

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



UNIVERSITÉ SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03  
FACULTÉ DE GÉNIE DES PROCÉDÉS  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

N° d'ordre : ....  
Série : ....

**Mémoire**

PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER  
EN GÉNIE DES PROCÉDÉS  
OPTION : GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT

**Evaluation des biomatériaux par extraction du  $\text{CaCO}_3$  et leurs  
aptitudes au processus d'adsorption d'un colorant textile :  
Etude expérimentale et optimisation du procédé d'extraction**

**Présenté par :**

DOUBALI Seif Eddine  
GHARBI Hanan  
TOUM Chems Edhoha

**Dirigé par :**

KHALFAOUI DERBAL Amel  
GRADE : PROFESSEUR

**Année universitaire**

**2023-2024**

**Session : juin**



## **REMERCIEMENT**

*Nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude à Dieu, le créateur tout-puissant, pour nous avoir accordé la vie et la capacité d'accomplir cette tâche. Nous reconnaissons avec sincérité Madame **DERBAL KHALFAOUI Amel** pour son encadrement, ses conseils précieux, et son soutien inestimable tout au long de notre recherche. Sa critique constructive a grandement contribué à notre progression dans ce modeste travail.*

*Nos remerciements les plus chaleureux vont également aux membres du jury qui ont généreusement accepté d'évaluer notre travail et de l'enrichir par leurs suggestions pertinentes. Nous sommes reconnaissants envers le doctorant **LAGGOUN zakaria** pour leur soutien constant et leurs encouragements infaillibles. Nous n'oublions pas de remercier l'ensemble **des Enseignants en Génie des procédés d'environnement**, dont les connaissances partagées ont largement contribué à la réalisation de ce travail.*

*Enfin, nous souhaitons exprimer notre gratitude envers toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont Contribué à la concrétisation de ce projet.*

## **Dédicace**

*Je souhaite exprimer ma gratitude et ma reconnaissance en dédiant ce travail exceptionnel à différentes personnes qui ont joué un rôle crucial dans mon parcours :*

*Tout d'abord, je rends hommage à ceux dont les sacrifices sont inestimables, ceux qui ont consacré leur temps et leurs efforts pour mon éducation et mon bien-être. Mes parents, qui ont fait d'innombrables sacrifices pour prendre soin de moi tout au long de ma formation, sont à l'origine de ma réussite. Que Dieu les protège et les garde.*

*J'adresse également cette dédicace à ma famille et à mes chers amis qui m'ont soutenu dans les moments les plus difficiles. Leur présence et leur encouragement inconditionnels ont été une source de force et de réconfort.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude envers tous mes formateurs, ainsi que l'équipe pédagogique et administrative de la Faculté de Génie des Procédés. Leur assistance constante envers les étudiants est inestimable et a contribué à notre épanouissement académique.*

*À tous ceux qui ont joué un rôle dans mon cheminement, je vous adresse mes sincères remerciements et cette dédicace est un témoignage de ma reconnaissance envers vous. Votre soutien indéfectible a été déterminant dans ma réussite et je vous en suis profondément reconnaissant.*

***seifeddine***

## *Dédicace*

Je dédie ce projet :

***A ma chère mère,***

***A mon cher père,***

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

***A mes frères, Yehia, Kaissar,***

***A mes chères sœurs, Inas, Hanane, Rahil,***

Pour se soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

***A mes chers grands parents,***

Qui je souhaite une bonne santé.

***A mes chères amies, Aya, Darine, Amani, Zaki***

Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

***A toute ma famille,***

**Hanan**

## *Dédicace*

*Avec une immense gratitude et beaucoup d'émotion, je dédie ce projet à ma famille, surtout à mes parents, ainsi qu'à mes frères et ma sœur. Votre amour et votre soutien ont été ma force.*

*À mes merveilleuses amies, merci pour votre présence et vos encouragements constants.*

*À toutes les personnes que j'ai eu la chance de connaître, merci pour votre inspiration et votre soutien.*

*Cette réussite est la nôtre. Merci du fond du cœur.*

*Chems Edhoha Toum*

# TABLE DE MATIERE

|                              |   |
|------------------------------|---|
| TABLE DES FIGURES.....       |   |
| LISTE DES TABLEAUX.....      |   |
| LISTE DES ABREVIATIONS ..... |   |
| INTRODUCTION GENERALE.....   | 1 |

