



L'étude du mécanisme de rétention des métaux lourds des mélanges de gel d'apatite : l'effet de séchage et de l'addition de l'époxy

Edit BERCZI¹, Essia BELHADJ¹, Zoubeir LAFHAJ¹

1. Ecole Centrale de Lille, Cité Scientifique, 59650, Villeneuve d'Ascq, France.

essia.belhaj@ec-lille.fr

Résumé :

Le gel d'apatite est un nouveau matériau développé à partir de déchets industriels d'une entreprise chimique. Il est caractérisé par un comportement thixotropique et une capacité de rétention des métaux lourds par échange ionique. Cette dernière caractéristique a permis son utilisation dans les barrières perméables réactives (BPR), un dispositif permettant la dépollution des eaux souterraines. Cette barrière est composée :

- du gel d'apatite assurant l'échange ionique ;
- du sable pour une perméabilité optimale ;
- d'un liant organique, l'époxy assurant la tenue mécanique de la barrière.

L'objectif de cette étude est d'étudier le mécanisme de rétention du cuivre par le gel d'apatite. Celui-ci est utilisé sous sa forme brute et séchée pour comparaison. L'effet du liant organique sur le mécanisme de rétention est également étudié. Le principe consiste à injecter l'eau cuivrée à travers une cellule contenant le mélange réactif. L'eau dépolluée est récupérée à la sortie de la cellule afin de déterminer le taux de rétention. Quatre différents mélanges sont étudiés. La composition de chaque mélange est analysée avant et après la rétention avec un diffractomètre à rayons X (DRX), un spectroscope de fluorescence X (FX), un microscope d'électronique à balayage (MEB) et des mesures de la surface spécifique et de la porosité.

Mots-clés : Gel d'apatite, Métaux lourds, Barrière perméable réactive.

1. Introduction

De nos jours, la valorisation des déchets industriels est un défi mondial. Elle permet de conserver les ressources naturelles, de libérer de l'espace qui était attribué au stockage du déchet. Elle permet également de développer des nouveaux matériaux innovants. Le gel d'apatite est conforme à ces critères : il a été développé dans un laboratoire de recherche industriel afin de valoriser son déchet stocké (ZAKARIA *et al.*, 2012).

Ce matériau thixotrope qui contient une quantité importante d'eau sous sa forme brute est composé de calcite et d'hydroxyapatite (HAP) (ZAKARIA, 2012).

L'hydroxyapatite aussi appelé pentacalcium-hydroxy-orto-phosphate $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ est connu et utilisé comme biomatériau (SHARROCK *et al.*, 2013). Sa principale

Thème 8 – Gestion et valorisation des sédiments marins

caractéristique est sa capacité de rétention des métaux lourds (BOSTICK, 2003 ; CONCA & WRIGHT, 2006 ; OLIVA *et al.*, 2011 ; MIGNARDI *et al.*, 2012).

Cette capacité a été étudiée en condition "batch" pour plusieurs ions, et les tests en colonne contenant du HAP pure ont été réalisés (OLIVA *et al.*, 2011).

Le mécanisme de réaction d'immobilisation des métaux dépend de plusieurs conditions. Ces derniers peuvent être l'échange ionique, la complexation à la surface, la dissolution des HAP et la précipitation du métal-hydroxy-ortho-phosphate et la coprécipitation (substitution d'ion de calcium par un ion de métal pendant recristallisation), (MIGNARDI *et al.*, 2012).

Cette caractéristique de rétention des métaux lourds peut être utilisée pour dépolluer les nappes phréatiques contaminées avec l'aide d'une barrière perméable réactive (BPR) (CONCA & WRIGHT, 2006). La BPR est une technique passive, in situ, de dépollution des eaux souterraines. Elle contient un mélange réactif, et elle est implantée dans le sol. La figure 1 représente son principe de fonctionnement.

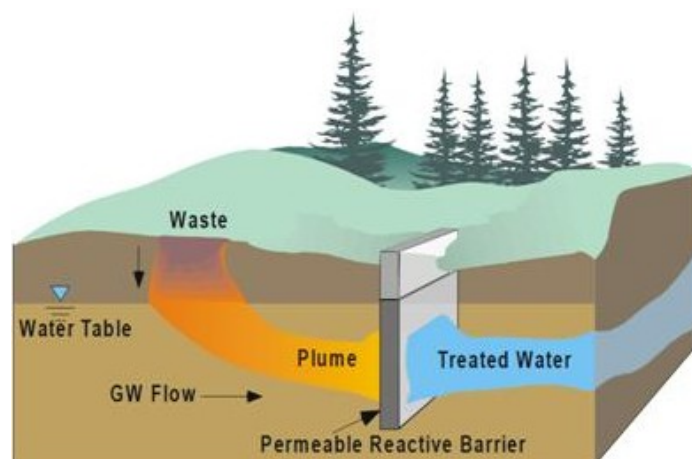


Figure 1. Schéma de principe de Barrière Perméable Réactive (POWELL & PULS, 1998).

