

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ ABOU BAKR BELKAID -TLEMCEEN-

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



## MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

*Pour l'obtention du diplôme de :*

*MASTER en chimie*

*Option: Sciences séparative et environnement*

*Présenté par :*

*M<sup>elle</sup> Afif ikram*

*Modification de la zircone phosphate par un sel  
Organique -Applications à l'adsorption de  
Chrome(III).*

*Soutenu à Tlemcen, le 06/06/2016 devant le jury composé de :*

Président :	<b>Mr. DiDi Mohamed Amine</b>	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineurs :	<b>Mr. Belhouche Nasreddine</b>	Professeur à l'Université de Tlemcen
	<b>Mr. Abderrahim Omar</b>	Professeur à l'Université de Tlemcen
Rapporteur :	<b>Mr. MAKHOUKHI Benamar</b>	Professeur à l'Université de Tlemcen

Année universitaire 2015-2016

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## Dédicaces

*Je tiens à dédier ce mémoire:*

*A ma très chère Mère et à mon cher Père en témoignage et en gratitude de leur dévouement, de leur soutien permanent durant toutes mes années d'études, leur sacrifice illimité, leur réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, mon instruction et pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affections sans limite*

*A mes sœurs.*

*A mes frères.*

*A la joie de notre famille Abderrahmane je lui souhaite une longue vie et que le dieu le préserve.*

*A mes grands parents.*

*A tout mes camarades de ce master.*

*A mes deux meilleurs amis Imane et Meriem.*

*A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Ikram*

## REMERCIEMENTS

*Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein des Laboratoires des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université Abou-bekr Belkaïd de Tlemcen.*

*J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, Monsieur Makhoukhi Benamar, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur Didi Mohamed Amine, Professeur à l'Université de Tlemcen et Directeur du Laboratoire (LTSP), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Belkhouche Nasreddine, Professeur à l'Université de Tlemcen et à monsieur Abderrahim Omar, Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce jury.*

*Ma reconnaissance va également envers tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, ainsi que tous les collègues et amis du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) pour leur sympathie en particulier «Melle Belbachir Ihssane» et «Melle Benaouda Waffaâ» pour leurs aide tout le long de ce travail.*

*Enfin, J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*

**Sommaire**

**INTRODUCTION GENERALE .....1**

**PARTIE THEORIQUE**

**Chapitre 1. La Zirconie**

**I. Introduction ..... 3**

1. Description..... 3

2. Préparation industrielle de la Zirconie..... 3

3. Propriétés de l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ )..... 5

4. Produits fabriqués à partir d'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ )..... 5

5. Les différentes structures cristallographiques de la Zirconie ..... 6

**II. La zirconie phosphate ..... 7**

1. Histoire ..... 7

2. Fabrication de phosphate de Zirconium..... 8

3. propriété de Zirconie Phosphate ..... 8

3.1. Structure de zirconie phosphate..... 9

3.2. Les caractères de la Phosphate de zirconium..... 10

3.3. Les applications de phosphate de zirconium..... 10

**III. Le chlorure de zirconyle ..... 10**

a. Description..... 10

b. La production et la structure ..... 10

**Chapitre II. Le Chrome**

**I. Introduction ..... 11**

1. Aperçu Général sur le Chrome..... 11

2. Histoire..... 11

3. Propriétés..... 11

4. Composés du Chrome..... 12

5. Utilisation..... 13

6. Présence du chrome dans la nature..... 14

7. Toxicologie, éco toxicologie..... 14

8. Les procédés d'élimination du chrome..... 14

**II. Technique d'analyse ..... 15**

1. Principe.....	16
2. Appareillage.....	16
a. La lampe à cathode creuse.....	17
b. Le nébuliseur.....	17
c. La flamme – atomisation.....	17
3. Quelques applications.....	18
4. Avantage.....	18
5. Limites de la technique.....	18
6. Interférences.....	18
.....	

### **Chapitre III. L'adsorption**

1. Introduction.....	20
2. Types d'adsorption.....	20
2-1. La physisorption.....	20
2-2. La chimisorption.....	20
3. Modélisation de l'adsorption des métaux sur des supports solide.....	21
3-1. Cinétique d'adsorption.....	21
4. Modélisation de l'adsorption.....	22
a) Modèle de Freundlich.....	22
b) Modèle de Langmuir.....	23
5. Calcul des quantités adsorbées.....	23
6. Thermodynamique d'adsorption.....	24
7. Classification des isothermes.....	24
8. Théorie des échangeurs d'ions.....	25
9. Capacité d'échange.....	26

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>i. Synthèse d'un sel de bis-imidazolium.....</b>	<b>27</b>
1.1. Les réactifs utilisés pour les synthèses.....	27
1.2. Mode opératoire général.....	27
1.3. Technique d'analyse des sels organiques.....	27
<b>ii. Préparation de la zircon phosphate.....</b>	<b>28</b>

a. Recristallisation de l'oxyde de zirconium .....	28
b. Préparation de la zircone phosphate-potassium $Zr(O_3POK)_2$ .....	28
c. <i>Protocole d'intercalation de la zircone phosphate potassique par un sel p.MBIM</i> .....	28
<b>iii. Adsorption de Chrome</b> .....	29
1)- <i>principe</i> .....	29
2)- <i>Réalisation d'adsorption</i> .....	29
3)- <i>Matériels et verreries utilisés</i> .....	29
4)- <i>Produits chimiques</i> .....	29
5)- <i>Préparation des solutions</i> .....	30
a- <i>Solution mère de Chrome 20ppm</i> .....	30
b- <i>Préparation de solutions diluées de Chrome 20 ppm</i> .....	30
6)- <i>Etude paramétrique</i> .....	30
1- <i>Détermination du temps d'équilibre</i> .....	30
2- <i>Effet de volume</i> .....	31
3- <i>Effet de la concentration</i> .....	31
4- <i>Effet de pH</i> .....	31
5- <i>Effet de vitesse d'agitation</i> .....	32
<b><u>PARTIE PRATIQUE</u></b>	
<b>I. Synthèses du sel de bisimidazolium</b> .....	33
1. <i>Introduction</i> .....	33
2. <i>Mode opératoire général</i> .....	33
3. <i>Schéma de la réaction</i> .....	33
4. <i>Caractérisations du produit de synthèse</i> .....	34
<b>II. Intercalation de la zircone phosphate par le sel de bisimidazolium</b> .....	36
1. <i>Caractérisation de l'oxyde de zirconium</i> .....	36
1.1. <i>Diffraction des rayons (D-RX)</i> .....	36
1.2. <i>Caractérisation par Infrarouge</i> .....	36
1.3. <i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i> .....	37
2. <i>Caractérisation de la zircone phosphate (<math>\alpha</math>-<math>Zr(O_3POH)_2 \cdot H_2O</math>)</i> .....	38
3. <i>Caractérisation de la zircone phosphate-potassium <math>Zr(O_3POK)_2</math></i> .....	38
4. <i>Caractérisation de la zircone phosphate modifiée par (D-RX)</i> .....	39
<b>III. Adsorption du Cr(III) par la Zircone phosphate</b> .....	40

<b>i- Introduction</b> .....	<b>40</b>
1. Courbe d'étalonnage du Chrome .....	40
<b>ii. Adsorption du Chrome par la zircone phosphate-p.MBIM</b> .....	<b>41</b>
a. Détermination du temps d'équilibre .....	41
b. Effet du temps d'agitation sur la capacité de l'adsorption.....	43
c. Modèle cinétique .....	43
➤ Modèle du pseudo premier ordre .....	44
➤ Modèle du pseudo second ordre.....	45
d. Effet du volume de la phase aqueuse .....	46
e. Effet de la vitesse d'agitation .....	46
f. Effet de la concentration initiale en Cr(III) .....	47
g. Isotherme d'adsorption.....	48
• Isotherme de Langmuir.....	49
• Isotherme de Freundlich .....	49
h. Effet du pH initial de la phase aqueuse.....	51
<b>iii. Adsorption de Chrome par la zircone phosphate potassique</b> .....	<b>52</b>
a. Détermination du temps d'équilibre .....	52
b. Effet du temps d'agitation sur la capacité d'adsorption.....	53
c. Modèle cinétique.....	53
➤ Modèle du pseudo premier ordre .....	53
➤ Modèle du pseudo second ordre.....	54
d. Effet du volume de la phase aqueuse .....	55
e. Effet de la vitesse d'agitation .....	56
f. Effet de la concentration initiale en Cr(III) .....	56
g. Isotherme d'adsorption.....	57
• Isotherme de Langmuir.....	57
• Isotherme de Freundlich.....	58
h. Effet du pH initial de la phase aqueuse.....	59
 <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	 <b>61</b>
<b>REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>62</b>

## Abréviations et symboles utilisés

Zircone phosphate  $K^+$ : zircone phosphate potassique

$ZrO_2$ : l'oxyde de zirconium

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

ATG : analyse thermique gravimétrique

BET : Brunauer, Emmett et Teller

RMN : résonance magnétique nucléaire

p-MBIM : le chlorure de bis (methylimidazolium)phenylenebis(methylene)

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique

$S_p$  : surface spécifique

$d_{hkl}$  : distance interfeuillelet (Å)

$q_e$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

$K_1$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

$K_c$  : constante d'équilibre

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbât

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

R : coefficient de corrélation

$\emptyset$  : diamètre

Abs : absorbance

ppm : parties par million

$\lambda$  : longueur d'onde (nm)

**Introduction générale**

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles en gendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, les tanneries etc. produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés de traitement spécifiques.

Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques de séparation telle que l'échange d'ions et l'adsorption. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatiles. Ces procédés ne nécessitent pas beaucoup d'énergie comparés aux procédés électrochimiques, tels que l'oxydation avancée par plasma, électro-photon, photocatalyse, etc. Ces derniers peuvent entraîner la formation de radicaux libres et même d'intermédiaires plus toxiques que le composé initial.

L'industrie utilise les métaux lourds dans divers domaines puisqu'ils présentent une conductivité électrique élevée, cependant ces métaux lourds présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des effets toxiques sur le système nerveux, des effets cancérigènes sur le sang et la moelle osseuse et des troubles rénaux.

Les méthodes mises en œuvre aujourd'hui pour traiter les rejets pollués par les métaux lourds visent généralement à récupérer ces métaux, afin de les réutiliser et

ainsi diminuer ces impacts éco toxicologique. Les méthodes physico-chimiques comme la précipitation, l'oxydo-réduction, les méthodes électrochimiques, la distillation, la filtration, l'échange d'ions et les techniques membranaires sont largement utilisées pour extraire des métaux dans voie hydro métallurgique.

Ces dernières années beaucoup de chercheurs se sont intéressés à l'adsorption à cause de sa simplicité.

L'objectif de notre travail se situe dans ce cadre.

➤ La première partie concerne la préparation de nouvelles zircone phosphate modifiées par intercalation d' un sel organique (bis-imidazolium). La préparation des zircons phosphates intercalées a été effectuée dans le but de mettre en œuvre et de promouvoir de nouvelles matrices absorbantes hydrophobes et organophiles, qui vont être destinées essentiellement au traitement des eaux polluées par les métaux lourds. L'idée de départ était de modifier la structure de la zircone phosphate en intercalant des cations organiques dans le volume inter lamellaire afin d'espacer le plus possible les feuillets et lui donner un caractère hydrophobe et organophile.

➤ La deuxième partie du travail concerne l'application des Zircone phosphate préparées dans l'adsorption d'un chrome(III).

➤ Dans la troisième partie, on se propose d'optimiser les conditions d'extraction de Chrome(III), à partir d'une solution aqueuse de Chlorure de Chrome hexa-hydraté par la Zircone phosphate modifier et nom modifier. Les paramètres à étudier sont le temps d'agitation, la concentration initiale en Cr(III), le pH initial de la phase aqueuse, le volume initiale de la phase aqueuse, la vitesse d'agitation.

La cinétique et les isothermes d'adsorptions ont été étudiées dans le but de décrire le modèle d'adsorption de chrome(III) par la zircone phosphate modifier et nom modifier. La capacité maximale de rétention de Cr (III) a été déterminée.

Ce travail s'articule autour de trois parties:

- Une partie bibliographique dans laquelle sont introduites toutes les notions et définitions nécessaires pour la compréhension de ce que nous allons faire.
- Une partie expérimentale décrivant l'ensemble des expériences effectuées pour la mise en œuvre de ce travail.
- Une partie résultats et discussion dont laquelle sont traités les résultats obtenus.

## Chapitre I : La Zircone

### ***I. Introduction***

Les matériaux à base de Zircone ont été activement étudiés [1, 2] en raison de leurs énormes applications dans des dispositifs électrochimiques tels que les pompes à oxygène [3], électrolyte à semi-conducteur pour les piles à combustible [4]. Les propriétés électrolytiques sont très significatives et elles peuvent être modifiées en enduisant des cations de valence appropriés [4].

### ***1. Description***

L'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) ou Zircone se trouve à l'état naturel sous forme de minerai rare appelé Baddeleyite dont les principaux gisements sont situés en Afrique du Sud. Cette source est cependant trop faible pour satisfaire à une demande de production industrielle. C'est par contre, le sable zirconfère d'Australie constitué de 67 % de silicate de zirconium qui permet de répondre à cette demande. L'utilisation de la zircone à l'état naturel se limite sous forme de poudre abrasive ou d'additif de renfort car elle se fissure. Son système cristallin est monoclinique. Le premier minerai a été découvert par Joseph Baddeley au Sri Lanka en 1892. Depuis quelques années, son nom est sur toutes les lèvres. Des industriels aux laboratoires de prothèse, des chirurgiens-dentistes aux patients eux-mêmes, la zircone est la star des biomatériaux dentaires. Beaucoup l'utilisent mais peu de gens la connaissent vraiment.



**Figure .1 :** Représentation de l'oxyde de zirconium a l'état naturel.

### ***2. Préparation industrielle de la Zircone***

La zircone est élaborée selon trois voies principales :

- Une première voie consiste à préparer la zircone sous forme fondue, par réduction du zircon à l'aide de carbone, dans un four électrique à arc, vers 2 800°C. La réaction est la suivante :



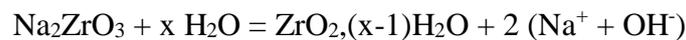
La silice est réduite en monoxyde de silicium (SiO) volatil qui, à l'air, hors du four, se réoxyde en fumée de silice.

Le carbure de zirconium est ensuite grillé à l'air, vers 700°C, pour donner de la zircone d'une pureté de 98 à 99 % en ZrO<sub>2</sub>.

- Une deuxième voie consiste à réaliser une fusion alcaline du zircon, à l'aide d'hydroxyde ou de carbonate de sodium. Par exemple en présence d'hydroxyde de sodium, à 650°C, la réaction est la suivante :

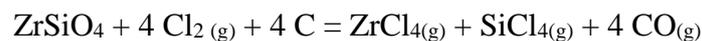


Après refroidissement, le mélange de zirconate de sodium et de métasilicate de sodium est broyé puis en présence d'eau, le métasilicate passe en solution et le zirconate de sodium s'hydrolyse pour donner un précipité de zircone hydratée selon la réaction :



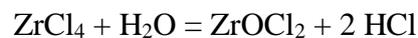
La zircone hydratée est ensuite calcinée pour donner la zircone. La pureté obtenue est de 99,9 % en ZrO<sub>2</sub> + HfO<sub>2</sub>.

- Une troisième voie, dérive de la fabrication du zirconium, par carbochloration, à 1 100°C, en lit fluidisé selon la réaction :



Par refroidissement en dessous de 200°C, le tétrachlorure de zirconium cristallise et est ainsi séparé du tétrachlorure de silicium qui reste gazeux.

En présence d'eau, le tétrachlorure de zirconium donne de l'oxychlorure ZrOCl<sub>2</sub> qui par calcination à l'air donne la zircone.



Dans la classification des céramiques, c'est une céramique poly-cristalline c'est à dire qu'elle ne contient pas de phase vitreuse. Elle constituée uniquement de cristaux hautement condensés par frittage. Le frittage est un traitement thermique qui élimine les porosités et condense fortement les particules. Résultat : si le matériau est très dense, il sera très résistant mécaniquement.



**Figure .2** : Représentation de l'oxyde de zirconium synthétique sous forme d'une pierre.

### 3. Propriétés de l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ )

- Haute dilatation thermique ( $\alpha=11 \times 10^{-6}/K$ , similaire à certains types d'acier)
- Excellente isolation thermique / faible conductivité thermique 2,5 à 3 W/mK
- Très haute résistance à la propagation des fissures, haute résistance à la fracture (de 6,5 à 8 MPam<sup>1/2</sup>).

Ses autres propriétés qui s'associent à la perfection sont la très faible conductivité thermique et la haute résistance. De plus, certains types de céramique en oxyde de zirconium peuvent être conducteurs d'ions d'oxygène. Les composants fabriqués dans ce matériau sont bien plus onéreux que les composants en céramique d'alumine. La céramique en oxyde de zirconium s'utilise entre autres comme outils de formage de fils, auxiliaires dans les processus de soudure, matériaux de couronnes et de bridges dentaires, bagues d'isolation dans les processus thermiques et cellules de mesure d'oxygène des sondes lambda. La capacité à être conducteur d'ions d'oxygène (s'utilise dans la mesure des pressions partielles d'oxygène dans les sondes lambda).

