., 2004).

Comme le chitosane est une substance peu répandue dans la nature, sa production industrielle dans le monde n'est assurée que par transformation de la chitine constituant certains déchets issus de la pêche (Crini et al., 2009). La dérivation du chitosane à partir de la chitine se fait par N-désacétylation de la chitine en traitant cette dernière à la soude. En fonction de la durée, de la température de traitement ou de la concentration de la soude, différents degrés de désacétylation sont obtenus ; ainsi pour obtenir un produit soluble (chitosane), 65 à 70 % de groupement acétyles doivent être enlevés.

Trois caractéristiques physico-chimiques du chitosane doivent être prises en considération : le poids moléculaire (PM), le degré de désacétylation (DDA) et la pureté du produit. Ces trois propriétés doivent être précisément contrôlées pour obtenir un effet recherché (Beaulieu, 2007).

#### **IV.3.1. Propriétés du chitosane :**

Les propriétés qui font la valeur ajoutée du chitosane sont (Crini et al., 2009) :

- Les chaînes macromoléculaires du chitosane, qui lui donnent un poids moléculaire déterminé ;
- La présence de fonctions amines primaires sur les C2 des noyaux glucopyranoses et de fonctions hydroxyles ;
- Soluble en milieu acide, et devient dans telle condition polycationique à forte densité de charge.
- Biocompatibilité grâce à diverses propriétés biologiques: biodégradable, non toxique, antimicrobien, accélérateur de l'ostéogenèse, hypocholestérolémiant,

#### **IV.3.2. Applications du chitosane**

Le chitosane est utilisé dans divers domaines allant de l'environnement à la médecine, et passant par la cosmétique et le textile.

En fait, l'application la plus courante de ce polymère naturel est dans le domaine du traitement des eaux, grâce à sa propriété polycationique où il est utilisé comme coagulant ou aide coagulant dans le procédé de coagulation floculation (Mehdinejad et al., 2009); ou encore comme adsorbant de polluants tels que les métaux lourds (Wu et al., 2010).

Le chitosane est aussi utilisé comme catalyseur en milieu hétérogène pour les réactions d'oxydation, hydrogénation, polymérisation, ... (Guibal E. , 2005).

Dans le domaine médical et cosmétique, il est déjà exploité au Japon et aux USA comme agent amaigrissant et/ou hypolipémiant, aussi, est il un agent antimicrobien (bactéricide et fongicide), il se fixe sur la paroi microbienne chargée négativement et empêche les échanges entre la cellule et le milieu extracellulaire (Beaulieu, 2007).

# CHAPITRE V :

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### V.1. Matériel

#### V.1.1. Solutions et produits utilisés

- Sels de cuivre, de cobalt et de zinc, pour la préparation des solutions synthétiques :
  - Nitrates de cuivre trihydraté :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
  - Acétates de cobalt tétrahydraté :  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
  - Sulfates de zinc heptahydraté :  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
- Solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et de soude (NaOH) concentrées
- Nitrates de potassium ( $\text{KNO}_3$ )
- Acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).
- Carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ )
- Phosphate monoammonique ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )
- Chlorure du sodium (NaCl)

#### V.1.2. Petit matériel

- Papier filtre (Sartorius 0,45  $\mu\text{m}$ ).
- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai bouchonnés, éprouvettes...
- Mortier en verre.
- Tamis de différents diamètres 50  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$ , ...

#### V.1.3. Appareillage

- Granulomètre laser, de marque Mastersizer 100 (MALVERN INSTRUMENTS).
- Spectromètre d'absorption atomique, de marque Perkin Elmer 200.
- Spectrophotomètre Infrarouge FT-IR SHIMADZU.
- Balance de précision, de marque LAC 114, précision : 0,1 mg.
- Agitateur magnétique à plaque chauffante, de Marque STUART SB 162.
- Agitateur à plaque, de Marque : Roto Mix (type 50800, 60-250 rpm).
- pH mètre, de marque HANNA instrument (type : pH 211).
- Turbidimètre, de marque HANNA instrument (type : LP 2000).
- Agitateur à hélice pour coagulation floculation.

## V.2. Méthodes

Rappelons que les différents objectifs de notre étude sont :

- *Obtention de l'hydroxyapatite (HA) par voie chimique.*
- *Obtention de différentes fractions granulométriques pour récupérer des échantillons de faibles granulométries (microporeux), et donc de surfaces spécifiques plus grandes.*
- *Etude de la granulométrie des échantillons obtenus (diamètre moyen, homogénéité, densités ...).*
- *Evaluation et comparaison de l'efficacité d'adsorption des métaux: cuivres, cobalt et zinc en solutions synthétiques sur le premier échantillon obtenu d'hydroxyapatite (HA-0) et sur un échantillon de bentonite sodique.*
- *Amélioration de la vitesse de décantation des particules adsorbantes (hydroxyapatites) grâce au procédé de coagulation floculation en utilisant un floculant naturel, le chitosane, extrait des carapaces de crevettes par méthode chimique.*
- *Essai du couplage entre l'adsorption et la floculation.*

Pour se faire, une série d'expériences et de manipulations ont été réalisés pour optimiser quelques conditions opératoires de base de ces procédés.

### V.2.1. Préparation et caractérisation des matériaux (hydroxyapatite, bentonite et chitosane)

#### V.2.1.1. Protocole d'obtention de l'hydroxyapatite (échantillon HA-0)

L'échantillon de base d'hydroxyapatite est préparé suivant la voie humide classique publiée par (Hayek & Newesely, 1963), avec comme variante le remplacement du  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  par le  $\text{CaCO}_3$  qui a l'avantage de ne pas se transformer en oxydes d'azote nocifs pour l'environnement lors de la calcination, et d'être disponible à moindre coût.

Deux solutions sont mélangées : la première constituée de 20,3167 g de carbonate de calcium dissouts dans 50 ml d'eau distillée ; la seconde constituée de 13,8954 g de phosphate monoammonique dissouts dans le même volume d'eau distillée.

Le mélange résultant est agité vigoureusement pendant 72 h à la température ambiante. Le produit résultant est ensuite filtré puis lavé à l'eau distillée.

Le solide (filtrat) collecté est séché à l'étuve à 60 °C pour obtenir ainsi une poudre blanchâtre qui subit la calcination à 900 °C (En fait, la calcination permet de transformer les  $\text{CaCO}_3$  non réagi en CaO (oxyde de calcium), ce dernier est éliminé de la poudre par lavage de celle-ci jusqu'à stabilisation du pH (Hadioui, 2009)).

La poudre d'hydroxyapatite obtenue par cette méthode contient en grande proportion des grains de grandes tailles (centaines de  $\mu\text{m}$ ). Pour ceci un tamisage est effectué pour obtenir toutes les particules qui sont de taille inférieure à 63  $\mu\text{m}$  et que l'on a nommé fraction ou échantillon HA-0 ;

### V.2.1.2. Obtention d'échantillons de différentes granulométries (HA-A ; HA-B ; HA-C ; HA-D ; HA-E)

La fraction retenue par le tamisage précédent est désignée par HA-A.

Les différentes fractions granulométriques HA-B, HA-C, HA-D et HA-E sont toutes obtenues à partir du même échantillon initial, HA-0, par des opérations successives de mise en suspension-décantation. Le principe de fractionnement étant le suivant :

Une quantité de 10 g d'HA-0 est mise en suspension dans 1 L d'eau distillée, puis agitée pendant 5 minutes. Une fois l'agitation arrêtée, la suspension est laissée en décantation pendant 1 heure. Au bout de ce temps le surnageant est aspiré puis séché à l'aire libre, la poudre ainsi obtenue aura en principe des particules de tailles inférieures à celles de l'HA-0 elle constitue ainsi la fraction HA-B.

L'obtention de l'HA-C est faite de la même façon : mise en suspension de l'HA-B puis décantation, le surnageant, une fois séché correspond à la fraction HA-C.

Pour les deux fractions restantes, HA-D et HA-E la même procédure est à chaque refaite.

### V.2.1.3. Protocole d'obtention de la bentonite de Maghnia :

#### a) Nature et origine de l'échantillon argileux

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara. Ce gisement est situé à 25 km au nord est de Maghnia et ses réserves actuelles d'argile sont estimées à 8,2 millions de tonnes. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

L'échantillon argileux que nous avons utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs de diamètre supérieur à 1 cm et inférieur à 15 cm, il se présente en masse onctueuse, blanche à blanc grisâtre, friable par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide. Après traitement mécanique, l'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2 mm.

#### b) Essai de purification

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée.

Deux conditions sont préalables à la dispersion, c'est-à-dire à l'obtention d'une suspension stable dans l'eau. La première implique de saturer la capacité d'échange de l'argile par un cation monovalent, tel que le sodium. La seconde est de provoquer une agitation mécanique pour l'homogénéiser. Ce sont de tels éléments qui nous ont servi de guide pour la purification de notre échantillon de départ.



### c) Lavage à l'acide chlorhydrique

Les argiles forment des associations avec des minéraux tels que les carbonates et les hydroxydes, qui forment des revêtements, couvrant les surfaces des particules argileuses. Ces impuretés sont éliminées par lavage à l'acide relativement dilué.

L'argile brute, de masse égale à 500 g, est d'abord délayée dans six litres d'eau distillée sous agitation pendant quatre heures et laissée au repos toute une nuit pour permettre aux feuillets de l'argile de se disperser. Après agitation, la suspension est passée sur le tamis de 50  $\mu\text{m}$ , puis on l'acidifie, par HCl N/20, jusqu'à un pH compris entre 2 et 3 et on la traverse dans des éprouvettes hautes de deux litres. Les suspensions acidifiées sont agitées pendant quatre heures, ensuite décantées. Dans chaque éprouvette, le liquide clair est séparé. Le culot est désagrégé au moyen d'un agitateur dans deux litres d'une solution d'HCl à  $10^{-3}$  N. on agite pendant quatre heures et enfin on lave le mélange à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide surmontant le culot reste opalescent, ce qui indique le début de la défloculation. La suspension est mise en agitation durant quatre heures, la fraction supérieure, sur une hauteur de 20 cm subit une deuxième sédimentation durant six heures. L'argile, en suspension dans l'eau est ensuite récupérée sur une hauteur de 15 cm.

### d) Saturation par NaCl

L'argile récupérée après lavage à l'acide chlorhydrique est rendue sodique par agitation mécanique au sein d'une solution de NaCl 1N. Ensuite grâce à une série de lavage à l'eau distillée, on provoque la dispersion de l'argile qu'est alors mise à sédimenter.

L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorures (test négatif au nitrate d'argent), homogénéisée par agitation mécanique puis séchée à 40 °C. Le solide obtenu est désigné par la suite par la bentonite sodique **B-Na**.

Pour caractériser cette bentonite, nous avons procédé à l'analyse granulométrique par granulométrie Laser.

#### V.2.1.4. Préparation du chitosane à partir des carapaces de crevette

**Obtention de la chitine :** Chez les crustacés, la chitine est intimement associée au calcaire de la coquille, et est liées par des liaisons covalentes aux protéines, aux caroténoïdes aux lipides et aux pigments.

La **déminéralisation** est faite par immersion des carapaces dans de l'acide chlorhydrique 2N sous agitation pendant 2 jours pour éliminer le  $\text{CO}_2$  produit. Quand à la **déprotéinisation**, elle est faite par traitement alcalin par du NaOH 1 N à 80-85 °C. Le produit issu de ces opérations garde toujours la couleur des crevettes, pour ceci nous avons opté à sa décoloration appelée aussi **blanchiment**, qui est faite par une légère oxydation en présence d'un mélange  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$  pendant plus d'une heure.

Après ces trois étapes fondamentales, la chitine obtenue est rincée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à stabilisation du pH de la solution issue du rinçage ; puis séchée à 50 °C pendant 24 heures.

**Obtention du chitosane :** Le chitosane est obtenue par désacétylation de la chitine qui se fait par hydrolyse alcaline. Pour ceci, une quantité de chitine produite par les étapes précitées, est mise en suspension dans du NaOH 45% à la température ambiante pendant une semaine. Le chitosane produit, est ensuite filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à stabilité du pH, puis étuvé à 50 °C pendant 24h.

### V.2.1.5. Caractérisation des hydroxyapatites et de la bentonite

#### a) Étude granulométrique des échantillons par granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique optique qui permet de déterminer, à partir d'un système dispersé (échantillon), la distribution des tailles des ses particules et sa densité.

Une particule est un ensemble de dipôles atomiques, si on applique un rayon incident monochromatique à cette particule, les dipôles qu'elle contient réémettent chacun un champ électromagnétique dans toutes les directions induisant ainsi des interférences constructives et destructives (figure V-1). La direction de ces interférences (diffraction) dépend de la position des dipôles, donc de la taille et de la forme de la particule. Lorsque les particules sont disposées de façon aléatoire et suffisamment espacées, on considère dans ce cas que la figure de diffraction obtenue est formée de la somme des figures de diffraction élémentaire de chaque particule.

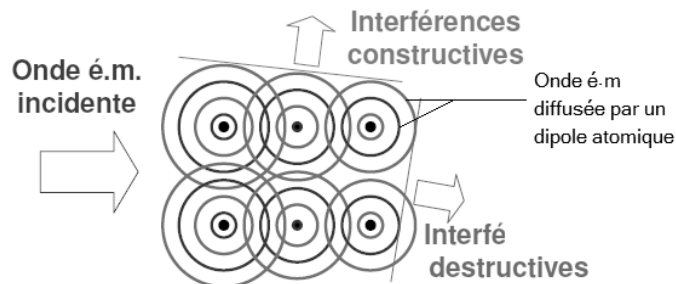


Figure V - 1: Principe de la mesure granulométrique par diffraction de lumière

Pour notre étude, la caractérisation granulométrique a été faite pour les échantillons HA-B, HA-C, HA-D et HA-E ainsi que pour la bentonite. L'appareil utilisé est un granulomètre laser de marque Mastersizer 100, qui fournit directement les distributions de tailles des particules et la densité des échantillons. Ces données et autres sont fournies après traitement informatique des données par le logiciel accompagnant.

#### b) Détermination du pH de point de charge nulle (pH<sub>PCN</sub>)

Pour la détermination du pH de point de charge nulle de chaque adsorbant par la méthode en batch (Smiciklas et al., 2008), (Shawabkeh et al., 2007), des solutions de KNO<sub>3</sub> de concentration 0,1 M et de pH initial allant de 2 jusqu'à 12 sont mises –chacune- en contact avec une quantité précise d'adsorbant à raison de 3 g/l, sous agitation à 250 rpm pendant 24h.

Après équilibre, le pH final de chaque solution est mesuré et comparé avec le pH initial. L'expérience est faite pour l'hydroxyapatite (échantillon HA-0) comme pour la bentonite.

**V.2.1.6. Caractérisation du chitosane préparé**

Les paramètres de base considérés pour la caractérisation du chitosane sont le spectre infrarouge, le degré d'acétylation et le poids moléculaire.

- a) **Spectre infrarouge:** il est déterminé par spectrophotomètre infrarouge après préparation de pastilles de chitosane avec du KBr. L'échantillon est balayé par des fréquences allant de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .
- b) **Degré de désacétylation :** le DDA en % est déterminé à partir de la valeur du degré d'acétylation noté DA (%), par la relation suivante :

$$DDA = 100 - DA \quad \text{Éq. 11}$$

Nombreuses sont les méthodes de détermination du DA, la majorité d'entre elles se fondent sur le calcul d'un rapport d'absorbances à deux longueurs d'onde différentes.

La revue bibliographique de (Kasaai, 2008) a cité différentes méthodes, chacune tient compte d'un rapport de bandes d'absorption différent. Parmi les méthodes citées nous avons préféré celle qui utilise le rapport  $A_{1320}/A_{1420}$  car les intensités et les bandes apparaissant à ces deux fréquences ne changent pas avec l'humidité ou les liaisons hydrogène. En plus, (Brugnerotto et al., 2001) rapportent que cette méthode de calcul et celle utilisant les spectres de RMN à  $^1\text{H}$  ou à  $^{13}\text{C}$  donnent des résultats conformes.

L'équation utilisée est la suivant :

$$A_{1320}/A_{1420} = 0,3822 + 0,03133 \cdot DA \quad \text{Éq. 12}$$

**c) Viscosité et poids moléculaire :**

Le poids moléculaire du chitosane est calculé à partir de sa viscosité intrinsèque notée  $[\eta]$  en appliquant l'équation de Marque-Houwink (Kasaai, 2007):

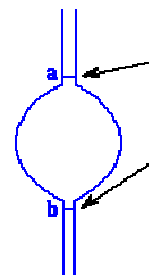
$$[\eta] = kM^a \quad \text{Éq. 13}$$

Où : k et a sont des constantes ;

M : poids moléculaire (daltons)

La viscosité intrinsèque du chitosane est déterminée expérimentalement par viscosimétrie capillaire en utilisant un tube à vessie (figure ci-contre).

La méthode est basée sur la mesure du temps d'écoulement d'un même volume de solvant (constitué d'acide acétique à 1%) ou de solution de chitosane contenu entre les deux points (a) et (b), à l'aide d'un chronomètre.



Nous définissons la viscosité spécifique comme suit :

$$\eta_{sp} = \frac{t-t_0}{t_0} \quad \text{Éq. 14}$$

Où :  $t$  est le temps d'écoulement de la solution de chitosane de concentration  $C_i$ .

$t_0$  est le temps d'écoulement du solvant

En divisant cette valeur par la concentration de la solution de chitosane (g/dL), on obtient ce que nous appelons la viscosité réduite :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C_i} \quad \text{Éq. 15}$$

Ainsi, pour différentes concentrations de chitosane (0,1 ; 0,2 ; 0,5 et 0,75 g/dL) on obtient donc différentes valeurs de viscosités réduites.

Le tracé des viscosités réduites en fonction des concentrations donne lieu à une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

La viscosité intrinsèque peut être déterminée autrement, par le biais de la viscosité inhérente ( $\eta_{inh}$ ), définie par la relation :

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C_i} \quad \text{Éq. 16}$$

Avec :  $\eta_{rel}$  est la viscosité relative, elle est donnée par  $\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$

Le tracé des viscosités inhérentes cette fois ci, en fonction des concentrations de chitosane donne lieu à une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la viscosité intrinsèque.

Quand aux valeurs des constantes a et k, celles-ci dépendent essentiellement du solvant utilisé. En se référant à Rao, qui a utilisé le même solvant, nous avons adopté la valeur 0,72 pour a et  $4,74 \cdot 10^{-5}$  dL.g<sup>-1</sup> pour k (Kasaai, 2007).

## V.2.2. Optimisation de l'adsorption du Cu, Co et Zn sur hydroxyapatite et bentonite.

### V.2.2.1. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption:

Préalablement à l'expérience d'adsorption, une solution synthétique de l'ion métallique en question est préparée, et ce en diluant une masse adéquate de sel métallique dans un volume d'eau distillée. Ainsi, pour chaque ion métallique, une solution mère de 1g/L est préparée.

Dans une expérience d'adsorption en mode batch, une quantité déterminée d'adsorbant (Hydroxyapatite ou bentonite) est mise en contact, dans un tube à essai, sous agitation à 250 rpm, avec une solution synthétique de cuivre ou de cobalt ou de zinc de volume et de concentration connus.

Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre, le pH final de la suspension est éventuellement mesuré, celle-ci est en suite filtrée à l'aide d'un papier filtre de 0,45µm. la solution métallique recueillie est ensuite dosée pour en déterminer la concentration résiduelle en ion métallique.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, noté  $q_e$  et exprimé en mg de métal/g d'adsorbant ; ou encore par la détermination du taux d'élimination du métal, noté E et exprimé en pourcent.

$q_e$  est défini par la formule suivante :

$$q_e = \left( \frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad \text{Éq. 17}$$

Pour le taux d'élimination, il est défini par :

$$E(\%) = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Éq. 18}$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale en ion métallique dans la solution (mg/L).

$C_e$  : Concentration résiduelle en ion métallique relevée à l'équilibre (mg/L).

$m$  : masse d'adsorbant introduite en solution (g)

$V$  : volume de la solution métallique (L)

#### V.2.2.2. Suivi de la cinétique d'adsorption

Pour étudier les cinétiques d'adsorption des trois métaux Cu, Co et Zn sur hydroxyapatite et sur bentonite, à 25°C, un volume de 15 ml de solution métallique à la concentration de 100 mg/L est mis en contact avec une quantité précise d'adsorbant à raison de 3g/L, et ce à des intervalles de temps allant de 5 à 150 minutes.

Au bout de chaque test, la concentration résiduelle de l'ion métallique ainsi que le pH final de la solution sont mesurés à fin d'en suivre l'évolution dans le temps.

Pour mieux caractériser puis comparer l'efficacité des deux adsorbants étudiés, la modélisation de la cinétique d'adsorption de chaque ion métallique sur les deux supports est réalisée.

#### V.2.2.3. Effet du pH initial sur l'adsorption

Pour évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité de l'adsorption et déterminer le pH optimal de celle-ci, l'adsorption des trois métaux sur l'hydroxyapatite et la bentonite a été réalisée à des pH acides à légèrement alcalins pour éviter l'hydrolyse et la précipitation des métaux ; et ce dans les conditions suivantes : une charge initiale de 100 mg/L, une concentration en adsorbant de 3 g/L et un temps de contact de 2 heures.

À l'équilibre, le pH final est relevé pour le comparer avec le pH initial et pour déceler un éventuel changement du pouvoir tampon de l'adsorbant en présence des métaux. La concentration résiduelle en ion métallique est – à son tour- mesurée par SAA.

#### V.2.2.4. Effet de la concentration initiale en adsorbant sur l'adsorption

L'influence de la concentration en adsorbant sur le taux d'élimination du cuivre, du cobalt et du zinc a été étudiée en mettant en contact chaque solution de 100 mg/L en ion métallique avec des concentrations allant de 1 à 5 g/L en adsorbant (hydroxyapatite et bentonite).

### V.2.2.5. Effet de la charge initiale en ion métallique sur l'adsorption

Les tests sont faits uniquement pour les ions Cu et Zn, pour lesquels des solutions de concentrations allant de 20 à 150 mg/L sont préparées, puis mises –chacune- en contact avec l'adsorbant à la concentration de 3g/L pendant 2 heures à 25°C. À la fin de l'adsorption, les concentrations à l'équilibre sont déterminées. En vu d'évaluer les capacités d'adsorption de tous les échantillons que nous disposons, et de comparer entre eux, les tests de l'effet de la charge initiale sont faits avec tous ces échantillons (HA-0, HA-A, HA-B, HA-C, HA-D, HA-E et bentonite).

### V.2.3. Coagulation floculation des suspensions turbides d'hydroxyapatites

#### V.2.3.1. Suivi de la décantation naturelle des échantillons d'hydroxyapatites

Le suivi de la décantation naturelle sert de référence pour comparer l'effet de la coagulation floculation sur l'élimination de la turbidité.

Pour ce faire, chaque échantillon d'hydroxyapatite est mis en suspension à raison de 3g/L dans un volume de 250 ml, cette suspension est agitée à 200 rpm pendant 5 min, puis l'agitation est arrêtée pour suivre la cinétique de décantation. Cette dernière est reflétée par la diminution de la turbidité du surnageant dans le temps. Les turbidités en unités néphélométrique (NTU) sont données directement grâce à un turbidimètre.