Pour son bon fonctionnement, un matériau réactif d'une BPR doit posséder les caractéristiques suivantes (OLIVA *et al.*, 2011) :

- réactivité suffisante pour diminuer la concentration des polluants ;
- perméabilité suffisante pour ne pas perturber l'écoulement de l'eau souterraine ;
- préservation de réactivité et de perméabilité pendant une longue durée ;
- rentabilité.

Pour répondre aux critères mentionnés ci-dessus le gel d'apatite est mélangé avec du sable afin d'avoir une perméabilité suffisamment élevée, et avec un liant (époxy) qui assure la tenue mécanique. Le gel peut être mélangé sous sa forme brute ou séchée.

L'objectif de cette étude est d'analyser le mécanisme de rétention du cuivre par le gel d'apatite. Celui-ci est utilisé sous sa forme brute et séchée pour comparaison. L'effet du

liant organique sur le mécanisme de rétention est également étudié. Les 4 mélanges testés sont :

- M1 : 5% gel d'apatite séché, sable
- M2 : 5% gel d'apatite séché, 3% époxy, sable
- M3 : 5% gel d'apatite brut, sable
- M4 : 5% gel d'apatite brut, 3% époxy, sable

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériel

Le gel d'apatite utilisé est issu d'un déchet industriel, avec une teneur en eau de 61%. Les principales composantes solides sont la calcite (33%) et l'hydroxyapatite (67%). Le gel d'apatite est caractérisé par une surface spécifique de 54 m²/g et une porosité de 82% (ZAKARIA, 2012). Pour M1 et M2 le gel est séché en étuve à 60 °C pendant une semaine, puis il est broyé. Une partie du broyage est réalisée avec un broyeur aux mors. La figure 2 montre le gel d'apatite dans son état brut et sec.

Le gel est mélangé avec du sable pour assurer la perméabilité. Du sable de silice est utilisé grâce à sa grande surface spécifique (300 m²/g), sa perméabilité appropriée (2,3 10⁻⁴ m/s), son faible coût, et parce qu'il est chimiquement inerte (ZAKARIA, 2012)

Pour assurer la tenue mécanique, un mélange d'époxy est ajouté pour M2 et M4. Il est produit avec de la résine époxy et du durcisseur. La tenue mécanique est qualifiée visuellement à ce premier stade de l'étude.

Pour la préparation de la solution de cuivre (concentration nominale 20mg/l) du nitrate de cuivre est utilisé. Pour mieux modéliser les conditions des nappes phréatiques, le Cu(NO₃)₂.3H₂O est mélangé avec de l'eau non distillée et le pH de la solution n'est pas modifié.



Figure 2. Du gel d'apatite brut (a) et du gel d'apatite séché (b).

2.2 Méthodes

Les mesures de rétention sont réalisées par un dispositif spécialement développé à l'Ecole Centrale de Lille pour mesurer simultanément la perméabilité et la capacité de rétention des métaux lourds des mélanges. Le principe est présenté dans la figure 3.

Un tube de plexiglas (d'une longueur de 500 mm, et d'un diamètre externe de 10 mm) contient le mélange réactif. A chaque extrémité du mélange, 3 cm de gravier et un filtre maintenu entre deux grilles sont posés pour protéger le dispositif expérimental. L'eau cuivrée est injectée en bas de la cellule à l'aide d'une pompe (pression de 3 bars pour permettre le passage de l'eau dans les conditions proches du cas réel). L'eau est récupérée à la sortie. Les prélèvements sont pris chaque 5 minutes pendant les 20 premières minutes, puis chaque 10 minutes jusqu'à la fin de la rétention. La durée des essais dépend de nombreuses conditions (colmatage, fuites), mais ne dépasse pas 120 minutes. Pour chaque test un nouveau mélange a été préparé.

La teneur en cuivre des prélèvements est analysée par spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma (ICP AES) afin d'obtenir le diagramme de rétention du cuivre.