### 4. Produits fabriqués à partir d'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ )

- Applications de modelage
- Céramique dentaire
- Instruments de coupe
- Lames techniques
- Outils de tréfilage
- Oxyde de zirconium pour applications dentaires
- Substrats stabilisés par oxyde de zirconium
- Technologie d'étanchéité (anneaux d'étanchéité, paliers)
- Technologie des paliers dans l'ingénierie automobile
- Tréfilage
- Tubes en céramique haute performance

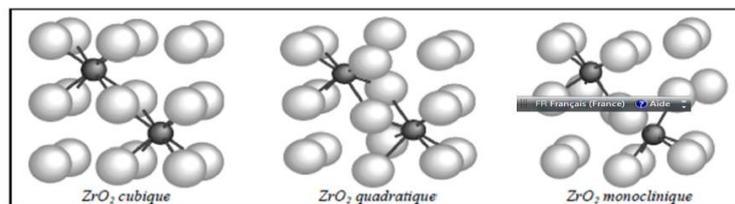


*Figure .3 : Représentation Oxyde de zirconium pour applications dentaires.*

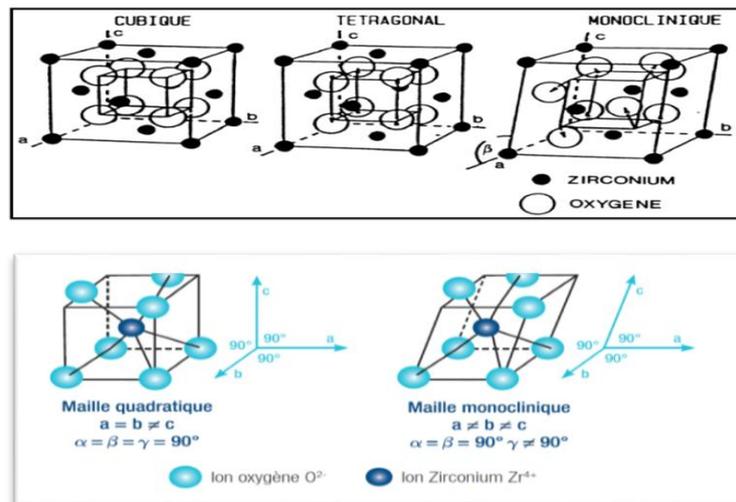
### 5. Les différentes structures cristallographiques de la Zircon

Ses différentes structures allotropiques la rendent instable, c'est pourquoi il est nécessaire de la stabiliser artificiellement. De la température ambiante jusqu'à 1170°C, sa structure est organisée sous forme de mailles monocliniques et ne présente aucune propriété mécanique intéressante.

De 1170°C à 2370 sa structure se transforme en phase quadratique, dite également "tétragonale" et présente sous cette forme toutes les propriétés mécaniques recherchées de la zircon. Au-dessus de 2370°C la structure passe en phase cubique, n'offrant à nouveau plus aucun intérêt quant à ses propriétés mécaniques. Ces trois structures sont représentées schématiquement dans la **figure 4**.



**Figure .4 :** L'environnement de l'ion Zirconium en fonction de la phase de la Zircon.



**Figure .5 :** Représentation des différentes mailles élémentaires de la phase Zircon.

Lors de son refroidissement, le phénomène s'inverse : de la phase quadratique en descendant sous 950°C elle retrouve sa phase monoclinique et perd ses propriétés mécaniques recherchées. Il convient donc de forcer la structure à maintenir artificiellement sa maille quadratique en dessous de 950°C afin de conserver toutes ses propriétés mécaniques. Ce phénomène est obtenu grâce à l'apport d'oxydes qui vont agir sur la quasi-totalité du matériau.

Nous serons donc en présence d'un matériau partiellement stabilisé, composé en grande partie de cristaux à mailles quadratiques et en très faible partie de cristaux à mailles monocliniques.

### ***III. La zircon phosphate***

#### ***1. Histoire***

La découverte des échangeurs organiques avait rejeté dans l'ombre les échangeurs minéraux : effectivement, ceux-ci ne pouvaient rivaliser ni sur le plan de la stabilité en fonction du pH. Ni généralement sur celui des capacités.

Cependant, on s'est à nouveau intéressé à eux avec le développement de l'énergie atomique. On eut alors besoin d'échangeurs d'ions capables de résister aux hautes températures et pressions ainsi que de supporter une irradiation intense sans destruction. En effet, G.I. CATHERS [5] a étudié l'effet du rayonnement sur les résines organiques : le facteur le plus important est la perte de capacité mais il n'est pas seul. Il y a, en outre, des changements de propriétés physiques et chimiques et il est probable que la sélectivité est affectée. Il a ainsi pu constater que la Dowex 50 exposée à une source de Cobalt 60 perd de 15 à 35 % de capacité par Watt-heure d'énergie absorbée par gramme de résine sèche. Les résultats montrent que la diminution de capacité dépend inversement de la vitesse d'irradiation car la plus faible perte fut obtenue avec la source la plus intense. Si donc on a, tout de même, pu utiliser les résines échangeuses d'ions-, pour les solutions moyennement actives, il a fallu trouver de nouveaux matériaux échangeurs qui, tout en présentant une capacité convenable sur une large bande de pH, puissent être utilisés entre autre pour [6]:

- le traitement de l'eau à haute température afin d'enlever les produits de corrosion et les impuretés ioniques : les échangeurs d'ions sont déjà utilisés à cet effet, mais on doit refroidir l'eau pour éviter la destruction de la résine,
- la purification et le conditionnement de l'eau modératrice et de refroidissement dans les réacteurs à eau pressurisée,
- séparations chimiques et purification dans des champs d'irradiation intense,
- catalyse des réactions à température élevée.

En se fondant sur les propriétés des quelques échangeurs minéraux connus, on a pensé que des matériaux minéraux insolubles seraient supérieurs en stabilité aux échangeurs organiques. C'est ainsi que la montmorillonite présente des propriétés échangeuses dans l'eau à 300 °C [7] ainsi d'ailleurs que les zéolithes [8], mais ces matériaux n'étaient pas utilisables ne résistant guère aux acides et l'échange se faisant relativement lentement.

Les premières recherches sur de nouveaux échangeurs ont été menées presque parallèlement à l'Etat -Unie par K. A. KRAUS et al. [9-14] et en Grande Bretagne par C. B. AMPHLETT et al. [15-22]. K. A. KRAUS a observé que des précipités obtenus en mélangeant un sel de zirconium et de l'acide phosphorique présentaient clés propriétés absorbantes pour les cations. Il s'est ensuite aperçu que ceci n'était pas une propriété exclusive du phosphate de zirconium. En effet, les oxydes et hydroxydes de zirconium, étain, titane et d'autres métaux sont, en général, échangeurs d'anions en solution acide et de cations en solution basique ; cependant, ces tendances varient largement avec l'oxyde. De plus, ces propriétés d'échange de cations s'étendent à un grand nombre de composés tels les molybdates de zirconium.

C.B. AMPHLETT a constaté, par exemple, que les arsénates, tungstates, molybdates de zirconium, thorium, titane avaient des propriétés analogues. De nombreux autres composés minéraux montrent aussi ces propriétés, tel le phosphomolybdate d'ammonium. Le plus intéressant du point de vue utilisation en énergie atomique semble être cependant le phosphate de zirconium.

### ***2. Fabrication de phosphate de Zirconium***

Le phosphate de zirconium, a longtemps été utilisé pour la détermination quantitative du zirconium. Dans ce cas, on le précipite à partir d'une solution de zirconium en milieu sulfurique, très acide avec un excès d'acide phosphorique conduisant à un rapport moléculaire  $\frac{PO_4}{Zr}$  supérieur à 2. En lavant et séchant ce produit à la température ambiante, on obtient un solide amorphe translucide. Si on le met dans l'eau, il se fractionne avec bruit.

### ***3. propriété de Zircone Phosphate***

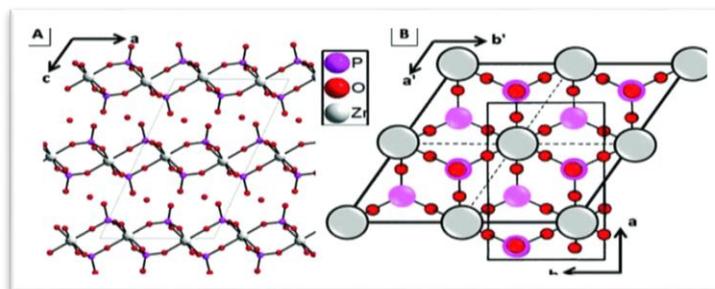
Les zircons phosphates sont des acides inorganiques échangeuses de cations qui ont une structure de formule  $Zr (HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  [23]. Ces derniers présentent une grande stabilité thermique et chimique, bonne conductivité ionique de l'état solide, et grande résistance aux rayonnements ionisants et une capacité d'incorporer des différents types de molécules de tailles différentes entre leurs couches. Il existe différentes phases de zircone phosphate qui varient dans leurs espaces d'inter laminaire et de leur structure cristalline. Les phases les plus utilisés sont l'alpha ( $Zr (HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ) et le gamma ( $Zr (PO_4) (H_2PO_4) \cdot 2H_2O$ ).



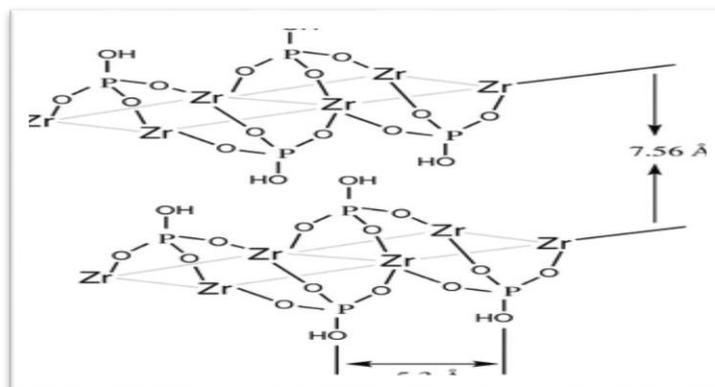
**Figure 6 :** Présentation de la formule et la forme synthétique de la zircone phosphate.

### 3.1. Structure de zircone phosphate

Les zircons phosphates sont des matériaux inorganiques échangeuses d'ions possède une structure en couche .Chaque couche est constituée de feuilles d'atomes de zirconium maintenues ensemble par des ponts phosphate. Les groupements phosphate sont situés au-dessous et au-dessus des feuilles d'atomes de métal .Trois atomes d'oxygène de chaque groupe phosphate sont liés à trois atome de zirconium différent; chaque atome de zirconium est octaédrique coordonné par des atomes d'oxygènes.



**Figure 7 :** Présentation de la structure de phosphate de Zirconium.



**Figure .8 :** Présentation de la structure en couche de phosphate de Zirconium.

### 3.2. Les caractères de la Phosphate de zirconium

- Le phosphate de zirconium est caractérisé par une surface de contact unique et une distribution de la taille des pores et une morphologie de la surface, ainsi que par une affinité pour les ions  $\text{NH}_4^+$  et son insensibilité à l'humidité.
- Le phosphate de zirconium cristallisé à haut facteur de forme, son procédé de préparation et son utilisation dans un matériau macromoléculaire.
- Le phosphate de zirconium présente une capacité d'adsorption améliorée.
- Le phosphate de zirconium peut être amorphe et peut avoir une structure de type squelette.

### 3.3. Les applications de phosphate de zirconium



## IV. Le chlorure de zirconyle

### a. Description

Le chlorure de zirconyle est le réactif de départ de préparation de la zircone phosphate, ce solide blanc est un composé inorganique de formule écrite  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , et renvoyé au chlorure de zirconyle de forme octahydraté. Le composé répondant à la formule  $\text{ZrOCl}_2$  n'a pas été caractérisée.

### b. La production et la structure

Le sel est produit par hydrolyse de tétrachlorure de zirconium ou le traitement de l'oxyde de zirconium avec de l'acide chlorhydrique [24]. Il adopte une structure tétramérique constitué du cation  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{+8}$  qui dispose de quatre paires ligands d'hydroxyde de pontage reliant quatre centres  $\text{Zr}^{4+}$ . Les anions de chlorure ne sont pas des ligands compatible avec la haute oxophilie de Zr (IV) [25]. Le sel cristallise sous forme quadratique cristaux [26].

## **Chapitre II. Le Chrome**

### ***I. Introduction***

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents « en traces ». Ils sont aussi « la trace » du passé géologique et de l'activité de l'homme.

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge.

Le chrome est l'un des métaux lourds les plus largement utilisés dans l'industrie puisqu'il possède assez d'avantages pour les tanneries, le textile, le traitement du bois, l'agro-alimentaire. Le chrome est très toxique et très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes.

### ***1. Aperçu Général sur le Chrome***

Le Chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24. Son étymologie vient du grec *chroma* signifiant couleur, car les composés du chrome ont diversement colorés.

### ***2. Histoire***

Des flèches trouvées dans des tombes datant de la fin du III<sup>e</sup> siècle AC dans le Mausolée de l'empereur Qin près de Xi'an, Chine ont été analysées. Bien qu'enterrés depuis plus de 2000 ans, d'anciens carreaux d'arbalète et des épées en bronze ne montrent pas de signes de corrosion parce que le bronze est recouvert de chrome [27].

### ***3. Propriétés***

Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement.

Les états d'oxydation les plus communs du chrome sont +2, +3, +6; +3 étant le plus stable. +4 et +5 sont relativement rares. Les composés du chrome d'état d'oxydation +6 sont de puissants oxydants. Le chrome dans son état d'oxydation +2 est un réducteur.

D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau 1.

**Tableau 1** : Propriétés physique de Chrome.

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	-0,71 V (Cr <sup>3+</sup> / Cr)

#### 4. Composés du Chrome

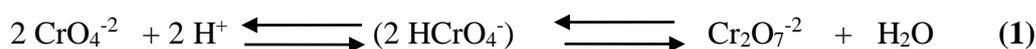
Le dichromate de potassium est un oxydant puissant et utilisé en milieu acide pour le nettoyage de la verrerie de laboratoire afin éliminer toute trace organique.

Le chrome vert est composé d'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est utilisé dans la peinture.

Le chrome jaune, PbCrO<sub>4</sub>, est un pigment jaune brillant utilisé en peinture. Les composés du chrome hexavalent sont des oxydants forts. La procédure de détoxification constitue en la réduction du Cr (VI) en Cr (III) après être précipité sous forme d'hydroxydes de chrome insolubles .

En fonction du pH les composés du chrome hexavalent sont soit jaunes (chromates) CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans un milieu neutre ou alcalin, soit orange-rouges (bichromates) Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> dans un milieu acide.

L'équation suivante montre l'équilibre existant entre ses deux formes :



L'équation ci-dessous part du chromate soit du bichromate (chrome hexavalent) suivant l'acidité du milieu pour donner le chrome trivalent :



Le peroxyde d'hydrogène est capable de réduire les chromates ou les dichromates en chrome (III) dans un milieu acide.

Les chromates et les bichromates peuvent être réduits aussi par les composés suivants :

1- Bisulfite  $\text{H}_2\text{SO}_3$



2- Le fer Ferreux  $\text{Fe}^{+2}$



3- Le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$



Le chrome précipite seulement sous sa forme trivalente (à un pH compris entre 8,5 et 12,5) et s'il est hexavalent, il faut d'abord le réduire. Les sels de chrome (VI) sont solubles dans les alcalins. Les sels du chrome (III) peuvent exister sous l'une des deux formes correspondantes aux couleurs suivantes : violette ou verte. Cela est expliqué à l'aide de la théorie de coordination de WERNER, les ions du chrome (III) dans un milieu aqueux possèdent un nombre de coordination égale à 6. Les anions de charge égale et opposée sont localisés en dehors de la sphère de coordination : c'est la forme de couleur violette. Cette structure est rarement vue dans les conditions de traitement des effluents à cause de sa basse énergie libre. Pour une plus grande énergie libre, les ions chlorures se trouvant dans la sphère extérieure de coordination sont échangés avec des molécules d'eau de la sphère intérieure de coordination et la solution devient verte. Ces transformations sont représentées par l'équilibre suivant :



“Violette”

“Verte”

### 5. Utilisation

Utilisations du chrome:

En métallurgie, pour améliorer la résistance à la corrosion, et rajouter un fini brillant : Comme constituant d'alliage (par ex. dans l'acier inoxydable) dans le plaquage au chrome (chromage) dans l'aluminium anodisé Comme catalyseur dans certaines réactions d'hydrogénation, mais aussi sous la forme tricarbonylée comme groupement activateur d'un benzène, ce qui permet de nombreuses transformations chimiques.

Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre.

Le chrome est utilisé dans le tannage des peaux.

Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures. Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, le chromate de plomb, d'un jaune vif, bien opaque et résistant à la lumière, est utilisé comme pigment, ses couleurs vont du jaune vert au jaune orangé mais ont l'inconvénient d'être toxiques. En médecine, le chrome peut être utilisé contre le diabète, mais son usage est controversé.

### **6. *Présence du chrome dans la nature***

Le chrome est amphotère et peut exister dans l'eau sous plusieurs formes : l'état de cations se trouve dans les eaux naturelles à pH acide. Seul le chrome trivalent [Cr(III)] et le chrome hexavalent [Cr(VI)] sont communs en milieu naturel. La majeure partie du chrome d'origine naturelle est probablement trivalent, mais les déchets rejetés dans l'environnement peuvent être du Cr(III) et du Cr(VI).