#### V.2.3.2. Coagulation floculation des hydroxyapatites par le chitosane :

##### a) Préparation de la solution de chitosane

Le chitosane est un polymère de glucosamines dont l'effet flocculateur ne peut être exercé qu'à son état soluble ; pour ceci, une quantité de 1g de chitosane en poudre est dissoute sous agitation lente dans une solution diluée d'acide acétique, les proportions sont les suivantes :

1g de chitosane / 1ml d'acide acétique à 99% / complément à 100ml en eau distillée

##### b) Optimisation de la coagulation floculation

La coagulation floculation est un procédé qui permet d'éliminer les particules en suspension, Comme son nom l'indique ce procédé se fonde sur deux étapes, la coagulation qui s'accomplit à grande vitesse d'agitation ( $v_1$ ) et en quelques minutes, puis la floculation à faible vitesse d'agitation ( $v_2$ ) (environ 40 rpm) et en vingtaine de minutes (Degremont, 1989). Ces deux étapes permettent la déstabilisation de la suspension particulaire et la formation de floccs dont la taille détermine la vitesse de décantation.

Ces expériences d'optimisation sont faites sur les échantillons d'hydroxyapatites de différentes granulométries (HA-0, HA-A, HA-B, HA-C, HA-D, HA-E) ; et deux paramètres sont étudiés dans cette optimisation, à savoir : la dose du chitosane (allant de 0,08 à 10 mg/L), et le pH (allant de 4 à 8).

Dans les expériences qui suivent, chaque test de coagulation-floculation est fait de la manière suivante :

- 1- Mise en suspension de l'échantillon d'hydroxyapatite : 0,750g dans 250 ml d'eau.
- 2- Ajustement du pH de la suspension à la valeur voulue en utilisant du HCl ou du NaOH à 0,1M.
- 3- Agitation rapide à 200 rmp ( $v_1$ ), suivi de l'ajout d'une quantité déterminée de solution de chitosane ; l'agitation pendant 3min suffit à répartir le chitosane dans tout le volume d'essai (c'est l'étape de coagulation).
- 4- Réduction de la vitesse d'agitation à 45 rmp ( $v_2$ )durant 20 min (c'est l'étape de floculation).
- 5- Arrêt de l'agitation et début de la décantation : des prélèvements de 10 ml du surnageant sont faits à des temps de décantation de 10 - 15 - 30 - 60 et 120 minutes).

#### **V.2.4. Couplage : adsorption-floculation du Cu, Co et Zn sur les hydroxyapatites**

Pour visualiser l'efficacité de l'adsorption et de la coagulation floculation à éliminer les métaux lourds et la turbidité due à l'adsorbant, nous avons tenté de coupler la coagulation floculation à l'adsorption, tout en minimisant le temps de l'adsorption et le temps de décantation à 30 minutes, le protocole suivi étant le suivant :

- 1- Préparer une solution métallique (de Cu ou de Zn) à 100 mg/L, de pH 6 ;
- 2- Ajouter l'adsorbant (hydroxyapatite) à raison de 3g/L. et agiter à 200 rpm pendant 30 minutes (étape d'adsorption);
- 3- Mettre la quantité adéquate en solution de chitosane tout en maintenant l'agitation pendant 3min;
- 4- Réduire l'agitation à 45 rpm pendant 20 min ;
- 5- Arrêter l'agitation et suivre l'évolution de la turbidité du surnageant dans le temps (10, 20, 30 minutes).
- 6- Au bout de 30 min, un prélèvement en surface suivi d'une filtration sont aussi faits à fin d'analyser la concentration résiduelle en ion métallique en question.

## CHAPITRE VI :

# RÉSULTATS ET DISCUSSION

### VI.1. OBTENTION ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX UTILISÉS

#### VI.1.1. Résultats de l'analyse granulométrique des hydroxyapatites et de la bentonite

L'analyse granulométrique nous a permis de déterminer pour chaque échantillon analysé sa distribution ou répartition granulométrique. Chaque distribution granulométrique est présentée sous forme d'un tableau, d'un histogramme, ou encore en cumulé retenu. Par ailleurs, les fractions granulométriques et les distributions de tailles sont exprimées en nombre ou en volume, selon que l'on s'intéresse au nombre de particules ou au volume occupé par une fraction. En plus, cette technique nous a fournis la densité pour chaque échantillon.

Les fiches de résultats de l'analyse granulométriques des hydroxyapatites HA-B, HA-C, HA-D et HA-E et de la bentonite sont montrés dans la figure VI-1 où les histogrammes et les cumulés retenus sont représentés par les axes gauches et droits respectivement. Les principales données issues de ces analyses sont classées dans le tableau VI-I.

Le paramètre  $D_{90}$  est déduit du cumulé en volume ; à titre d'exemple, si  $D_{90}$  pour l'HA-B est de  $87,77\mu\text{m}$  cela signifie que 90% des particules d'HA-B ont un diamètre (en volume) inférieur à  $87,77\mu\text{m}$ . Idem pour  $D_{50}$  où 50 % des particules ont le diamètre désigné.

Nous remarquons à première vue (figure VI-1) que les distributions de taille des particules sont toutes hétérogènes ou multimodales, ainsi chaque échantillon contient deux populations de taille de particules caractérisées chacune par un pic, notons que pour l'HA-E elle en contient trois. Autrement dit, la méthode de fractionnement que nous avons utilisé (par sédimentation) n'a pas permis l'obtention de populations homogènes. Néanmoins, l'obtention de poudres d'hydroxyapatite ayant des diamètres de particules de plus en plus petits est possible, car en passant de l'échantillon HA-B jusqu'à HA-D nous avons réussi à obtenir des poudres dont le diamètre moyen des particules va de  $52,33\mu\text{m}$  à  $1,65\mu\text{m}$  respectivement.

Notons ici, que l'échantillon HA-E, contrairement à ce qui est attendu, montre un diamètre moyen nettement supérieur à celui de l'échantillon HA-D.



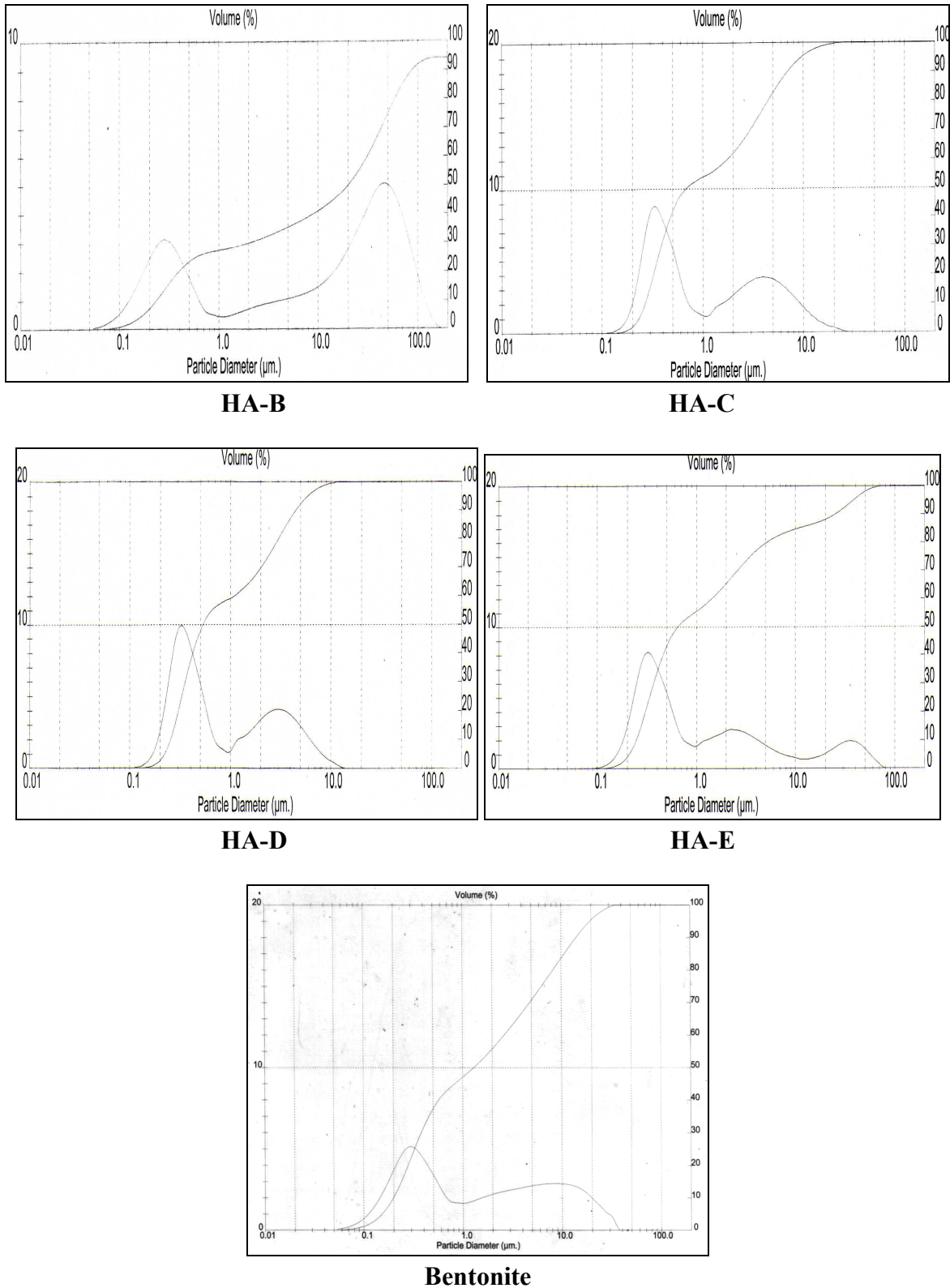


Figure VI - 1 : Distribution granulométrique en volume des échantillons d'hydroxyapatite et de la bentonite

Tableau VI - 1 : Résultats de l'analyse granulométrique des échantillons d'hydroxyapatite et de la bentonite

| Échantillon | Densité (g/cm <sup>3</sup> ) | Type de distribution | Diamètre moyen (µm) | D <sub>90</sub> (µm) | D <sub>50</sub> (µm) |
|-------------|------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| HA-B        | 3                            | Hétérogène           | 52,33               | 87,77                | 19,88                |
| HA-C        | 3                            | Hétérogène           | 2,52                | 6,90                 | 0,67                 |
| HA-D        | 3                            | Hétérogène           | 1,65                | 4,47                 | 0,53                 |
| HA-E        | 3                            | Hétérogène           | 5,76                | 22,50                | 0,63                 |
| Bentonite   | 3                            | Hétérogène           | 4,56                | 14,11                | 1,30                 |

La densité des échantillons d'hydroxyapatite est de 3, elle est proche de 3,219 que nous considérons comme valeur guide (Rey et al., 2007).

La bentonite sodique que nous avons analysée a montré des caractéristiques qui ne sont généralement pas loin des valeurs précitées pour les hydroxyapatites (tableau VI-1) ; elle présente un diamètre moyen de ses particules qui est proche de celui de l'HA-E.

### VI.1.2. pH de point de charge nulle de l'hydroxyapatite et de la bentonite

Les résultats de la méthode en batch pour la détermination des pH<sub>PCN</sub> sont visualisés sur la figure VI-2.

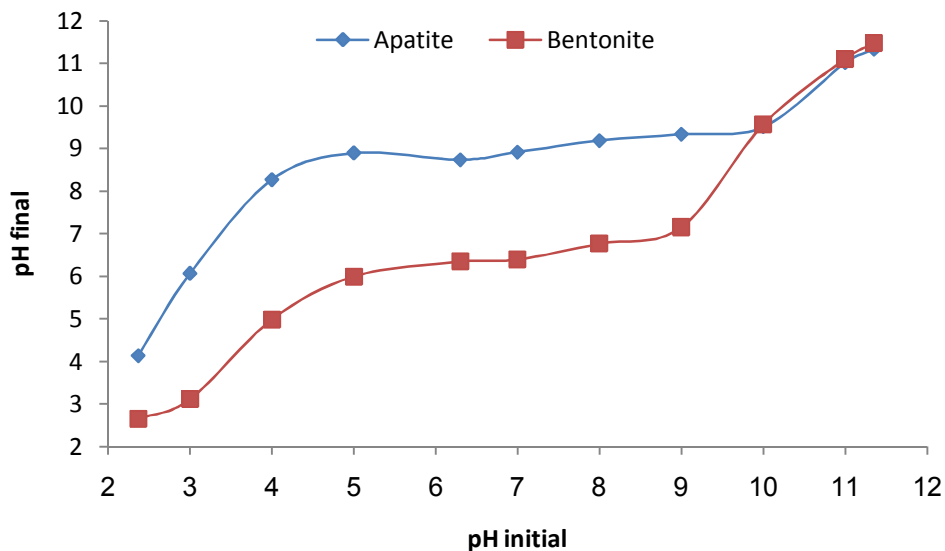


Figure VI - 2 : Détermination du pH<sub>PCN</sub> pour l'hydroxyapatite (HA-0) et la bentonite. (Solution inerte de KNO<sub>3</sub> à 0,1M ; adsorbant à 3g/L ; temps de contact de 2h)

L'hydroxyapatite synthétique est très connue par son pouvoir tampon grâce aux phosphates qu'elle contient ; ainsi, l'hydroxyapatite permettra de faire élever le pH des solutions acides ou d'abaisser le pH des solutions basiques vers des valeurs de pH proches de son point de charge nulle.

D'après le graphe de l'hydroxyapatite ; dans l'intervalle de pH allant de 1 à 4,5 et de 10 à 12, les valeurs du pH final augmentent avec l'accroissement des valeurs du pH initial ; alors que ce pH final se maintient constant en faisant varier le pH initial de 4,5 à 10. Nous constatons donc que la capacité tampon de l'hydroxyapatite s'étale sur les pH de 4,5 à 10. Le plateau formé par cette constance du pH final reflète le changement de la charge de surface de l'adsorbant du positif vers le négatif et vice versa.

Selon le même graphe, le plateau est obtenu à la valeur de pH de  $9,2 \pm 0,2$  ; ce pH correspond au pH de point de charge nulle de l'hydroxyapatite. Un tel  $pH_{PCN}$  basique a été obtenue par Dimovic et al, sa valeur si élevée est justifiée par le recours à la température élevée lors de la calcination, qui génère des oxydes de calcium (Dimovic et al., 2009).

Pour la bentonite, son  $pH_{PCN}$  est de  $6,4 \pm 0,2$  et son pouvoir tampon est légèrement faible par rapport à l'hydroxyapatite car il s'étale sur la gamme de pH allant de 5 à 9.

L'exploitation des valeurs de  $pH_{PCN}$  permettra de prévoir la charge de l'adsorbant à un pH de solution donné (à un pH inférieur au  $pH_{PCN}$  de l'adsorbant, celui-ci se charge positivement en captant les  $H^+$  du milieu acide ; et inversement au pH basique, l'adsorbant se charge négativement car il capte les  $OH^-$  du milieu).

|                     |                 |   |   |                 |   |   |                 |   |   |    |    |    |
|---------------------|-----------------|---|---|-----------------|---|---|-----------------|---|---|----|----|----|
| <b>H.apatite</b>    | HA <sup>+</sup> |   |   | HA <sup>0</sup> |   |   | HA <sup>-</sup> |   |   |    |    |    |
| <b>Bentonite</b>    | Bt <sup>+</sup> |   |   | Bt <sup>0</sup> |   |   | Bt <sup>-</sup> |   |   |    |    |    |
| <b>pH du milieu</b> | 1               | 2 | 3 | 4               | 5 | 6 | 7               | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |

*Figure VI - 3 : Variation de la charge de surface de l'hydroxyapatite (HA-0) et de la bentonite à différents pH de solution.*

### VI.1.3. Caractérisation du chitosane préparé

#### VI.1.3.1 Spectre infrarouge du chitosane préparé

La caractérisation de l'échantillon de chitosane a été faite grâce à la Spectroscopie Infrarouge. Le spectre infrarouge du chitosane préparé est montré dans la figure VI-4.

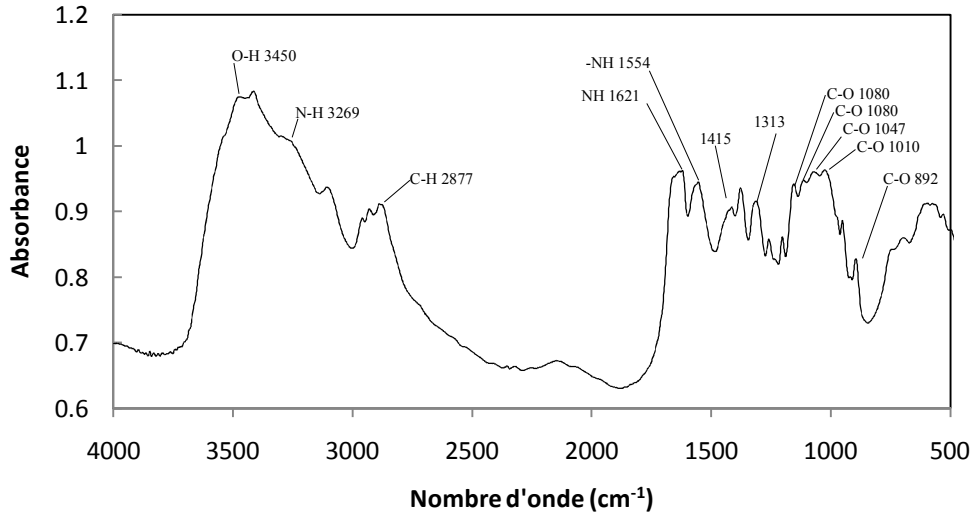


Figure VI - 4 : Spectre Infrarouge du chitosane préparé (NaOH 45%, T° ambiante, 7jrs)

D'une façon globale, le spectre d'absorption du chitosane obtenu présente les mêmes pics cités par la littérature (Kasaai, 2008), (Zemmouri, 2008) et (Criniet al., 2009).

Les principales bandes d'absorption caractéristiques du présent échantillon sont :

- Bande de vibration d'élongation O-H à 3450 cm<sup>-1</sup> ;
- Bande de vibration d'élongation C-H entre 2870 et 2880 cm<sup>-1</sup> ;
- Bandes de vibration d'élongation C-O-C à 1030 ou 1070 cm<sup>-1</sup> ;
- Bande de vibration déformation de la liaison -CH<sub>2</sub> à 1420 cm<sup>-1</sup> ;
- Bande de vibration d'élongation antisymétrique C-O-C à 1160 cm<sup>-1</sup> ;
- Bande de l'amide III entre 1315 et 1320 cm<sup>-1</sup>
- Bande de vibration de déformation de -NH du NH<sub>2</sub> entre 1620 et 1630
- Bande de la liaison osidique C-O-C à 890-900 cm<sup>-1</sup>.

Nous pouvons aussi conclure que notre échantillon de chitosane est de grande pureté, ceci est confirmé par l'absence de pic à 1540 cm<sup>-1</sup> caractéristique des impuretés protéiques (Crini et al., 2009).

### VI.1.3.2 Détermination du degré de désacétylation (DDA)

Après remplacement par les valeurs des absorbances infrarouges à 1320 et 1420 cm<sup>-1</sup> dans l'équation (Éq. 12) et intégration du DA obtenu dans l'équation (Éq. 11), nous avons obtenu un DDA égal à **79,96 %**.

Nous pouvons conclure que notre chitosane ait un bon degré de désacétylation. Ce qui met en valeur son caractère polycationique ; en fait, la désacétylation permet de démasquer les groupements amines du chitosane qui se chargent positivement en solution. Un tel DA obtenu avec des conditions expérimentales douces (température ambiante et concentration modérée en NaOH), rendent l'extraction du chitosane plus rentable, tant sur le plan économique qu'environnemental.

### VI.1.3.2 Détermination de la viscosité et du poids moléculaire

L'évolution de la viscosité réduite et de la viscosité inhérente en fonction des concentrations en chitosane est représentée sur un même graphique (figure VI-5). À partir de ce graphique nous remarquons bien que les deux droites obtenues engendrent des ordonnées à l'origine très proches, dont la moyenne donne directement la valeur de la viscosité intrinsèque de notre chitosane, ainsi  $[\eta] = 0,54 \text{ dL/g}$ .

En remplaçant  $[\eta]$  par sa valeur dans l'équation (13) nous obtenons un poids moléculaire du chitosane égal à **435,5 kDa**.

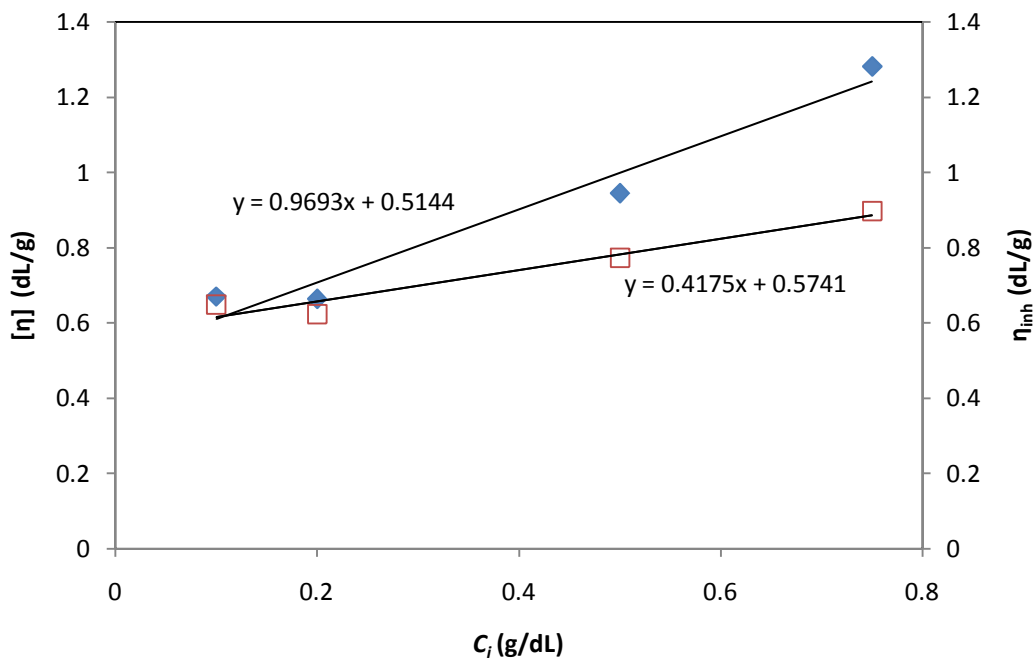


Figure VI - 5 : Évolution de la viscosité réduite et inhérente en fonction de la dose du chitosane.

La valeur du PM d'un chitosane dépend intimement du procédé de fabrication, car celui-ci peut induire une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires et/ou une dégradation lors de sa production. Les chaînes macromoléculaires du chitosane ont généralement un PM de l'ordre de 100 à 1500 kDa. Ces poids déterminent l'application désirée pour le chitosane (Crini et al., 2009).

Comparé à d'autres échantillons cités dans la littérature, Ce chitosane a un poids moléculaire relativement élevé. Ceci est probablement dû au traitement doux (à température ambiante) lors de la désacétylation de la chitine, notamment que le paramètre température ait une forte action sur le poids moléculaire du chitosane. L'avantage résultant de ce PM élevé serait un bon pouvoir de floculation car les chitosanes impliqués dans ces traitements ont des PM compris entre 100 et 500kDa (Crini et al., 2009).

VI.2. ADSORPTION DU Cu, Co & Zn SUR HYDROXYAPATITE ET BENTONITE

VI.2.1. Étude de la cinétique d'adsorption :

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption des trois métaux : Cu, Co et Zn sur hydroxyapatite et bentonite sont exploités en deux grandes étapes :

- ❖ déterminer le temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre, puis les capacités d'adsorption à l'équilibre pour chaque adsorbant vis-à-vis de chaque ion métallique, ainsi que l'évolution du pH pendant l'adsorption ;
- ❖ modéliser cette cinétique et déterminer les paramètres cinétiques, à savoir, la capacité d'adsorption à l'équilibre et la vitesse initiale d'adsorption.