## CHAPITRE I

### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

|         |                                                    |    |
|---------|----------------------------------------------------|----|
| 1.1     | Introduction .....                                 | 3  |
| 1.2     | Définitions .....                                  | 3  |
| 1.2.1   | Les matériaux métalliques.....                     | 3  |
| 1.2.2   | Les matériaux céramiques.....                      | 4  |
| 1.2.3   | Les matériaux composites .....                     | 4  |
| 1.2.4   | Les matériaux polymères .....                      | 4  |
| 1.2.5   | Les matériaux naturels .....                       | 4  |
| 1.3     | Les biomatériaux contenant $\text{CaCO}_3$ .....   | 5  |
| 1.3.1   | Carbonate de calcium .....                         | 5  |
| 1.3.1.1 | La calcite.....                                    | 6  |
| 1.3.1.2 | L'aragonite.....                                   | 7  |
| 1.3.1.3 | La vaterite .....                                  | 8  |
| 1.3.2   | La source de $\text{CaCO}_3$ .....                 | 10 |
| 1.4     | Procédés d'extraction .....                        | 10 |
| 1.4.1   | Définition de l'extraction .....                   | 10 |
| 1.4.2   | Méthodes d'extraction.....                         | 10 |
| 1.4.2.1 | Extraction liquide-liquide .....                   | 10 |
| 1.4.2.2 | Extraction par $\text{CO}_2$ supercritique.....    | 10 |
| 1.4.2.3 | Extraction solide-liquide.....                     | 10 |
| 1.4.3   | Types d'extraction de $\text{CaCO}_3$ .....        | 11 |
| 1.4.3.1 | Extraction de $\text{CaCO}_3$ par calcination..... | 11 |
| 1.4.3.2 | Extraction de $\text{CaCO}_3$ par un acide .....   | 12 |
| a/      | Extraction par acide phosphorique .....            | 12 |
| b/      | Extraction par acide sulfurique .....              | 13 |

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| c/ Extraction par acide chlorhydrique .....                           | 13 |
| 1.4 L'utilisation des biomatériaux dans les traitements des eaux..... | 13 |
| 1.4.1 La bio-coagulation.....                                         | 14 |
| 1.4.2 Adsorption.....                                                 | 14 |
| 1.4.2.1 Généralité sur l'adsorption .....                             | 14 |
| 1.4.2.2 Définition.....                                               | 14 |
| 1.4.2.3 Les types d'adsorption.....                                   | 15 |
| 1.4.2.1 Critère de choix d'un adsorbant.....                          | 16 |
| 1.5 Plans d'expériences .....                                         | 18 |
| 1.5.1 Définition .....                                                | 18 |
| 1.5.1.1 Démarche de plan d'expériences .....                          | 18 |
| 1.5.1.2 Avantages de plan d'expériences .....                         | 18 |
| 1.5.1.3 Logiciels de plan d'expériences .....                         | 19 |
| 1.5.2 Types de plan d'expériences .....                               | 19 |
| 1.5.2.1 Plan de surface de réponse.....                               | 20 |

## Chapitre II

### METHODES ET MATERIELS

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Introduction .....                                                    | 22 |
| 2.2 Les biomatériaux utilisés .....                                       | 22 |
| 2.2.1 Marbre .....                                                        | 22 |
| 2.2.2 Coquille d'œuf.....                                                 | 23 |
| 2.2.3 Coquillage de mère.....                                             | 23 |
| 2.3 Matériels et produits utilisés.....                                   | 24 |
| 2.3.1 Produits et réactifs chimiques .....                                | 24 |
| 2.3.2 Matériels.....                                                      | 24 |
| 2.4 Démarches expérimentales .....                                        | 25 |
| 2.4.1 Préparation de biomatériaux.....                                    | 25 |
| 2.4.2 Préparation des solutions.....                                      | 26 |
| 2.4.2.1 Préparation de concentration de l'acide.....                      | 26 |
| 2.4.2.2 Préparation de la concentration de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ..... | 27 |
| 2.5 Protocole d'extraction .....                                          | 28 |
| 2.5.1 Optimisation du procédé d'extraction de $\text{CaCO}_3$ .....       | 29 |
| 2.5.1.1 Effets des paramètres étudiés .....                               | 30 |

|                                |                                                                        |    |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.5.2                          | Modélisation et l'optimisation par plan d'expérience .....             | 30 |
| 2.6                            | Protocole d'adsorption des colorants.....                              | 31 |
| 2.6.1                          | Colorants testés au procédé .....                                      | 31 |
| 2.6.2                          | Protocole expérimental de l'adsorption.....                            | 34 |
| 2.7                            | Caractérisation des biomatériaux.....                                  | 35 |
| 2.7.1                          | Diffraction des rayons X (DRX) .....                                   | 35 |
| 2.7.2                          | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....         | 36 |
| <b>CHAPITRE III</b>            |                                                                        |    |
| <b>RESULTATS ET DISCUSSION</b> |                                                                        |    |
| 3.1                            | Introduction .....                                                     | 38 |
| 3.2                            | Technique de caractérisation des matériaux préparés .....              | 38 |
| 3.2.1                          | Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) .....         | 38 |
| 3.2.2                          | Diffraction de rayons X (DRX).....                                     | 42 |
| 3.3                            | Etude des paramètres influençant l'extraction de $\text{CaCO}_3$ ..... | 46 |
| 3.3.1                          | Effet de la nature d'acides et de matériaux .....                      | 46 |
| 3.4                            | Optimisation du procédé d'extraction par les plans de surface .....    | 52 |
| 3.4.1                          | Paramètres et niveaux pour l'extraction de Carbonate de sodium .....   | 52 |
| 3.4.2                          | Optimisation par Plan Box-Benhken.....                                 | 53 |
| 3.4.3                          | Modèle mathématique .....                                              | 54 |
| 3.4.4                          | Analyse les résultats prédites et valeurs réel .....                   | 54 |
| 3.4.5                          | Analyse statistique pour validation de modèle mathématique .....       | 54 |
| 3.4.5.1                        | Analyse la variance.....                                               | 54 |
| 3.4.5.2                        | Test de probabilité P .....                                            | 55 |
| 3.4.5.3                        | Test de Fischer (F) .....                                              | 55 |
| 3.4.5.4                        | Analyse graphique des effets et des interactions .....                 | 56 |
| 3.4.5.5                        | Analyse graphique de surface et contour de réponse.....                | 58 |
| 3.4.5.6                        | Optimisation par plan d'expérience.....                                | 60 |
| 3.5                            | Résultats du procédé de l'adsorption.....                              | 61 |
| CONCLUSION GENERALE .....      |                                                                        | 66 |
| REFERNCES .....                |                                                                        | 68 |
| ANNEXE .....                   |                                                                        |    |