Les différentes formes dissoutes du chrome hexavalent sont les chromates et les bichromates. Les formes dissoutes majoritaires des chromates sont  $\text{CrO}_4^{2-}$  pour un  $\text{pH} > 6$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  entre pH de 1 et 6, et  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  pour  $\text{pH} < 1$ . En solution, ces divers chromates peuvent être en équilibre avec les bichromates  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Ces solutions présentent un pouvoir oxydant énergétique.

### **7. *Toxicologie, éco toxicologie***

La toxicité du chrome varie fortement selon sa forme chimique (particule, nanoparticule, ion, oxyde, hydroxyde, valence...). En revanche, l'ion chrome VI,  $\text{Cr}^{6+}$  (bichromate, chromate, ...), est prouvé cancérogène. Il peut être bioaccumulé par divers organismes (dont végétaux alimentaires quand il est présent dans l'eau d'irrigation [28]). Dans ces cas, il peut devenir l'un des contaminants alimentaires pouvant affecter la santé [29]. Il peut aussi être bioconcentré dans le réseau trophique ; Il fait partie des métaux toxiques présent dans certains déchets industriels, d'incinérateurs, ou dans certains sédiments, pour lesquels on cherche des solutions d'inertage aussi durables que possibles par exemple dans des matrices de ciment [30].

### **8. *Les procédés d'élimination du chrome***

Dans la littérature, plusieurs procédés sont utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés [31,32]:

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nano-filtration et ultrafiltration).
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation et extraction par solvant).
- Les procédés biologiques (bio-réduction et bio-remédiation).
- Les procédés d'adsorption (échangeurs d'ions et résines spécifiques).

## II. Technique d'analyse

En chimie analytique, la **spectrométrie d'absorption atomique** (*Atomic absorption spectroscopy* en anglais ou **AAS**) est une technique de spectroscopie atomique servant à déterminer la concentration de certains métaux dans un échantillon [33]. En 2010, elle peut servir à mesurer la concentration de plus de 60 métaux différents en solution. Elle fait partie des méthodes classiques d'analyse en chimie analytique basée sur des méthodes optiques, elle conduit aussi bien à des résultats qualitatifs qu'à des données quantitatives. L'absorption est utilisée généralement pour faire un dosage d'un élément est connu afin de déterminer sa concentration.

L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc souvent nécessaire : dissolution d'un alliage par exemple.

Bien que cette technique date du XIX<sup>e</sup> siècle, sa forme moderne fut développée dans les années 1950 par des chimistes australiens, menés par Alan Walsh et travaillant à la *Division of Chemical Physics* du CSIRO à Melbourne [34].

La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre.

Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Ce sera le cas si les énergies mises en jeu sont modérées. Les principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique utilisée en analyse chimique sont :

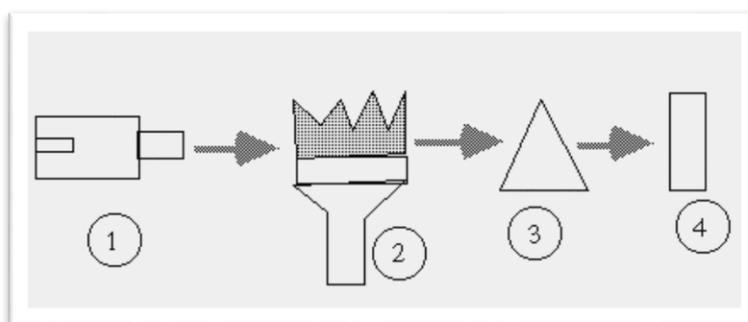
- l'émission d'arc ou d'étincelle (analyse qualitative préalable),
- l'émission de flamme et l'absorption atomique (analyse quantitative des éléments à faibles teneurs).

### 1. Principe

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

### 2. Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse ①, d'un brûleur et un nébuliseur ②, d'un monochromateur ③ et d'un détecteur ④ relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.



**Figure .9** : Dispositif expérimental utilisé en absorption atomique.

***a. La lampe à cathode creuse***

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm d'Hg. Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

***b. Le nébuliseur***

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

***c. La flamme - atomisation***

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ. La flamme N<sub>2</sub>O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène.

A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon.

### **3. Quelques applications**

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages... Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Citons notamment :

- en métallurgie : l'analyse des altérations du bronze, l'effet des produits de nettoyage de l'argent.
- l'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques
- le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os.
- analyse des éléments traces pour identification des pierres.
- la dégradation des verres.

La SAA trouve aussi des applications à l'étude et la conservation des documents graphiques :

- dosage des charges minérales dans les papiers, en particulier pour l'étude des méthodes de désacidification.
- dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier.

### **4. Avantages**

Elle est très sélective, il n'y pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues. La technique est simple si on sait préparer les solutions initiales. Elle est très documentée.

### **5. Limites de la technique**

Pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, comme les gaz rares, les halogènes... ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre 180 et 1000 nm. Les concentrations doivent être à l'échelle de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert, car sa dynamique est limitée. L'existence d'interférences chimiques sévères complique parfois (exemple: calcium/phosphore).

### **6. Interférences**

L'analyse d'un composé peut être perturbée par deux types d'interférences :

- Chimique: C'est une des interférences les plus courantes, elle est due au fait que certains sels métalliques sont difficiles à atomiser, ou qu'ils forment des composés

peu volatils qui sont également difficiles à atomiser. Ce qui aura pour effet de réduire la vitesse d'atomisation ainsi que l'intensité du signal.

Pour corriger ce problème il faudrait travailler à une température plus élevée ou ajouter un complexant à l'échantillon.

- **Spectrale:** Cette interférence est due à la présence de particules solides qui diffusent le rayonnement de la lumière incidente dans l'atomiseur mais également à cause de la présence de produits de combustion, dont les bandes d'absorption sont larges. Ce qui a pour effet de diminuer l'intensité du signal.

Pour corriger ce problème il faudrait changer la composition du comburant ou du combustible.



**Figure .10 :** *Spectromètre d'absorption atomique SAA de type PinAAcle 900Z (PerkinElmer).*

### **7. Protocole du dosage**

1. Choisir la lampe appropriée à l'élément à doser et la faire chauffer ;
2. Sélectionner la longueur d'onde du monochromateur et la largeur de fente requise pour isoler le pic de résonance;
3. Ajuster à 100% la réponse du détecteur (concentration nulle) en passant dans la flamme le solvant ou la solution à blanc;
4. Mesurer l'absorbance de standards préparés à partir d'un sel pur de l'élément à doser;
5. la courbe d'étalonnage sera tracer automatiquement en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration;
6. Passer les échantillons à doser et déduire leur concentration selon la courbe d'étalonnage

### **Chapitre III. L'adsorption**

#### **1. Introduction**

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases, à l'origine des forces d'attraction intermoléculaires, et de l'intensité variée, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat.

Tout atome ou molécules qui s'approche d'une surface subit une attraction dont la force dépend entre autre de la taille des pores, de leurs géométries, du nombre et de la nature des sites actifs à leurs surfaces, peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités : par adsorption, qui est un phénomène de volume. Tous les solides agissants comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale ; ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice, alumine et tamis moléculaire [35].

#### **2. Types d'adsorption**

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, on distingue deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption.

##### **2-1. La physisorption**

Dans ce type d'adsorption, les forces entre les molécules gaz et solide sont sous forme de type de **VAN DER WAALS**, outre que les liaisons hydrogène sont de nature physique et elles interviennent avec tout type de solide et de molécules [36-37].

##### **2-2. La chimisorption**

Dans laquelle le gaz et le substrat forment soit des liaisons covalentes soit des liaisons ioniques et construisent une nouvelle forme chimique en surface [36]. Les dissymétries des atomes de la surface du solide provoquent la physisorption : cette dissymétrie se produit à la face interne de la surface où les atomes sont liés aux autres du solide ; elle se produit également à la face externe où les atomes sont au contact du gaz ou du liquide. Les atomes de surface vont attirer des molécules du gaz ou des molécules du liquide pour compenser ce manque d'interaction et minimiser leur énergie. La chimisorption pourra avoir lieu sur certains sites privilégiés de la surface (les sites de chimisorption), lorsque la température augmente

[38]. En effet, la réaction chimique est bonne (d'une véritable réaction), elle pourra cependant se faire uniquement si toutes les conditions sont favorables. Par exemple, l'adsorbant du nickel (Ni) qui adsorbe l'hydrogène moléculaire ou dihydrogène moléculaire, on a d'abord une physisorption de la molécule  $H_2$  à la surface du solide. Puis, si chaque atome d'hydrogène se trouve nettement en face d'un atome de Nickel, la liaison H-H pourra se briser alors la formation de deux liaisons sous forme de Ni-H [39].

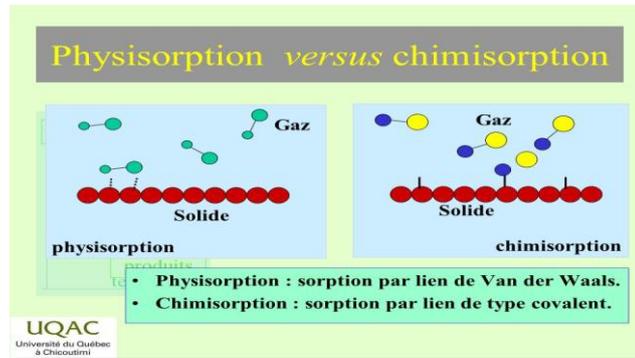


Figure .11 : Schématisation d'une adsorption liquide –solide.

L'adsorption se définit, de temps en temps, comme la tendance qu'ont les solides à se recouvrir d'une couche de molécules du liquide ou du gaz avec laquelle ils sont en contact. Vu que les forces d'attraction mises en jeu sont le plus souvent faibles, les phénomènes de surface sont en générale réversibles (il se forme rarement de véritables liaisons chimiques).

Il faut distinguer l'adsorption comme phénomène superficiel de l'adsorption où l'attraction a lieu entre les molécules du corps absorbé et l'ensemble de la phase à l'intérieur de laquelle la substance se dilue (phénomène de profondeur) [39].

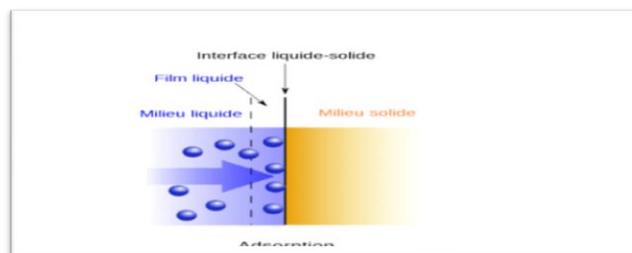


Figure. 12 : Schématisation d'une adsorption liquide –solide.

### 3. Modélisation de l'adsorption des métaux sur des supports solides

#### 3-1. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption dépend de l'interaction adsorbant-adsorbé et de la condition du système. Deux éléments essentiels d'évaluation pour une unité d'opération de processus sont :

le mécanisme, et le taux de rétention dont il détermine le temps de séjour exigé pour accomplir la réaction d'adsorption.

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbat, on détermine la capacité de fixation  $q_t$  en fonction du temps, qui peut être énumérée à partir de l'analyse cinétique. L'équilibre de fixation est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir des modèles mathématiques [40].

\*Pour une adsorption de premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption  $K_v$  est donnée par la relation suivante :

$$\log(q_e - q_t)/q_e = -K_v \cdot t/2,3 \quad (1)$$

\* Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse est donnée par la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{K' \cdot q_e^2}{2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Avec :

$Q_e$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$Q_t$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps  $t$  (mg/g)

$K_v$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$K'$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ( $\text{g}^3 \cdot \text{min}/\text{mg}^3$ )

$t$  : temps de contact ( $\text{min}^{-1}$ )

#### 4. Modélisation de l'adsorption

##### a) Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant. Elle se présente sous forme :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (3)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (4)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_F$ .

L'extrapolation de cette équation pour  $C = C_0$ , à condition que  $C_0 = \text{Constante}$ , (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption ( $q_{mF}$ ) dans le domaine de concentration étudié.

**b) Modèle de Langmuir**

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$q_e = q_m \times \left[ \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right] \quad (5)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $(K \cdot C_e)$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e \quad (6)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $(K \cdot C_e)$  devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m \cdot K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $q_m$  et  $K$ .

**5. Calcul des quantités adsorbées**

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en ( $\mu$ moles,  $\mu$ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (8)$$

Avec,  $q$  : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$C_0$  : concentration initiale ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$C_e$  : concentrations à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$V$  : volume de l'adsorbant (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q) en fonction de ( $C_e$ ).

### 6. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [41], soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) est donnée par la relation de Van Thoff :

$$\log K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

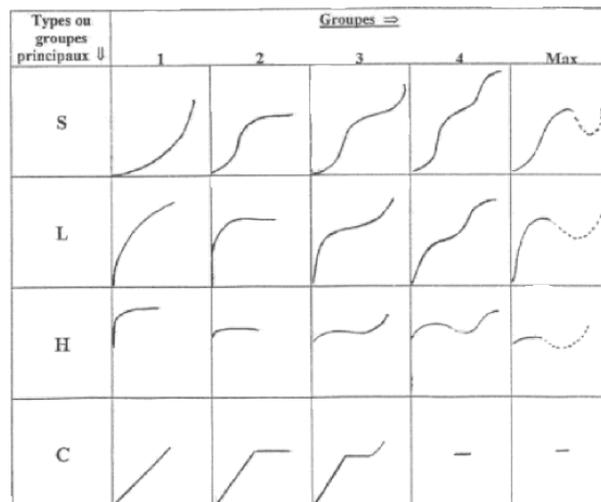
Avec :  $K_c = C_e / (C_0 - C_e)$ ,  $K_c$  : constante d'équilibre,

$\Delta H$  : variation de l'Enthalpie (cal/mole),  $\Delta S$  : variation de l'Entropie (cal/mole  $K^{-1}$ )

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbât,  $C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

### 7. Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption des corps peu solubles sont classées par Giles et collaborateurs [42] en quatre types principaux (S, L, H et C), chaque type est subdivisé en quatre groupes (1, 2, 3 et 4) (**figure 13**). Les courbes du type S sont rencontrées lorsque les molécules du soluté s'accrochent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption du solvant est appréciable. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les molécules dans ce cas sont tassées verticalement. L'isotherme en S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée. Les courbes du type L s'obtiennent lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.



**Figure .13:** Principaux types d'adsorption.

Les courbes du type H s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions et dans l'adsorption des macromolécules. Dans ce cas, l'affinité initiale est particulièrement élevée.

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono moléculaire. Une augmentation de l'adsorption au delà de ce palier peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches. Pour certains systèmes, on obtient un maximum dans l'isotherme d'adsorption ; ce phénomène pourrait résulter d'une association des molécules du soluté au sein de la solution de telle façon que son affinité pour le solide diminue.

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

### 8. Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué au moins de deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes :

- La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution.
- Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés, soit délocalisées [43].

**9. Capacité d'échange**

Un échangeur d'ions peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi-homogène). Le nombre de site par unité de masse ou de surface de solide est limité pour chacun des différents types. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbé (effet de saturation) et régule dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites [44].

**Partie expérimentale**

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyse utilisées, on s'est intéressé à l'adsorption du Chrome (III) par la zircone phosphate potassique et modifier. La quantification de Cr(III) en phase aqueuse est suivie par dosage spectrométrique d'absorption atomique SAA.

***i. Synthèse d'un sel de bis-imidazolium***

***1.1. Les réactifs utilisés pour les synthèses***

1)  $\alpha$ - $\alpha'$ -dichloro-p-xylène ( $C_8H_8Cl_2$ ) (ACROS-Organics, 98%)

Point de fusion : 100°C; Point d'ébullition : 254°C; Masse molaire : 175,06 g/mole

2) n-méthyl imidazole

Point d'ébullition : 198°C; Masse molaire : 82.11 g/mole ;  $d = 1,030$

***1.2. Mode opératoire général***

La procédure générale pour la synthèse des différents sels de bis-imidazolium consiste à réagir sous reflux le bis-(chlorométhyle) benzène avec les imidazoles dans le diméthyleformamide (DMF) comme solvant avec un rapport molaire égal à 1:2 respectivement. Dans les conditions de chauffage classique, le mélange est chauffé sous agitation à une température de 120°C pendant 6.

***1.3. Technique d'analyse des sels organiques***

**-RMN  $^1H$  et  $^{13}C$**

Les spectres de RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker PDX 250. Les échantillons ont été analysés dans le chloroforme deutéré ( $CDCl_3$ ) ou l'eau deutérée ( $D_2O$ ) avec comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont donnés en (ppm).

**- IRTF**

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum one équipé d'un accessoire ATR. Les bandes d'absorption sont exprimées en ( $cm^{-1}$ ).

**ii. Préparation de la zircone phosphate**

**a. Recristallisation de l'oxyde de zirconium et préparation de**

**$\alpha$ -Zr(O<sub>3</sub>POH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O**

La zircone phosphate ( $\alpha$ -Zr(O<sub>3</sub>POH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) :

La méthode de préparation de base sur une décomposition très lente d'un complexe de zirconium en présence un acide fort avec ajout de l'acide phosphorique [45].

Dans un ballon de 1 L, nous avons mélangé 8.2 mL d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique HF (40%) (188 m.mole) avec une solution de ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O (15.01 g, 46.6 m.mole) dans 217 ml d'eau distillée. En suite, on a ajouté une solution aqueuse (75%) d'acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (163.3 ml, 1.97 moles).

Le mélange homogène a été chauffé à 90-95 °C pendant 7 jours. Le précipité a été récupéré par filtration, lavé avec de l'eau distillée (150 ml), l'acétone (20 ml) et séché à température ambiante pendant 48 h.