À partir de la Figure VI - 6 qui montre l'évolution de la capacité d'adsorption des ions métalliques au cours du temps, nous constatons que l'adsorption du Cu, du Co et du Zn sur l'hydroxyapatite se fait très rapidement, vue que pour les deux premiers métaux, au bout de 20 minutes de contact seulement, plus de 90% des ions en solution sont éliminés, avec, pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , une capacité d'adsorption de 30,6 mg/g, et pour les ions  $\text{Co}^{2+}$ , une capacité d'adsorption de 31,9 mg/g.

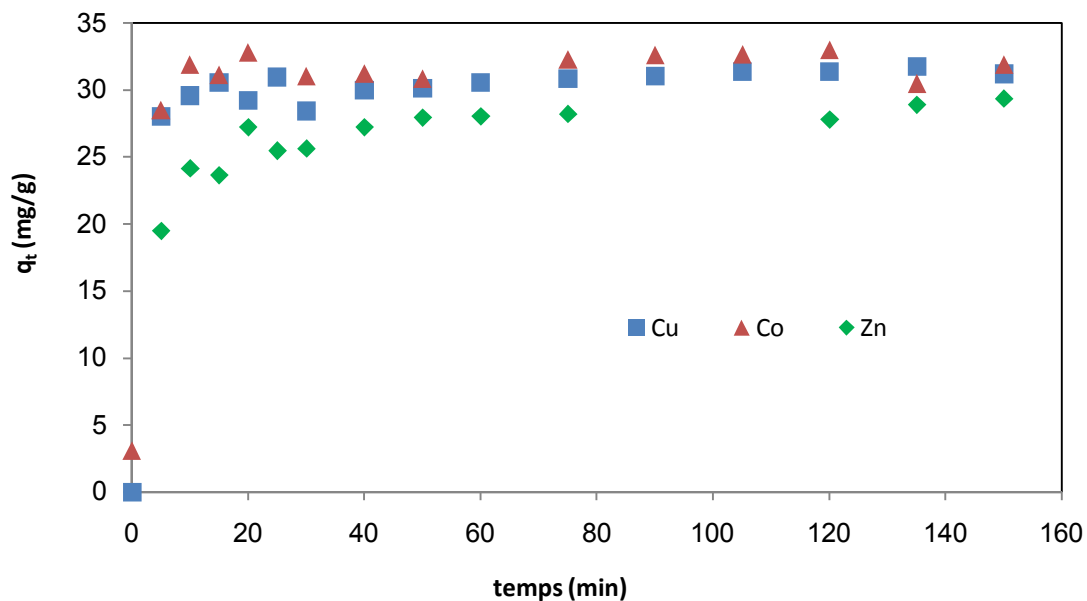


Figure VI - 6 : Cinétique d'adsorption du Cu ,Co et Zn sur hydroxyapatite.  
Conditions opératoires : pH 5 ;  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $C_A = 3 \text{ g/L}$

Toutefois, l'adsorption des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sur le même matériau se fait moins rapidement, car l'élimination de 85% de la charge ionique initiale ne se fait qu'après 50 minutes de contact correspondant à une capacité d'adsorption de 28 mg/g.

Ce temps d'adsorption rapide est suivi d'un temps relativement long durant lequel le processus d'adsorption continue jusqu'à atteindre l'équilibre (établissement du palier) ;

les valeurs des capacités d'adsorption, citées auparavant, se trouvent, à l'équilibre, majorées légèrement pour atteindre les valeurs citées dans le tableau VI-2.

De ces remarques, nous constatons que l'adsorption des trois métaux sur l'hydroxyapatite se fait en trois étapes :

- 1- Adsorption relativement rapide des ions en solution due à la vacance des sites d'adsorption situés à la surface des particules de l'adsorbant (partie linéaire sur les graphes qui traduit l'augmentation linéaire de la capacité d'adsorption avec le temps). Cette étape dure presque 5min pour les trois métaux.
- 2- Diminution de la vitesse d'adsorption, reflétée par une inflexion de la courbe, avec une augmentation très faible et très lente de la capacité d'adsorption, cette limitation de la vitesse d'adsorption est due à la diminution de la quantité d'ions en solution et à la diminution du nombre de sites disponibles pour l'adsorption. cette étape dure de 70 à 115 minute tout dépend de l'ion métallique.
- 3- Stabilité de la capacité d'adsorption, et équilibre du système : dans cette étape finale l'adsorption s'arrête carrément (vitesse nulle) car tous les sites d'adsorption sont occupés. L'établissement du palier traduit donc cette étape.

*Tableau VI - 2 : Valeurs expérimentales –à l'équilibre- des capacités d'adsorption et des taux d'élimination par les deux supports.*

| <i>Adsorbant</i>       | <i>métal</i>     | <i>Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)</i> | <i>Taux d'élimination à l'équilibre (%)</i> | <i>Temps d'équilibre (min)</i> |
|------------------------|------------------|---|---|--------------------------------|
| <b>Hydroxy-apatite</b> | Cu <sup>2+</sup> | 31,4  | 94,21                                       | 105                            |
|                        | Co <sup>2+</sup> | 32,6  | 96,8  | 75                             |
|                        | Zn <sup>2+</sup> | 28,9  | 87,9  | 120                            |
| <b>Bentonite</b>       | Cu <sup>2+</sup> | 22,4  | 91,6  | 50                             |
|                        | Co <sup>2+</sup> | 29,5  | 88,4  | 90                             |
|                        | Zn <sup>2+</sup> | 20,6  | 54,4  | 60                             |

La bentonite quand à elle montre des résultats peu différents de ceux de l'hydroxyapatite quand elle est mise en présence des trois métaux (Figure VI - 7).

Pour le cuivre, la bentonite adsorbe plus rapidement que l'hydroxyapatite vu que 86% de la charge initiale en cuivre est adsorbée au bout de 10 minutes seulement, ce qui correspond à une capacité d'adsorption de 21 mg/g.

Pour le cobalt, l'adsorption de 80,6 % requière 30 minutes de contact et la capacité d'adsorption correspondante étant égale à 26,93 mg/g. Cependant, l'adsorption du zinc par

la bentonite est relativement lente et peu efficace, car 60 minutes de contact n'engendre que 54,4% d'élimination et une capacité d'adsorption de 20,6 mg de Zn /g de bentonite.

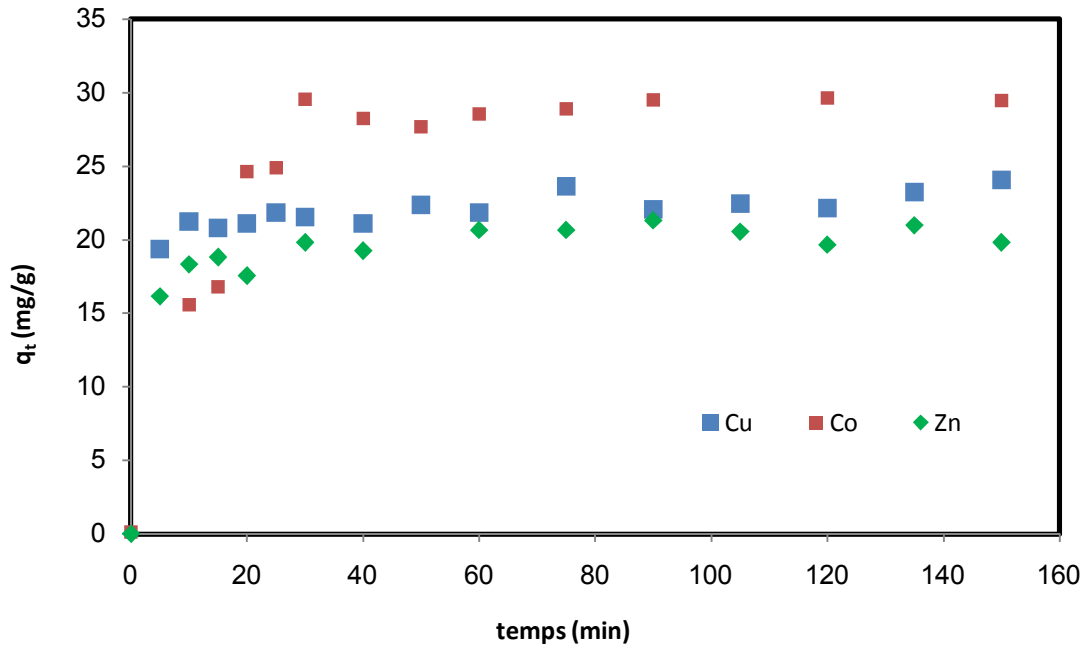


Figure VI - 7 : Cinétique d'adsorption du Cu, Co et Zn sur bentonite.  
Conditions opératoires : pH 6 ;  $C_0 = 100$  mg/L,  $C_A = 3$  g/L

La cinétique d'adsorption sur la bentonite passe par les mêmes étapes citées pour l'hydroxyapatite, sauf que, dans le cas de la bentonite, la seconde étape dure moins longtemps car elle est de 45 minutes pour le cuivre, de 60 minutes pour le cobalt et de 55 minutes pour le zinc.

Pour toutes les expériences qui restent, un temps de contact de 2 heures est choisi pour garantir que l'équilibre soit bien atteint pour tous les métaux et adsorbants.

Ces résultats primaires nous permettent d'avoir un aperçu rapide sur l'efficacité des deux adsorbants, hydroxyapatite et bentonite, quand à l'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Pour mieux visualiser cette comparaison, les capacités d'adsorption des deux supports après un temps de 30 minutes sont représentées sur les histogrammes de la Figure VI - 8.

Ce temps de 30 minutes est jugé adéquat à la comparaison, car il est très pratique pour les procédés industriels, et au-delà de ce temps, la capacité d'adsorption n'augmente – dans tous les cas- que de 10% au maximum.



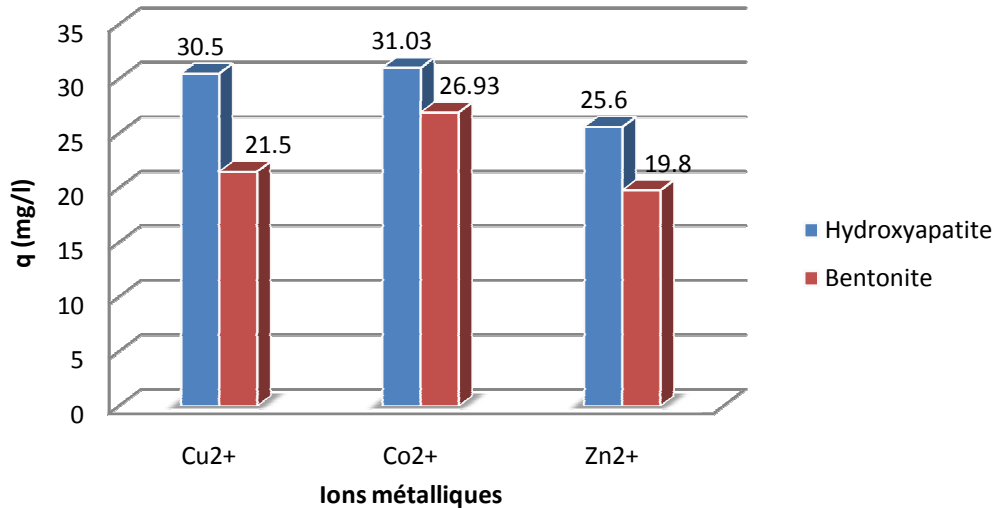


Figure VI - 8 : Comparaison de la capacité d'adsorption à  $t=30$  min de l'hydroxyapatite et de la bentonite vis-à-vis des métaux lourds Cu, Co et Zn. Conditions opératoires : pH 6 ;  $C_0 = 100$  mg/L,  $C_A = 3$ g/L

D'après ces histogrammes il est clair que l'hydroxyapatite ait un pouvoir adsorbant très fort par rapport à la bentonite, et ce pour tous les métaux testés. L'ordre de sélectivité pour l'hydroxyapatite est :  $Co > Cu > Zn$ .

Pour la bentonite, son pouvoir adsorbant est au-dessous de celui de l'hydroxyapatite mais son ordre de sélectivité pour les mêmes métaux est identique ( $Co > Cu > Zn$ ).

Cette sélectivité pour les ions métalliques étudiés peut être justifiée par le fait que la l'adsorption de l'ion métallique dans le solide est fonction du rayon ionique du soluté et de son électronégativité. Les rayons ioniques des trois métaux sont très proches, le zinc, le cuivre et le cobalt ont des rayons ioniques de 0,74 Å, 0,69 Å et 0,72 Å respectivement. Les électronégativités sont respectivement 1,65 ; 1,9 ; 1,88 ces valeurs s'accordent avec le fait que  $Zn^{2+}$  soit le moins adsorbé (Smiciklas et al., 2008)

### VI.2.1.1 Évolution du pH des solutions au cours de l'adsorption

Le suivi de la variation du pH de la solution dans le temps donnera un aperçu du mécanisme mis en jeu au cours de l'adsorption des trois métaux sur les deux supports. Les Figure VI - 9 et Figure VI - 10 montrent cette évolution pour les deux adsorbants hydroxyapatite et bentonite.

D'après ces figures, l'adsorption des ions métalliques étudiés sur hydroxyapatite entraîne généralement une augmentation progressive du pH de la solution au fur et à mesure que l'adsorption progresse, jusqu'à atteindre –à l'équilibre- un pH stable, qui n'est pas dépassée quelque soit le temps ; cette stabilité reflète l'établissement de l'équilibre où aucun échange ne se produit. Ce pH à l'équilibre est toujours inférieur au  $pH_{PCN}$  de l'hydroxyapatite (9,2).

Ainsi, pour le Cu et le Zn le pH final est de 6,2. Pour le Co ce pH est de 6,9. Or, d'après les tests de détermination du  $pH_{PCN}$  (figure VI-2), un pH initial de 5 doit engendrer un pH final d'environ 9.

Cette augmentation générale du pH qui ne dépasse pas la valeur du  $pH_{PCN}$  peut être expliquée de deux façons :

- ❖ D'un côté, le pouvoir tampon de l'hydroxyapatite tend à élever le pH de la solution à des valeurs basiques proches de son  $pH_{PCN}$ .
- ❖ D'un autre côté, le mécanisme d'adsorption des ions métalliques par hydroxyapatite en question impliquerait un processus d'échange d'ions qui se fait à la fois entre les  $Ca^{2+}$  et  $H^+$  du réseau apatitique et les ions métalliques. Les  $H^+$  libérés ainsi tendent à abaisser le pH de la solution mais le pouvoir tampon de l'hydroxyapatite l'emporte sur l'effet des  $H^+$ , d'où l'augmentation globale du pH au cours de l'adsorption (Sheha, 2007).

Des résultats pareils ont été publiés par (Dimovic et al., 2009), en utilisant une hydroxyapatite de même  $pH_{PCN}$  pour l'adsorption du  $Co^{2+}$ .

Dans le cas de la bentonite, une très légère augmentation du pH de la solution accompagne l'adsorption des trois métaux ; le pH se trouve ainsi augmenté de 6 à 6,4. cette augmentation est aussi due au pouvoir tampon de la bentonite étudiée qui fait augmenter le pH vers son pH de charge nulle (6,4). Elle peut aussi être due à l'échange des métaux alcalins et alcalino-terreux de la bentonite contre les ions métalliques en solution (Kaya & Oren, 2005).

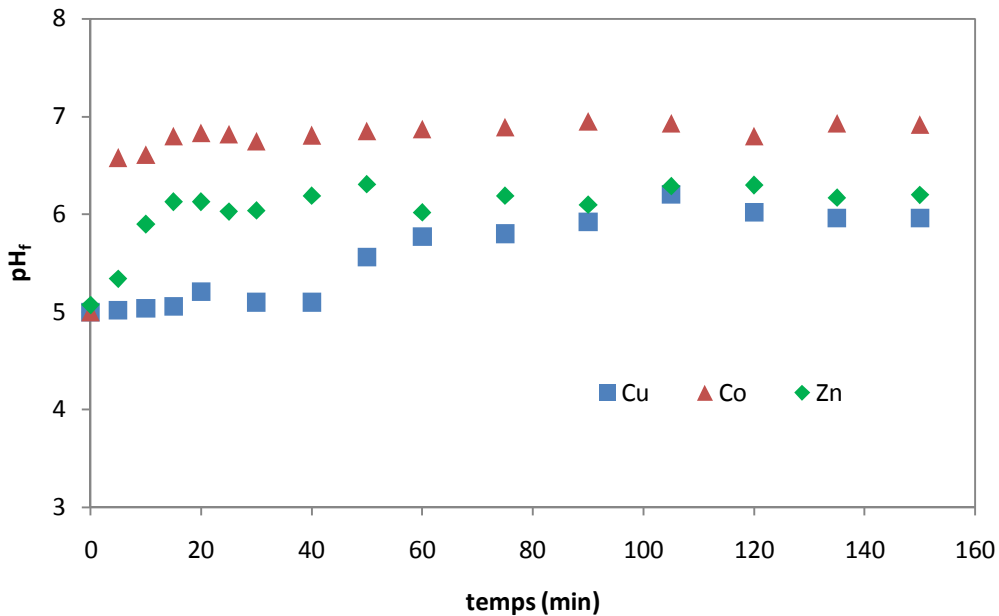


Figure VI - 9 : Évolution du pH de la solution au cours du processus d'adsorption du Cu, Co et Zn sur hydroxyapatite. Conditions opératoires :  $pH_i$  5 ;  $C_0 = 100$  mg/L,  $C_A = 3$  g/L

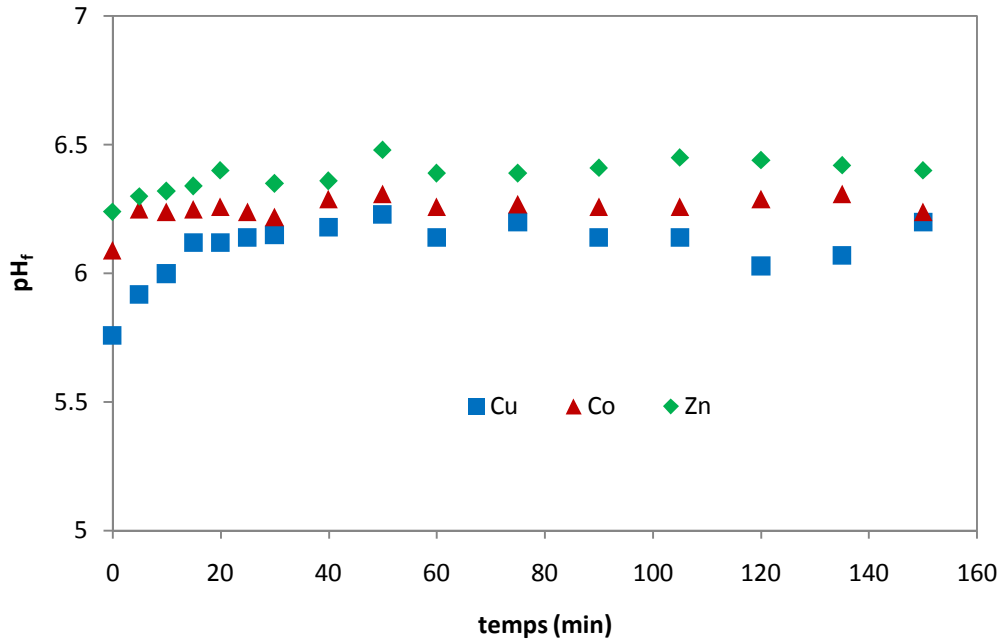


Figure VI - 10 : Évolution du pH de la solution au cours du processus d'adsorption du Cu, Co et Zn sur bentonite. Conditions opératoires : pH<sub>i</sub> 6 ; C<sub>0</sub> = 100 mg/L, C<sub>A</sub> = 3g/L

### VI.2.1.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant les deux modèles cinétiques déjà cités dans l'étude bibliographique, à savoir le modèle du pseudo-premier ordre proposé par Lagergren, et celui du pseudo-second ordre de Ho et Mc Kay. Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R<sup>2</sup>.

- Pour le modèle du pseudo-premier ordre (Éq.7), les R<sup>2</sup> ont été déterminés après représentation de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  (min).
- Pour le modèle du pseudo-second ordre (Éq.10), la représentation de  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps  $t$  a permis aussi la détermination des R<sup>2</sup>.

Comme il est montré dans le Tableau VI - 3 et Figure VI - 11, le modèle cinétique du pseudo-second ordre convient très bien à l'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> sur l'hydroxyapatite et sur la bentonite. Les constantes de vitesse d'adsorption sont ainsi déduites, pour chaque cas, à partir de l'ordonnée à l'origine.

Il a été possible aussi d'estimer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption  $h$  (mg/g.min) grâce à la formule :

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad \text{Éq. 19}$$

Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption ( $k_2$ ), les valeurs des vitesses initiales ( $h$ ), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre ( $q_{e\text{ cal}}$ ) sont groupées dans le même Tableau VI - 3.