## TABLE DES FIGURES

|                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 1.1 :</b> Schéma présente les cinq classe des matériaux. ....                                                                                                      | 5  |
| <b>Figure 1.2 :</b> Calcite et leur structure cristalline .....                                                                                                              | 6  |
| <b>Figure 1.3 :</b> Aragonite et leur structure cristalline. ....                                                                                                            | 8  |
| <b>Figure 1.4 :</b> Vatérite et leur structure cristalline. ....                                                                                                             | 9  |
| <b>Figure 1.5 :</b> Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....                                                                                             | 15 |
| <b>Figure 1.6 :</b> Formule développée du rouge azucryl.....                                                                                                                 | 17 |
| <b>Figure 2.1 :</b> Représente le marbre. ....                                                                                                                               | 22 |
| <b>Figure 2.2 :</b> Représente les coquilles d'œufs. ....                                                                                                                    | 23 |
| <b>Figure 2.3 :</b> Représente le coquillage de mère. ....                                                                                                                   | 23 |
| <b>Figure 2.4 :</b> Schéma représente les étapes de préparation des biomatériaux. ....                                                                                       | 26 |
| <b>Figure 2.5 :</b> Représente les étapes de l'extraction de carbonate de calcium. ....                                                                                      | 29 |
| <b>Figure 2.6 :</b> Spectre d'absorption de Rouge azucryl : [RA]= 10 mg/L, pH=naturel.....                                                                                   | 33 |
| <b>Figure 2.7 :</b> Courbe d'étalonnage de Rouge Azucryl (RA) à pH naturel.....                                                                                              | 34 |
| <b>Figure 2.8 :</b> Condition de Bragg « principe de diffraction de rayons X.....                                                                                            | 36 |
| <b>Figure 2.9 :</b> Appareil de FTIR (modèle JASCO 4000). ....                                                                                                               | 37 |
| <b>Figure 3.1 :</b> Spectre FTIR pour les trois biomatériaux étudiés à l'état brut. ....                                                                                     | 39 |
| <b>Figure 3.2 :</b> Spectre FTIR pour la poudre du coquillage avant et après extraction du $\text{CaCO}_3$ par l'acide phosphorique. ....                                    | 39 |
| <b>Figure 3.3 :</b> Spectre FTIR pour une poudre de marbre avant l'extraction et un échantillon de $\text{CaCO}_3$ extraite du même matériau par l'acide chlorhydrique. .... | 40 |
| <b>Figure 3.4 :</b> Analyse DRX de l'échantillon de $\text{CaCO}_3$ dans la poudre du marbre brut. ....                                                                      | 43 |
| <b>Figure 3.5 :</b> Analyse DRX de l'échantillon de $\text{CaCO}_3$ extrait du marbre en utilisant $\text{H}_3\text{PO}_4$ .44                                               |    |
| <b>Figure 3.6 :</b> Analyse DRX de l'échantillon de $\text{CaCO}_3$ extrait du marbre en utilisant $\text{HCl}$ .....                                                        | 44 |
| <b>Figure 3.7 :</b> Diffractogramme de comparaison des spectres DRX de l'échantillon de $\text{CaCO}_3$ dans les trois cas.....                                              | 45 |
| <b>Figure 3.8 :</b> Variation de la teneur du $\text{CaCO}_3$ issu du marbre en fonction de la concentration et la nature d'acide.....                                       | 47 |
| <b>Figure 3.9 :</b> Variation de la teneur du $\text{CaCO}_3$ issu des coquilles d'œufs en fonction de la concentration et la nature d'acide.....                            | 48 |