**b. Préparation de la zircone phosphate-potassium Zr(O<sub>3</sub>POK)<sub>2</sub>**

La préparation de la zircone phosphate-potassium cristalline a été réalisée suivant la méthode décrite par Fildes et col. [45]. On mélange 50 ml de KOH (1 M) avec 50 ml de KCl (1 M) et on ajoute 6.9 g de zircone phosphate (21.6 mmole). Après 24 h d'agitation, on ajoute au mélange 7 ml de KCl (1 M) et 7 ml de KCl (1 M). On laisse le mélange homogène sous agitation pendant 6 jours.

Le précipité a été récupéré par filtration, lavé avec une solution d'Hydrogénophosphate de potassium K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (20 ml, 1 M) et séché à température ambiante pendant 48h. A la fin, le produit est séché à l'étuve (190°C) pendant 24h.

Rendement : on récupère 7.75g d'un solide blanc (100%)

**c. Protocole d'intercalation de la zircone phosphate potassique par un sel de bisimidazolium**

Pour modifier la zircone phosphate potassique par le p.MBIM, le protocole suivant a été adapté :

➤ dans un ballon de 100 ml, on agite 4 g de zircone phosphate potassique et 40 ml d'eau distillée.

➤ On ajoute une quantité de sel de bis-imidazolium.

➤ On laisse le mélange pendant 24 h à température ambiante.

➤ Après l'opération, les bentonites sont récupérées par filtration sous vide, lavée en deux étapes : d'abord avec l'eau distillée et ensuite avec le mélange eau/éthanol.

➤ Après lavage, la zircone potassique modifiée est séchée à 60 °C pendant 24 heures et puis elle est broyée.

### ***iii. Adsorption de Chrome***

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de chrome par la zircone phosphate potassique et par la zircone phosphate intercalée (modifiée).

#### ***1)- principe***

L'intercalation des feuillets de la zircone phosphate par les cations organiques augmente le caractère hydrophobe et organophile et favorise l'adsorption des ions métalliques

#### ***2)- Réalisation d'adsorption***

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de chrome par les zircons phosphates potassiques et modifiés, nous avons préparé une solution mère de concentration de 20 mg/l (ppm).

#### ***3)-Matériels et verreries utilisés***

- Spectroscopie d'absorption atomique SAA (Perkinelmer PinElmer).
- balance analytique (OHAUS).
- pH-mètre (HI 2210 IHANNA).
- Banc vibrant avec un contrôleur de vitesse (FALC).
- Etuve pour sécher la verrerie et les produits chimiques (memmert).
- Verreries de différents volumes et formes : béchers, erlenmeyers, fioles jugées, cristallisoir, pissette, tube à essais avec bouchon, pipettes et micropipettes, spatule....

#### ***4)- Produits chimiques***

- Zircone phosphate modifier par le sel bisimidazolium.
- Zircone phosphate potassique
- l'acide chlorhydrique (HCl) 36,5-38%.

- Hydroxyde de sodium (NaOH) 97%
- Le chrome sous forme Chlorure de chrome (III)  $6 \text{ H}_2\text{O} \text{ Cr}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
MM =266,45g/mol .

### **5)- Préparation des solutions**

#### **a- Solution mère de Chrome 20ppm**

Pour préparer une solution de Chrome, de masse molaire 266.45 g/mol,

- on pèse 0.1013g de  $\text{Cr}(\text{Cl})_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ,
- on solubilise, dans un bécher, cette quantité dans le minimum d'eau,
- on transvase toute la quantité (avec lavage) vers une fiole jaugée de 1000 ml,
- on ajoute plus d'eau distillée,
- on agite la solution jusqu'à homogénéisation,
- on laisse reposée et on ajuste, avec l'eau distillée, au trait de jauge.

#### **b- Préparation de solutions diluées de Chrome 20 ppm**

Des solutions de chrome à des concentrations inférieures à 20 ppm (0,5-2-4-6-8-10-12-14-16-18ppm) sont préparées par la dilution de volume calculé de la solution mère ou de solution diluée de la solution mère.

Le calcul du volume à prélever d'une solution plus concentrée est fait par l'utilisation de la loi de dilution :

$$C (\text{cherché}) \times V(\text{ à préparer}) = C (\text{solution plus concentrée}) \times V(\text{à prélever})$$

Puis on introduit le volume à prélever dans la fiole jaugée ayant le volume à préparer et on complète au trait de jauge avec l'eau distillée (avec agitation).

### **6)- Etude paramétrique**

Pour déterminer les meilleures conditions pour l'adsorption de chrome par la zircone phosphate, différents paramètres ont été étudiés :

#### **1- Détermination du temps d'équilibre**

La détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre le maximum d'adsorption se fait par une étude cinétique.

Pour cela, on prends des erlenmeyers dans lesquels on introduit la même quantité de zircone phosphate (modifier, potassique) fonctionnalisée (0,015g) et on ajoute 18 mL

d'une solution de chrome 20 ppm, et on applique une agitation de 700 tpm à l'aide d'un agitateur magnétique multipostes pendant une durée de temps déterminée et différente (allant de 2 à 150 minutes) pour chaque mélange. A la fin les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation pendant 10 min 2700 tour/min. puis on dose la phase aqueuse par SAA. Pour chaque mélange on calcule le rendement d'adsorption et on trace la courbe qui donne le rendement d'adsorption en fonction du temps.

### ***2- Effet de volume***

Dans des erlenmeyers, on introduit les mêmes quantités de zircone phosphate (modifier, potassique=0,015g). A chaque erlenmeyer, on ajoute des volumes différents de Cr 3+ (9.12.15.18.24.27.30 ml). On met les erlenmeyers sous agitation de 700 tpm pendant 70 min. A la fin les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation pendant 10 min 2700 tour/min. Puis l'analyse des phases aqueuses par la SAA.

### ***3- Effet de la concentration***

Diverses concentrations de solutions de Cr(III) ont été préparées V=18 ml (4.6.8.14.16.20ppm) dans des erlenmeyers et mélangées chacune avec la zircone phosphate (modifier, potassique) de même masse = 0,015 g et mises sous agitation de 700 tpm pendant 70 min. A la fin les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation pendant 10 min 2700 tour/min. Puis l'analyse des phases aqueuses par la SAA.

### ***4- Effet de pH***

L'étude de l'effet de pH initial sur l'adsorption de Cr(III) a été réalisée en variant le pH initial de la phase aqueuse entre 1.92 et 6 et en gardant tous les autres paramètres constants :

La masse de Zircone phosphate (modifier, potassique) =0.015g,  $V_{Cr} = 18$  ml mises sous agitation de 700 tpm pendant 70 min. à la fin les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation pendant 10 min 2700 tour/min. Puis l'analyse des phases aqueuses par la SAA.

***5- Effet de vitesse d'agitation***

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire est suivi. On met en contact une quantité de zircone phosphate (modifier, potassique) =0,015 g et 18 ml de la solution de Chrome de concentration 20 ppm et sous les mêmes conditions opératoires mais on varie la vitesse d'agitation. A la fin les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation pendant 10 min 2700 tour/min Puis l'analyse des phases aqueuses par la SAA.

## I. Synthèses du sel de bisimidazolium

### 1. Introduction

Les sels de bis-imidazolium sont des produits organiques facilement synthétisés et stables à l'air. De plus, les catalyseurs sont très stables thermiquement, et sont peu sensibles à l'hydrolyse et envers les oxydants. Ceci est dû à la remarquable stabilité de la liaison métal-carbène [46]. Dans l'intention de préparer de nouveaux matériaux hybrides (organique-inorganiques), nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un nouveau cation de sel de bis-imidazolium.

### 2. Mode opératoire général

La procédure générale pour la synthèse des différents sels de bis-imidazolium consiste à réagir sous reflux le bis-(chlorométhyle) benzène avec le méthyle imidazole dans le diméthyleformamide (DMF) comme solvant avec un rapport molaire égal à 1:2 respectivement. Dans les conditions de chauffage classique, le mélange est chauffé sous agitation à une température de 120°C pendant 6.

#### - Le chlorure de bis (methylimidazolium)phenylenebis(methylene)

##### - Mode opératoire :

On mélange (1.64 g; 20 mmol.) de 1-méthyle imidazole avec (1.748 g; 10 mmol.) de dichloro-xylene-bis (chloromethyl)benzene dans un reflux de DMF (40 ml) pendant 6 heures sous une température de 120°C. Un précipité de sel se forme à chaud et après refroidissement, la solution est filtrée sous vide et le solide sera lavé avec l'éther sec (100 ml). Enfin, le solide est séché sous vide (20°C) pendant 1 heure.

### 3. Schéma de la réaction

La figure 14 indique la réaction de synthèse du sel de dichlorurephénylène bis-(méthylène) bis (1-méthyl-1H-imidazol-3-ium).

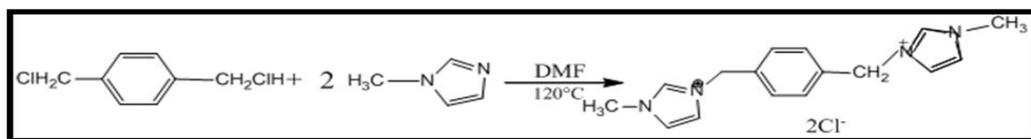
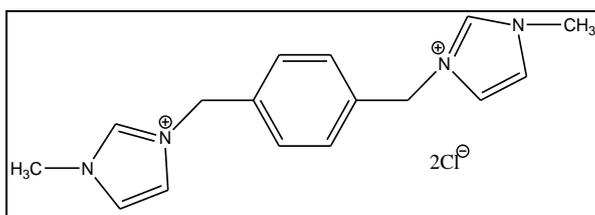


Figure.14: la réaction de synthèse du sel de dichlorurephénylène bis-(méthylène) bis (1-méthyl-1H-imidazol-3-ium).

#### 4. Caractérisations du produit de synthèse

##### -Produit de synthèse:

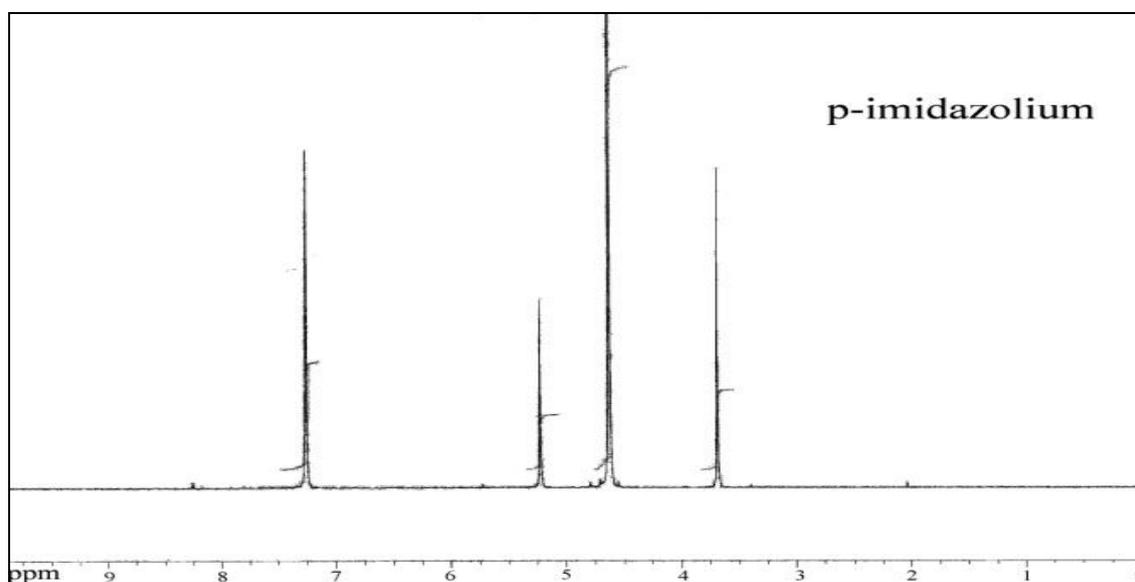
3,3'-(1,4-phenylenebis(methylene)bis(1-méthyl-1H-imidazol-3-ium))



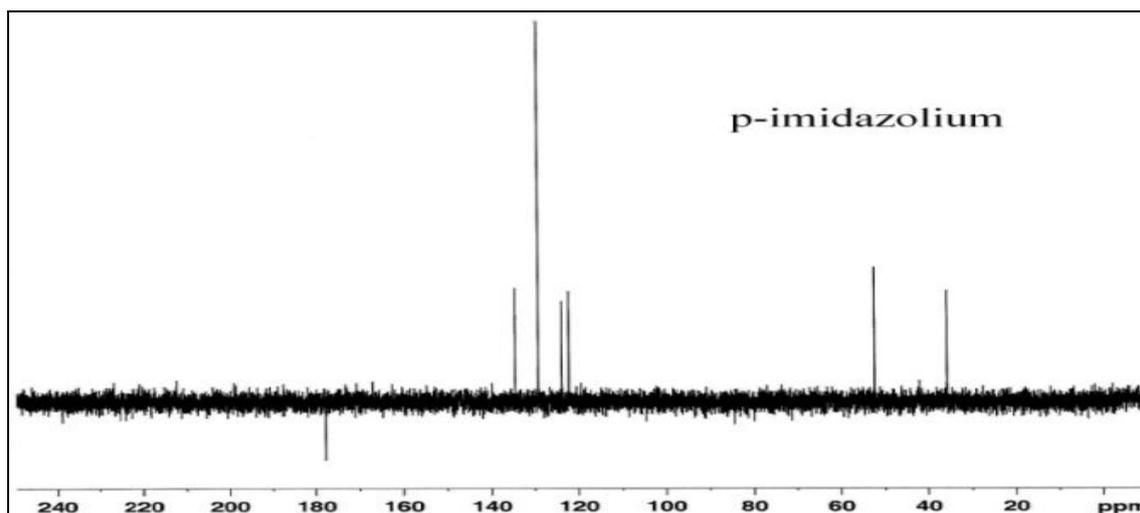
Masse molaire : 339.26 g.mol<sup>-1</sup> (C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)

Aspect: poudre blanche, Eb : >280°C, Rendement : 89 %

##### RMN <sup>1</sup>H:

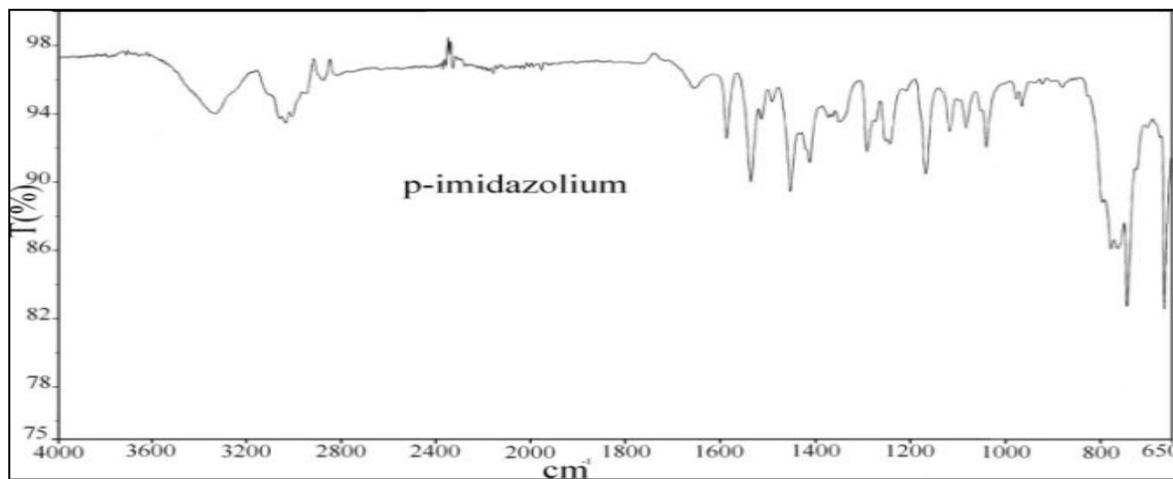


RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) δ<sub>H</sub> (ppm): 3.68(CH<sub>3</sub>, 6H, d), 5.22(CH<sub>2</sub>, 4H, d), 7.25 (8H, m).

RMN  $^{13}\text{C}$ :

RMN  $^{13}\text{C}(\text{D}_2\text{O})$   $\delta_{\text{C}}$  (ppm): 2C(35.69), 2C(52.25), 4C<sub>imd</sub>(122.21), 2C<sub>arm</sub>(123.80), 4C<sub>arm</sub> (129.23), 2C<sub>imid</sub>(134.58).

## FT-IR:



FT-IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 731-856 (C-H), 1161 (C-N), 1333 ( $\text{CH}_3$ ), 1450 (C= arm), 1562 (C=N).