Le taux de rétention est calculé à l'aide de l'équation (1), où $[Cu_0^{2+}]$ et $[Cu^{2+}]$ représentent respectivement la concentration de la solution initiale, et la concentration de prélèvement à la sortie de dispositif :

$$R\% = \frac{[Cu_0^{2+}] - [Cu^{2+}]}{[Cu_0^{2+}]} \cdot 100\% \quad (1)$$

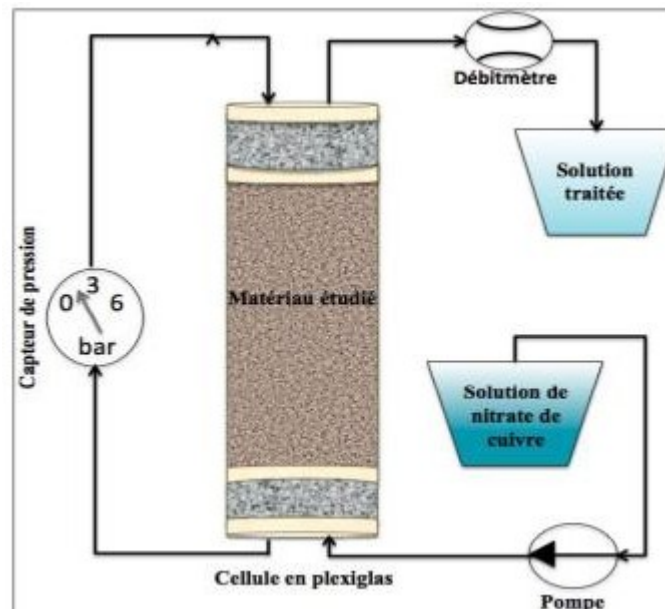


Figure 3. Dispositif permettant la mesure de la perméabilité et de la rétention (ZAKARIA, 2012).

Les mélanges sont caractérisés en aval et en amont des tests de rétention afin d'étudier le changement de composition et de structure.

La composition en pourcentage massique d'oxydes des matériaux a été réalisée à l'Ecole nationale Supérieure de Chimie de Lille par spectroscopie de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (S2 BRUCKER).

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) sont réalisées à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille à l'aide d'un diffractomètre à dispersion d'énergie (D8 Advance BRUKER AXS). Les phases cristallines sont déterminées par le logiciel EVA®. Les diffractogrammes permettent d'analyser le changement de phase minérale.

Les images microscopiques sont prises à l'Ecole Centrale de Lille avec un Microscope Electronique à Balayage (MEB) (HITACHI S 3600 N). La surface spécifique BET est mesurée à l'Ecole Centrale de Lille sur l'appareillage ASAP 2000 de la société Micromeritics.

3. Résultats

3.1 Caractérisation du gel d'apatite

Dans un premier temps le gel d'apatite est caractérisé pour connaître sa composition et sa structure.

Le tableau 1 montre les résultats obtenus par FX. Le PAF (Perte au Feu) est obtenue par la perte de poids d'échantillon à la calcination pendant 24 heures. Elle représente la teneur de l'eau et la teneur du carbonate.

Tableau 1. Composition en oxydes du gel d'apatite.

<i>Composition en oxydes (% massique)</i>								
<i>PAF</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Fe</i>
<i>16.1</i>	<i>30.1</i>	<i>11.9</i>	<i>12.2</i>	<i>29.2</i>	<i>< 0.02</i>	<i>< 0.05</i>	<i>< 0.01</i>	<i>0.1</i>

Les phases minérales sont analysées par DRX. La figure 4 montre le diffractogramme du gel d'apatite. Deux phases sont présentes : la calcite et l'hydroxyapatite.

Le gel d'apatite est également étudié avec le MEB pour observer sa structure. Les résultats obtenus (figure 5) ont montré une forte variation de la taille des grains, une forme irrégulière des particules et une observation des arêtes.