|                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 3.10:</b> Variation de la teneur du $\text{CaCO}_3$ issu des coquillages en fonction de la concentration et la nature d'acide.....                                                                                      | 49 |
| <b>Figure 3.11 :</b> Effet de concentration l'HCl sur la production du carbonate du calcium à partir du marbre.....                                                                                                               | 50 |
| <b>Figure 3.12 :</b> Effet de concentration l'HCl sur la production du carbonate du calcium à partir du coquillage. ....                                                                                                          | 51 |
| <b>Figure 3.13 :</b> Effet de concentration l'HCl sur la production du carbonate du calcium à partir du coquilles d'œufs. ....                                                                                                    | 51 |
| <b>Figure 3.14:</b> Graphique de l'effet de chaque facteur sur le rendement de l'extraction de carbonate de calcuim. ....                                                                                                         | 57 |
| <b>Figure 3.15:</b> les graphes des interactions entre les facteurs sur le rendement de l'extraction de carbonate de calcium .....                                                                                                | 57 |
| <b>Figure 3.16:</b> Représente la surface et contour de réponse de l'extraction de $\text{CaCO}_3$ : (a) concentration –rapport volumique, (b) Concentration –temps d'agitation et (c) temps d'agitation –rapport volumique. .... | 59 |
| <b>Figure 3.17 :</b> Optimisation des paramètres expérimentaux pour l'extraction. ....                                                                                                                                            | 60 |
| <b>Figure 3.18:</b> variation du rendement d'adsorption en fonction de type du colorant. ....                                                                                                                                     | 61 |
| <b>Figure 3.19:</b> Effet de la dose adsorbant en fonction de temps de contact sur l'élimination du Jaune B. ....                                                                                                                 | 62 |
| <b>Figure 3.20:</b> variation du rendement d'adsorption du RA sur le marbre avant et après adsorption à deux concentrations du colorant .....                                                                                     | 63 |

## LISTE DES TABLEAUX

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau 1.1 :</b> Données physico-chimique du carbonate de calcium. ....                                                           | 6  |
| <b>Tableau 1.2 :</b> Propriétés physico-chimiques de la calcite. ....                                                                 | 7  |
| <b>Tableau 1.3 :</b> Propriétés physico-chimiques de l'Aragonite. ....                                                                | 8  |
| <b>Tableau 1.4 :</b> Propriétés physico-chimiques de la vaterite. ....                                                                | 9  |
| <b>Tableau 1.5 :</b> Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. ....                                           | 16 |
| <b>Tableau 1.6 :</b> Caractéristiques physico-chimiques du rouge azucryl. ....                                                        | 18 |
| <b>Tableau 1.7 :</b> Différents logiciel de plan d'expérience. ....                                                                   | 19 |
| <b>Tableau 2.1 :</b> Les réactifs chimiques utilisés. ....                                                                            | 24 |
| <b>Tableau 2.2 :</b> Principaux instruments de mesure employés. ....                                                                  | 24 |
| <b>Tableau 2.3 :</b> Les intervalles choisis des trois facteurs étudiés. ....                                                         | 30 |
| <b>Tableau 2.4 :</b> Matrice des expériences en valeurs codées selon Box-Behnken. ....                                                | 31 |
| <b>Tableau 2.5 :</b> Les caractéristique physique et chimiques les caractéristique physique et chimiques des colorants utilisés. .... | 32 |
| <b>Tableau 3.1 :</b> attribution des bandes marquantes IR existant[23]. ....                                                          | 41 |
| <b>Tableau 3.2:</b> Résumé les facteurs choisis ainsi que leurs niveaux. ....                                                         | 52 |
| <b>Tableau 3.3:</b> La matrice du modèle des valeurs codées selon Box-Benhken. ....                                                   | 53 |
| <b>Tableau 3.4:</b> Les effets et coefficients estimé pour le rendement d'extraction de carbonate de calcium. ....                    | 55 |
| <b>Tableau 3.5:</b> Table ANOVA ....                                                                                                  | 56 |
| <b>Tableau 3.6 :</b> comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par plan d'expérience. ....               | 61 |

## LISTE DES ABREVIATIONS

BB : Box-Benhken.

BM : Bleu de méthyle.

CaCO<sub>3</sub> : Carbonate de calcium.

C : Concentration (mol/l).

CO<sub>2</sub> : dioxyde de carbone.

D : densité.

DRX : diffraction des rayons X.

ELL : Extraction liquide-liquide.

FTIR : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

HAP : l'hydroxyapatite.

JB : Jaune bezacryl.

m : la masse en (g).

M : la masse molaire(g/mol).