Tableau VI - 3 : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarisés avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.

|                        |                  | Cinétique du pseudo-premier ordre |        |                    | Cinétique du pseudo-second ordre |        |                    |        |
|------------------------|------------------|-----------------------------------|--------|--------------------|----------------------------------|--------|--------------------|--------|
|                        |                  | $R^2$                             | $k_1$  | $q_{e\text{ cal}}$ | $R^2$                            | $k_2$  | $q_{e\text{ cal}}$ | $h$    |
| <b>Hydroxy-apatite</b> | $\text{Cu}^{2+}$ | 0,8837                            | 0,0244 | /                  | 0,9996                           | 0,0162 | 31,85              | 16,39  |
|                        | $\text{Co}^{2+}$ | 0,7508                            | 0,0537 | /                  | 0,9975                           | 0,1089 | 31,95              | 111,11 |
|                        | $\text{Zn}^{2+}$ | 0,8432                            | 0,0350 | /                  | 0,9923                           | 0,0099 | 29,50              | 8,61   |
| <b>Bentonite</b>       | $\text{Cu}^{2+}$ | 0,6186                            | 0,0608 | /                  | 0,9970                           | 0,0176 | 23,47              | 9,70   |
|                        | $\text{Co}^{2+}$ | 0,9046                            | 0,0479 | /                  | 0,9969                           | 0,0041 | 31,55              | 4,10   |
|                        | $\text{Zn}^{2+}$ | 0,564                             | 0,0343 | /                  | 0,9972                           | 0,0411 | 20,58              | 17,39  |

Tableau VI - 4 : Comparaison des résultats de l'étude cinétique avec des travaux antérieurs.

|                        |                  | $q_e$ (mg/g)  | $k_2$         | $h$                      | Références               |
|------------------------|------------------|---------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>Hydroxy-apatite</b> | $\text{Cu}^{2+}$ | 26,73         | 0,0141        | 9,71                     | (Wang et al., 2009)      |
|                        |                  | 32,32         | 0,00058       | 0,57                     | (Smiciklas et al., 2008) |
|                        |                  | <b>31,4</b>   | <b>0,0162</b> | <b>16,39</b>             | <b>Présente étude</b>    |
|                        | $\text{Co}^{2+}$ | 20,19         | 0,00274       | 0,280                    | (Smiciklas, 2006)        |
|                        |                  | 29,39         | 0,00197       | 1,71                     | (Dimovic et al., 2009)   |
|                        |                  | <b>32,6</b>   | <b>0,1089</b> | <b>111,11</b>            | <b>Présente étude</b>    |
| $\text{Zn}^{2+}$       | 21,97            | 0,088         | 0,654         | (Smiciklas et al., 2008) |                          |
|                        | <b>28,9</b>      | <b>0,0099</b> | <b>8,61</b>   | <b>Présente étude</b>    |                          |
| <b>Bentonite</b>       | $\text{Cu}^{2+}$ | 17,65         | 0,02589       | 8,06                     | (Liu et al., 2006)       |
|                        |                  | 21,72         | 0,1513        | 71,24                    | (Liu et al., 2006)       |
|                        |                  | 40,99         | 0,0609        | /                        | (Erdem et al., 2009)     |
|                        |                  | <b>22,4</b>   | <b>0,0176</b> | <b>9,70</b>              | <b>Présente étude</b>    |
|                        | $\text{Co}^{2+}$ | 08            | /             | /                        | (Kubilay et al., 2007)   |
|                        |                  | <b>29,5</b>   | <b>0,0041</b> | <b>4,10</b>              | <b>Présente étude</b>    |
|                        | $\text{Zn}^{2+}$ | 54            | /             | /                        | (Kaya & Ören, 2005)      |
|                        |                  | 15            | /             | /                        | (Kubilay et al., 2007)   |
|                        |                  | <b>20,6</b>   | <b>0,0411</b> | <b>17,39</b>             | <b>Présente étude</b>    |

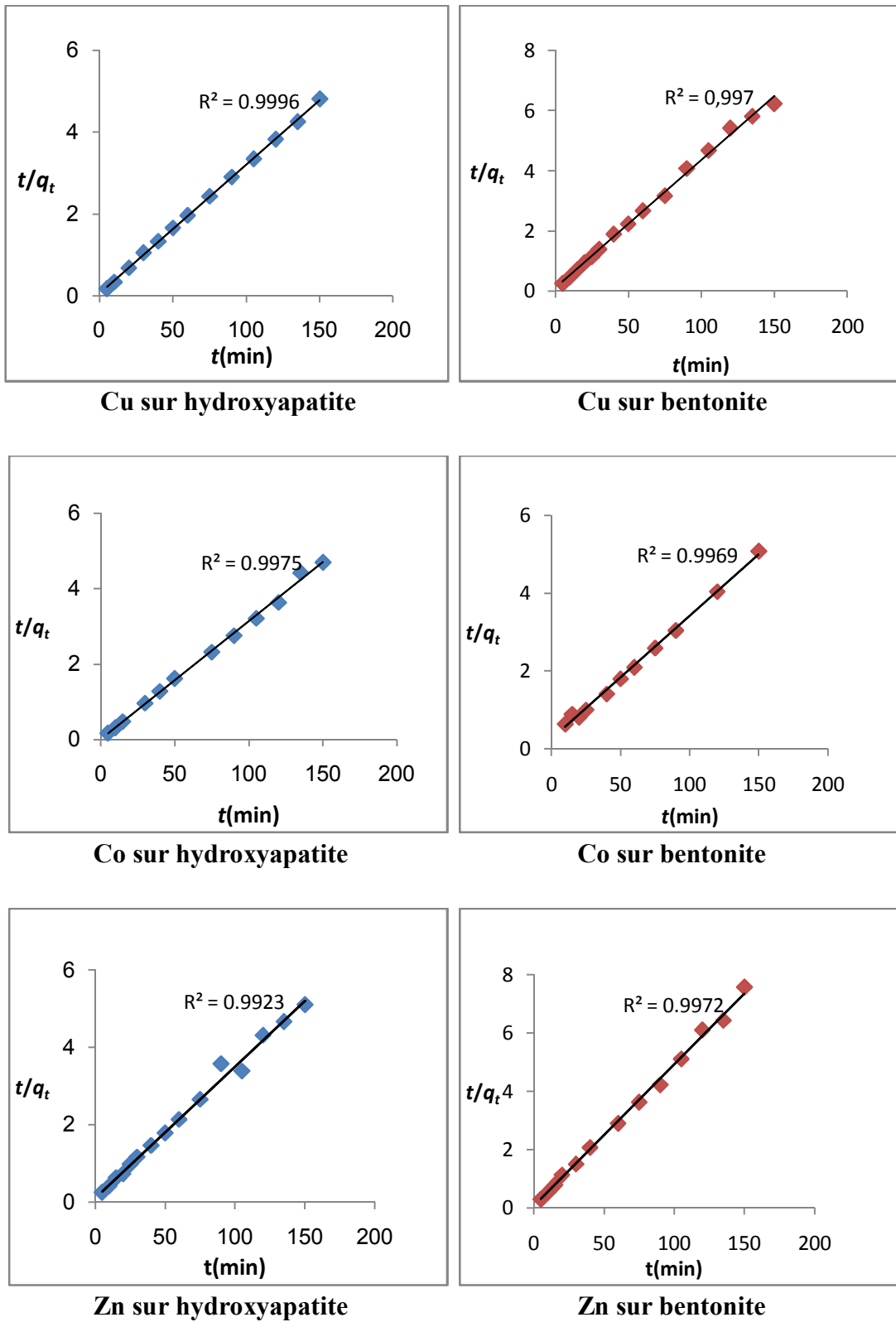


Figure VI - 11 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre aux résultats des cinétiques d'adsorption du Cu, du Co et du Zn sur hydroxyapatite et sur bentonite.

Les valeurs des constantes de vitesses d'adsorption  $k_2$  des trois métaux sur les deux supports reflètent bien le temps mis dans chaque cas pour atteindre l'équilibre. Ainsi, pour l'hydroxyapatite, l'ordre décroissant des vitesses d'adsorption est :  $k_{2,Co} > k_{2,Cu} > k_{2,Zn}$  . et pour la bentonite, cet ordre est :  $k_{2,Zn} > k_{2,Cu} > k_{2,Co}$ . La même constatation est faite pour la vitesse initiale d'adsorption.

Cependant, les valeurs des vitesses d'adsorption ne s'accordent pas nécessairement avec les valeurs des capacités d'adsorption citées auparavant. Ceci est montré dans le cas de la bentonite où l'ordre décroissant des capacités d'adsorption des trois métaux est l'inverse de l'ordre décroissant de leurs vitesses d'adsorption. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre, nous a aussi permis de déduire la valeur théorique de la capacité d'adsorption ( $q_{e\text{ cal}}$ ) dans chaque cas (Tableau VI - 3). Nous constatons que toutes ces valeurs calculées sont très proches des valeurs expérimentales. Ceci confirme l'adéquation du modèle aux résultats expérimentaux.

La comparaison des résultats de l'étude cinétique avec des travaux antérieurs est faite sur le tableau VI- 4.

De ce tableau, il apparaît évident qu'en plus de sa bonne capacité d'adsorption, l'hydroxyapatite en question a de très bonnes propriétés cinétiques notamment pour les ions  $Co^{2+}$  qui a une constante de vitesse initiale inédite.

Pour la bentonite, elle a une bonne capacité d'adsorption. Mais au dessous de celles étudiées par (Erdem et al., 2009) et (Kaya & Ören, 2005).

### **VI.2.2. Effet du pH de la solution sur l'adsorption**

L'adsorption des ions métalliques est un phénomène qui est fortement influencé par le pH de la solution d'adsorption ; ceci est dû à l'implication de mécanismes qui sont -à leur tour- très dépendants du pH, tels que l'échange d'ions, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques.

Pour mieux interpréter l'efficacité d'adsorption des métaux sur les deux supports à différents pH, il convient de prédire les espèces ioniques présentes dans les solutions à différents pH.

La distribution des ions Cu, Co et Zn sous différents pH est montrée sur la Figure VI-12, qui est reproduite grâce au logiciel MEDUSA qui nous a permis de dresser les diagrammes d'équilibres, ou de distribution des espèces de chaque solution synthétique après indication de la composition exacte de celle ci (sel utilisé, concentration en mM correspondant à 100mg/L, force ionique nulle).

De ces diagramme il en ressort qu'à des pH acides les métaux sont bien solubles, ils sont soit à l'état cationique, à l'exemple du cuivre et du cobalt ; soit à l'état anionique ou neutre à l'exemple du zinc. Cependant, dans tous ces états le métal se trouve dissous dans la solution.

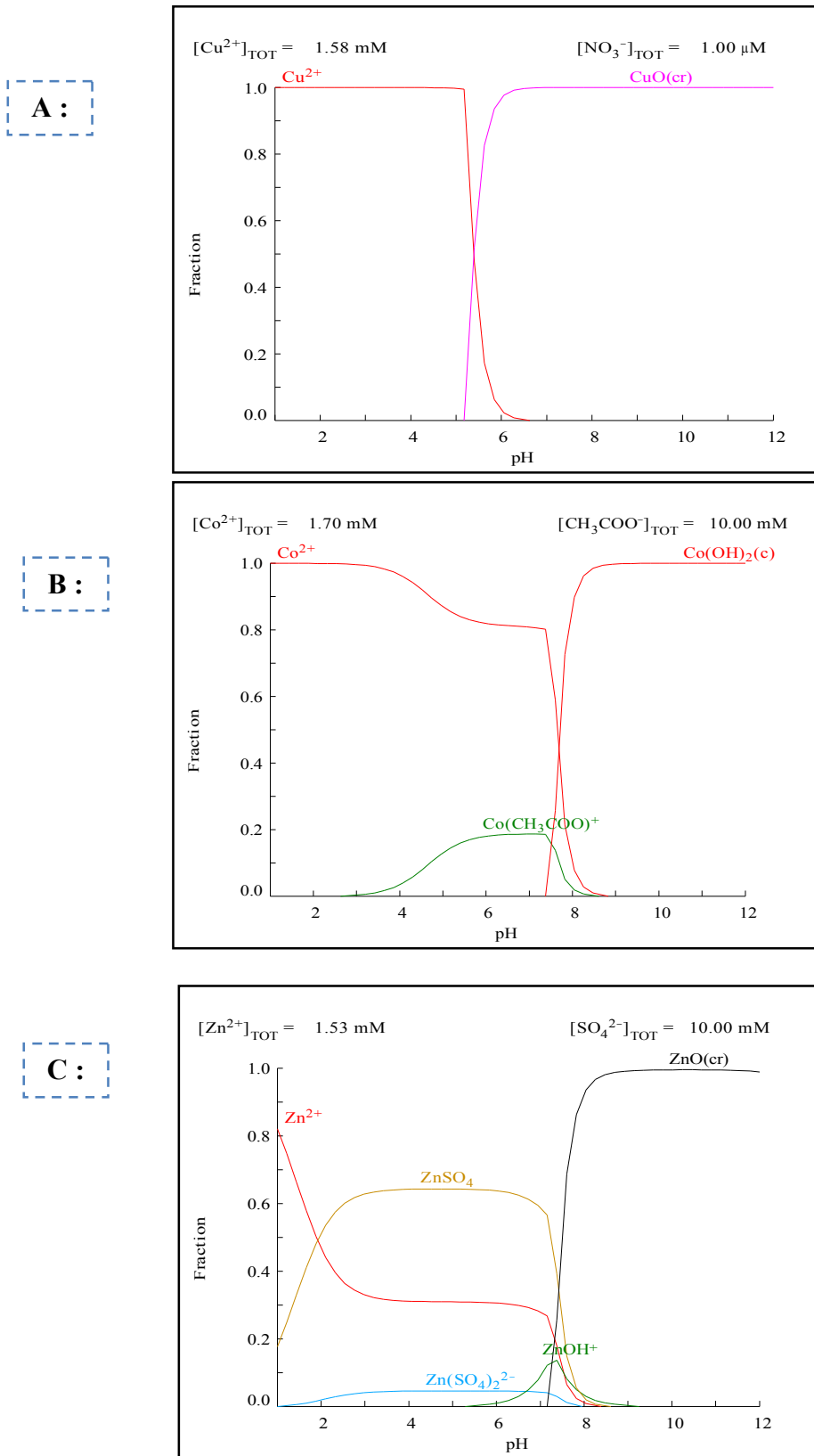


Figure VI - 12 : Prédiction de la spéciation du Cu, Co et Zn en solutions aqueuses à différents pH. ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ , solvant : eau distillée). **A**) : Cu à partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . **B**) Co à partir de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . **C**) : Zn à partir de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

L'hydrolyse et la précipitation des métaux commencent à des pH se situant entre 5,2 pour le Cu, 6,4 pour le cobalt et 6,2 pour le zinc. À des pH alcalins tous les métaux se trouvent sous forme de précipités insolubles (CuO , Co(OH)<sub>2</sub>, ZnO ). C'est pourquoi nous nous sommes limités pour l'étude du pH aux valeurs allant de 3 à 8.

L'adsorption des trois ions métalliques sur hydroxyapatite à différents pH est montrée sur la Figure VI - 13. Nous remarquons que la capacité d'adsorption du matériau augmente d'autant plus que le pH augmente. Ce comportement est reproduit par les trois métaux. Ainsi, à pH acide de 3, la capacité d'adsorption est quasi nulle pour les trois métaux, elle atteint des valeurs d'environ 31 mg/g à pH 5 à 6 et se maintient à pH 7 et 8.

En effet, à des pH acides les cations bivalents tendent à s'échanger contre les ions Ca<sup>2+</sup> et H<sup>+</sup> du réseau apatitique ; or, ils sont en compétition avec les ions H<sup>+</sup> présents en grande concentration dans la solution. Les ions H<sup>+</sup>, de part leur faible taille et donc leur mobilité, se trouvent privilégiés à occuper d'avantage de sites sur la surface de l'adsorbant.

À des pH alcalins, les graphes montrent une élimination des cations métalliques, qui avoisine 100%, ceci est dû beaucoup plus à la précipitation des ions sous formes d'hydroxydes ou d'oxydes métalliques qui survient aux pH alcalins (Dimovic et al., 2009).

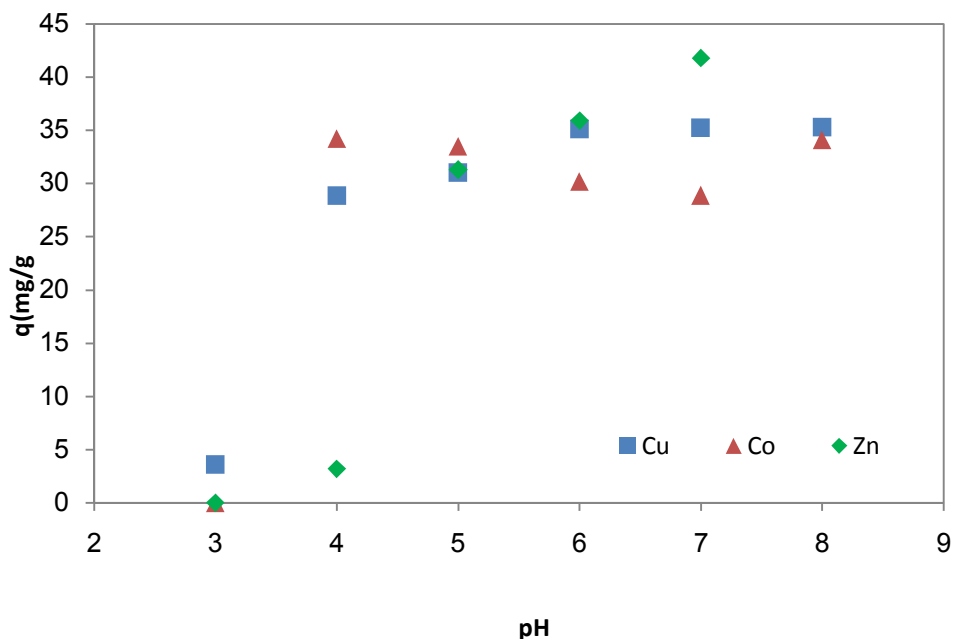


Figure VI - 13 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cu, Co et Zn sur hydroxyapatite. Conditions opératoires :  $t=120$  min,  $C_A= 3$ g/L  $C_0: 100$ mg/L

Cependant, aux pH légèrement acides à neutres (5, 6, 7), l'élimination est due en grande partie à l'adsorption proprement dite par échange d'ions qui se fait entre les espèces cationiques et le Ca<sup>2+</sup> de l'hydroxyapatite.



D'après ces résultats, nous pouvons déduire le pH optimal d'adsorption qui est jugé de 5 à 6. Un tel pH permettra à la fois une bonne adsorption de tous les cations, et un déroulement du procédé dans des conditions douces qui permettent d'éviter la génération de boues et la corrosion des matériaux.

Pour ce qui est de l'adsorption sur bentonite, la même allure générale des courbes est obtenue (Figure VI - 14) : au pH acide de 3, l'adsorption est trop faible (de 0 à 7 mg/g), elle augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre, à pH 6, les valeurs de 20,4 ; 28,3 et 20,4 mg/g pour Cu, Co et Zn respectivement.

La faible capacité d'adsorption de la bentonite à pH 3 peut être expliquée par les charges positives qu'elle porte à ce pH. Ainsi elle n'aura pas le pouvoir d'attraction électrostatique pour piéger les cations métalliques. En plus, l'effet compétiteur des  $H^+$  présents dans la solution acide joue aussi son rôle ; ces ions hydroniums sont donc plus adsorbés que les ions métalliques vu leurs grande mobilité.

Aux pH légèrement acides (allant de 4 à 6), l'adsorption est plus marquée notamment pour le cobalt, le mécanisme impliqué dans cette gamme de pH est un échange d'ion qui se fait entre les cations métalliques et les cations  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  localisés dans les sites d'échange de la bentonite (Kaya & Ören, 2005).

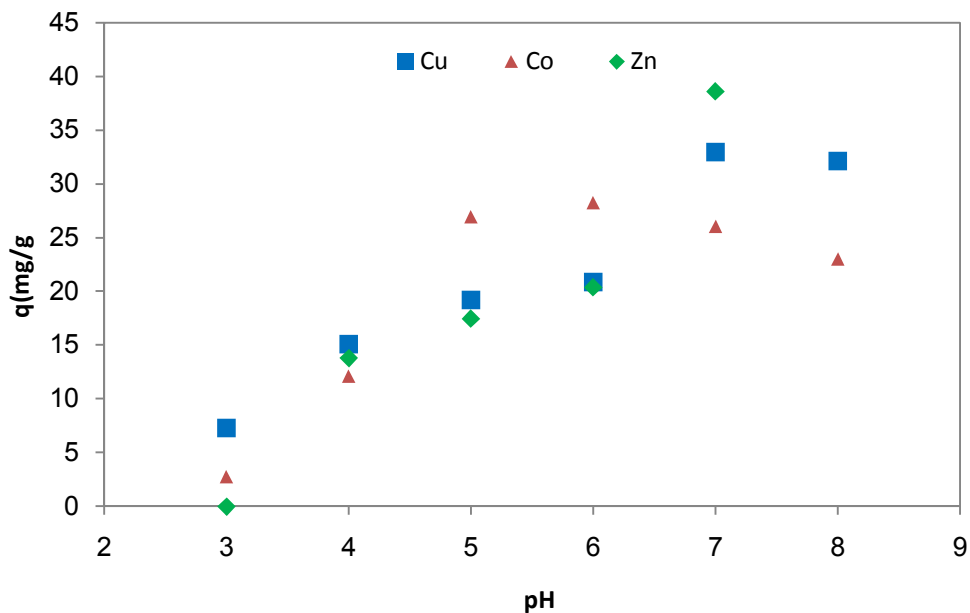


Figure VI - 14 : Effet du pH initial de la solution sur l'adsorption du Cu, Co et Zn sur Bentonite. Conditions opératoires:  $t=120$  min,  $C_A= 3$ g/L  $C_0: 100$ mg/L

L'élimination presque totale des ions Cu et Zn est obtenue à pH 7 et 8 ; elle est notamment due à l'hydrolyse et la précipitation de ces métaux à ces pH; alors qu'à ces même pH, l'ion Co n'est éliminé qu'à 70 à 75% près. Ceci est du probablement à l'existence du Co, à pH 7 à 8, sous forme de cations  $Co^{2+}$  et  $Co(CH_3COO)^+$  ) dont l'adsorption se fait moins facilement.

**Commentaire sur l'effet tampon des adsorbants en présence des cations métalliques.**

La mesure des pH finaux des solutions métalliques d'adsorption mises initialement à différents pH initiaux en présence des deux adsorbants, nous a permis de remarquer les variations du pouvoir tampon des ces derniers, et ce après comparaison avec les résultats de la détermination des  $pH_{PCN}$  faites avec une solution de l'électrolyte inerte  $KNO_3$ . Les résultats de ces comparaisons sont montrés sur la Figure VI - 15.

À première vue, quand l'hydroxyapatite est mise en présence des cations Cu, Co et Zn, l'adsorption spécifique engendre le déplacement du plateau caractérisant le pH de point de charge nulle vers un pH inférieur qui est de 6 à 6,5. Autrement dit, le  $pH_{PCN}$  de l'hydroxyapatite baisse de 9,2 à 6,5. Ce ci est expliqué par le fait que l'échange cationique des cations métalliques contre les  $H^+$  de l'hydroxyapatite engendre l'acidification de la solution et donc la diminution, après adsorption, de son pH (Sljivic et al., 2009).

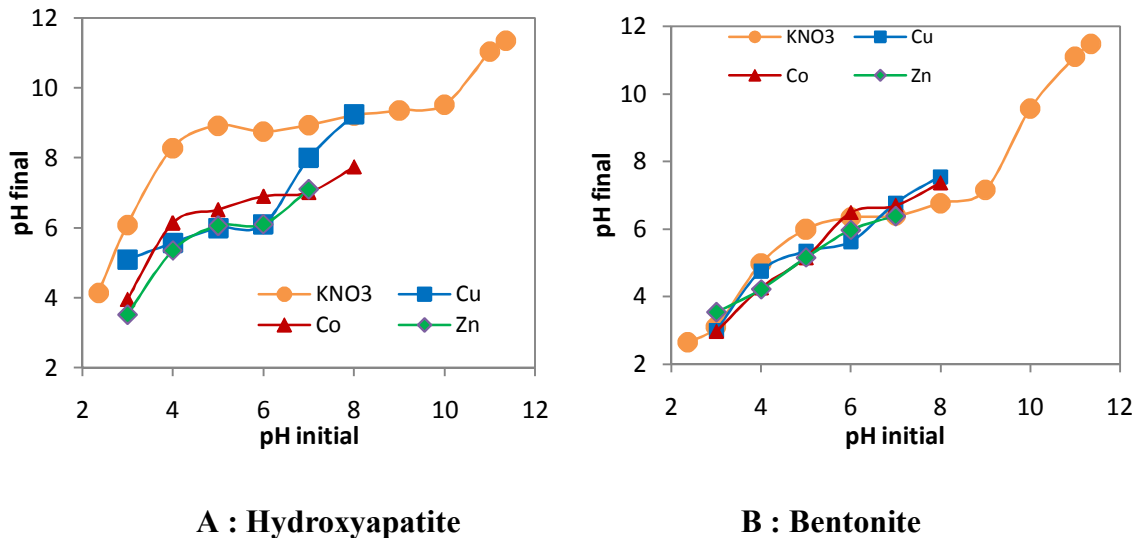


Figure VI - 15 : Variation du pH final en fonction du pH initial après contact des adsorbants avec  $KNO_3$ , Cu, Co ou Zn.  $t=120$  min,  $C_A = 3g/L$   $C_0: 100mg/L$

En plus, on observe que ce plateau s'étale de 4 à 6 pour le Cu et le Zn, et de 4 à 7 pour le Co ; alors qu'il s'étale de 4,5 à 10 quand on utilise l'électrolyte inerte  $KNO_3$ . Donc la gamme de pH où s'exerce l'effet tampon de l'hydroxyapatite se trouve rétrécie après adsorption spécifique de chacun des trois cations. Ces résultats son en accord avec ceux de Smiciklas et al qui rapportent la diminution du  $pH_{PCN}$  de leur adsorbant de 6,1 à 5,1 (Smiciklas et al., 2006). Et Sljivic et al qui voient le  $pH_{PCN}$  diminuer de 5,8 vers 4,6 après adsorption du Cu sur l'hydroxyapatite (Sljivic et al., 2009).