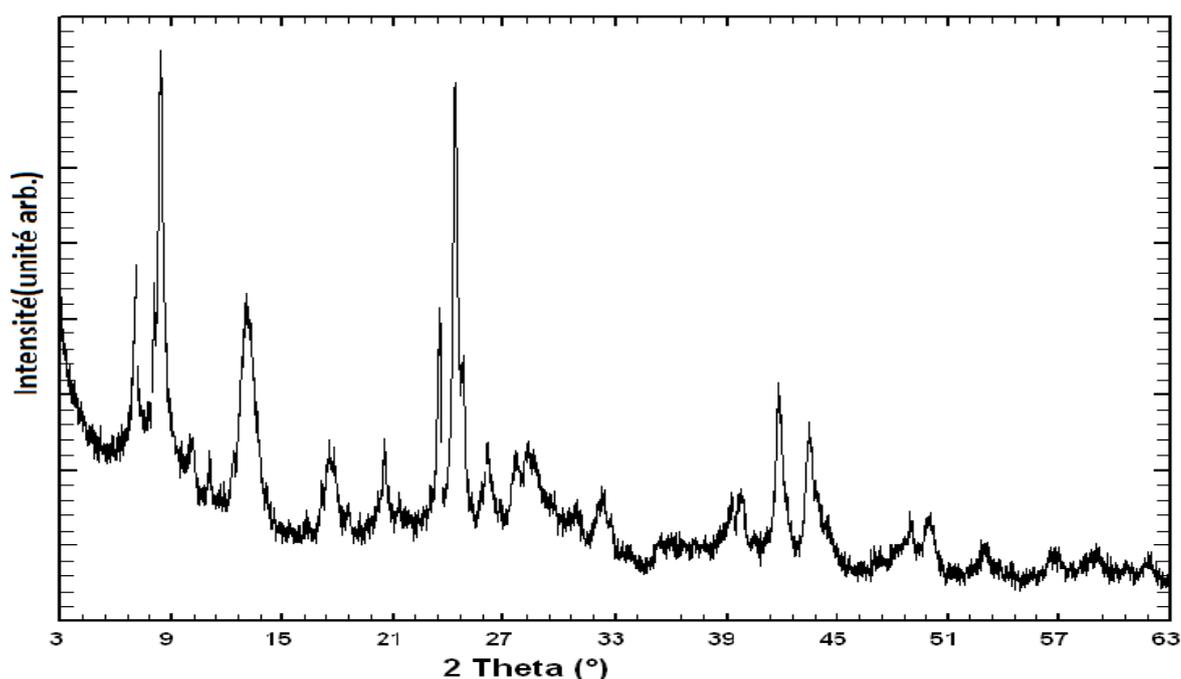
## II. Intercalation de la zircon phosphate par le sel de bisimidazolium

### 1. Caractérisation de l'oxyde de zirconium

Plusieurs techniques expérimentales telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra-rouge (IR) et l'analyse thermogravimétrique ont été utilisées pour caractériser l'oxyde de zirconium.

#### 1.1. Diffraction des rayons (D-RX)

Le spectre de diffraction des rayons X des phases de l'échantillon de l'oxyde de zirconium est montré sur **la figure 15**.



*Figure.15: Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de zirconium.*

La diffraction des rayons X (DRX) montre une mauvaise cristallinité des différentes phases minéralogiques présentes dans l'oxyde de zirconium.

#### 1.2. Caractérisation par Infrarouge

**La figure 16** présente le spectre infrarouge de l'oxyde de zirconium. On remarque la présence de la bande d'absorption de la liaison (**Zr–O** envers  $1630\text{ cm}^{-1}$ ).

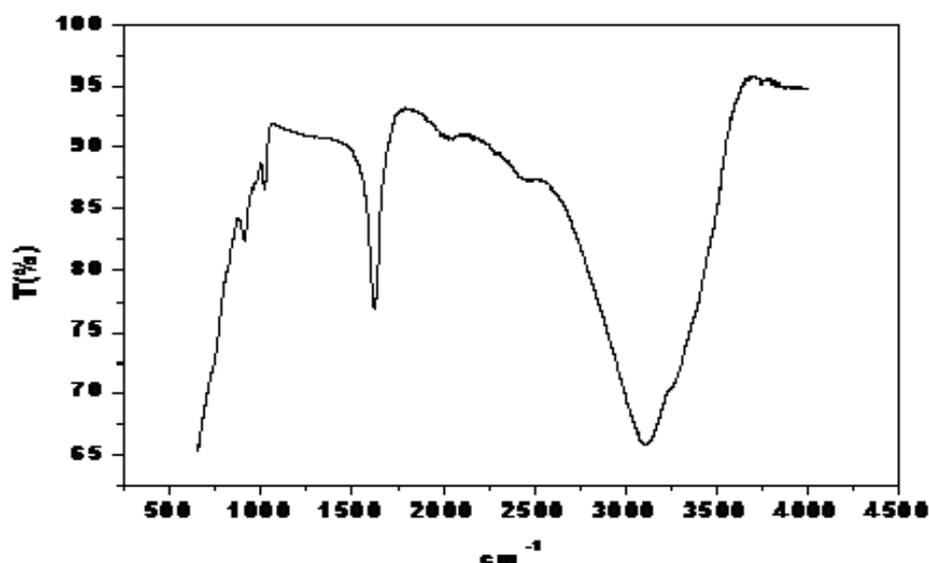


Figure .16: Spectre IRTF de l'oxyde de zirconium.

### 1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques des échantillons ont été effectuées en utilisant un analyseur thermogravimétrique Perkin Elmer TGA-7. La vitesse de chauffage utilisée est de 15 °C/min, l'intervalle de température entre 40 et 800°C sous une atmosphère d'azote (avec un débit de 20 mL/min). La figure 17 montre les résultats d'analyse TG de l'oxyde de zirconium.

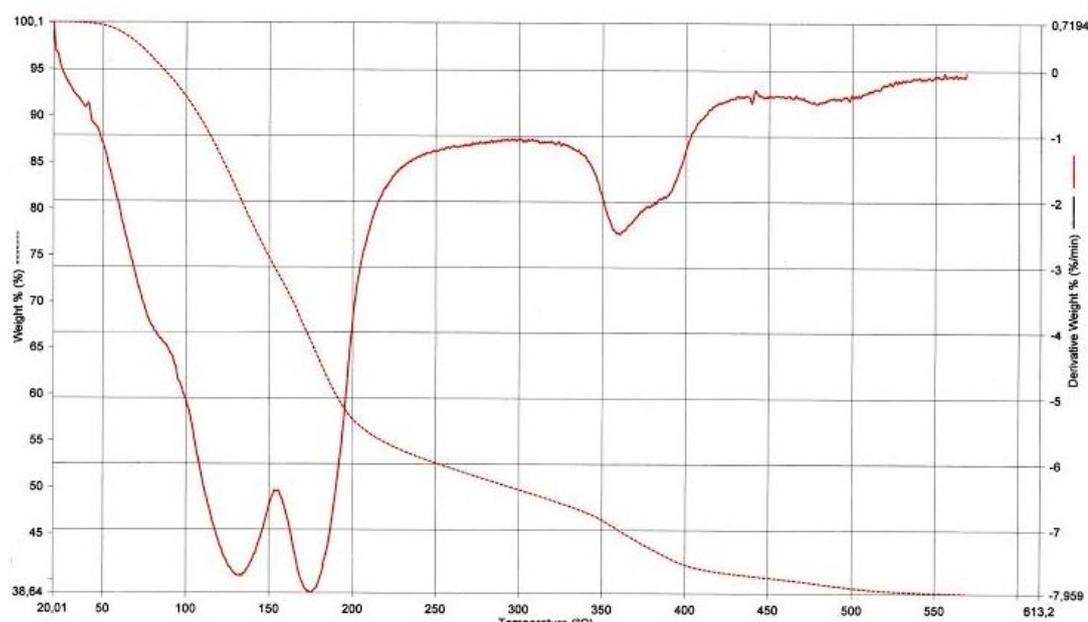
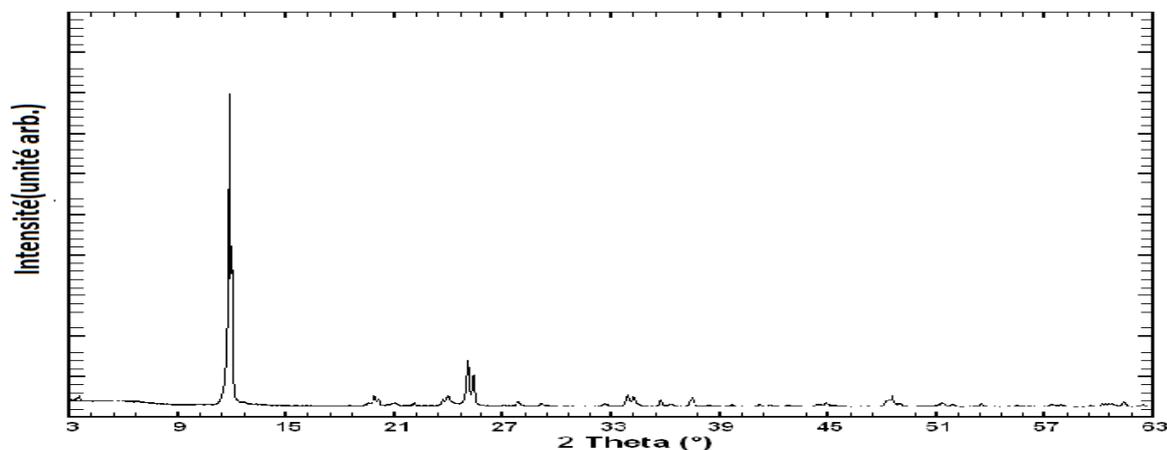


Figure 17: ATG de l'oxyde de zirconium.

### 2. Caractérisation de la zircon phosphate ( $\alpha$ -Zr(O<sub>3</sub>POH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O)

- RMN MAS <sup>31</sup>P (12 KHz, d1 = 60 s, NS = 4): -18.7 ppm;
- Surface spécifique (BET) : 7.8 m<sup>2</sup>/g.

Selon la DRX **figure 18**, la structure du produit est en accord avec les données de la littérature. Le produit montre une très bonne cristallinité.



**Figure .18:** Spectre DRX de la zircon phosphate.

Les différentes valeurs caractérisant les propriétés micro structurales de la zircon phosphate montrent que ce matériau est micro poreux; avec une surface spécifique très faible (7,8 m<sup>2</sup>/g). La zircon phosphate présente une distance interfoliaire ( $d_{001} = 7,36 \text{ \AA}$ , 2-théta = 12°) qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001). Cette distance est très petite en plus de l'absence de cations échangeables comme (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, K<sup>+</sup>,...). On peut dire donc, que les propriétés de la zircon phosphate sont insuffisantes pour l'utilisation de cette zircon comme matériau adsorbant. Pour cela nous avons choisie de modifier de matériau à une zircon phosphate potassique.

### 3. Caractérisation de la zircon phosphate-potassium Zr(O<sub>3</sub>POK)<sub>2</sub>

- RMN MAS <sup>31</sup>P (12 KHz, d1 = 60 s, NS = 4): -11.3 ppm;
- Surface spécifique (BET) : 11.0 m<sup>2</sup>/g.

Selon la DRX **figure 19**, la structure du produit montre une très bonne cristallinité.

La zircon phosphate échangée au potassium présente une distance interfoliaire ( $d_{001} = 8,66 \text{ \AA}$ , 2-théta = 10,2°) qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001).

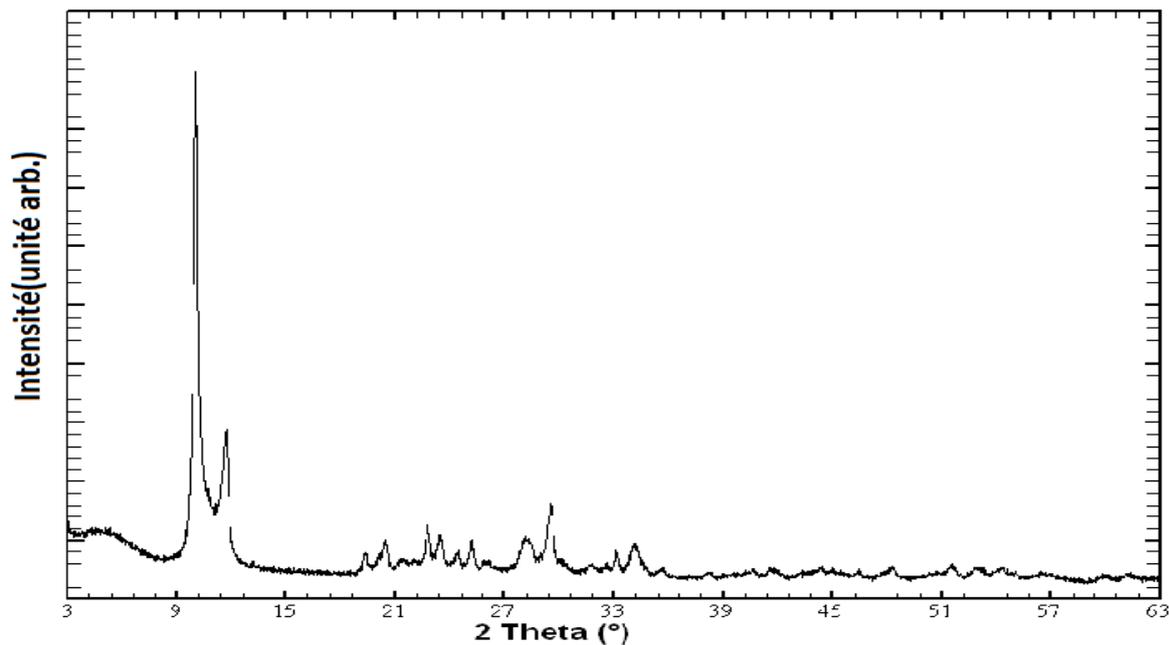


Figure .19 : Spectre DRX de la zircone phosphate-potassium  $Zr(O_3POK)_2$ .

#### 4. Caractérisation de la zircone phosphate modifiée par (D-RX)

Le diffractogramme DRX de la zircone phosphate modifiée permet de suivre l'évolution de la distance interfoliaire. La zircone phosphate-potassium présente une distance interfoliaire ( $d_{001} = 8.66 \text{ \AA}$ ).

Le succès de l'intercalation est principalement vérifié par la mesure de l'augmentation de la distance réticulaire  $d_{001}$ . L'intercalation obtenue par l'utilisation de p-MBIM est importante, la distance réticulaire passe à  $14.43 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 6,12^\circ$ ) dans le p-MBIM-Zircone phosphate. Une augmentation de  $6 \text{ \AA}$  dans la distance réticulaire de la zircone phosphate est remarquée, cette augmentation est due à l'intercalation des couches de la zircone phosphate par les cations de bisimidazolium.

### III. Adsorption du Cr(III) par la Zircon phosphate

#### *i- Introduction*

Le Cr(III) est parmi les principaux ions métalliques les plus toxiques et qui mettent en danger la vie humaine. Les procédés les plus utilisés pour éliminer cet élément sont:

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nano-filtration, ultrafiltration et autres),
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant),
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-remédiation),
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique et autres).

Dans cette étude notre choix est porté sur un matériau appelé Zircon phosphate, que nous avons traité et modifié. L'étude de l'efficacité de cet adsorbant à retenir le Cr(III) est réalisée en explorant l'effet de plusieurs paramètres physico-chimiques tels que de temps d'agitation, la concentration initiale en Cr(III), pH de la phase aqueuse seule.

Le suivi de l'évolution de la concentration en Cr(III), au cours de chaque étude, est réalisé par la technique d'analyse spectrométrie d'absorption atomique SAA.

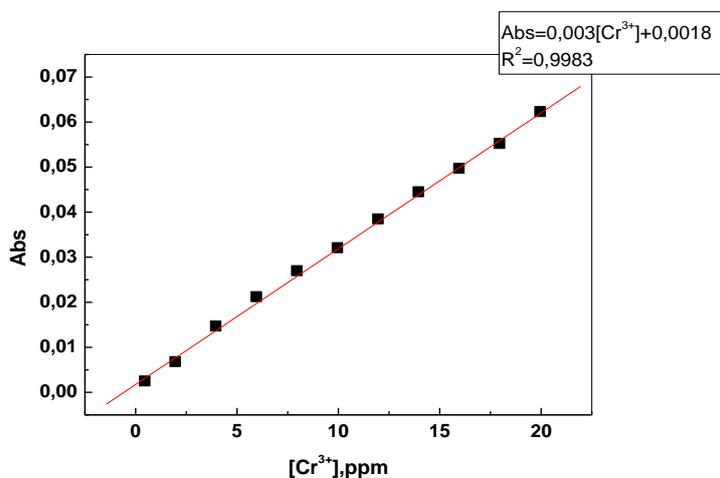
Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'adsorption de Chrome par la zircon phosphate potassique modifiée organiquement par un sel de bisimidazolium. Le caractère hydrophobe et organophile de la zircon phosphate modifiée nous permettra de favoriser l'adsorption de Chrome.

#### *1. Courbe d'étalonnage du Chrome*

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Elle permet aussi de quantifier les éléments métalliques en solutions. La courbe d'étalonnage a été établie à partir des concentrations données dans le tableau suivant et de la mesure des absorbances à la longueur d'onde de 428,98 nm.

**Tableau 2** : Les absorbances de métal en fonction de la concentration ( $\lambda_{Cr} = 428,98$ )

Abs	0,0023	0,0066	0,0145	0,0210	0,0268	0,0319	0,0383	0,0443	0,0495	0,055	0,0621
[Cr <sup>3+</sup> ],ppm	0.5	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20

**Figure. 20:** Courbe d'étalonnage.

Dans cette partie, on réalisera une étude comparative entre l'adsorption de chrome (III) par la zircone phosphate modifier et la zircone phosphate potassique.

### ii. Adsorption du Chrome par la zircone phosphate-p.MBIM

A fin de déterminer les conditions optimales pour l'adsorption de l'ion Cr(III), les effets des paramètres temps d'agitation, la concentration initiale en Cr(III), pH de la phase aqueuse, effets de volume de solution de Cr(III) sont étudiées. La cinétique est un préalable à toute étude d'adsorption car elle permet de déterminer le temps minimum qui peut être un temps d'équilibre ou un temps avant relargage au cours de l'adsorption.