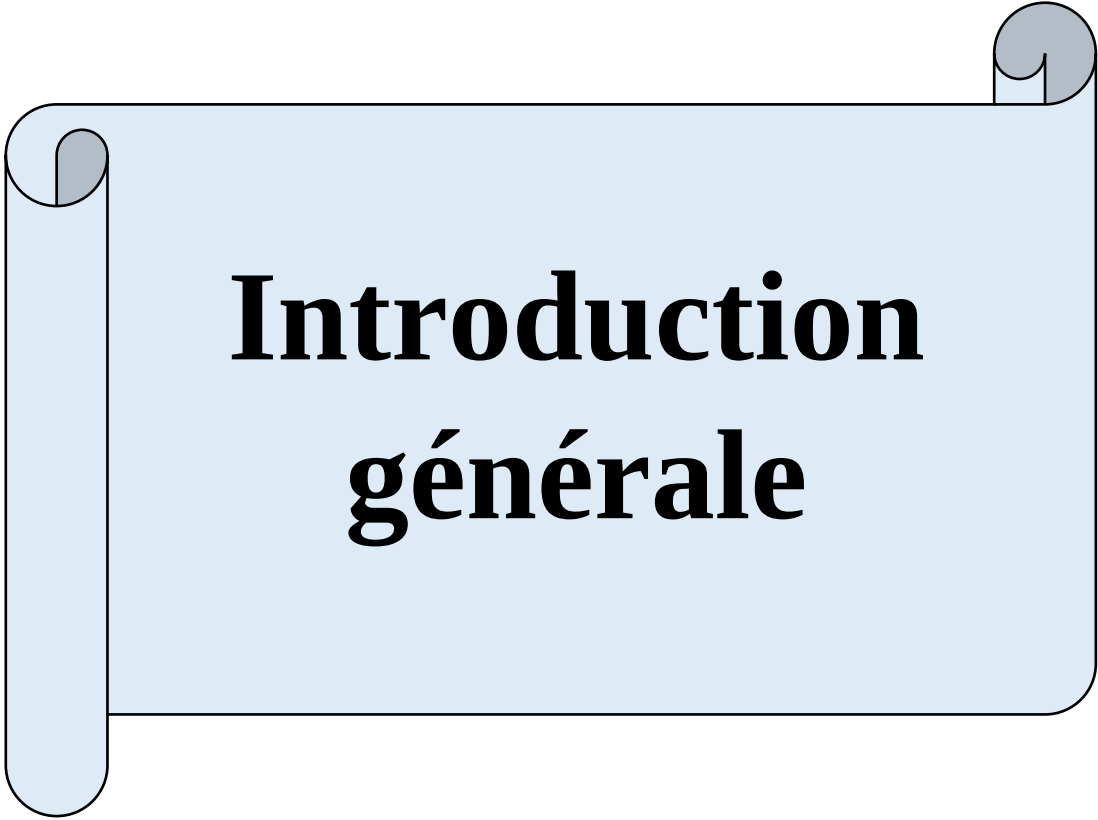
P : Pureté.

RA : Rouge Azucryl.

RB : Rhodamine B.

R : Rendement (%).

V : Volume (l).



# **Introduction générale**

## INTRODUCTION GENERALE

Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est un élément essentiel à la fois dans les processus naturels et dans diverses industries humaines. Sa capacité à réguler les niveaux de pH, à constituer des structures pour les organismes marins, ainsi que son utilité dans des secteurs tels que la construction, l'agriculture et d'autres industries, en font un composé indispensable à la fois pour l'équilibre environnemental et pour l'économie [1].

Ce mémoire vise à étudier l'extraction du carbonate de calcium à partir de différents biomatériaux variés. Cette extraction peut être réalisée de différentes manières, dont l'extraction par acide, qui consiste à utiliser des acides tels que l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Si ces acides forts sont en contact avec les biomatériaux, ils réagissent avec le carbonate de calcium présent dans les biomatériaux. Ainsi, il se forme des sels solubles. Grâce à cette réaction, il est aisé d'extraire le carbonate de calcium. Pour optimiser cette étude, nous avons employé les plans de surfaces Box-Behnken.

Finalement, nous avons réalisé des essais de l'adsorption en utilisant à la fois le biomatériau brut (le marbre) et après extraction, afin de tester ces solides dans l'élimination de certains colorants textiles, et voir l'effet du  $\text{CaCO}_3$  existant dans le marbre.

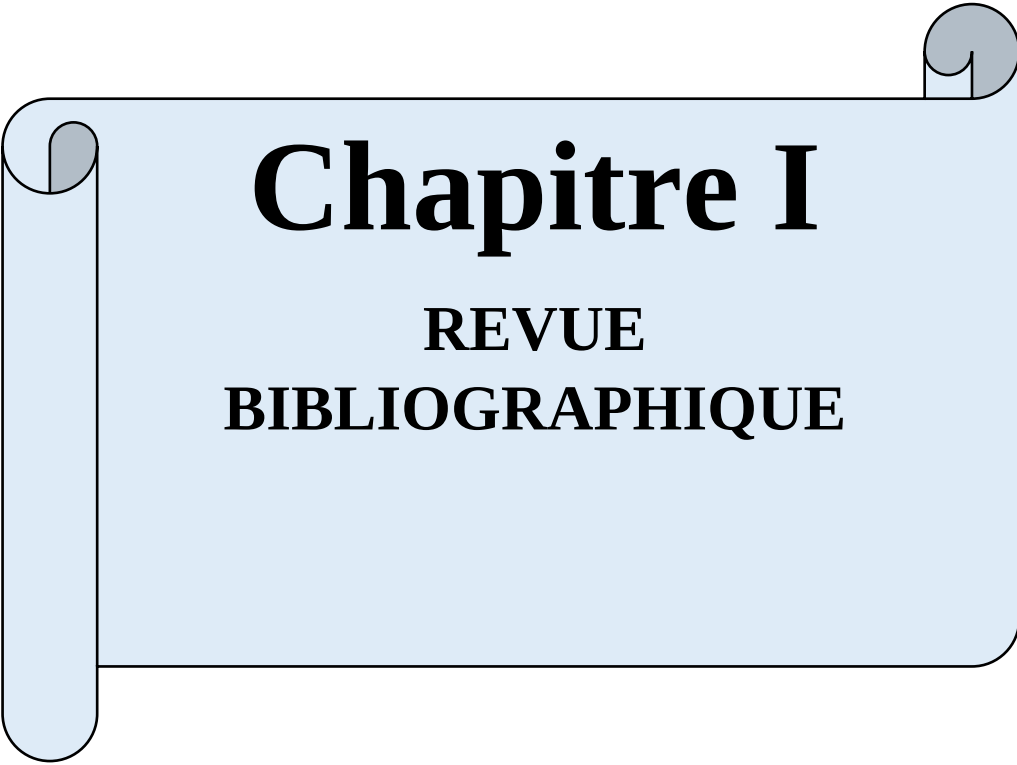
Donc, ce manuscrit a commencé par une introduction générale, puis a été divisé en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre consiste en une revue bibliographique sur les biomatériaux, l'extraction en général, et plus spécifiquement sur l'extraction du carbonate de calcium. Il inclut également des généralités sur le plan d'expérience.
- ❖ Le deuxième chapitre, intitulé les matériels et méthodologie expérimentales de l'extraction de  $\text{CaCO}_3$ , se focalise sur la présentation des équipements et des méthodes utilisés dans l'étude.
- ❖ Le troisième chapitre présente les résultats de caractérisation des biomatériaux, avec une interprétation des données expérimentales et leur discussion. Il englobe l'utilisation de différentes techniques de caractérisation telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX).