À la différence de l'hydroxyapatite, le  $pH_{PCN}$  de la bentonite ne semble pas très influencée par l'adsorption des cations métalliques. En effet, le plateau caractérisant le  $pH_{PCN}$  est devenu plus étroit en s'étalant de 5 à 6 pour le cuivre, et de 6 à 7 pour le cobalt et le zinc. Aussi la valeur du  $pH_{PCN}$  qui ne change que légèrement. Elle descend de 6,4 à 5,6 pour le cuivre, mais reste proche de 6,4 pour le cobalt et le zinc. Ces résultats confirment le faible pouvoir tampon de la bentonite par rapport à celui de l'hydroxyapatite.

### VI.2.3. Effet de la concentration en adsorbant sur l'adsorption

À fin de déterminer une concentration optimale en adsorbant qui tient compte à la fois de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination des métaux lourds, nous avons présenté les réponses en terme de capacité d'adsorption ( $q$  en mg/g), et en terme de taux d'élimination ( $E$  en %). Les résultats sont montrés sur les figures VI-16 et VI-17 pour l'hydroxyapatite et pour la bentonite respectivement.

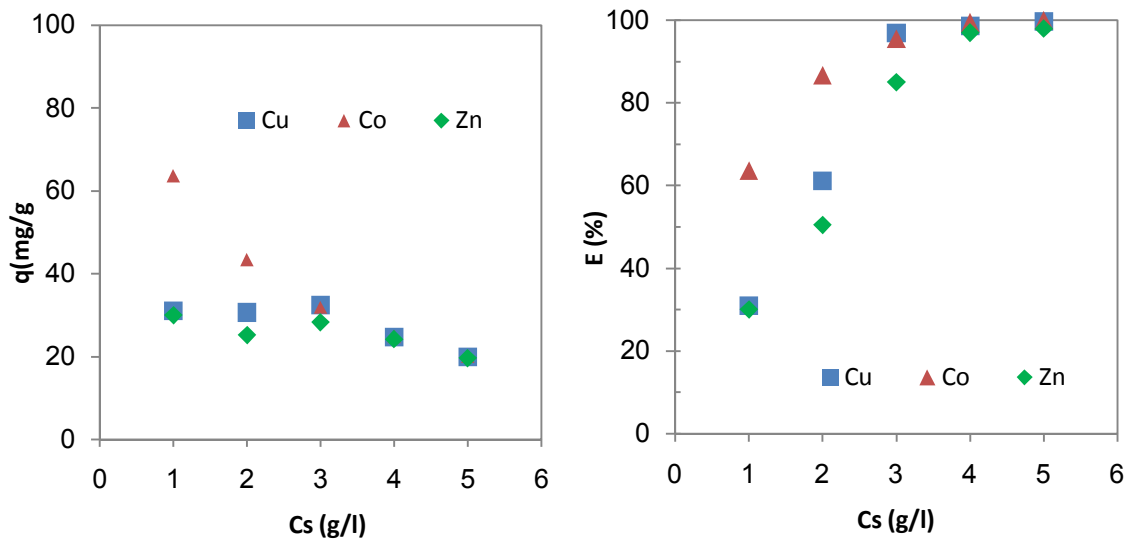


Figure VI - 16 : Effet de la concentration initiale en adsorbant sur l'adsorption du Cu, Co et Zn sur hydroxyapatite.

Conditions opératoires:  $t=120$  min,  $pH$  5,  $C_0=100$ mg/L

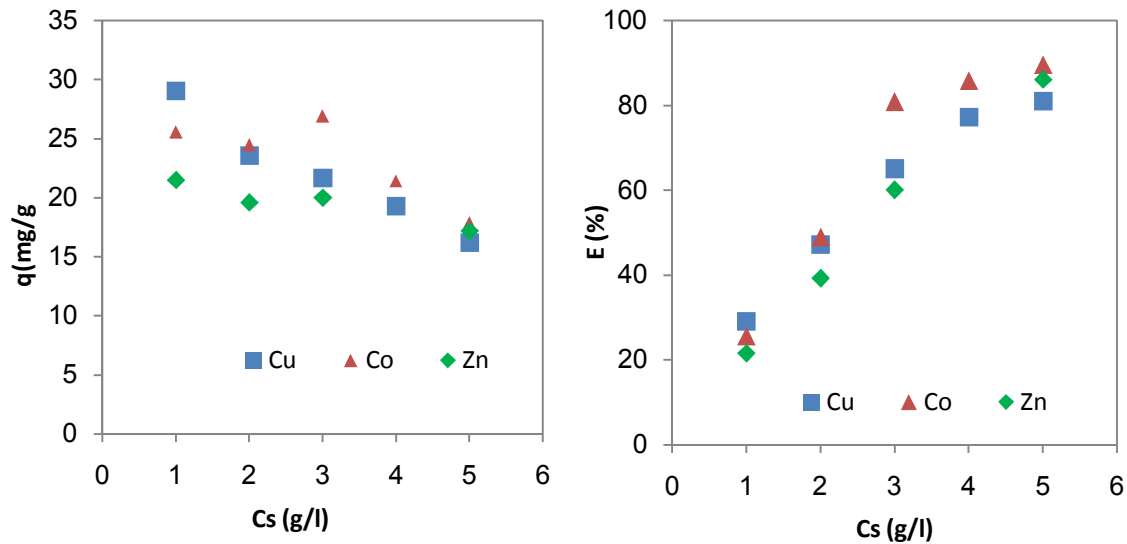


Figure VI - 17 : Effet de la concentration initiale en adsorbant sur l'adsorption du Cu, Co et Zn sur bentonite. Conditions opératoires:  $t=120$  min,  $pH$  6,  $C_0=100$ mg/L

D'après ces figures, le taux d'élimination des métaux par l'hydroxyapatite et par la bentonite augmente avec la quantité d'adsorbant mise en solution. En effet, plus cette quantité est élevée, plus le nombre de sites de rétention à la surface de l'adsorbant est grand, ce comportement est en accord avec les résultats de Karapinar et Donat qui ont utilisé la bentonite comme adsorbant (Karapinar & Donat, 2009) Sur hydroxyapatite, une concentration en adsorbant de 4 g/L engendre un taux d'élimination voisin de 100% pour les trois métaux. Et sur bentonite, une élimination maximale allant de 80 à 90% n'est engendrée qu'avec une concentration en bentonite de 5g/L, ceci suggère, qu'à cette concentration, les sites de fixation sur la bentonite sont totalement saturés (Kaya & Ören, 2005).

À la différence du taux d'élimination, la capacité d'adsorption sur hydroxyapatite et sur bentonite diminue progressivement en augmentant la quantité d'adsorbant mise en contact avec les métaux. Ceci est dû comme déjà énoncé à la saturation à faible rapport solide/liquide de l'adsorbant.

De ces résultats, nous maintenons une valeur de 3 g/L comme optimum de la concentration en adsorbant, car elle assure un bon compromis entre efficacité technique (bonne capacité d'adsorption) et économique (quantité raisonnable en adsorbant).

#### VI.2.4. Effet de la charge initiale en métaux lourds sur l'adsorption

Cette investigation permettra de déduire l'efficacité des présents systèmes d'adsorption avec des effluents de concentrations variables.

En plus, elle permettra l'étude du mécanisme mis en jeu à travers les différentes isothermes d'adsorption.

Les graphes des Figure VI - 18 et VI - 19 montrent la variation des capacités d'adsorption à l'équilibre des échantillons d'hydroxyapatite et de la bentonite en fonction de concentrations en Cu, ou en Zn allant de 20 à 150 mg/L.

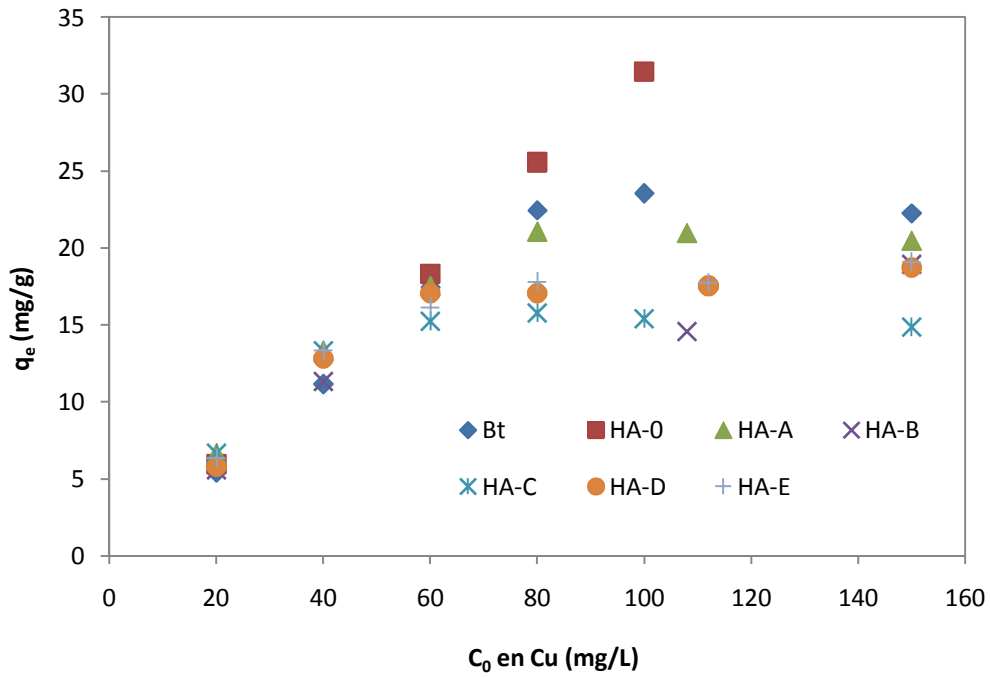


Figure VI - 18 : Effet de la concentration initiale en Cu sur son adsorption par la bentonite et les hydroxyapatites. Conditions opératoires:  $t=120$  min,  $pH_i$  6,  $C_A = 3$ g/L

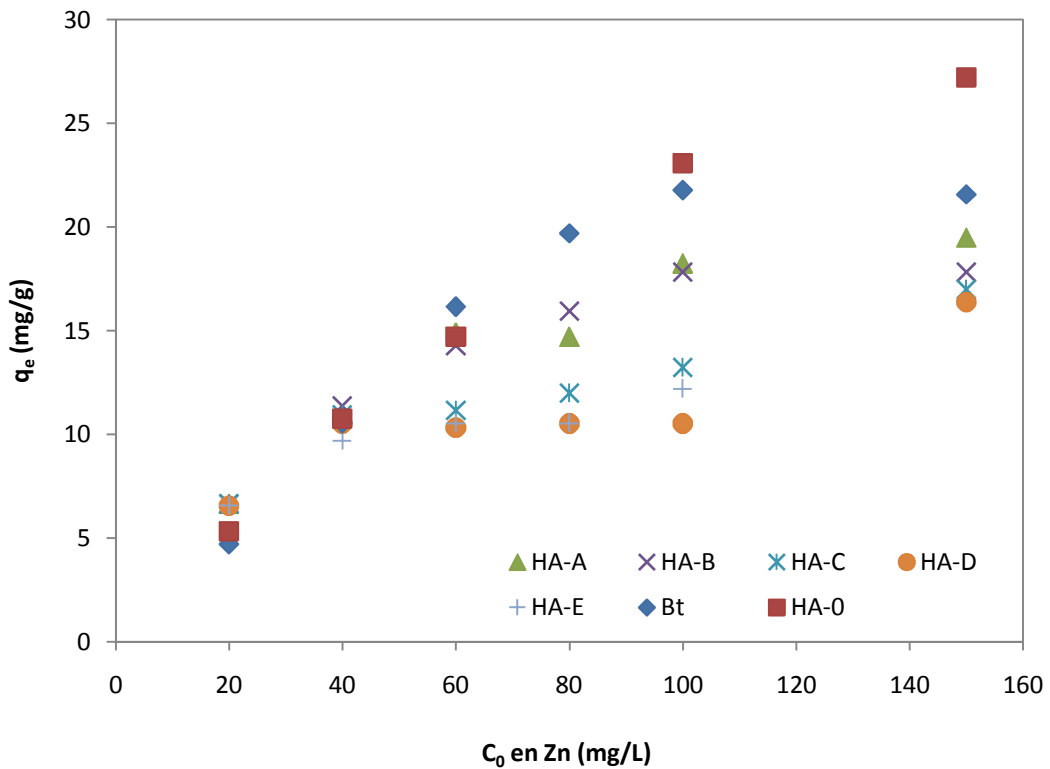


Figure VI - 19 : Effet de la concentration initiale en Zn sur son adsorption par la bentonite et les hydroxyapatites. Conditions opératoires:  $t=120$  min,  $pH_i$  6,  $C_A = 3$ g/L

D'après ces figures, la capacité d'adsorption à l'équilibre pour tous les supports augmente avec l'augmentation de la charge initiale en métaux lourds, cette augmentation s'achève quand l'adsorbant atteint sa capacité maximale d'adsorption et est saturé par le métal adsorbé. En fait, à de faibles concentrations initiales, les sites d'adsorption au niveau de l'adsorbant sont vacants et ont tendance à fixer d'avantage d'ions métalliques ; le palier caractérisant la capacité maximale d'adsorption, est généralement atteint à partir de la concentration initiale de 100 mg/L, ceci est valable pour tous les échantillons testés sauf pour les échantillons HA-C, HA-D et HA-E pour les quels l'adsorption maximale est atteinte à partir de concentrations initiales inférieures (entre 40 et 80 mg/L).

Les capacités maximales d'adsorption diffèrent selon le support étudié et selon le métal en question. Nous pouvons remarquer globalement que les meilleurs adsorbants sont l'hydroxyapatite HA-0 et la bentonite avec des capacités d'adsorption d'environ 22 mg/g pour le Zn et 32 mg/g pour le Cu.

#### VI.2.4.1. Isothermes d'adsorption et leurs modélisations

À fin de déterminer le mécanisme impliqué dans l'adsorption des métaux testés (Cu et Zn) sur les échantillons d'hydroxyapatite et sur la bentonite, et de déterminer les paramètres d'adsorption, nous avons établi les isothermes d'adsorption dans chaque cas (Figure VI - 20), puis appliqué les formes linéarisées (Éq. 4 et Éq. 5) des deux modèles précités de Freundlich et de Langmuir ; les résultats sont portés sur le tableau VI-5.

D'après les coefficients de corrélations entre les données expérimentales et les modèles testés, nous concluons que le modèle de Langmuir est le plus conforme aux données expérimentales d'équilibre, et ce quelque soit le couple adsorbant-adsorbat étudié (Figure VI - 22, Figure VI - 23, Figure VI - 24). Le mécanisme impliqué serait donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants, en nombre limité.

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir  $q_m$  et  $K_L$ ; ainsi que le facteur de séparation  $R_L$  défini par la relations suivante (Sljivic et al., 2009):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{Éq. 20}$$

Où :  $R_L$  (adimensionnel) est le facteur de séparation

$K_L$  (L/mg) est la constante de Langmuir.

$C_0$  (mg/L) est la concentration initiale en métal (dans la gamme de 20 à 150 mg/L).

Pour chaque cas, nous avons calculé le facteur de séparation pour les deux concentrations extrêmes 20 et 150 mg/L après introduction de la valeur de  $K_L$  correspondante.

Selon les valeurs de  $R_L$  obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

- Non favorable : si  $R_L > 1$
- Linéaire : si  $R_L = 1$
- Favorable : si  $0 > R_L > 1$
- Irréversible : si  $R_L = 0$

Les résultats des ces différents paramètres sont résumés dans le même tableau VI-5.

Nous remarquons, d'après ce tableau, que les facteurs de séparation sont dans tous les cas compris entre 0 et 1, ce qui démontre que le procédé d'adsorption des métaux Cu et Zn sur la bentonite et sur les hydroxyapatites, dans la gamme de concentration allant de 20 à 150 mg/L, est favorable.

Pour les capacités maximales d'adsorption déduites du modèle de Langmuir, elles sont généralement en concordance avec les capacités déduites expérimentalement ; sauf dans le cas du Zn sur HA-0 qui montre une capacité maximale expérimentale de 23 mg/g contre 35,8 mg/g comme valeur calculée.

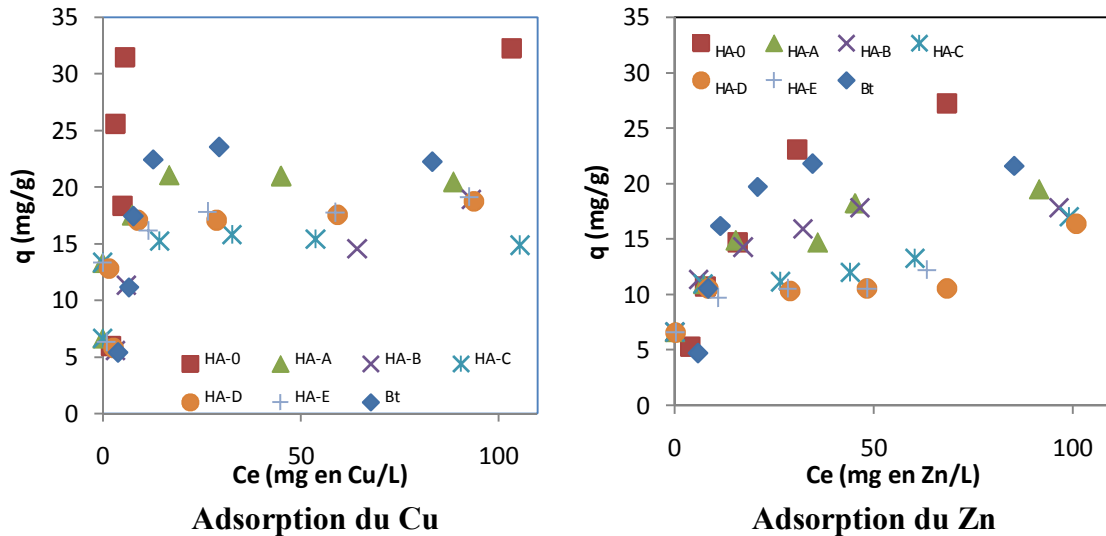


Figure VI - 20 : Isothermes d'adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite et les hydroxyapatites. Conditions opératoires:  $t=120$  min,  $pH_i$  5,  $C_A = 3$  g/L

Pour pouvoir distinguer la sélectivité des adsorbants et comparer leurs efficacités pour les trois métaux, nous avons représenté en histogrammes de la Figure VI - 21, les capacités maximales d'adsorption pour chacun des échantillons.

Nous observons d'après ces histogrammes que les adsorbants testés montrent différentes capacité d'adsorption vis-à-vis des cations métalliques. Globalement nous remarquons que les meilleurs adsorbants pour les trois métaux sont l'HA-0 et la bentonite (dont nous avons optimisé les paramètres d'adsorption précédemment). Pour ces deux adsorbants les taux d'élimination vont de 75 à 94,5 % pour le premier et de 65 à 70 % pour le second.

Pour le reste des échantillons d'hydroxyapatite, nous remarquons clairement que leurs efficacités sont différentes mais surtout moindres. En fait, l'HA-A qui est l'échantillon le plus grossier, est le mieux classé, il présente une  $q_m$  d'environ 20 mg/g ( $\approx 55\%$  d'élimination). Cependant les hydroxyapatites HA-B, HA-C, HA-D et HA-E ont présenté chacun différentes capacités selon le métal adsorbé. Il est remarquable que dans le cas du Cu, plus l'échantillon est fin plus il est mieux adsorbé. Toute fois, pour le Zn, une observation contraire est à noter.

Tableau VI - 5 : Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir après adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite et les hydroxyapatites.

|      |                  | Modèle de Langmuir |       |        |             |              | Modèle de Freunlich |
|------|------------------|--------------------|-------|--------|-------------|--------------|---------------------|
|      |                  | $R^2$              | $q_m$ | $K_L$  | $R_{L(20)}$ | $R_{L(150)}$ | $R^2$               |
| HA-0 | Cu <sup>2+</sup> | 0.993              | 33.44 | 0.2584 | 0.1621      | 0.0251       | 0.3347              |
|      | Zn <sup>2+</sup> | 0.989              | 35.84 | 0.0488 | 0.5058      | 0.1201       | 0.9418              |
| HA-A | Cu <sup>2+</sup> | 0.9996             | 20.62 | 8.3621 | 0.0059      | 0.0008       | 0.6665              |
|      | Zn <sup>2+</sup> | 0.9833             | 20.00 | 0.1953 | 0.2038      | 0.0330       | 0.9608              |
| HA-B | Cu <sup>2+</sup> | 0.9661             | 18.94 | 0.1287 | 0.2799      | 0.0493       | 0.807               |
|      | Zn <sup>2+</sup> | 0.997              | 18.32 | 0.3555 | 0.1233      | 0.0184       | 0.9605              |
| HA-C | Cu <sup>2+</sup> | 0.9994             | 14.90 | 1.6987 | 0.0286      | 0.0039       | 0.4937              |
|      | Zn <sup>2+</sup> | 0.9512             | 16.67 | 0.1259 | 0.2842      | 0.0503       | 0.8988              |
| HA-D | Cu <sup>2+</sup> | 0.9964             | 19.08 | 0.3298 | 0.1317      | 0.0198       | 0.4767              |
|      | Zn <sup>2+</sup> | 0.9979             | 10.56 | 4.9323 | 0.0100      | 0.0013       | 0.7387              |
| HA-E | Cu <sup>2+</sup> | 0.9916             | 19.08 | 0.5777 | 0.0797      | 0.0114       | 0.6437              |
|      | Zn <sup>2+</sup> | 0.9999             | 11.90 | 0.4553 | 0.0990      | 0.0144       | 0.9666              |
| Bt   | Cu <sup>2+</sup> | 0.9865             | 23.31 | 0.3654 | 0.1204      | 0.0179       | 0.5725              |
|      | Zn <sup>2+</sup> | 0.9359             | 25.58 | 0.0824 | 0.3777      | 0.0749       | 0.6485              |

L'efficacité des échantillons HA-D et HA-E semble être la même et est en concordance avec leurs caractéristiques granulométriques (diamètre des particules). Leur efficacité est moyenne pour le cuivre (d'environ 17,5 mg/g) mais faible pour le zinc (d'environ 11 mg/g).