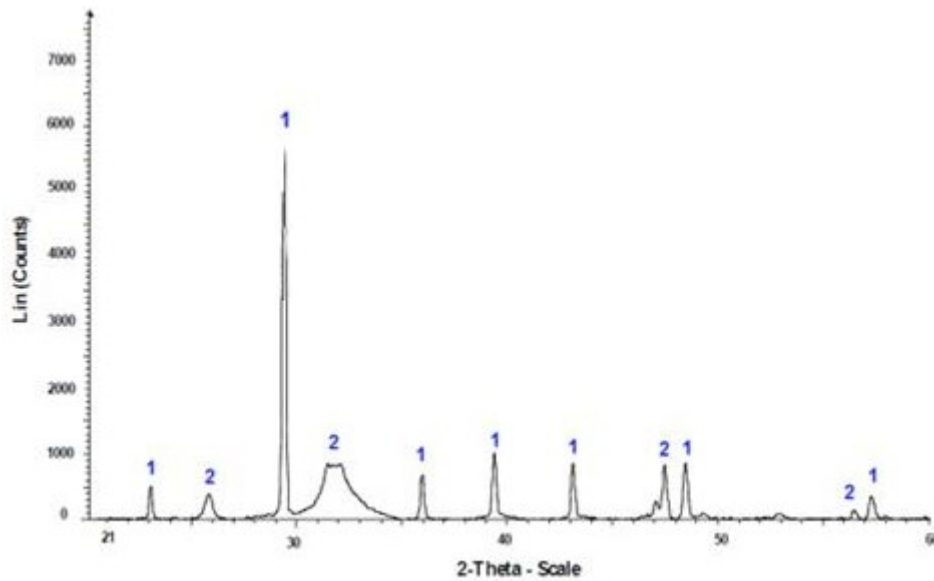


Figure 4. Diffractogramme du gel d'apatite.
(1) Calcite CaCO_3 (2) Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

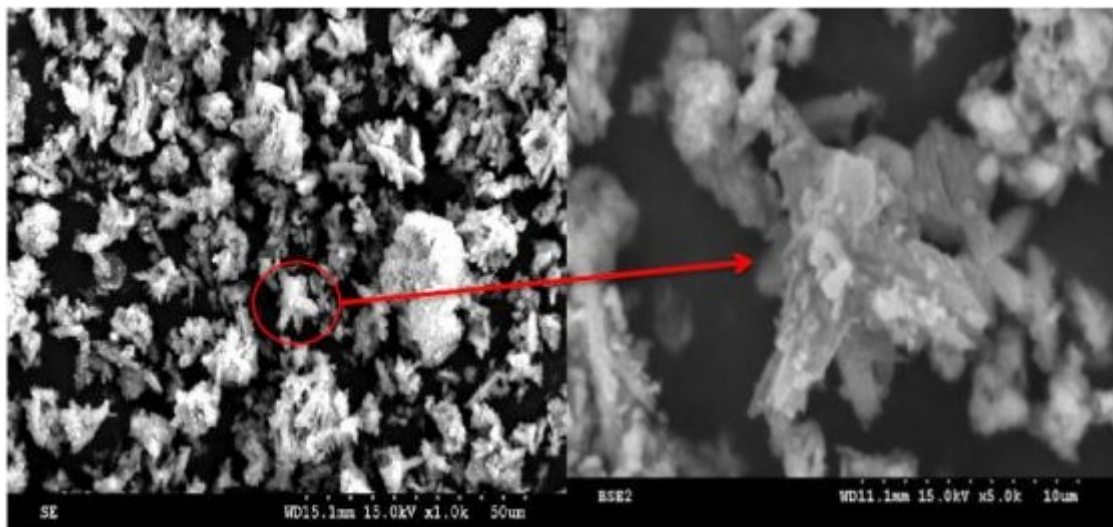


Figure 5. Image microscopique (MEB) des particules de gel d'apatite.

3.2 Capacité de rétention

La figure 6 montre le taux de rétention en fonction de temps d'un mélange de sable, gel d'apatite séché, et époxy. (ZAKARIA, 2012). Pendant les premières minutes, le mélange a retenu la quasi-totalité des ions de cuivre. Au bout de 30 minutes, le taux de rétention s'est stabilisé à 60%, mais après 50 minutes le mélange a été saturé et ne retient plus de Cu^{2+} . Des essais complémentaires sont en cours pour mieux comprendre le mécanisme de rétention et le phénomène de saturation du gel d'apatite. Les recherches bibliographiques ont montré que les ions Cu^{2+} sont retenus à l'intérieur de la structure sans relargage possible.