De plus, ce chapitre comprend deux parties : les résultats expérimentaux de l'optimisation des différents paramètres influençant le procédé d'extraction de  $\text{CaCO}_3$

par l'acide chlorhydrique, avec leur interprétation ; et les résultats d'adsorption, également avec leur interprétation.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.



# **Chapitre I**

**REVUE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

## **CHAPITRE I**

### **REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **1.1 Introduction**

Cette section est destinée pour donner une petite étude théorique sur la valorisation des matériaux qui n'ont pas une valeur économique ou autre ; quels que soit, des déchets industriels, ménagères ou des matériaux naturels non exploités.

#### **1.2 Définitions**

Un matériau désigne toute matière utilisée pour réaliser un objet au sens large. Ce dernier est souvent une pièce d'un sous-ensemble. C'est donc une matière de base sélectionnée en raison de propriétés particulières et mise en œuvre en vue d'un usage spécifique. La nature chimique, la forme physique, l'état de surface des différentes matières premières, qui sont à la base des matériaux, leur confèrent des propriétés particulières[2].

L'appellation biomatériau est conféré à un matériau qu'on peut travailler sous contrainte biologique, mais aussi et à la fois sous contrainte mécanique, chimique et biochimique [3].

En fonction de leur composition chimique, les matériaux peuvent être classés en cinq grandes catégories : les matériaux métalliques, polymères, céramiques, les matériaux composites et les matériaux naturels.

##### **1.2.1 Les matériaux métalliques**

Un matériau métallique, généralement solide, issue le plus souvent d'un minerai, qui a la particularité d'être un bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie[4].

D'un autre côté, l'utilisation des biomatériaux métalliques, en raison de leur grande fiabilité mécanique (leur dureté et leur longévité élevée), a été principalement destinée à la production de dispositifs médicaux destinés à remplacer les tissus durs tels que les articulations artificielles de la hanche, les plaques osseuses et les implants dentaires[5]. Dans le domaine médical, de nombreux matériaux et alliages ont été analysés en raison de leurs diverses propriétés et caractéristiques[6].

### **1.2.2 Les matériaux céramiques**

Ce sont les matières premières les plus abondantes de la croûte terrestre et les matériaux les plus anciens utilisés par l'homme. Elles sont très dures, très rigides, résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion. Leur principal inconvénient est la fragilité.

Ces caractéristiques déterminent leurs domaines d'utilisation variés. Ces composés englobent les oxydes, sulfures, borures, nitrures, carbures, ainsi que les composés intermétalliques. Il est également important de mentionner l'utilisation et les progrès dans le développement de la céramique à base de phosphate de calcium, l'hydroxyapatite (HAP)[7].

### **1.2.3 Les matériaux composites**

Un matériau composite est une combinaison d'au moins deux matériaux différents à une échelle macroscopique, ou de plusieurs matériaux non miscibles mais avec une forte capacité d'adhésion [8]. Ils sont composés d'un matériau de base (matrice ou liant : polymère, céramique ou métal) renforcés par des fibres, ou agrégats, d'un autre matériau afin de combiner au mieux les avantages des deux. Les deux corps, de structure différente, ne se mélangent pas (structure hétérogène) au contraire d'un alliage (structure homogène)[4].

### **1.2.4 Les matériaux polymères**

Les polymères, majoritairement d'origine synthétique, occupent une place prépondérante dans le domaine des biomatériaux. Leurs propriétés macromoléculaires, semblables à celles des constituants fondamentaux du monde biologique (lipides, protéines, polysaccharides), les rendent particulièrement attractifs pour de nombreuses applications médicales[9].