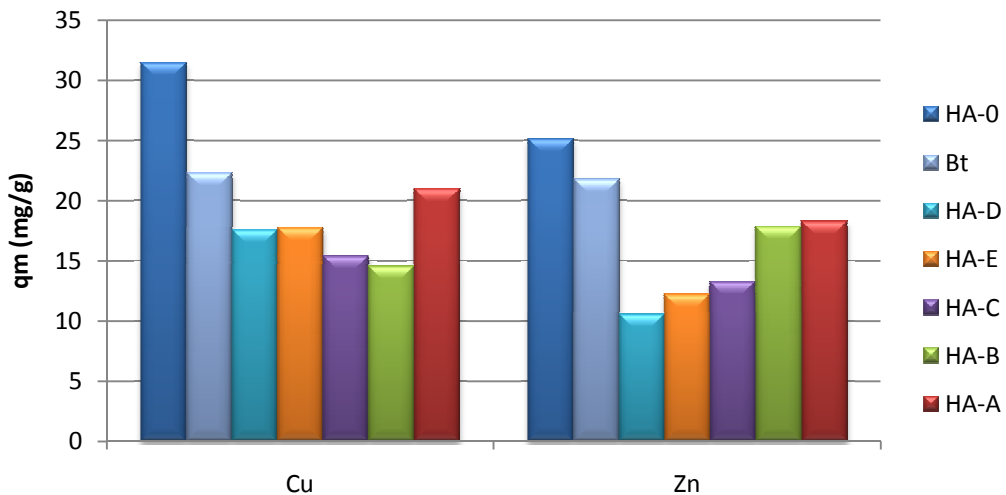


Figure VI - 21 : Comparaison des capacités maximales d'adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite et les hydroxyapatites.



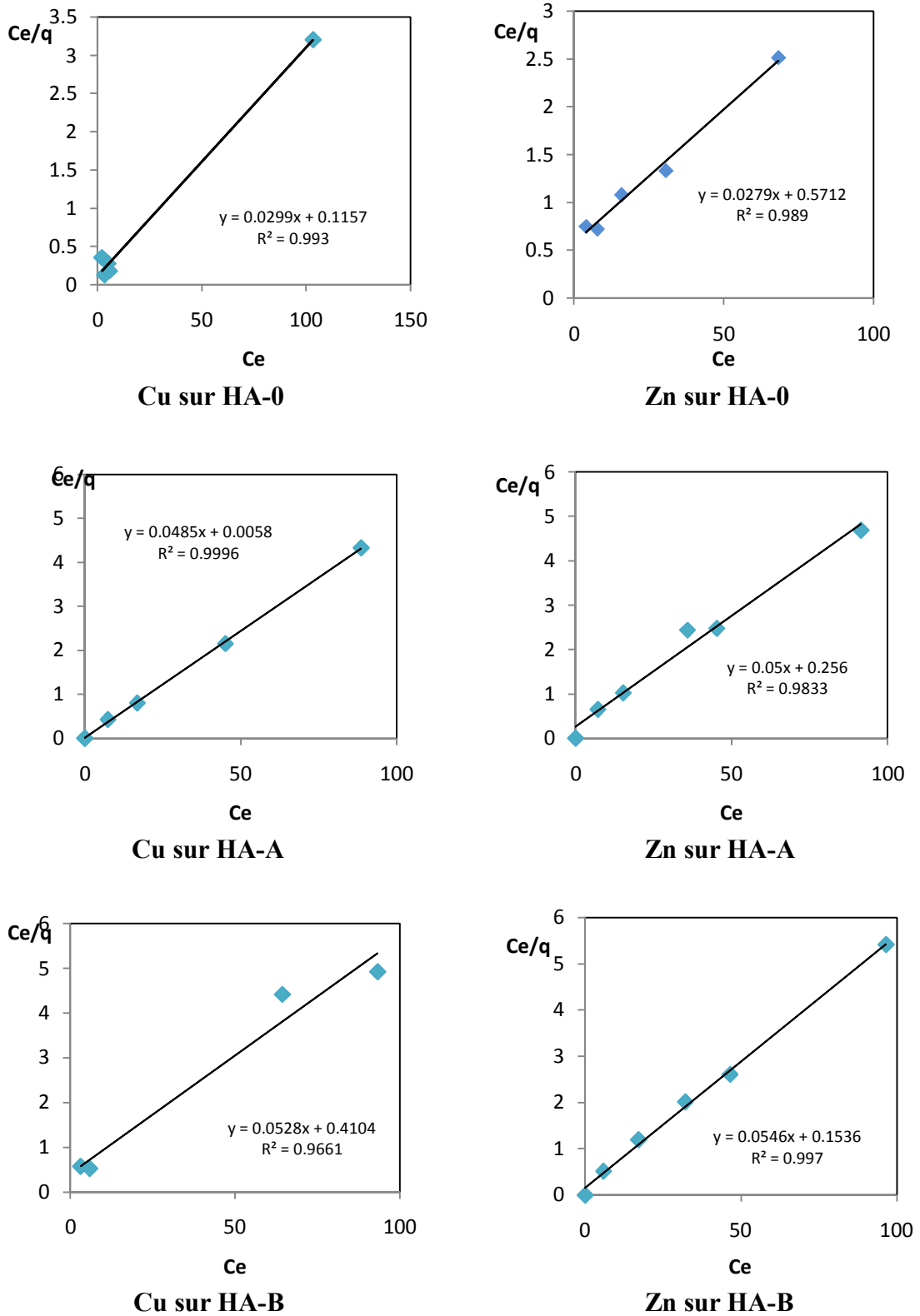


Figure VI - 22 : Application du modèle linéarisé de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite et les hydroxyapatites.

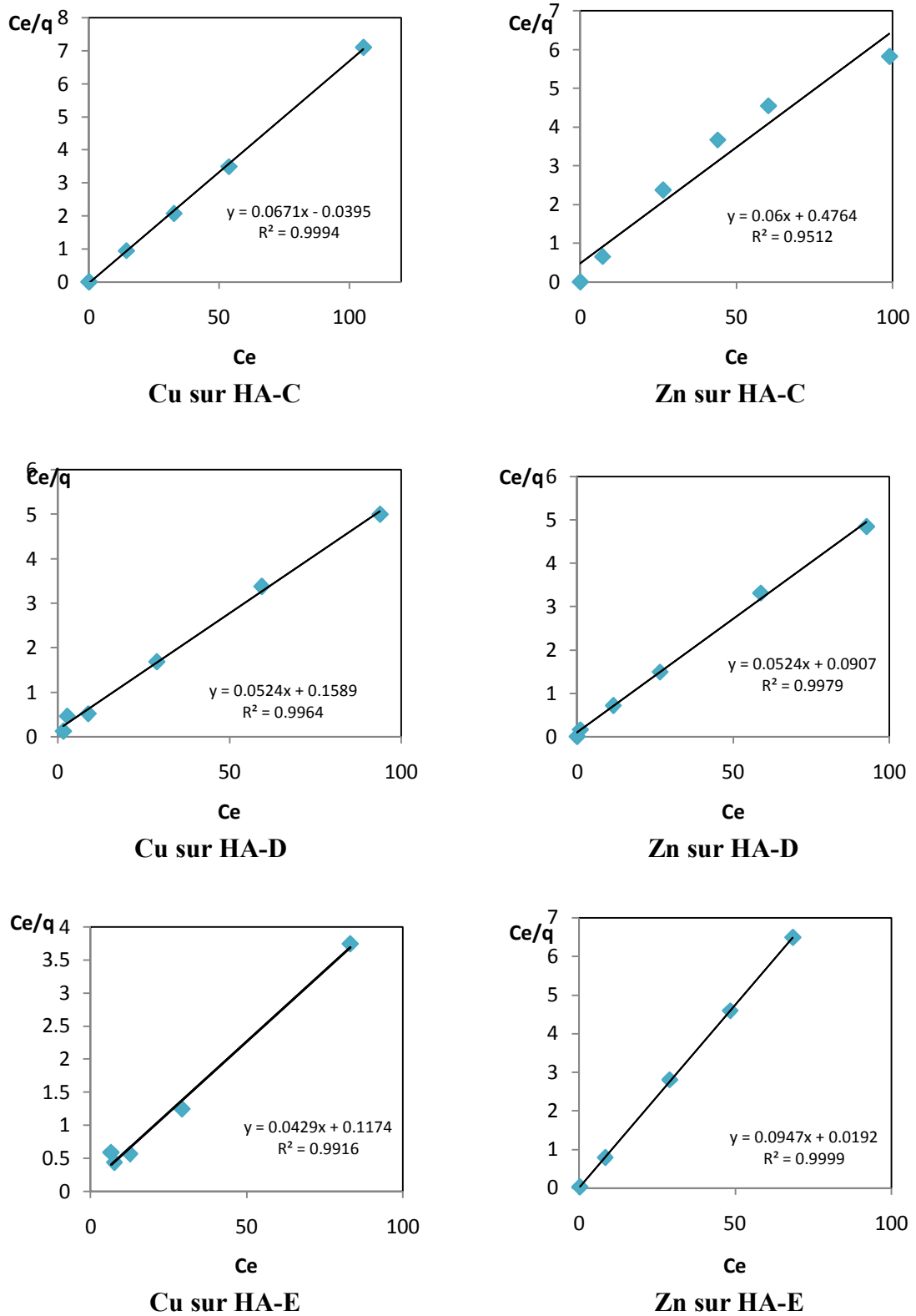


Figure VI - 23 : Application du modèle linéarisé de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite et les hydroxyapatites (suite).

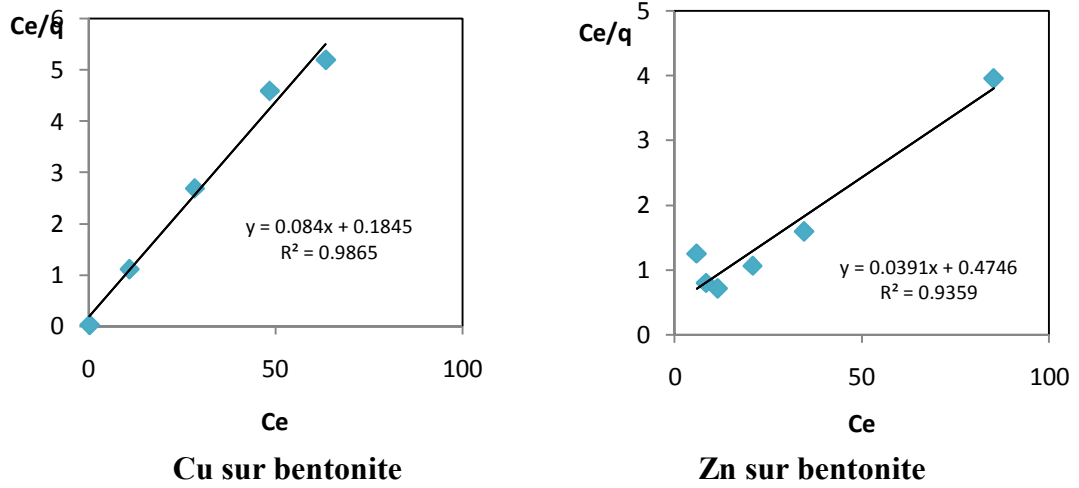


Figure VI - 24 : Application du modèle linéarisé de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Cu et du Zn sur la bentonite et les hydroxyapatites (suite).

### VI.3. COAGULATION FLOCCULATION DES SUSPENSIONS TURBIDES D'HYDROXYAPATITES

#### VI.3.1. Suivi de la décantation naturelle des échantillons d'hydroxyapatites

L'étude de la cinétique de décantation des échantillons d'hydroxyapatite est montrée sur la Figure VI - 25, qui présente l'évolution du taux d'abattement de la turbidité dans le temps.

Le calcul du taux d'abattement est fait par la relation suivante :

$$A (\%) = \left( \frac{T_0 - T}{T_0} \right) \times 100 \quad \text{Éq. 21}$$

Où T = turbidité initiale de la suspension (NTU)

T<sub>0</sub> = turbidité résiduelle de la suspension (NTU)

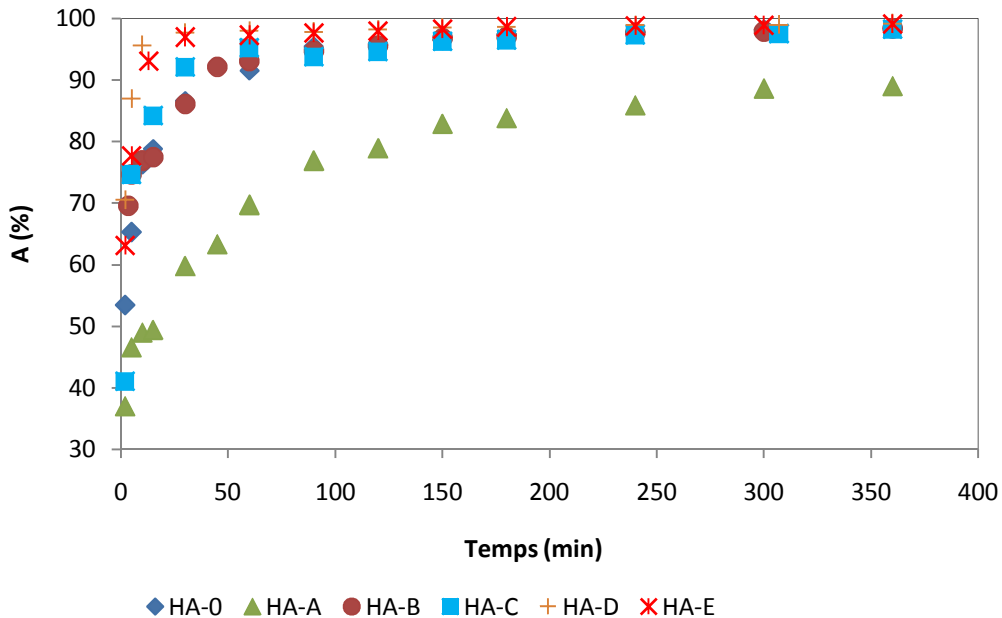


Figure VI - 25 : Cinétique de décantation naturelle des suspensions turbides à base d'hydroxyapatites : HA-0, HA-A, HA-B, HA-C, HA-D et HA-E (avec : C<sub>A</sub>=3 g/l)

Pour tous les échantillons étudiés, une partie essentielle des particules en suspension décante rapidement et ce durant les 5 premières minutes ; atteignant alors des taux d'abattement de 46% pour l'HA-A et de 65 à 75% pour les autres échantillons. Pour un temps de décantation d'une demi-heure, temps généralement suivi dans les stations d'épurations, les taux d'abattement enregistrés sont de 60% pour l'HA-A et de 86 à 97% pour le reste des échantillons.

Aussi il est constaté pour un temps de 6 heures de décantation, des abattements de 90% et de 98% sont enregistrés pour l' HA-A et le reste des échantillons respectivement correspondant à des taux de turbidité résiduelle de 27 et 39 NTU pour l' HA-A et le reste des échantillons respectivement.

On peut expliquer partiellement cette différence constatée entre l'abattement de l'HA-A et celui des autres échantillons par la turbidité initiale présentée par chacun des échantillons (tableau VI-6). Comme l'HA-A présente une granulométrie élevée, celle-ci ne contient qu'une fraction minime de particules fines responsables de la turbidité de la suspension.

En fait, le tableau VI-6 indique aussi que la turbidité initiale pour un échantillon est d'autant plus élevée que celui-ci présente des particules fines en nombre élevé, du fait qu'elles ont tendance à rester en suspension.

Donc, nous pouvons constater que la turbidité de la suspension d'hydroxyapatite peut servir d'outil pour valider les données de la granulométrie : l'échantillon ayant de grosses particules (HA-A) a présenté une faible turbidité (251 NTU), ceux ayant de très fines particules (HA-D, HA-E) ont présenté des turbidités élevées (5980 et 5580 NTU). Idem pour l'HA-0 et HA-B de fine particules et dont les turbidités sont 2280 et 2170 NTU.

*Tableau VI - 6 : Turbidités initiales des suspensions d'hydroxyapatite ( $C_A=3$  g/L)*

| <i>Échantillon</i> | <i>Turbidité de la suspension (NTU)</i> |
|--------------------|---|
| <i>HA-A</i>        | <i>251</i>                              |
| <i>HA-0</i>        | <i>2280</i>                             |
| <i>HA-B</i>        | <i>2170</i>                             |
| <i>HA-C</i>        | <i>3870</i>                             |
| <i>HA-D</i>        | <i>5980</i>                             |
| <i>HA-E</i>        | <i>5580</i>                             |

### **VI.3.2. Optimisation de la coagulation floculation**

#### **VI.3.2.1. Effet de la dose du chitosane**

L'effet de la dose du chitosane sur chaque suspension d'hydroxyapatite est étudié en ajustant le pH de la suspension à 7 avant chaque test. Les résultats sont représentés sur la Figure VI - 26.

En analysant les courbes d'évolution de la turbidité avec des quantités de chitosane allant de 0,02 à 2,5 mg, nous tirons les remarques suivantes :

- L'élimination de la turbidité issue de tout type de suspensions est faisable avec le chitosane comme coagulant, la turbidité résultante au bout de 2 heures de décantation varie entre 11,4 et 60 NTU (abattement de 99,5% et 97,2%) tout dépend de la dose et de l'échantillon en question.
- Pour tous les échantillons, une forte chute de la turbidité est observée durant les 10 premières minutes, ainsi l'abattement est de l'ordre de 57% pour l'HA-A et de 99,16 pour l'HA-0.
- Une très bonne élimination de la turbidité est observée avec des doses de chitosane se situant entre 0,05 et 0,5 mg.

Pour déduire la dose optimale en chitosane pour chaque suspension, la présentation des turbidités des suspensions après 30 minutes de décantation à différentes doses et pour tous les échantillons d'hydroxyapatite est montrée sur la Figure VI - 27.

Nous remarquons pour chaque échantillon que la turbidité résiduelle diffère selon la quantité de chitosane ajoutée. Ainsi, pour des doses trop faibles et trop élevées, l'efficacité du chitosane diminue clairement. En fait, à des fortes doses les surfaces de toutes les particules d'hydroxyapatites seront chargées positivement du fait de leur couverture par le chitosane, induisant la réstabilisation de la suspension (Letterman et al., 1999).

On en déduit que les doses optimales en chitosane pour les échantillons HA-0 et HA-A sont de 0,05 mg, pour l'HA-B elle est de 0,2 mg, et pour les échantillons HA-C, HA-D et HA-E cette dose optimale est de 0,5 mg. À ces doses optimales, on peut considérer que toutes les charges de surface sont neutralisées. Ces doses ont été adoptées dans l'étude de l'effet du pH.

#### ***Approche du mécanisme impliqué dans la coagulation-floculation***

Le comportement des suspensions d'hydroxyapatite face aux différentes doses de chitosane dévoile un mécanisme de floculation impliquant l'adsorption et la neutralisation de charge (Guibal & Roussy, 2007) que nous avons évoqué en paragraphe (II.3.2).

Dans ce mécanisme, les groupements cationiques  $-NH_3^+$  du chitosane neutralisent les charges négatives de surface des particules d'hydroxyapatite tels que les groupements  $\equiv PO^-$ . Il se peut également que l'adsorption a lieu entre les  $-NH_3^+$  et les sites d'échange de cations de l'hydroxyapatite (Mandjiny et al., 1998), causant ainsi le pontage entre un polymère de chitosane et plusieurs particules du solide. Ce pontage permet le rapprochement des particules de la suspension et ensuite la déstabilisation de celle-ci.

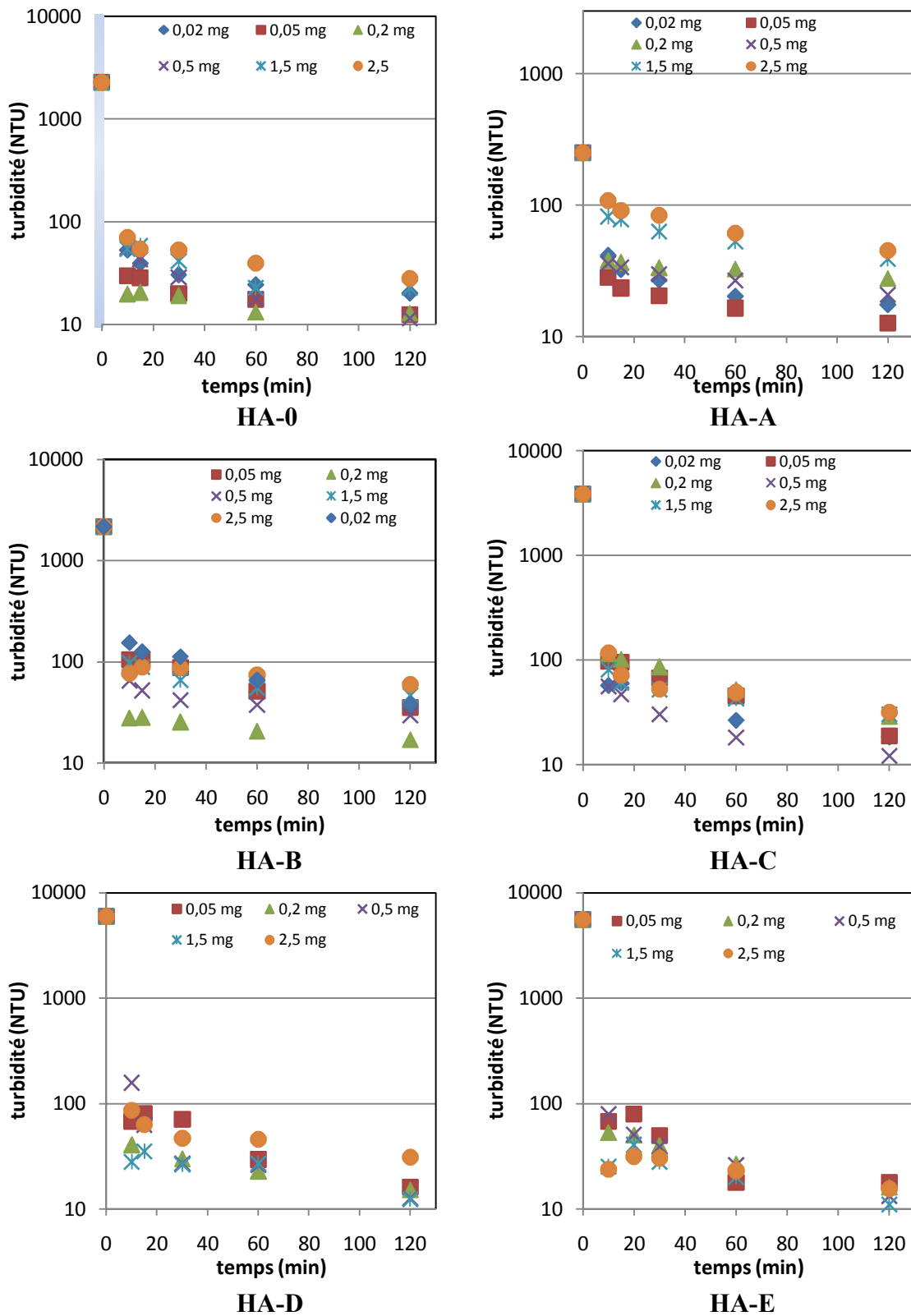


Figure VI - 26 : Cinétique de décantation des différentes suspensions d'hydroxyapatite après coagulation floculation par différentes doses de chitosane. Conditions opératoires : pH 7, v1 (200rpm/3min), v2 (45rpm/20min), V=250 ml.