Les conditions opératoires générales de l'adsorption sont :

Le volume (V) = 18 ml; la masse (m) = 0,0150 g ; le temps (t) = 70 min ; la vitesse d'agitation = 700 tpm ; le pH initial = 3,98 et la température (T) = 22 ± 2°C.

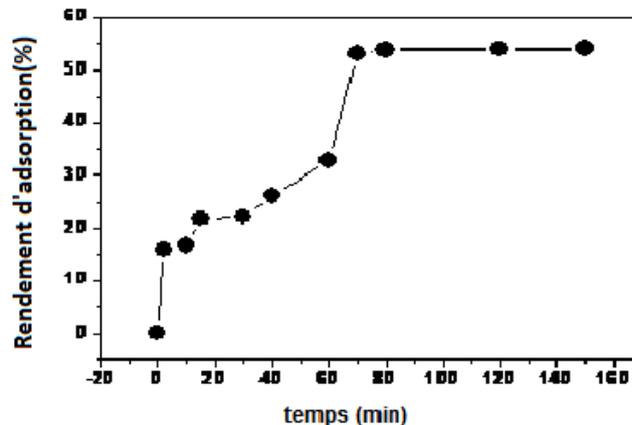
#### a. Détermination du temps d'équilibre

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une adsorption. C'est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Cr(III) entre la phase aqueuse et la zircone phosphate modifier (phase solide).

Plusieurs mélanges zircone phosphate modifier avec solution de Cr(III) sont soumis à des agitations de 700 tpm pendant des temps allant de 2 jusqu'à 150 minutes (min) et pour une concentration de 20 ppm de chrome. Après la séparation des deux phases, la quantité de Cr(III) restante en phase aqueuse est déterminée par la SSA. Le pourcentage du chrome éliminé (rendement d'adsorption, %) est calculé à partir de l'équation suivante:

$$\text{Rendement d'adsorption \%} = \frac{[\text{Cr}^{3+}]_0 - [\text{Cr}^{3+}]_{\text{eq}}}{[\text{Cr}^{3+}]_0} * 100 \quad (10)$$

La courbe qui donne la variation du rendement d'adsorption en fonction de la durée d'agitation est tracée **figure 21**. Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel le rendement d'adsorption reste constant [47].



*Figure. 21 : Cinétique d'adsorption de Cr(III) par la Zircone phosphate.*

Le temps d'équilibre est de 80 minutes. Mais comme le rendement est quantitatif, le temps retenu pour l'étude paramétrique est de 70 minutes.

La variation du rendement d'adsorption du chrome (III) en fonction du temps montre que:

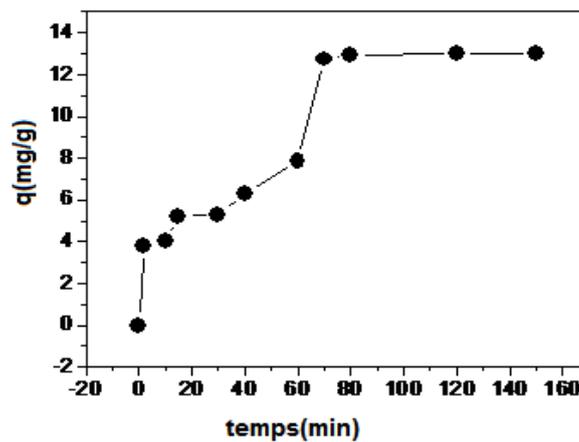
- La cinétique d'adsorption de Cr(III) est rapide,
- L'équilibre d'adsorption sur la zircone phosphate modifier est atteint au bout de 70 minutes,
- Le taux d'élimination est supérieur à 50 % après 70 minutes d'agitation.

**b. Effet du temps d'agitation sur la capacité de l'adsorption**

A partir des résultats de l'étude précédente, on a tracé la courbe donnant l'évolution de la quantité de  $\text{Cr}^{3+}$  en mg retenue par gramme d'adsorbant. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 3** et la **figure 22** suivante:

**Tableau 3** : Résultats de l'effet du temps d'agitation sur la capacité d'adsorption de Cr(III)

t(min)	2	10	15	30	40	60	70	80	120	150
q(mg/g)	3,778	4,01	5,208	5,317	6,274	7,867	12,734	12,933	12,974	12,998

**Figure. 22:** Effet du temps d'agitation sur la capacité de rétention de Cr(III).

La capacité de rétention de  $\text{Cr}^{3+}$  sur la zircone phosphate modifier augmente rapidement avec le temps. L'équilibre est atteint après 70 minutes. La capacité de l'adsorption maximale en ions  $\text{Cr}^{3+}$  est  $q_m = 12,734 \text{ mg.g}^{-1}$ .

**c. Modèle cinétique**➤ **Modèle du pseudo premier ordre**

Dans ce modèle, on suppose que la vitesse de l'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la quantité ( $q_t$ ) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible. La loi de vitesse s'écrit :

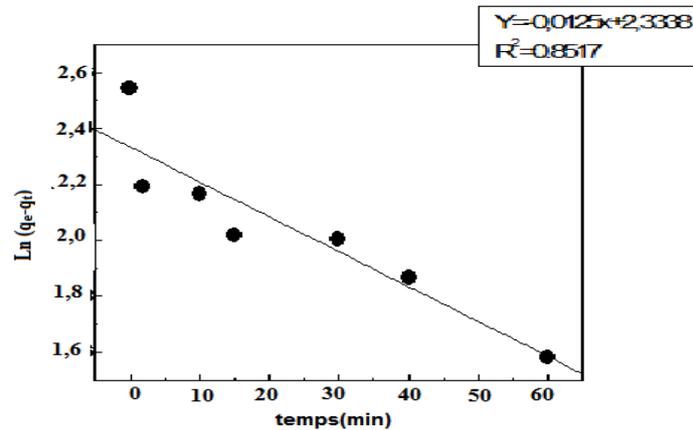
$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

Où  $K_1$  ( $\text{mn}^{-1}$ ) est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation (11) donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (12)$$

La courbe de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps d'agitation est représentée dans la **figure23**.



**Figure. 23:** Vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre.

Le coefficient de corrélation de la droite obtenue,  $q_e$  (capacité de rétention théorique) et la constante  $K_1$  calculés sont représentés dans le **Tableau 4**.

**Tableau 4 :** Paramètres de l'équation de pseudo premier ordre

$C_0$ (mol/L)	20 ppm
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0125
$R^2$	0,8517
$q_e$ (théorique), (mg.g <sup>-1</sup> )	10,36
$q_e$ (expérimentale), (mg.g <sup>-1</sup> )	12,734

#### ➤ *Modèle du pseudo second ordre*

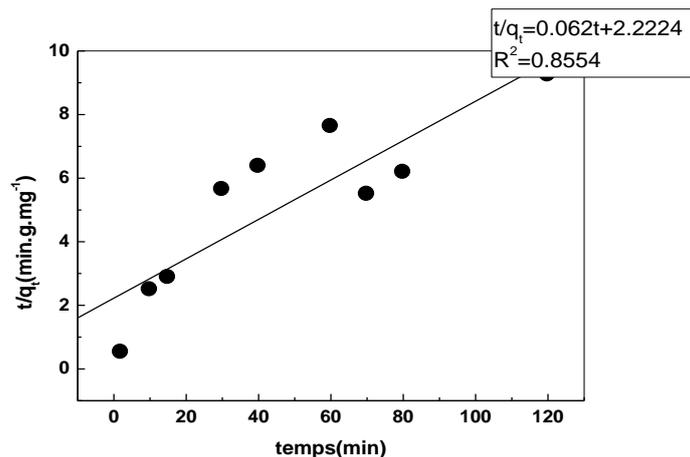
Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [51]. Il est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

Où  $K_2$  (mg.g<sup>-1</sup>.mn<sup>-1</sup>) est la constante de vitesse. L'intégration de l'équation (13) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (14)$$

La courbe de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  est représentée dans la **figure24**.



**Figure. 24:** Droite de pseudo second ordre.

Le coefficient de corrélation de la droite obtenue,  $q_e$  (capacité de rétention théorique) et la constante  $K_2$  calculés sont représentés dans le **Tableau 5**.

**Tableau 5 :** Paramètres de l'équation de pseudo premier ordre

$C_0$ (mol/L)	20 ppm
$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0017
$R^2$	0,8554
$q_e$ (théorique), ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	16,13
$q_e$ (expérimentale), ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	12,734

Le calcul des différentes constantes, pour ces deux modèles, est fait par comparaison entre l'équation adoptée pour le modèle l'équation de régression linéaire de la courbe obtenue par l'application de nos résultats expérimentaux **Tableau 6**.

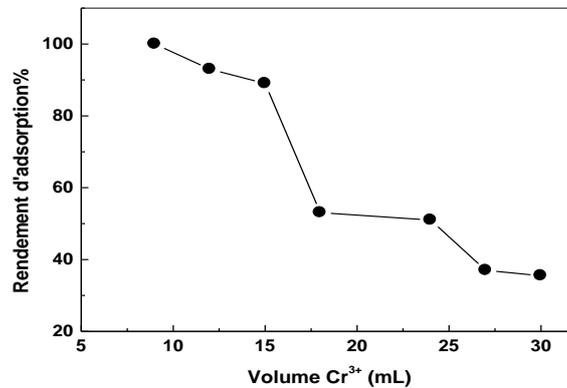
**Tableau 6:** Paramètres cinétiques des modèles de Lagergren

Modèle	$q_e$ (mg/g)	K	$R^2$
Pseudo premier ordre	Calc.:10,36 exp: 12,734	0,0125	0,8517
Pseudo second ordre	Calc.:16,13 exp : 12,734	0,0017	0,8554

Les valeurs de  $R^2$  et  $q_e$  calculées et théorique montrent que le modèle cinétique du premier ordre est plus adéquat pour décrire le processus de l'adsorption de Cr(III) sur la zircone phosphate modifier dans les conditions opératoires adoptées.

**d. Effet du volume de la phase aqueuse**

L'effet du volume de la phase aqueuse a été étudié en variant le volume de la solution de Cr(III) (20 ppm) et en gardant les autres paramètres constants. Les résultats de rendements sont présentés dans la **figure 25**.

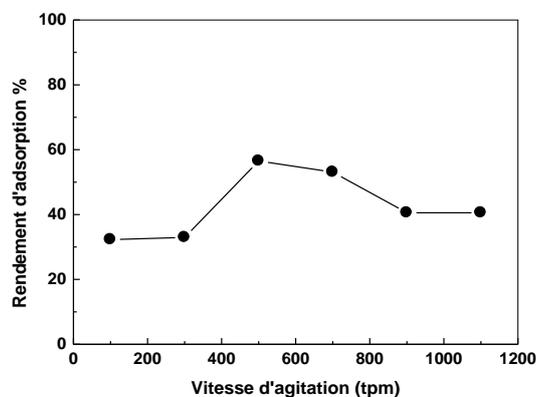


*Figure. 25: Effet du volume de la phase aqueuse sur les rendements d'adsorption.*

Du la **figure 25** on observe que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de volume de la phase aqueuse de Cr(III). Cela est due à la saturation des sites d'adsorption qui abaisse l'efficacité de la zircone phosphate modifier.

**e. Effet de la vitesse d'agitation**

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de chrome a été étudié à six vitesses différentes: 100, 300, 500, 700, 900, 1100 tpm. Les résultats sont présentés dans la **figure 26**.



*Figure. 26: Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption.*

La figure 26 montre que le rendement d'adsorption de Cr (III) reste pratiquement constant lorsque la vitesse d'agitation augmente. Ainsi l'adsorption de l'ion métallique par la zircone phosphate est indépendante de sa vitesse d'agitation dans la solution.

Dans la suite de notre étude. Il n'est pas nécessaire d'aller à une vitesse plus grande car cela occasionnerait une consommation électrique supplémentaire inutile.

#### f. Effet de la concentration initiale en Cr(III)

L'effet de la concentration initiale en Cr(III) a été étudié en variant les concentrations initiales de Cr (III) entre 4-20 ppm et en utilisant 0,015g de zircone phosphate. La vitesse d'agitation est gardée constante à 700 tpm ainsi que le temps d'agitation (70 min). Le volume de la solution de Cr(III) est pris égal à 18 ml. La variation de quantité de Cr(III) adsorbée (q) par gramme de la zircone phosphate est calculée par la relation suivante:

$$Q_{ads} \text{ (mg/g)} = \frac{C_0 - C_{eq} \times V}{m} \quad (15)$$

Où  $C_0$  et  $C_e$  sont respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre de Cr(III) dans la phase aqueuse en ppm,  $V$  le volume de la solution Cr(III) traitée en mL (18 mL),  $M$  la masse molaire de Cr(III) (51.996 g/mol) et  $m$  la masse d'adsorbant (zircone phosphate) en gramme.

Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 7** et dans les **figure27**.

**Tableau 7** : Effet de la concentration de Cr(III) sur la capacité de rétention

$[Cr^{3+}]_{int}$ M	$[Cr^{3+}]_{eq}$ M	$q_e$ (mg/g)
4	0,1828	4,58
6	0,4632	6,64
8	0,4832	9,02
14	3,92	12,09
16	5,85	12,18
20	9,39	12,73

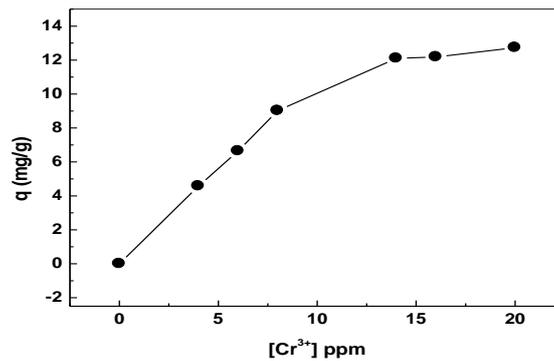


Figure. 27: L'effet de la concentration initiale de Cr(III) sur la capacité de rétention.

La **figure 27** montre que la capacité de l'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en chrome. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles des ions chrome ce qui pousse l'équilibre d'adsorption vers la formation de plus de complexes de chrome dans la phase solide (principe de Le Chatelier).

La capacité maximale de sorption est de  $12,73 \text{ mg.g}^{-1}$ .

### g. Isotherme d'adsorption

- Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir n'est pas un modèle linéaire, il suggère qu'il y a une monocouche de métal adsorbé sur une surface homogène d'adsorbant, que tous les sites d'adsorption ont la même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les substances adsorbées [48]. L'équation de Langmuir est donnée par la relation (16) [49]:

$$\frac{x}{m} = \frac{q_m k_L c_e}{1 + k_L c_e} \quad (16)$$

$q_e$ : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption,  $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_m$ : quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

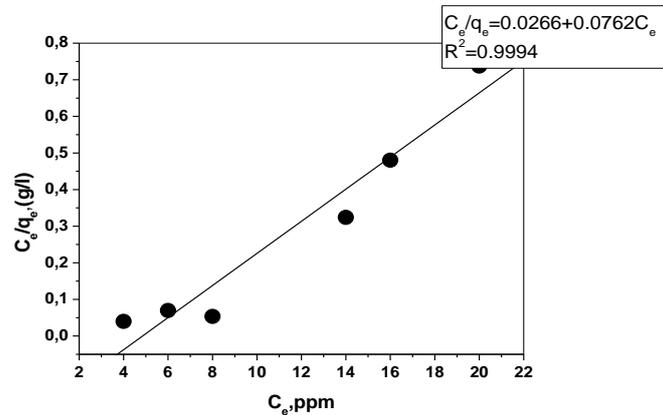
$C_e$ : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$K_L$ : constante d'équilibre de Langmuir ( $\text{L.g}^{-1}$ ).

Les constantes de l'équation de Langmuir sont déterminées graphiquement après linéarisation de cette relation (équation 17). En traçant la variation du rapport  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  on obtient une droite de pente  $1/q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $\{1/(q_m K_L)\}$ .

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (17)$$

L'application de l'équation linéarisée de Langmuir aux résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la concentration de Cr(III) sur la quantité de Cr(III) adsorbée par gramme de zircone phosphate a donné la **figure 28**.



**Figure. 28:** L'expression linéaire de Langmuir.

Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéaire de l'équation 17 est de 0,9994. La valeur de  $q_m$  et de  $K_L$  sont déterminées graphiquement et sont respectivement 13,12  $\text{mg.g}^{-1}$  et 2,865  $\text{L.mg}^{-1}$ .

- **Isotherme de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich est aussi un modèle non linéaire qui suggère que la surface de notre matériau est hétérogène, que tous les sites n'ont pas la même énergie et considère qu'il y a des interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle de Freundlich suppose aussi que les sites actifs de grande affinité sont les premiers à être occupés [50]. L'expression de l'équation de Freundlich est donnée par l'équation 18:

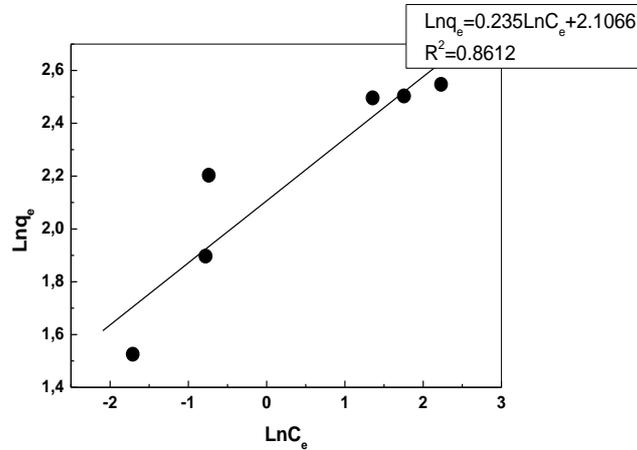
$$\frac{x}{m} = k_f C^{1/n} \quad (18)$$

où  $q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en  $\text{mg.g}^{-1}$  et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) respectivement.