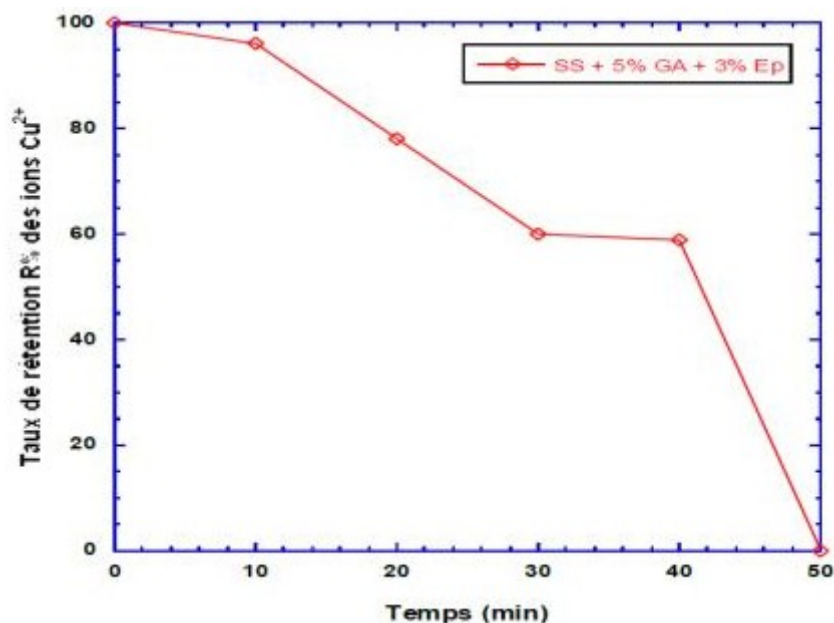


Figure 6. Diagramme de taux de rétention des Cu^{2+} (ZAKARIA, 2012).

La forme du diagramme peut être expliquée par le mécanisme de rétention en deux étapes :

- complexation des ions à la surface : étape rapide (0-30 minutes) ;
- échange ionique : stabilisation du taux de rétention (30-40 minutes).

Le résultat est en accord avec le mécanisme de rétention d'hydroxyapatite observé par CORAMI *et al.* (2008).

4. Conclusion

Le gel d'apatite est un dérivé d'un déchet industriel. Il est caractérisé par sa thixotropie et sa capacité à retenir les métaux lourds grâce à son composant principal : l'hydroxyapatite. Pour l'utilisation dans les barrières perméables réactives afin de dépolluer les eaux souterraines, il est mélangé avec du sable et de l'époxy (liant). L'objectif de cette étude est d'analyser le mécanisme de rétention du cuivre du gel d'apatite sous sa forme brute et séchée pour comparaison. L'effet de l'addition du liant sur la rétention est également étudié. Quatre mélanges ont été testés avec le dispositif développé à l'Ecole Centrale de Lille. La composition et la structure de chaque mélange est mesurée en aval et en amont des tests de rétention.

Le gel d'apatite est composé de calcite et de HAP. Il a une structure irrégulière, avec une taille de grains variable. Le mélange avec 5% de gel d'apatite et 3% d'époxy retient la quasi-totalité des ions cuivre au début du test de rétention, mais le taux de rétention diminue rapidement. Il se stabilise à 60%, mais au bout de 50 minutes il ne retient plus de Cu^{2+} . Cela présume une complexation rapide à la surface au début du test, suivi d'un échange ionique plus lent.

5. Références bibliographiques

- BOSTICK W.D. (2003). *Use of Apatite for chemical stabilization of subsurface contaminants, Final Report*. Work Performed Under Contract: DE-AC26-01NT41306 U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory. <http://dx.doi.org/10.2172/820754>
- CONCA J.L., WRIGHT J. (2006). *An Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd*. Applied Geochemistry, Vol. 21, pp 1288-1300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.06.008>
- CORAMI A., D'ACAPITOB F., MIGNARDIA S., FERRINI V. (2008). *Removal of Cu from aqueous solutions by synthetic hydroxyapatite: EXAFS investigation*. Materials Science and Engineering B, Vol. 149, pp 209–213. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2007.11.006>
- MIGNARDI S., CORAMI A., FERRINI V. (2012). *Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn*. Chemosphere, Vol. 86, pp 354–360. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.050>
- OLIVA J., DE PABLO J., CORTINA, J-L., CAMAD J., AYORAD C. (2011). *Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite IITM: Column experiments*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 194, pp 312–323. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.104>
- POWELL M.R., PULS W.R. (1998). *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*. United States Environmental Protection Agency, EPA/600/R-98/125.
- SHARROCK P., BRUMAS V., FIALLO M.M.L. (2013) *Wastewater sorption on HA: old recipes for new tastes*. Procedia Earth and Planetary Science, Vol. 7, pp 256-259. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.027>
- ZAKARIA K. (2012). *Caractérisation d'un nouveau matériau et valorisation dans les barrières perméables réactives*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lille.
- ZAKARIA K., BELHADJ E., LAFHAJ Z., DEPELSENAIRE G. (2012). *Valorization of a new material, hydroxyapatite gel, in permeable reactive barrier*. 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, Porto.