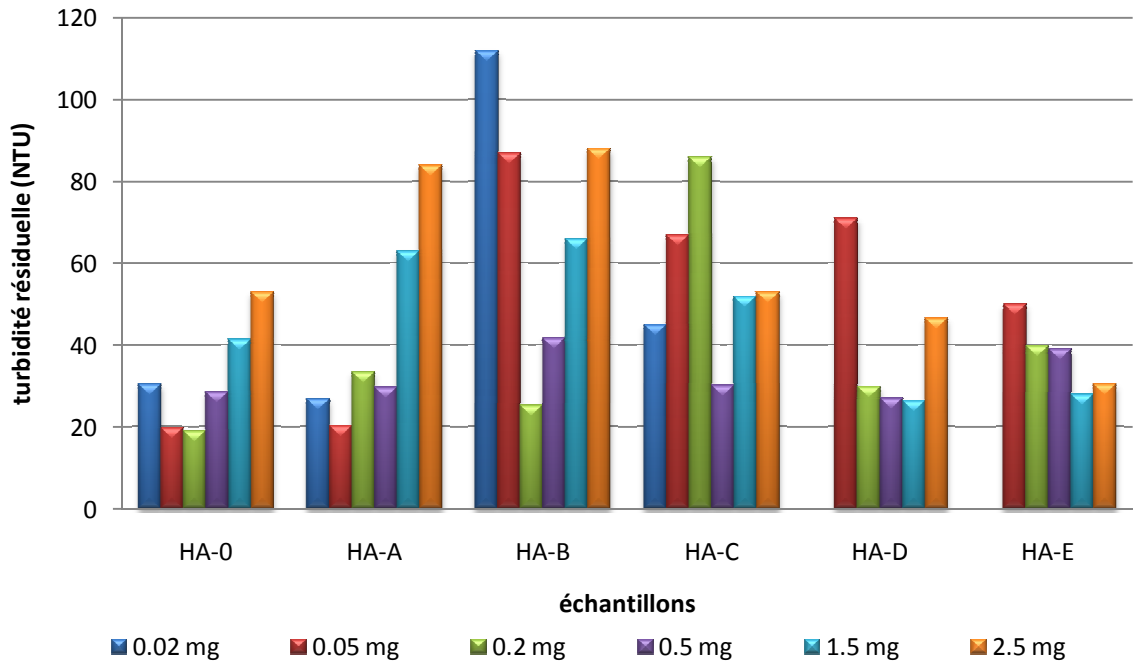


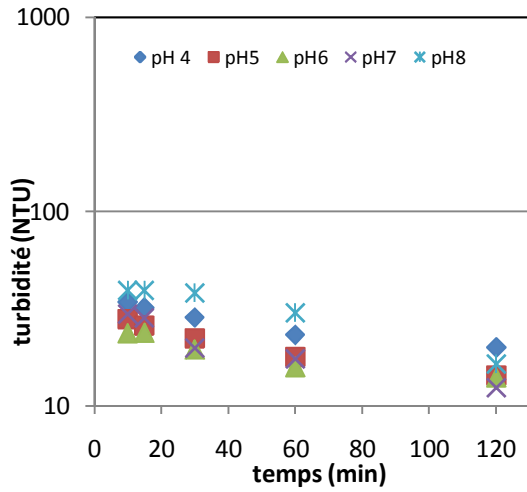
Figure VI - 27 : Turbidités résiduelles des suspensions d'hydroxyapatite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation-floculation par différentes doses de chitosane. Conditions opératoires : pH 7, v1 (200rpm/3min), v2 (45rpm/20min), V=250 ml.

### VI.3.2.2. Effet du pH des suspensions turbides

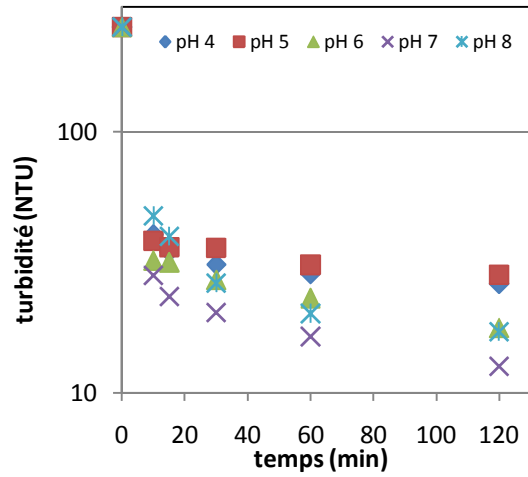
Les résultats de l'effet du pH sur la coagulation-floculation des différentes suspensions d'hydroxyapatite sont portés sur les graphes de la Figure VI - 28. Il est remarquable qu'aux pH acides (pH 4 et 5) et légèrement basiques (pH 8) s'associe une légère diminution de l'efficacité du chitosane, et ce pour les échantillons HA-0, HA-A et HA-B. Dans le cas de l'HA-C, HA-D et HA-E, l'effet du pH n'est presque pas perceptible à moins que nous fassions une comparaison au bout de 30 minutes de décantation.

Le pH optimal pour une bonne coagulation-floculation des suspensions d'hydroxyapatite est déduit après comparaison de la turbidité résiduelle au bout de 30 minutes de décantation (Figure VI - 29).

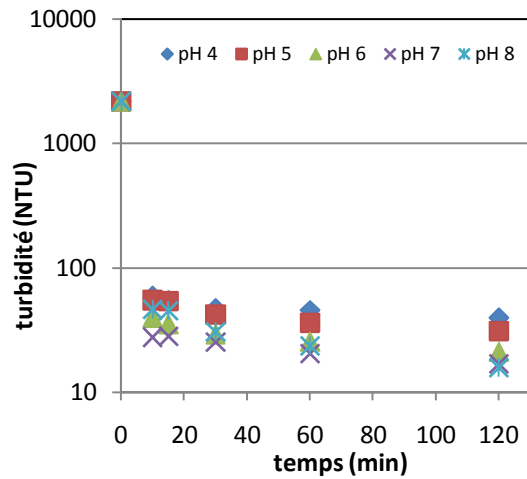




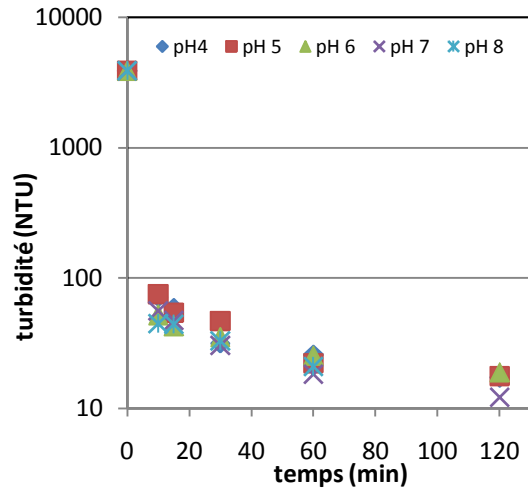
HA-0 (0,05 mg en chitosane)



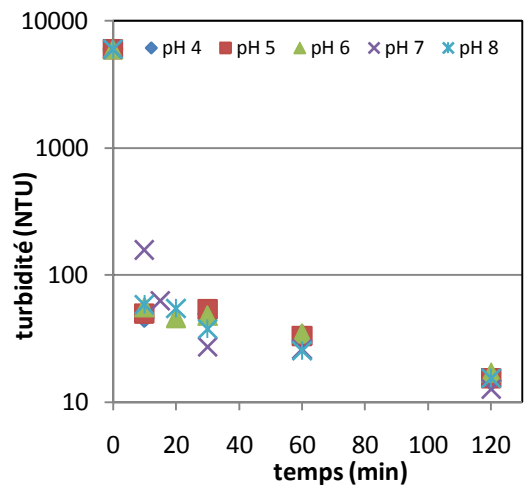
HA-A (0,05 mg en chitosane)



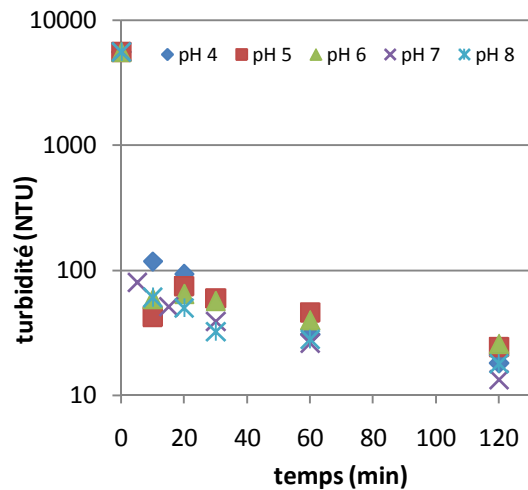
HA-B (0,2 mg en chitosane)



HA-C (0,5 mg en chitosane)



HA-D (0,5 mg en chitosane)



HA-E (0,5 mg en chitosane)

Figure VI - 28 : Cinétique de décantation des différentes suspensions d'hydroxyapatite après coagulation floculation à différents pH. Conditions opératoires : v1 (200rpm/3min), v2 (45rpm/20min), V=250 ml.

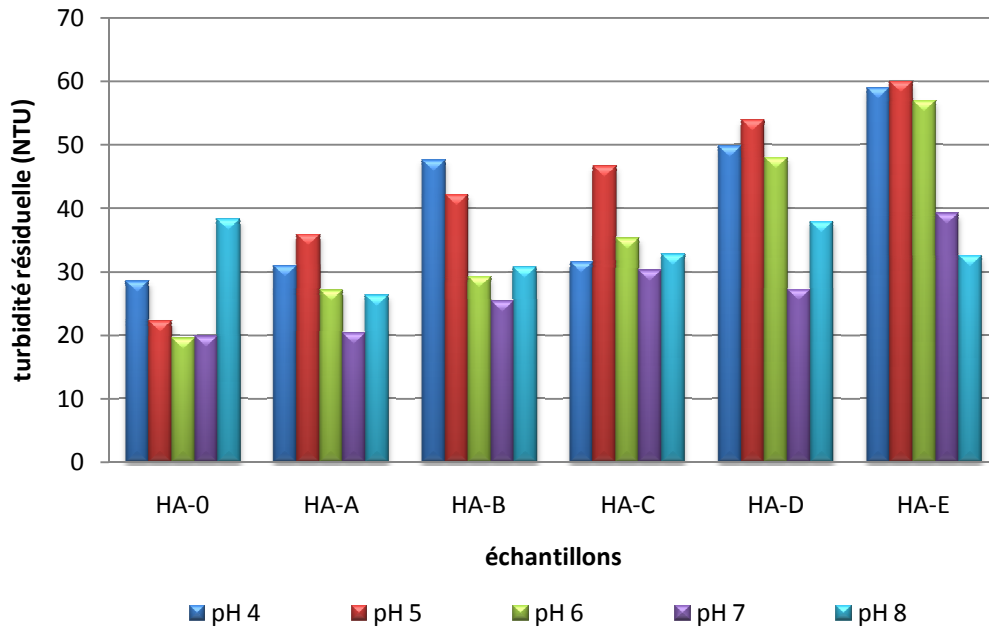


Figure VI - 29 : Turbidités résiduelles des différentes suspensions d'hydroxyapatite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation floculation à différents pH. Conditions opératoires : v1 (200rpm/3min), v2 (45rpm/20min), V=250 ml.

Ce pH optimal est de 6 pour l'HA-0, de 8 pour l'HA-D et de 7 pour le reste des échantillons. Or, pour faciliter le couplage entre les deux procédés, adsorption et coagulation floculation, il serait pratique de choisir un seul pH pour les deux étapes du traitement ; pour ceci, le pH 6 a été adopté, d'autant plus que les taux d'abattement engendrés par le pH 6 ne sont pas loin de ceux engendrés par les pH 7 et 8.

La turbidité résiduelle et le taux d'abattement pour chaque échantillon, dans les conditions optimales sont réunis dans le tableau VI-7.

Tableau VI - 7 : Turbidités résiduelles et taux d'abattement pour chaque HA aux conditions optimales de coagulation-floculation (30 min de décantation)

| Échantillon | Dose optimale (mg/250 ml) | pH optimal | Turbidité résiduelle (NTU) | Taux d'abattement (%) |
|-------------|---------------------------|------------|----------------------------|-----------------------|
| HA-A        | 0,05                      | 7          | 27,07                      | 91,90                 |
| HA-0        | 0,05                      | 6          | 19,57                      | 99,14                 |
| HA-B        | 0,2                       | 7          | 29,24                      | 98,65                 |
| HA-C        | 0,5                       | 7          | 35,29                      | 99,09                 |
| HA-D        | 0,5                       | 8          | 47,97                      | 99,19                 |
| HA-E        | 0,5                       | 7          | 57                         | 98,98                 |

**VI.4. COUPLAGE: ADSORPTION-FLOCCULATION DES SUSPENSIONS TURBIDES D'HYDROXYAPATITES**

**VI.4.1. Effet de la présence des cations métalliques sur la coagulation- floculation**

La Figure VI - 30 montre les cinétiques de décantation après adsorption-floculation de Cu et du Zn sur les différents échantillons d'hydroxyapatite.

Pour une meilleure comparaison, les turbidités résiduelles après coagulation-floculation de l'adsorbant seul, ou après adsorption floculation en présence des cations métalliques sont aussi présentées ; et ce après 30 minutes de décantation (Figure VI - 31).

De cette comparaison il apparait claire que l'existence d'un ion métallique dans la suspension d'hydroxyapatite, quelque soit sa granulométrie, n'affecte pas l'efficacité de floculation du chitosane. Au contraire, des valeurs de turbidités plus basses sont enregistrées avec tous les échantillons à l'exception de l'HA-0.

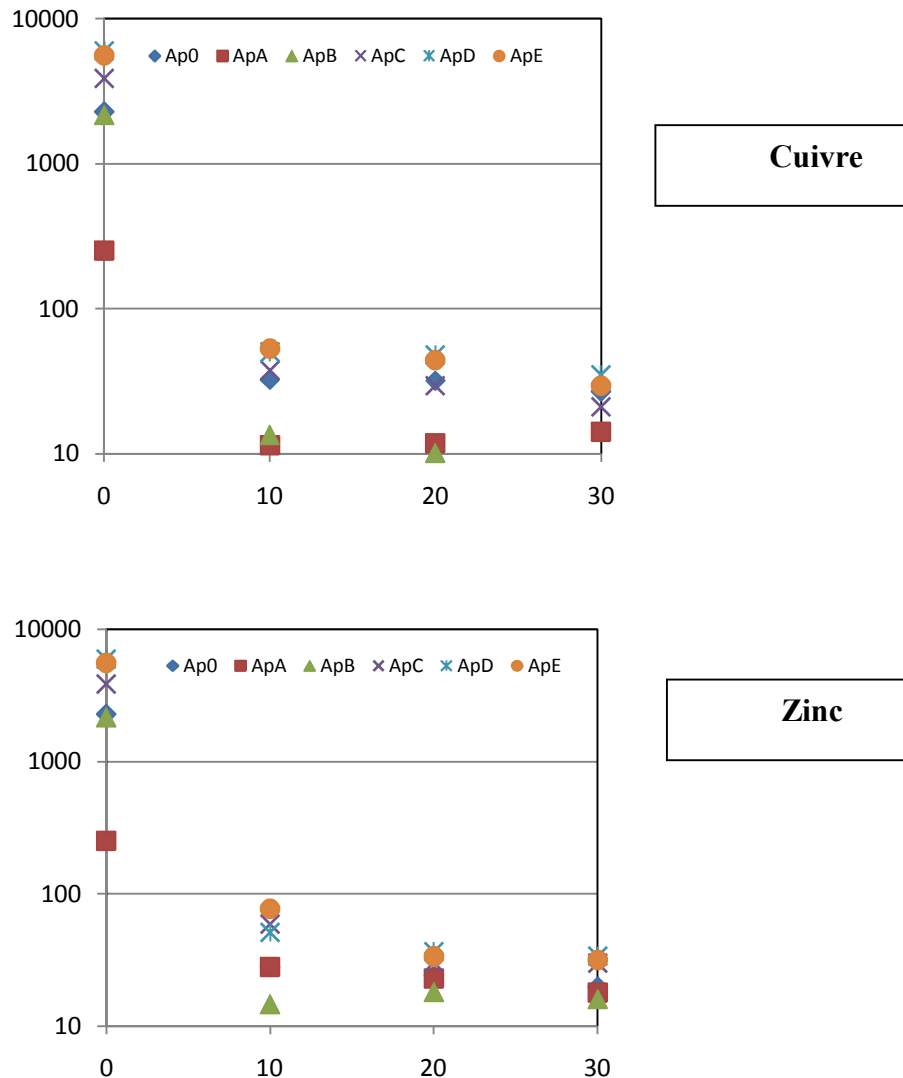


Figure VI - 30 : Cinétique de décantation des différents échantillons d'hydroxyapatite après Adsorption-floculation des cations métalliques Cu et Zn. Conditions opératoires :  $C_0=100\text{mg/L}$  ;  $C_A =3\text{g/L}$  ;  $\text{pH}6$  ; chitosane aux doses optimales

Cette augmentation de l'efficacité du chitosane en présence des cations métalliques est due en partie à la contribution des cations à la compression de la double couche, et à la minimisation des forces répulsives par neutralisation de charges négatives (Shammas, 2005).

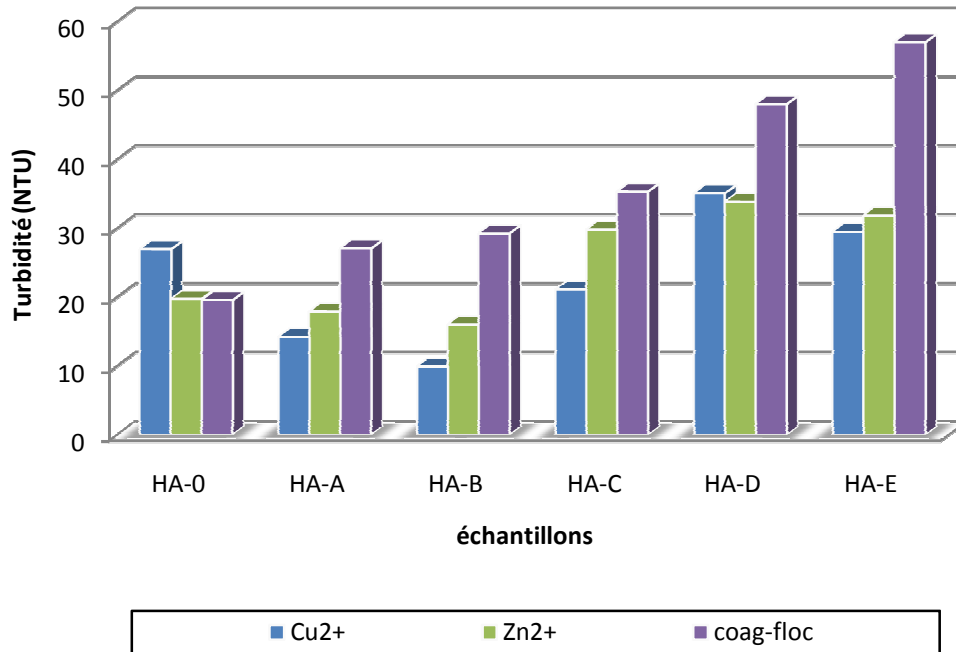


Figure VI - 31 : Turbidités résiduelles des différentes suspensions d'hydroxyapatite au bout de 30 minutes de décantation après coagulation floculation de l'adsorbant seul, ou après adsorption floculation de l'adsorbant en présence des métaux Cu ou Zn.

#### VI.4.2. Effet de la présence du chitosane sur l'adsorption des cations métalliques

En ce qui concerne l'efficacité des hydroxyapatites à adsorber les cations métalliques après 30 minutes seulement et en présence du chitosane, les mesures des concentrations résiduelles en fin de traitement (après 30 minutes de décantation) sont portées sur la Figure VI - 32, qui rappelle aussi des capacités maximales après adsorption seules (issues de la Figure VI - 21).

En analysant ces histogrammes, nous pouvons remarquer que l'adsorption des cations Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> est globalement affectée par la présence du chitosane, car dans tous les cas, les capacités d'adsorption après adsorption-floculation sont légèrement inférieures aux capacités d'adsorption après adsorption seule. Ceci est probablement dû au concours du chitosane sur les sites d'adsorption des cations métalliques. Ou encore à l'insuffisance du temps de contact choisi pour l'adsorption floculation (30 minutes) pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption. Néanmoins le procédé reste faisable et efficace et mérite d'être mis en valeur.

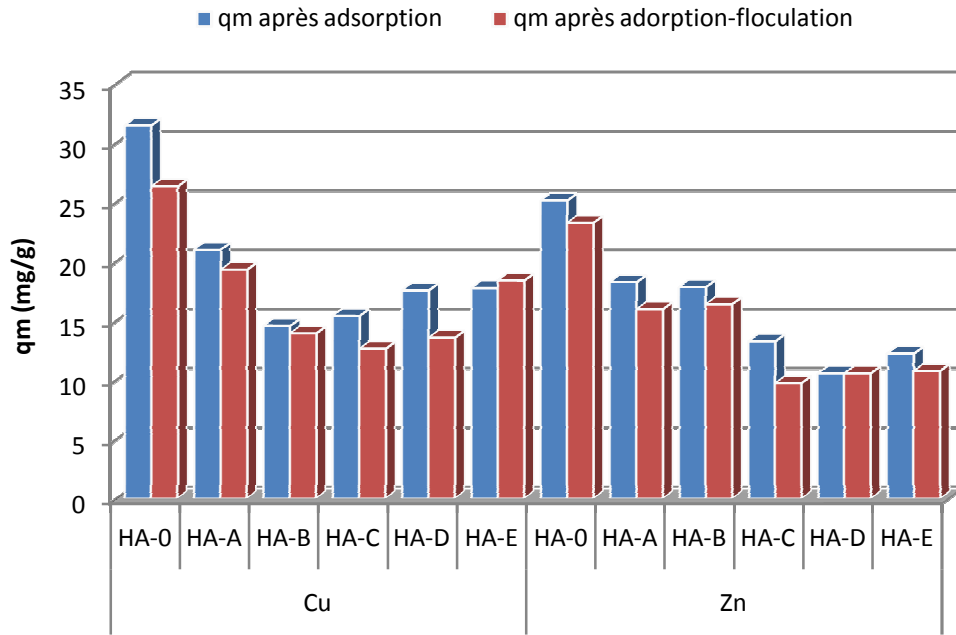


Figure VI - 32 : Capacités d'adsorption des cations Cu et Zn après adsorption ou Adsorption floculation sur les échantillons d'hydroxyapatite. Conditions opératoires :  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$  ;  $\text{pH}6$  ;  $C_A = 3\text{g/L}$ .

## CONCLUSION

Notre étude a eu comme objectif le traitement de solutions synthétiques chargées en métaux lourds Cuivre, Cobalt ou Zinc par le biais d'adsorption sur deux supports minéraux, l'hydroxyapatite, que nous avons synthétisé par voie chimique, avec ses différentes fractions granulométriques ; et la bentonite sodique que nous avons obtenu par modification de la bentonite Algérienne de Maghnia.