$n$  et  $K_F$ , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption. L'équation 19 peut être linéarisée comme suit :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k_F + \frac{1}{n} \text{Log } c_e \quad (19)$$

L'équation de Freundlich (équation 19) est appliquée pour l'adsorption de chrome sur notre matériau modifiée. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la **figure29**.



**Figure. 29:** Courbe de l'expression linéaire de Freundlich.

Le coefficient de corrélation de la droite obtenue est égal à 0,8612. Les valeurs de  $n$  et  $K_F$  sont déterminées graphiquement de la **figure29**. La constante indicative de la capacité d'adsorption théorique ( $K_F$ ) est trouvée égale à  $8,22 \text{ mg.g}^{-1}$  alors que la constante indicative de l'intensité d'adsorption ( $n$ ) vaut 4,26.

Dans le but de voir quel modèle décrit mieux le processus d'adsorption de Cr(III) sur la Zircon phosphate modifier, nous avons comparé les valeurs des coefficients de corrélation et des autres paramètres déterminés expérimentalement ou graphiquement des droites des **figures 28et 29** (Tableau 8).

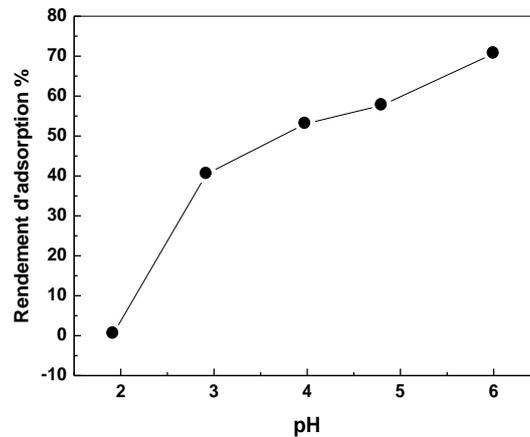
**Tableau 8:** Les constantes des isothermes d'adsorption

Freundlich			Langmuir		
$\ln q_e = 0,235 \ln C_e + 2,1066$			$C_e / q_e = 0,0266 + 0,0762 C_e$		
$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$	$K_l$	$q_m, \text{ mg/g}$
0,8612	4,26	8,22	0,9994	2,865	13,12

Du **Tableau 8**, on remarque que c'est le modèle de Langmuir qui plus adapté pour décrire le mécanisme de l'adsorption de Cr(III) sur la zircon phosphate modifier dans nos conditions de travail.

**h. Effet du pH initial de la phase aqueuse**

L'étude de l'effet de pH initial sur l'adsorption de Cr(III) a été réalisée en variant le pH initial de la phase aqueuse entre 1.92 et 6 et en gardant tous les autres paramètres constants.



*Figure. 30: Effet du pH initial en phase aqueuse sur le rendement d'adsorption.*

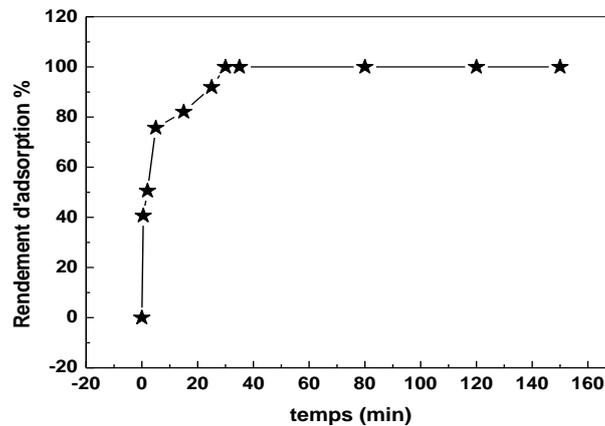
Les résultats obtenus dans cette figure montrent que le pH de la solution initiale influe directement sur le rendement d'adsorption de l'ion métallique par la zircone phosphate modifier. Pour le Cr(III) le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation des pH.

- A pH fortement acide (pH > 2): la zircone phosphate modifier ne peut pas adsorber l'ion métallique et il est constaté que l'adsorption est négligeable. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration des  $[H^+]$  est élevée en solution ce qui induit une compétition en faveur des  $H^+$  avec le  $Cr^{3+}$  pour former des liaisons avec les sites d'adsorption de la zircone phosphate modifier, ce qui résulte d'une adsorption faible de métal ; il peut être expliqué aussi par la protonation des groupes actifs .
- A pH = 3 : la concentration des  $H^+$  diminue par contre celle de l'ion métallique reste constante ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption.
- A des pH légèrement acides (4-6), l'effet compétitif des ions  $H^+$  diminue et la déprotonation lors de l'augmentation de pH renvoie l'approche favorable de cation, ce qui explique l'adsorption élevée de ce métal dans cette gamme de pH.
- A pH élevé (supérieur ou égale à 6), le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de 70,61% de chrome (III) à un pH=6, cela est due à des conditions favorables à la formation d'un complexe de chrome avec la zircone phosphate dans ce pH, ainsi au grand nombre de sites actifs d'adsorption sont libérés, donc une efficacité maximale d'adsorption de l'ion dans ces valeurs de pH.

### iii. Adsorption de Chrome par la zircone phosphate potassique

#### a. Détermination du temps d'équilibre

Plusieurs mélanges zircone phosphate potassique – solution de Cr(III) sont soumis à des agitations de 700 tpm pendant des temps allant de 0.5 jusqu'à 120 minutes et pour une concentration de 20ppm de chrome. Après la séparation des deux phases, la quantité de Cr(III) restante en phase aqueuse est déterminée par la SSA. Après calculs, la courbe qui donne la variation du rendement d'adsorption en fonction de la durée d'agitation est tracée **figure31**. Les conditions opératoires : Masse de zircone phosphate potassique= 0,015 g,  $[Cr^{3+}] = 20$  ppm,  $t = 25$  min, vitesse d'agitation = 700 tpm,  $T = 22 \pm 2$  °C.



**Figure. 31:** Effet du temps sur l'adsorption de Cr(III) par la zircone phosphate K<sup>+</sup>.

Le temps d'équilibre est de 30 minutes. Mais comme le rendement est quantitatif, le temps retenu pour l'étude paramétrique est de 25 minutes.

La variation du rendement d'adsorption du chrome (III) en fonction du temps montre que :

- La cinétique d'adsorption de Cr(III) est très rapide,
- L'équilibre de l'adsorption sur la Zircone phosphate est atteint au bout de 25 minutes,
- Le taux d'élimination est supérieur à 97 % après seulement 25 minutes d'agitation,
- La durée nécessaire pour atteindre l'équilibre et le taux d'élimination sont très satisfaisants

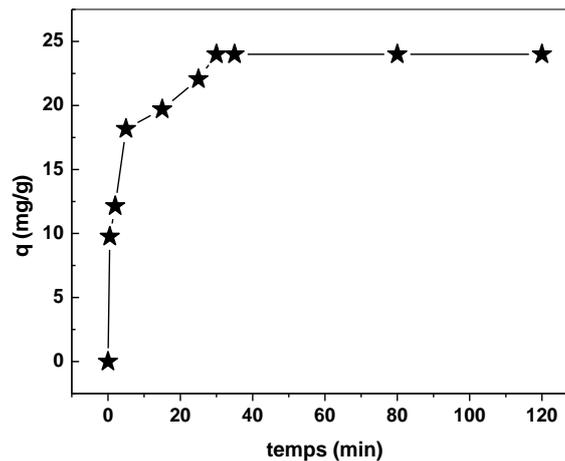
**b. Effet du temps d'agitation sur la capacité d'adsorption**

A partir des résultats de l'étude précédente, on a tracé la courbe donnant l'évolution de la quantité de  $\text{Cr}^{3+}$  en mg retenue par gramme d'adsorbant.

Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 9** et la **figure 32**:

**Tableau 9** : Effet du temps d'agitation sur la capacité d'adsorption de chrome

t(min)	0,5	2	5	15	25	30	35	80	120
q(mg/g)	9,761	12,144	18,173	19,699	22,063	24	24	24	24



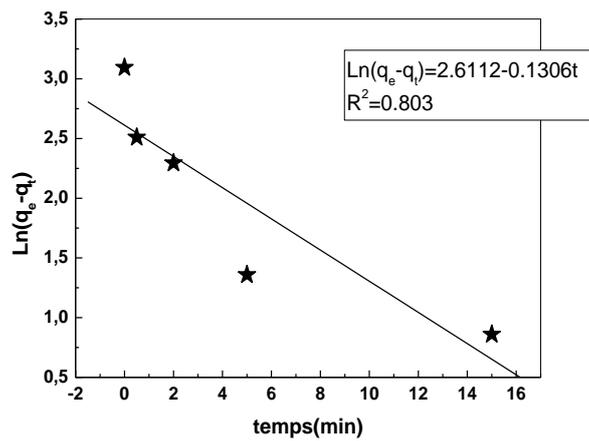
**Figure. 32:** Effet du temps d'agitation sur la capacité de rétention de Cr(III).

La capacité de rétention de  $\text{Cr}^{3+}$  sur la zircone phosphate- $\text{K}^+$  augmente rapidement avec le temps. L'équilibre est atteint après 30 minutes. La capacité de sorption maximale en ions  $\text{Cr}^{3+}$  est  $q_m = 24 \text{ mg.g}^{-1}$ .

**c. Modèle cinétique**

➤ **Modèle du pseudo premier ordre**

La courbe de  $\text{Ln}(q_e - q_t)$  en fonction du temps d'agitation est représentée dans la **figure33**.



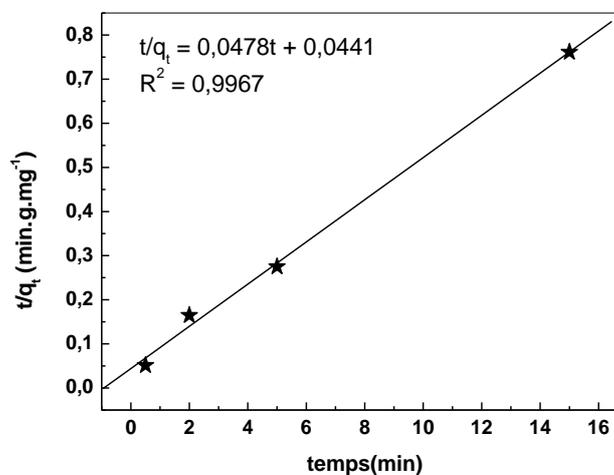
**Figure. 33:** Pseudo premier ordre pour l'adsorption de chrome par la zircone phosphate  $K^+$ . Le coefficient de corrélation de la droite obtenue,  $q_e$  (capacité de rétention théorique) et la constante  $K_1$  calculés sont représentés dans le **Tableau 10**.

**Tableau 10 :** Paramètres de l'équation de pseudo premier ordre

$C_0$ (mol/L)	20 ppm
$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,1306
$R^2$	0,803
$q_e$ (théorique), ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	13,62
$q_e$ (expérimentale), ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	24

➤ **Modèle du pseudo second ordre :**

La courbe de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  est représentée dans la **figure34**.



**Figure. 34:** Droite de pseudo second ordre pour l'adsorption de Chrome par la zircone phosphate  $K^+$ .

Le coefficient de corrélation de la droite obtenue,  $q_e$  (capacité de rétention théorique) et la constante  $K_2$  calculés sont représentés dans le **Tableau 11**.

**Tableau 11** : Paramètres de l'équation de pseudo premier ordre.

$C_0$ (mol/L)	20 ppm
$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,052
$R^2$	0,9967
$q_e$ (théorique), ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	20,92
$q_e$ (expérimentale), ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	24

Le calcul des différentes constantes, pour ces deux modèles, est fait par comparaison entre l'équation adoptée pour le modèle l'équation de régression linéaire de la courbe obtenue par l'application de nos résultats expérimentaux (**Tableau 12**).

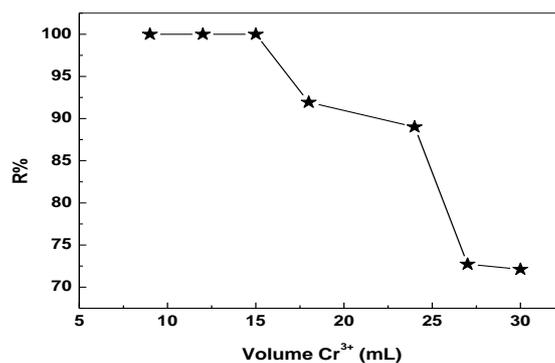
**Tableau 12**: Paramètres cinétiques des modèles de Lagergren

Modèle	$q_e$ (mg/g)	K	$R^2$
Pseudo premier ordre	Calc.:13,62 exp: 24	0,1306	0,8030
Pseudo second ordre	Calc. : 20,92 exp : 24	0,052	0,9967

Les valeurs de  $R^2$  et  $q_e$  calculées et théorique montrent que le modèle cinétique du pseudo seconde ordre est plus adéquat pour décrire le processus de l'adsorption de Cr(III) sur la zircone phosphate potassique dans les conditions opératoires adoptées.

#### d. Effet du volume de la phase aqueuse

L'effet du volume de la phase aqueuse a été étudié on variant le volume de la solution de Cr(III) (20 ppm) et en gardant les autres paramètres constants. Les résultats de rendements sont présentés dans la **figure35**.

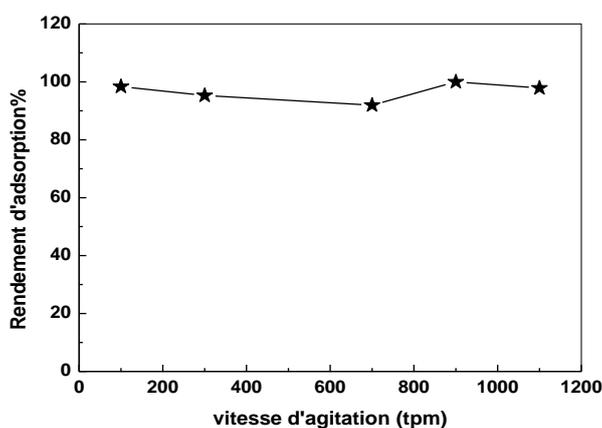


**Figure. 35:** Effet du volume de la phase aqueuse sur le rendement d'adsorption.

Du la **figure 34** on observe que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de volume de la phase aqueuse de Cr(III). Cela est due à la saturation des sites d'adsorption qui abaisse l'efficacité de la zircone phosphate potassique.

#### e. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de chrome a été étudié à six vitesses différentes: 100, 300, 500, 700, 900, 1100 tpm. Les résultats sont présentés dans la **figure36**.



**Figure. 36:** Rendements d'adsorption de Cr(III) en fonction de la vitesse d'agitation.

La **figure 36** montre que le rendement d'adsorption de Cr (III) reste pratiquement constant lorsque la vitesse d'agitation augmente. Ainsi l'adsorption de l'ion métallique par la zircone phosphate est indépendante de sa vitesse d'agitation dans la solution.

Dans la suite de notre étude. Il n'est pas nécessaire d'aller à une vitesse plus grande car cela occasionnerait une consommation électrique supplémentaire inutile.

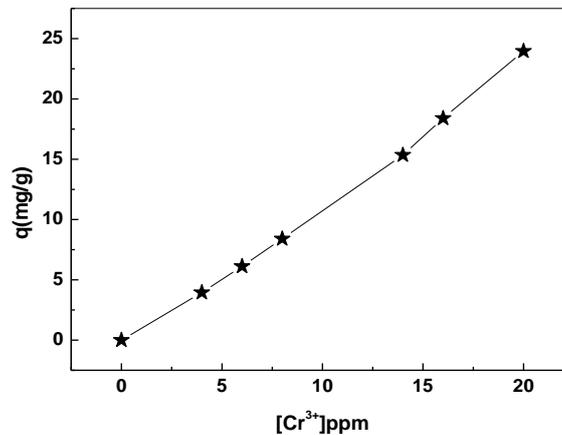
#### f. Effet de la concentration initiale en Cr(III) :

L'effet de la concentration initiale en Cr(III) a été étudié en variant les concentrations initiales de Cr(III) entre 4-20 ppm et en utilisant 0,015 g de zircone phosphate K<sup>+</sup>. La vitesse d'agitation est gardée constante à 700 tpm ainsi que le temps d'agitation (25 min). Le volume de la solution de Cr(III) est pris égal à 18 ml.

Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 13** et dans les **figures 37**.

**Tableau 13** : Effet de concentration de Cr(III) sur la capacité de rétention de chrome(III)

$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{int}} \text{ M}$	$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{eq}} \text{ M}$	$q_e(\text{mg/g})$
4	0,708	3,951
6	0,900	6,120
8	0,998	8,402
14	1,207	15,352
16	1,501	17,399
20	1,614	23,963

**Figure. 37:** L'effet de la concentration initiale de Cr(III) sur la capacité de rétention.

La **figure 37** montre que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Chrome. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles des ions Chrome ce qui pousse l'équilibre d'adsorption vers la formation de plus de complexes de Chrome dans la phase solide (principe de Le Chatelier).