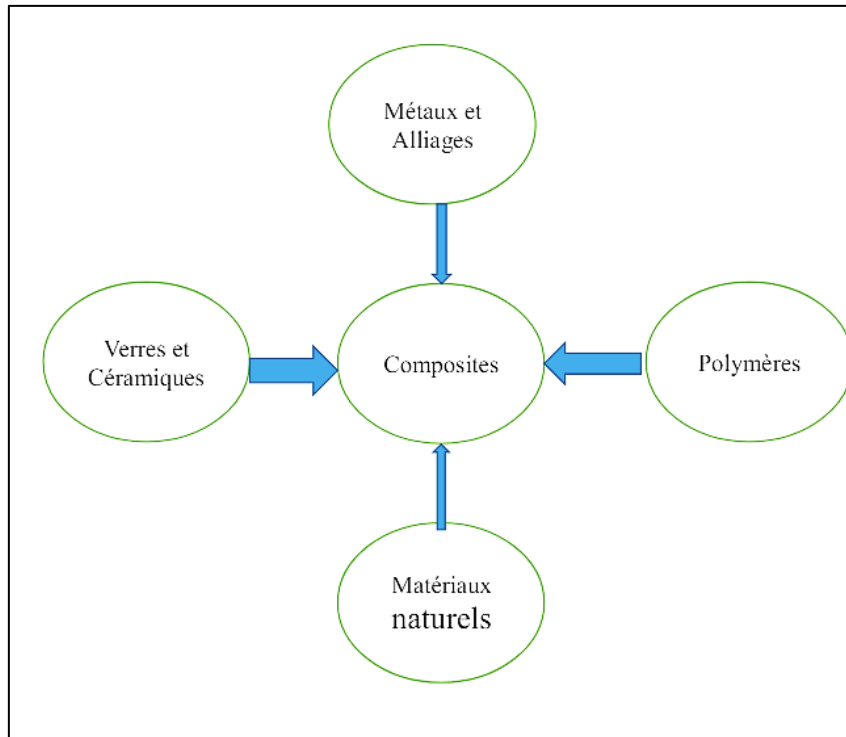
Un plastique est un mélange dont le constituant de base est une résine ou polymère, à laquelle on associe des adjuvants (plastifiants, antioxydants, ...) et des additifs (colorants, ignifugeants).

### **1.2.5 Les matériaux naturels**

Les matériaux naturels sont, comme leur nom l'indique, issus de la nature. Ils sont ensuite utilisés directement par l'homme. On peut distinguer quelques grandes familles, de par leur origine[10] :

- Origine végétale : bois (habitat, construction navale...) ;
- Origine animale : laine de mouton, soie, ... ;
- Origine minérale : roches, graviers, argile...

On peut résumer la relation des différentes classes des matériaux comme le montre la figure suivante :



**Figure 1.1 :** Schéma présente les cinq classes des matériaux.

### 1.3 Les biomatériaux contenant le $\text{CaCO}_3$

Plusieurs biomatériaux présents dans la nature possèdent une quantité très importante de carbonate de calcium tel que : les coquilles d'œuf, le marbre et le coquillage de coque.

#### 1.3.1 Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  est l'un des minéraux les plus abondants du globe. Composé d'ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  et d'ions de calcium  $\text{Ca}^{2+}$ . En fonction de la morphologie des polymorphes, on peut classer le  $\text{CaCO}_3$  chimiquement précipité en calcite, aragonite et vaterite [11].

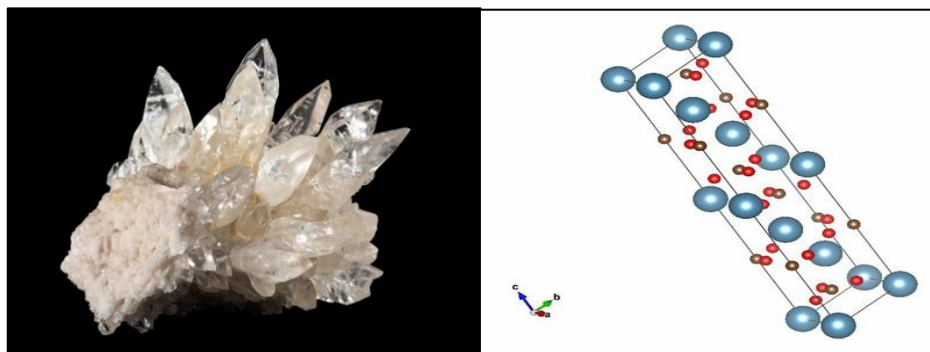
**Table 1.1** : Données physico-chimique du carbonate de calcium.

| Formule           | Masse molaire              | Fraction massique                                        | Température de fusion | Solubilité             | pKa | Entropie molaire | Capacité thermique molaire |
|-------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|-----|------------------|----------------------------|
| CaCO <sub>3</sub> | 100.087<br>±0.006<br>g/mol | Carbone<br>12%<br>Calcium<br>40.04%<br>Oxygène<br>47.96% | 825°C<br>(1098.15 k)  | 0.013g/mol<br>(à 25°C) | 9   | 93<br>J/mol.K    | 81.9<br>J/mol.K            |