L'étude de l'adsorption des trois métaux sur hydroxyapatite (échantillon HA-0) et sur bentonite activée a montré l'efficacité des deux adsorbants à éliminer les métaux lourds, avec comme détail, les points suivants :

- Une capacité d'adsorption sur HA-0 qui avoisine 30 mg/g ; et sur bentonite qui est de 20 à 29 mg/g avec des taux d'élimination allant de 88 à 96% pour l' HA-0 ; et entre 54 et 91% pour la bentonite.
- L'ordre de sélectivités des deux adsorbants vis-à-vis des trois métaux est le même:  $Co > Cu > Zn$  ; toutefois, l' HA-0 a montré un pouvoir adsorbant plus fort.
- La modélisation de la cinétique a révélée sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre. L'ordre décroissant des vitesses d'adsorption est  $k_{2,Co} > k_{2,Cu} > k_{2,Zn}$  pour l' HA-0 ; il est:  $k_{2,Zn} > k_{2,Cu} > k_{2,Co}$  pour la bentonite.
- La cinétique d'adsorption sur HA-0 est très rapide en comparaison à d'autres études, particulièrement pour les cations  $Co^{2+}$ .
- Le mécanisme d'adsorption sur hydroxyapatite est un échange d'ion, avec comme cations échangeable  $Ca^{2+}$  et  $H^+$  de la structure apatitique. Et celui sur bentonite est aussi un échange d'ions alcalins et alcalino-terreux contre les ions métalliques en solution.
- L'étude de l'effet du pH et celui de la concentration en adsorbant a donné comme résultats un pH optimal de 5 à 6 et une charge d'adsorbant optimale de 3 g/L et ce pour les deux adsorbants.
- L'examen de l'effet de l'adsorption sur le pouvoir tampon de l'HA-0 a montré l'abaissement de son  $pH_{PCN}$  de 9,2 à 6,5 ; et la réduction de l'intervalle de pH où s'exerce cet effet tampon de 3 unités pH.
- L'étude de l'effet de la charge cationique initiale, et des isothermes d'adsorption des métaux Cu et Zn sur la bentonite et les différentes fractions d'hydroxyapatite a révélé une bonne adsorption avec les deux échantillons HA-0 et bentonite ; avec des isothermes d'adsorption suivant le modèle de Langmuir.

Cependant, l'utilisation de l'hydroxyapatite comme adsorbant a généré des suspensions turbides, qui sont difficilement décantables : le suivi de la décantation naturelle a démontré que le processus est lent, un abattement de 98% de la turbidité n'est atteint qu'au bout de 6 heures de décantation.

Ceci nous a emmené à utiliser le chitosane comme agent coagulant floculant. Les résultats les plus pertinents sont les suivants:

- Une très bonne efficacité est montrée par le chitosane pour éliminer la turbidité des différents échantillons d'hydroxyapatite de différentes fractions. Le taux d'élimination au bout de 30 minutes de décantation excède dans tous les cas de figure les 98%. Soit une réduction moyenne de temps de décantation d'un facteur de 1/12.
- La plage optimale des doses en chitosane est 0,2 à 2 mg de chitosane/L et ce pour des pH optimisés entre 6 et 7.
- Le couplage entre l'adsorption et la coagulation-floculation peut être considéré comme intéressant et efficace, et ce même en présence des cations métalliques, en effet, la turbidité résiduelle va de 40 à 10 NTU, soit plus de 99% d'abattement.
- En présence du chitosane, l'efficacité de l'adsorption des cations métalliques sur hydroxyapatite semble très peu affectée, les capacités d'adsorption restent satisfaisantes.

Enfin ; les résultats de notre étude peuvent être qualifiés de très importants, encourageants, et originaux, tout en mettant un accent sur la valorisation des déchets pour la préservation de l'environnement.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'investigation de la faisabilité du traitement en continu ; puis l'essai de traitement d'effluents industriels réels par les mêmes matériaux utilisés.

## BIBLIOGRAPHIE

- Aïmar, P., Bacchin, P., & maurel, A. (2010). traitement physicochimique des déchets. *Techniques de l'ingénieur* (J 2790), pp. 1-20.
- Aïssa, A., Debbabi, M., Gruselle, M., Thouvenot, R., Flambard, A., Patrick, G., et al. (2009). Sorption of tartrate ions to lanthanum (III)-modified calcium fluor- and hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science* , 330, pp. 20–28.
- Ahn, C. K., Park, D., Woo, S. H., & Park, J. M. (2009). Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. *Journal of Hazardous Materials* , 164, pp. 1130–1136.
- Andrès, Y., Faur-Brasquet, C., Gérente, C., & Le Cloirec, P. (2007). Élimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau. *Techniques de l'ingénieur* ( M 8000), pp. 1-14.
- Antoniadis, V., Tsadilas, C. D., Samaras, V., & Sgouras, J. (2006). Availability of Heavy Metals Applied to Soil through Sewage Sludge. Dans *Trace elements in the environment* (pp. 39-61). Taylor & Francis.
- Beaulieu, C. (2007). Les effets multiples du chitosane. *Phytothérapie* (Hors-série), pp. HS38–HS45. Springer.
- Benefield, L. D., & Morgan, J. M. (1999). Chemical precipitation. Dans R. D. Letterman (Éd.), *Water quality and treatment A Handbook of Community Water Supplies* (éd. 5th Edition, pp. 10.1-10.60). McGRAW-HILL, INC.
- Bradl, H. B. (2005). *Interface science and technology: Heavy metals in the environment* (Vol. 6). ELSEVIER.
- Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goyoolea, F., Arguelles-Monal, W., Desbrières, J., & Rinaudo, M. (2001). An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer* , 42, pp. 3569–3580.
- Chen, X., Wright, J.-V., & Conca, J.-L. (1997). Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite. *Water, Air, and Soil Pollution* , 98, pp. 57-78.
- Chiffolleau, J. F. (2001). *La contamination métallique*. Programme Scientifique Seine-Aval. Haute-Normandie: Quae.
- Corami, A., Mignardi, S., & Ferrini, V. (2007). Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials* , 146, pp. 164–170.
- Cox, C. R. (1967). *Techniques et control du traitement des eaux*. Organisation Mondiale de la Santé.
- Crini, G., Badot, P.-M., & Morin-Crini, N. (2009). Traitement des eaux par du chitosane: intérêts, méthodes et perspectives. *Techniques de l'ingénieur* (RE-126).
- Crini, G., Guibal, E., Morcellet, M., Torri, G., & Badot, P.-M. (2009). Chitine et chitosane. Préparation, propriétés et principales applications. Dans G. Crini, P.-M. Badot, & E. Guibal



- (Éds.), *Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application* (pp. 19-54). Presses universitaires de Franche-comté.
- Dechow, F. J. (1989). *Separation and purification techniques in biotechnology*. Noyes Publications.
  - Degremont. (1989). *Mémento technique de l'eau* (éd. 9). Paris, France: Lavoisier.
  - Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* , 157, pp. 220–229.
  - Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., & Mbonimpa, M. (2006). Mécanisme de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *La revue en sciences de l'environnement* , 7 (2), pp. 1-9.
  - Dimovic, S., Smiciklas, I., Plecas, I., Antonovic, D., & Mitric, M. (2009). Comparative study of differently treated animal bones for Co<sup>2+</sup> removal. *Journal of Hazardous Materials* , 164, pp. 279–287.
  - Do, D. D. (1998). *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*. Imperial College Press.
  - Dutta, P. K., Dutta, J., & Tripathi, V. S. (2004). Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific and Industrial Research* , 63, pp. 20-31.
  - Eichert, D., Drouet, C., Sfhia, H., Rey, C., & Combes, C. (2009). *Nanocrystalline apatite-based biomaterials*. Nova Science Publishers.
  - Erdem, B., Özcan, A., Gök, Ö., & Özcan, A.-S. (2009). Immobilization of 2,2'-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions. *Journal of Hazardous Materials* , 163, pp. 418–426.
  - European Commission DG ENV. E3. (2002). *Heavy Metals in Waste*.
  - Garnier, C. (2004). *Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Application aux eaux naturelles*. Thèse de Doctorat Université du Sud Toulon Var.
  - Gooch, J. W. (Éd.). (2007). *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Springer.
  - Grim, R. E., & Guven, N. (1978). Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Dans *Developments in sedimentology* (Vol. 24). Elsevier.
  - Guibal, E. (2005). Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. *Progress in Polymer Science* , 30, pp. 71–109.
  - Guibal, E., & Roussy, J. (2007). Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). *Reactive & Functional Polymers* , 67, pp. 33–42.
  - Guisnet, M., & Ribeiro, F. R. (2006). *Les zéolithes un nanomonde au service de la catalyse*. EDP Sciences.
  - Hadioui, M. (2009). *Synthèse d'hydroxyapatite et de silice greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse*. Université Toulouse III-PAUL SABATTIER.
  - Hayek, E., & Newesely, H. (1963). Pentacalcium monohydroxyorthophosphate. *Inorganic Synthesis* , 7, pp. 63–65.

- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE* , 76 ( Part B).
- Ho, Y. S., Porter, J. F., & McKay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, and Soil Pollution* , 141, pp. 1–33.
- Ho, Y.-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* , B136, pp. 681–689.
- Hogg, R. (2005). Flocculation and dewatering of fine-particle suspensions. Dans H. Stechemesser, & D. Bohulav (Éds.), *Coagulation flocculation* (éd. 2nd Edition, pp. 805-850). Taylor & Francis.
- Inglezakis, V., & Grigoropoulou, H. (2004). Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. *Journal of Hazardous Materials* , B112, pp. 37–43.
- Jaramillo, J., Gomez-Serrano, V., & Alvarez, P. M. (2009). Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones. *Journal of Hazardous Materials* , 161, pp. 670–676.
- January, M. C., Cutright, T. J., Van Keulen, H., & Wei, R. (2008). Hydroponic phytoremediation of Cd, Cr, Ni, As, and Fe: Can *Helianthus annuus* hyperaccumulate multiple heavy metals? *Chemosphere* , 70, pp. 531–537.
- Karapinar, N., & Donat, R. (2009). Adsorption behaviour of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> onto natural bentonite. *Desalination* , 249, pp. 123–129.
- Kasaai, M. R. (2008). A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* , 71, pp. 497–508.
- Kasaai, M. R. (2007). Calculation of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent–temperature system using experimental reported viscometric constants data. *Carbohydrate Polymers* , 68, pp. 477–488.
- Kaya, A., & Ören, A. H. (2005). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials* , B125, pp. 183–189.
- Keck, G., & Vernus, E. (2000). Déchets et risques pour la santé. *Techniques de l'ingénieur* (G 2450), pp. 1-17.
- Keller, J. U., & Staudt, R. (2005). *Gas adsorption equilibria, Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*. Springer.
- Kim, K.-W., & Kang, S.-Y. (2006). Bacterial Biosorption of Trace Elements. Dans *Trace elements in the environment* (pp. 325-340). Taylor & Francis.
- Kubilay, S., Gürkan, R., Savran, A., & Sahan, T. (2007). Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption* , 13, pp. 41–51.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006). Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* , 118, pp. 83–98.

- Laforest, V., Bourgois, J., & Hausler, R. (2010). Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides. *Techniques de l'ingénieur* (J 3965), pp. 1-20.
- Lagaly, G. (2005). From Clay Mineral Crystals to Colloidal Clay Mineral Dispersions. Dans H. Stechemesser, & D. Bohulav (Éds.), *Coagulation flocculation* (éd. 2nd Edition, pp. 519-600). Taylor & Francis.
- Landner, L., & Reuther, R. (2005). *Metals in Society and in the Environment*. Kluwer Academic Publishers.
- Le Coarer, J. (2003). *Chimie le minimum à savoir*. EDP SCIENCES.
- Lefebvre, D. D., & Edwards, C. (2010). Decontaminating Heavy Metals from Water Using Photosynthetic Microbes. Dans V. Shah (Éd.), *Emerging Environmental Technologies* (pp. 57-73). Springer.
- Letterman, R. D., Amirtharajah, A., & O'Melia, C. R. (1999). Coagulation and flocculation. Dans R. D. Letterman (Éd.), *Water quality and treatment, A Handbook of Community Water Supplies* (éd. 5th Edition, pp. 6.1-6.66). McGRAW-HILL, INC.
- Liu, Y., Shen, X., Xian, Q., Chen, H., Zou, H., & Gao, S. (2006). Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4'-methylbenzo-15-crown-5. *Journal of Hazardous Materials*, *B137*, pp. 1149–1155.
- Mandjiny, S., Matis, K. A., Zouboulis, A. I., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Rouchaud, J. C., et al. (1998). Calcium hydroxyapatites: evaluation of sorption properties for cadmium ions in aqueous solution. *Journal of Materials Science*, *33*, pp. 5433 – 5439.
- Maurel, A. (1975). Filtration membranaire - Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité . *Techniques de l'ingénieur* (J 2790), pp. 1-23.
- Mehdinejad, M. H., Bina, B., Nikaeen, M., & Attar, H. M. (2009). Effectiveness of chitosan as natural coagulant aid in removal of turbidity and bacteria from turbid waters. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, *7* (3,4), pp. 845-850.
- Mocanu, R., Cucu-Man, S., & Steinnes, E. (2006). Heavy Metals Pollution: An Everlasting Problem. Dans I. Barnes, & K. J. Rudzinski (Éds.), *Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes* (pp. 359–368). Springer.
- Monteil-Rivera, F., Masset, S., Dumonceau, J., Fedoroff, M., & Jeanjean, J. (1999). Sorption of selenite ions on hydroxyapatite. *Journal of Materials Science Letters*, *18*, pp. 1143 – 1145.
- Moyen, P. (2010). <http://www.universalis.fr/encyclopedie/metalloides/>. Consulté le Juin 6, 2009, sur <http://www.universalis.fr>.
- Murray, H. H. (2007). Applied clay mineralogy. Dans *Developments in Clay Science* (Vol. 2). Elsevier.
- Pal, A., & Paul, A. K. (2008). Microbial extracellular polymeric substances: central elements in heavy metal bioremediation. *Indian Journal of Microbiology*, *48*, pp. 49–64.
- Park, J. (2008). *Bioceramics: Properties, Characterizations, and Applications*. Springer.
- Peng, J. f., Song, Y. h., Yuan, P., Cui, X. y., & Qiu, G. l. (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, *161*, pp. 633–640.

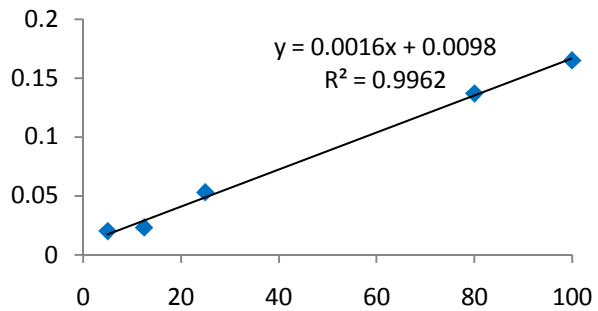
- Pulford, I., & Watson, C. (2003). Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees - a review. *Environment International* , 29, pp. 529– 540.
- Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Sfihi, H., & Barroug, A. (2007). Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implications for biominerals and biomaterials. *Materials Science and Engineering* , C 27, pp. 198–205.
- Roque-Malherbe, R. M. (2007). *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*. Taylor & Francis.
- Rudzinski, W., & Płazinski, W. (2008). Kinetics of multi-site-occupancy adsorption at the solid/solution interfaces. The absolute rate theory approach. *Annales Universitatis Mariae Curie - Skłodowska* , LXIII (12).
- Ruthven, D. M. (2008). Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. *Molecular Sieves* , 7, pp. 1–43.
- Sanz-Medel, A. (1998). Toxic trace metal speciation: importance and tools for environmental and biological analysis. *Pure & Applied Chemistry* , 70 (12), 2281-2285.
- Shammas, N. K. (2005). Coagulation and Flocculation. Dans L. K. Wang, Y. Hung, & N. K. Shammas (Éds.), *Handbook of Environmental Engineering, Volume 3: Physicochemical Treatment Processes* (pp. 103-139). The Humana Press.
- Shawabkeh, R. A., Al-Khashman, O. A., Al-Omari, H. S., & Shawabkeh, A. F. (2007). Cobalt and zinc removal from aqueous solution by chemically treated bentonite. *Environmentalist* , 27, pp. 357–363.
- Sheha, R. R. (2007). Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites. *Journal of Colloid and Interface Science* , 310, pp. 18–26.
- Sistani, K. R., & Novak, J. M. (2006). Trace metal accumulation, movement, and remediation in soils receiving animal manure. Dans *Trace elements in the environment* (pp. 689-706.). Taylor & Francis.
- Sljivic, M., Smiciklas, I., Plecas, I., & Mitric, M. (2009). The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties onto retention of Cu<sup>2+</sup> ions. *Chemical Engineering Journal* , 148, pp. 80–88.
- Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I., & Mitric, M. (2006). Removal of Co<sup>2+</sup> from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Water Research* , 40 , pp. 2267 – 2274.
- Smiciklas, I., Onjia, A., Raicevic, S., & Janackovic, Đ. M. (2008). Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials* , 152, pp. 876–884.
- Sun, L.-M., & Meunier, F. (2008). Adsorption, Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur* (J 2730).
- Tripathy, T., & Ranjan De, B. (2006). Flocculation : A New Way to Treat the Waste Water. *Journal of Physical Sciences* , 10, pp. 93 – 127.
- Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnol. Prog.* , 11 (3), pp. 235-250.
- W. Wesley Eckenfelder, J. (2000). *Industrial Water Pollution Control* (éd. 3rd Edition). McGraw-Hill.

- Wang, Y.-J., Chen, J.-H., Cui, Y.-X., Wang, S.-Q., & Zhou, D.-M. (2009). Effects of low-molecular-weight organic acids on Cu(II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* , 162, pp. 1135–1140.
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L., & Juang, R.-S. (2010). A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. *Journal of Environmental Management* , 91, pp. 798–806.
- Yamamoto, K., & Okonogi, S. (1999). Adsorption of Pharmaceutical Organic Compounds onto Porous Materials. Dans *Surface of nanoparticles and porous materials* (pp. 763-780).
- Yang, R. T. (2003). *Adsorbents, Fundamentals and applications*. WILEY INTERSCIENCE.
- Zemmouri, H. (2008). *Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux*. Mémoire de Magister, Département de Génie de l'Environnement, ENP, Alger.

## ANNEXE

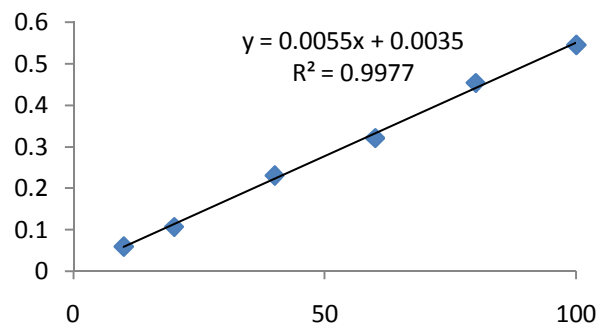
### I- Courbe d'étalonnage du Zinc:

| C (mg/L) | A     |
|----------|-------|
| 5        | 0.02  |
| 12.5     | 0.023 |
| 25       | 0.053 |
| 80       | 0.137 |
| 100      | 0.165 |



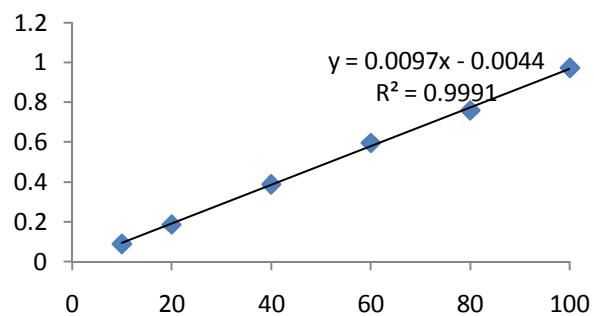
### II- Courbe d'étalonnage du Cuivre:

| C (mg/L) | A     |
|----------|-------|
| 10       | 0.060 |
| 20       | 0.107 |
| 40       | 0.231 |
| 60       | 0.321 |
| 80       | 0.454 |
| 100      | 0.545 |



### III- Courbe d'étalonnage du Cobalte:

| C (mg/L) | A     |
|----------|-------|
| 10       | 0.09  |
| 20       | 0.187 |
| 40       | 0.388 |
| 60       | 0.595 |
| 80       | 0.758 |
| 100      | 0.971 |



## ملخص

الهدف الأساسي لهذا البحث هو دراسة قدرة مادة الهيدروكسي أباتيت على امتزاز شوارد المعادن الثقيلة (Zn Co ،Cu) المنحلة في الماء، وتأثير بعض الظروف التجريبية على ذلك. وقد بينت النتائج مدى سرعة عملية الامتزاز بالنسبة للمعادن الثلاثة بحيث تم التخلص من 94%، 96% و 84% من الكميات الأصلية للنحاس، الكوبالت والزنك على الترتيب وذلك في ظرف ساعتين. أما القيم المثلى للـpH فهي تقدر من 5 إلى 6 و بالنسبة لتركيز الممتزّ الأمثل فيقدر بـ 3 غ/ل. وقد أعطت نفس الدراسة المجراة على مادة البنتونيت المستخرجة من مغنية نتائج مماثلة، مع قدرة أقل على امتزاز الزنك (54%).

الهدف الثاني لبحثنا هو دراسة إمكانية التخلص من العكارة الناتجة عن الهيدروكسي اباتيت بعد الامتزاز، وذلك عن طريق تقنية التخثير والترويب مع استعمال مخدّر عضوي، الكيتوزان المستخلص من قشور الجمبري. وقد بين الكيتوزان نجاعته في التخلص من أكثر من 98% من العكارة مع كل عينات الهيدروكسي أباتيت المدروسة (المتيمزة بجسيمات ذوات أحجام مختلفة)، وذلك بعد 30 دقيقة من بداية الترسب. أما الجمع بين تقنيتي الامتزاز والتخثير والترويب فقد أبدى نجاعته في التخلص من 99% من العكارة.

**الكلمات المفتاحية:** امتزاز، نحاس، كوبالت، زنك، معادن ثقيلة، هيدروكسي أباتيت، بنتونيت، كيتوزان، تخثير و ترويب، عكارة

## Abstract

The aim of this work is to investigate the ability of hydroxyapatite to adsorb heavy metals (Cu, Co and Zn) from synthetic solutions ; and the effects of some factors on this removal. The results obtained showed a good adsorption kinetic for the three cations (about 2 hours for equilibrium) and a high elimination rate that are 94%, 96% and 84% for Cu, Co and Zn respectively. The optimum values for pH are 5 to 6, and for adsorbent concentration is 3 g/L. The same study, with sodium-bentonite of Maghnia used as adsorbent, showed similar results.

The flocculation efficiency to eliminate turbidity generated by hydroxyapatite suspensions of various particle sizes was studied using chitosan extracted from shrimp shells as coagulant; as a result, chitosane exhibited high efficiency and removed up than 98% of initial turbidity. Even by coupling adsorption with coagulation flocculation, chitosan showed also high faculty of flocculation with 99% of elimination rate, but the adsorption capacity was slightly reduced.

**Key words:** adsorption, heavy metals, copper, cobalt, zinc, hydroxyapatite, bentonite, chitosan, coagulation flocculation, turbidity.

## Résumé

Le principal objectif de cette étude est d'évaluer le pouvoir adsorbant de l'hydroxyapatite, vis-à-vis des cations métalliques Cu, Co et Zn ; ainsi que les différents paramètres y influençant. Les résultats montrent une cinétique d'adsorption rapide pour les trois métaux (ne dépassant pas 2 heures) avec des taux élevés d'élimination (94%, 96% et 84% pour le Cu, Co et Zn respectivement) ; les valeurs optimales de pH étant 5 à 6, celles de la concentration en adsorbant est 3g/l. L'étude similaire que nous avons faite avec la bentonite sodique de Maghnia, a montré des résultats pareils avec une efficacité moindre pour le zinc (54%).

L'évaluation de l'efficacité de la coagulation-floculation à éliminer les turbidités générées par les suspensions d'hydroxyapatite de différentes granulométries, a montré l'efficacité du chitosane extrait des carapaces de crevettes comme agent coagulant (abattement > 98% au bout de 30 min de décantation). Couplée avec l'adsorption, la floculation reste toujours efficace (élimination de 99% de la turbidité). Toutefois, les capacités d'adsorption obtenue dans ce cas étant moindres.

**Mots clés :** adsorption, métaux lourds, cuivre, cobalt, zinc, hydroxyapatite, bentonite, chitosane, coagulation floculation, turbidité.