La capacité maximale d'adsorption est de 22.063  $\text{mg.g}^{-1}$ .

### g. Isotherme d'adsorption

- **Isotherme de Langmuir**

L'application de l'équation de Langmuir aux résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la concentration de Cr(III) sur la quantité de Cr(III) adsorbée par gramme de résine a donné la **figure 38** suivante:

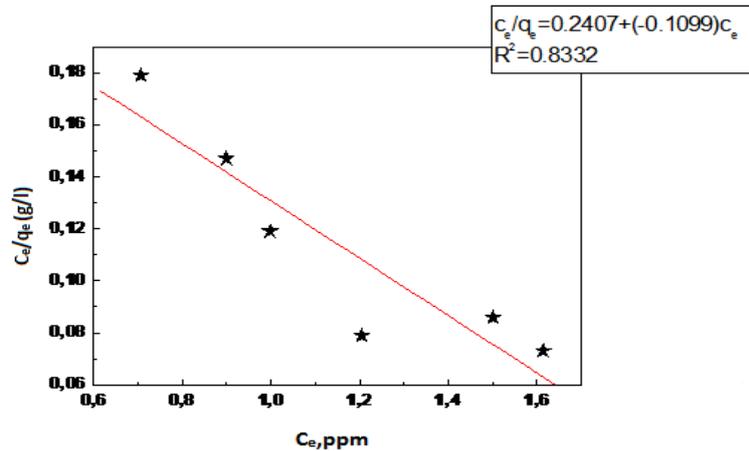


Figure. 38: l'expression linéaire de Langmuir.

Le coefficient de corrélation pour la droite est de 0,8332. La valeur de  $q_m$  et de  $K_L$  sont déterminées graphiquement et sont respectivement  $9,099 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $0,46 \text{ L.mg}^{-1}$ .

- Isotherme de Freundlich

Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la **figure 39**.

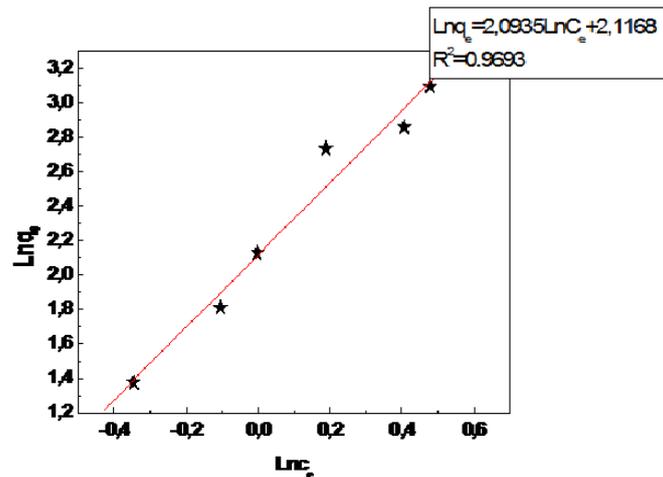


Figure. 39: Courbe de l'expression linéaire de Freundlich.

Le coefficient de corrélation de la droite obtenue est égal à 0,9693. Les valeurs de  $n$  et  $K_F$  sont déterminées graphiquement de la **figure 39**. La constante indicative de la capacité de l'adsorption théorique ( $K_F$ ) est trouvée égale à  $8,3 \text{ mg.g}^{-1}$  alors que la constante indicative de l'intensité de l'adsorption ( $n$ ) vaut 0,48.

Dans le but de voir quel modèle décrit mieux le processus d'adsorption de Cr(III) sur la Zircone phosphate potassique, nous avons comparé les valeurs des coefficients de corrélation

et des autres paramètres déterminés expérimentalement ou graphiquement des droites des figures 38 et 39 (Tableau 14).

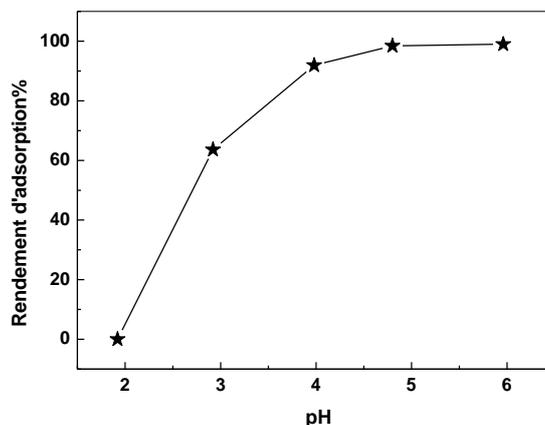
**Tableau 14:** Les constantes des isothermes d'adsorption

Freundlich			Langmuir		
$\ln q_e = 2.0932 \ln C_e + 2.1166$			$C_e/q_e = 0.2407 + (-0.1099) C_e$		
$R^2$	n	$K_F$	$R^2$	$K_L$	$q_m, \text{mg/g}$
0,9691	0,48	8,3	0,8332	0,46	9,099

Du **Tableau 14**, on remarque que c'est le modèle de **Freundlich** qui plus adapté pour décrire le mécanisme de l'adsorption de Cr(III) sur la zircone phosphate potassique dans nos conditions de travail.

#### **h. Effet du pH initial de la phase aqueuse**

L'étude de l'effet de pH initial sur l'adsorption de Cr(III) a été réalisée en variant le pH initial de la phase aqueuse entre 1.92 et 6 et en gardant tous les autres paramètres constants.



**Figure. 40:** Effet du pH initial en phase aqueuse sur le rendement d'adsorption.

Les résultats obtenus dans cette figure montrent que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation des pH.

- A pH fortement acide ( $\text{pH} > 2$ ): la zircone phosphate potassique ne peut pas adsorber l'ion métallique et il est constaté que l'adsorption est négligeable. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration des  $[\text{H}^+]$  est élevée en solution ce qui induit une compétition en faveur des  $\text{H}^+$  avec le  $\text{Cr}^{3+}$  pour former des liaisons avec les sites d'adsorption de la

zircon phosphate poassique , ce qui résulte d'une adsorption faible de ce métal ; il peut être expliqué aussi par la protonation des groupes actifs .

- A pH = 3 : la concentration des H<sup>+</sup> diminue par contre celle de l'ion métallique reste constante ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption.
- A des pH légèrement acides (4-6), l'effet compétitif des ions H<sup>+</sup> diminue et la déprotonation lors de l'augmentation de pH renvoie l'approche favorable de cation, ce qui explique l'adsorption élevée de ce métale dans cette gamme de pH.
- A pH élevé (supérieur ou égale à 6), le rendement d'adsorption atteint une valeur maximale de 98,89 % de chrome (III) à un pH=6, cela est due à des conditions favorables à la formation d'un complexe de chrome avec la zircon phosphate dans ce pH, ainsi au grand nombre de sites actifs d'adsorption sont libérés, donc une efficacité maximale d'adsorption de l'ion dans ces valeurs de pH.

### Conclusion

Dans cette étude, nous avons montré qu'il était possible de préparer, à partir la zircon phosphate, des matrices adsorbantes hydrophobes et organophiles.

- La zircon phosphate échangée au potassium présente une distance interfoliaire  $d_{001} = 8,66 \text{ \AA}$ , qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001).

- L'intercalation obtenue par l'utilisation de p-MBIM est importante, la distance réticulaire passe à  $14,43 \text{ \AA}$  dans le p.MBIM–Zircon phosphate.

L'étude du comportement de cette nouvelle génération de matériaux dans l'adsorption de chrome, nous a permis de tirer un certain nombre de renseignements.

- L'adsorption de chrome à partir de la zircon phosphate-potassique est très rapide, (l'équilibre est atteint au bout de 25 minutes) Par rapport à la zircon phosphate modifier (l'équilibre est atteint au bout de 70 minutes).
- La capacité maximale d'adsorption de Cr(III) par la zircon phosphate modifié est égale à  $12,73 \text{ mg/g}$  par contre avec l'utilisation de la zircon phosphate-potassium, la capacité est de  $24 \text{ mg/g}$ .
- Pour la zircon phosphate modifier les données expérimentales suivent le modèle du pseudo- premier –ordre par contre la zircon phosphate- potassium, les données expérimentales montrent que le modèle du pseudo seconde –ordre est le plus adéquat.
- D'après ces résultats, la vitesse d'agitation n'a pas un effet notable sur le rendement d'adsorption de chrome (III) par les deux zircons phosphates utilisées.
- La rétention de Cr(III) augmente avec la concentration initiale en Cr(III) pour les deux zircons phosphates.
- Le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de volume de la phase aqueuse de Cr(III), cela est dû à la saturation des sites d'adsorption qui abaisse l'efficacité des deux zircons phosphates utilisées.
- Le modèle de Langmuir décrit mieux le comportement de l'adsorption des ions  $\text{Cr}^{3+}$  sur la zircon phosphate modifier par contre le modèle de Freundlich décrit le comportement de l'adsorption des ions  $\text{Cr}^{3+}$  sur la zircon phosphate potassique.
- On trouve que le rendement augmente avec l'augmentation de pH initial de Cr(III) et cela dans le cas des deux zircons phosphates utilisées.

### Références bibliographiques

- [1] T.HETSELL and S.N.FLENGAS, Chem. Rev.70 .339. (1970).
- [2] S.P.S. BADWAL, .Mater.Sci.19 1767(1984).
- [3] D.YUAN et F.A.KR 'OGER,J.Electrochem.Soc :Electochem.Sci.116.594.
- [4] M.T.COLOMER et J.R.JURADO, Solid State Ionics 165(2002)79.
- [5] R. I. CATHERS - Conférence de Genève (1955).
- [6] C.B. AMPHLETT - J. Inorg. Nucl. Chem., 6, 220-235 (1958).
- [7] S. GOLDSZTAUB, R. WEY - C. R. Acad. Sci. Paris, , 243-261,(1956).
- [8] R. M. BARRER - J. Chem. Soc. , 1948, 2 158 ; 1951, 1267 ; 1952, 1 56 1 ; 1953, 1466, 1876, 4 029, 4035 ; 1954, 4641 ; 1955, 2838.
- [10] K.A. KRAUS, H.O. PHILLIPS - J. Am. Chem. Soc, 1956, 78, L 694.
- [11] K.A. KRAUS - Chem.and Eng. New3, 1956, 34, 4 760.
- [12] K. A. KRAUS, T. A. CARLSON, J. S. JONHSON - Nature. London, 1956, 177, 1128.
- [13] K.A. KRAUS, H. O. PHILLIPS - Chem. and Eng. News, 1956, 78, 249.
- [14] K.A. KRAUS et al. - U. S. A. E. C. ORNL, 1956, 2 159.
- [15] K.A. KRAUS, F. NELSON - Conférence de Genève 1958.
- [16] C.B. AMPHLETT, L.A. MAC DONALD, M. J. RFDMAN - Chem. and Ind. 1956, 1314. 61
- [17] C.B. AMPHLETT, L. A. Mac DONALD - J. Inorg. and Nucl. Chem. , 1956, 2, 403.
- [18] C.B. AMPHLETT, L. A. Mac DONALD, M. J. REDMAN - Chem. and Ind. 1957, 365.
- [19] C.B. AMPHLETT, L. A. Mac DONALD, M, J. REDMAN - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958,6, 220.
- [20] C.B. AMPHLETT, L. A. Mac DONALD, J. S. BURGESS, J. C. MA YNARD - J. Inorg. and Nucl. Chem. , 1959, 10, 69.
- [21] C.B. AMPHLETT - Pat. Appl. 17722/56, 1956 ; Brit. 1177 183.
- [22] R. BITTEL, R. PLATZER - Rapport C. E. A. 529, 1958 ; Conférence de Genève.
- [23] A.Clearfield, J. A. Stynes, The Preparation of Crystalline Zirconium Phosphate and Some Observations on Its Ion Exchange Behaviour. *J Inorg Nucl Chem* 1964, 26 (1), 117-129.
- [24] N.Greenwood, Norman. ; Earnshaw, Alan (1997). *Chimie des éléments (2e éd.)*. Butterworth-Heinemann . ISBN 0-08-037941-9 .

- [25] Ralph Nielsen "zirconium et composés de zirconium" dans Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH, Weinheim Ullmann. Doi : 10.1002 / 14356007.a28\_543 )
- [26] TW Mak "Raffinement de la structure cristalline de chlorure de zirconyle octahydraté" Canadian Journal of Chemistry, 46, 3491 (1968) doi : 10.1139 / v68-579
- [27] Cotterell, Maurice. (2004). *The Terracotta Warriors: The Secret Codes of the Emperor's Army*. Rochester: Bear and Company. (ISBN 1-59143-033-X). Page 102.
- [28] Adetogun Adeyemo Adekanmi, Université de Pretoria, Dec 2010 Rapport de Master, en ligne : An investigation of chromium and nickel uptake in tomato plants irrigated with treated waste water at the Glen Valley Farm [archive], PDF, 138 pp.
- [29] EFSA > Long-term dietary exposure to chromium in children living in Europe [archive], 2010-05-17
- [30] A. Kindness, , A . Marcias, F.P. Glasser,, (1994) Immobilization of chromium in cement matrices. Waste management, 14, 3-11
- [31] J. Humphrey, G.E. Keller, Procédés de séparation, Edition Dunod, Chapitre 4, Paris, (2001).
- [32] J.H. Harker, J.F Richardson, Backhurst, Chemical engineering vol 2: Particule technology.
- [33] Sperling, Michael B.; Welz, Bernhard, *Atomic Absorption Spectrometry*, Weinheim, Wiley-VCH, 1999, 3<sup>e</sup> éd. (ISBN 978-3-527-28571-6, LCCN 99184474)
- [34] L'vov, B. V., « Fifty years of atomic absorption spectrometry », *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 60, 2005, p. 382 (DOI 10.1007/s10809-005-0103-0)
- [35] Mémoire de magister ; thème : fonctionnalisation de la bentonite ...traitement et application des colorants et colorants pour mordants.
- [36] encarta en cyclopédia deluxe2002
- [37] N.H. KIM, S.V. MALHOTRA, M. XANTHOS Modification of cationic nanoclays
- [38] K.Minna., L. Manu, V Jussi., Preparation and characterization of new low meltingammonium-based ionic liquids with ether functionality. *Journal of Molecular Structure* 922(2009) 64–76
- [39] F.Edeline l'épuration physico-chimiques des eaux, théorie et technologie.editionCEBEDOC. Sprl,liege Belgique(1989).
- [40] Mémoire de magister ; thème : fonctionnalisation de la bentonite ...traitement et application des colorants et colorants pour mordants.

- [41] O.A. Kayode , E.I. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi, Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. *Chemical Eng. Journal* 136, 99–107 (2008).
- [42] C.E. Chitour, *Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*. Tome 2, OPU, Alger, 2<sup>ème</sup> édition (2004).
- [43] L-V. Teresa, M.P. Juan, G. Roberto, Adsorption studies on titanium dioxide by means of Raman spectroscopy. *C. R. Chimie* 9, 806–816 ; (2006).
- [44] O.Bouras, *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation* . Thèse de doctorat de l'Université de Limoges–France (2003).
- [45] David Fildes, Vincent Caignaert, Didier Villemin et Paul-Alain Jaffrès. Potassium exchanged zirconium hydrogen phosphate  $Zr(O_3POK)_2$ : a heterogeneous basic catalyst for Knoevenagel reaction without solvent. *Green Chemistry* ;(2001).
- [46] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H., *J. Schwarz Am. Chem. Soc.* 118, 2023 (1996).
- [47] S. Dib, H. Seffahi, *Mémoire d'ingénieur. Application d'une résine phosphonée dans la sorption de l'euporium(III), Tlemcen;* (2010).
- [48] A. Atia; *Applied Clay Science* 41, 73, (2008).
- [49] Y.Nakayama et col., *J. Appl.Polym.Sci.Pol.Chem.* volume 26, p. 559, (1988)
- [50] B. Cordero, V.Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán, Santiago Alvarez, « Covalent radii revisited », *Dalton Transactions*, p. 2832 – 2838; (2008).
- [51] R. Torkaman, M.A. Moosavian, M. Torab-Mostaedi, J. Safdari; *Hydrometallurgy* 137101–107 (2013).



*INTRODUCTION*



***PARTIE***  
***THEORIQUE***



***PARTIE  
PRATIQUE***



*RESULTATS*  
*ET*  
*DISCUSSIONS*

### *Résumé*

L'adsorption de Cr(III) est réalisée par la p.MBIM- Zircon phosphate , puis la Zircon phosphate potassique.

On a pu dégager les conditions optimales d'adsorption de Cr(III).

#### **Mots clés:**

Adsorption, Chrome(III), p.MBIM-Zircon phosphate, Zircon phosphate potassique.

### *Abstract*

The adsorption of Cr (III) was realized by the p-MBIM– Zirconium phosphate then the K-Zirconium phosphate.

We have been able to clear optimal conditions to Cr(III) adsorbed by the two adsorbent .

#### **Keywords:**

Cr(III),Adsorption, p-MBIM –Zirconium phosphate,K-Zirconium phosphate.

### *ملخص*

عملية استخلاص كروم تتم عن طريق زيرقونيوم فوسفات(الزيرقونيوم فوسفات البوطاسي وزيرقونيوم فوسفات المعدل).

من خلال هذه الدراسة توصلنا الى استخلاص الشروط المناسبة لاستخلاص الكروم(III)

#### **كلمات مفتاحية**

استخلاص,الكروم,الزرقونيوم فوسفات البوطاسي , الزرقونيوم فوسفات المعدل.