Il existe trois variétés cristallographiques de carbonate de calcium :

#### 1.3.1.1 La calcite

Sur la surface de la Terre, la calcite est l'un des carbonates simples les plus répandus, représentant environ 4 % de la croûte terrestre, principalement composée de calcium[12]. La calcite peut avoir diverses utilisations, mais elle est principalement employée comme charge dans les domaines des polymères, des industries de la peinture, du ciment et de la plastique[13] [14]. Il est la phase la plus stable en point de vue thermodynamique. Sa structure cristalline appartient au système trigonal avec un réseau rhomboédrique.

**Figure 1.2** : Calcite et leur structure cristalline

Les propriétés physico-chimiques de la calcite sont récapitulées dans le tableau suivant :

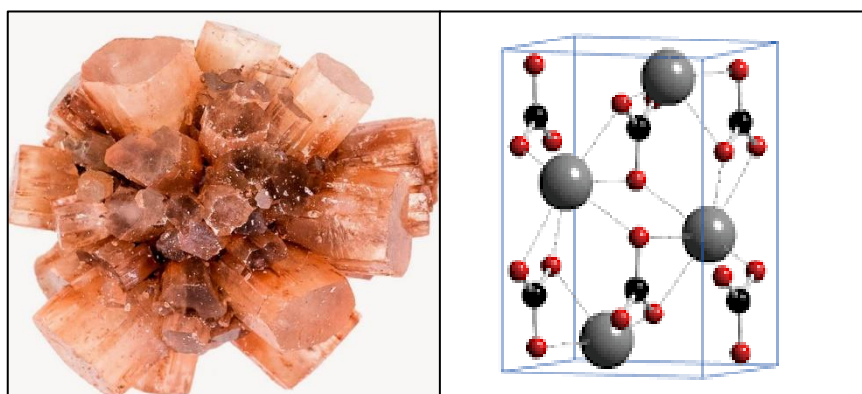
Table 1.2: Propriétés physico-chimiques de la calcite[15].

| Calcite                         |                                                                  |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Formule chimique                | CaCO <sub>3</sub>                                                |
| Masse molaire                   | 100.09 g/mol                                                     |
| Système cristallin              | Trigonal                                                         |
| Réseau de bravais               | Rhomboédrique                                                    |
| Paramètres de maille            | a=4.9896 Å, c=17.061 Å                                           |
| Volume de la maille élémentaire | 367.85 Å <sup>3</sup>                                            |
| Couleur                         | Blanc, jaune, rouge, vert, bleu...                               |
| Impuretés                       | Mn, Fe, Zn, Co, Ba...                                            |
| Densité                         | 2.7102g/cm <sup>3</sup> (mesuré)2.711g/cm <sup>3</sup> (calculé) |
| Dureté                          | 3                                                                |
| Transparence                    | Transparent, translucide à opaque                                |
| Solubilité                      | Soluble dans HCl, dégagement de CO <sub>2</sub>                  |

#### 1.3.1.2 L'aragonite

Moins stable que la calcite, l'aragonite constitue l'un des composants essentiels des coquilles de mollusques ainsi que de différents spécimens marins[16]. Découverte en 1797 dans une région appelée Aragón, située dans le nord de l'Espagne, elle tire son nom de cet endroit.

Ce polymorphe, moins répandu et abondant que la calcite, est favorisé dans des conditions physico-chimiques spécifiques, notamment des températures élevées.



**Figure 1.3 :** Aragonite et leur structure cristalline.

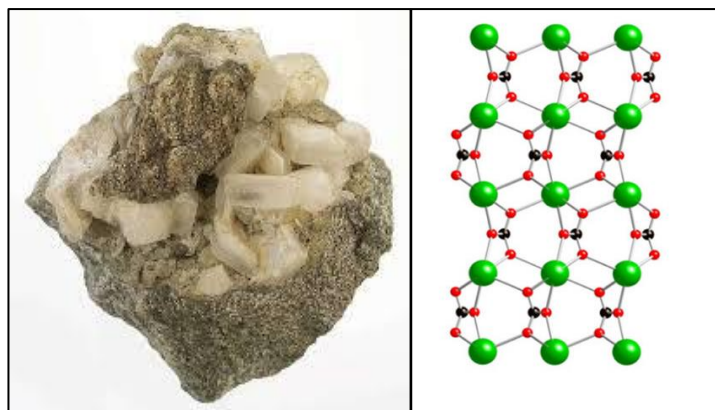
Les propriétés physico-chimiques de la calcite sont récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau 1.3 :** Propriétés physico-chimiques de l'Aragonite[15].

| Aragonite                              |                                                                   |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>Formule chimique</b>                | CaCO <sub>3</sub>                                                 |
| <b>Masse molaire</b>                   | 100.087 ±0.006 g/mol                                              |
| <b>Système cristallin</b>              | Orthorhombique                                                    |
| <b>Réseau de bravais</b>               | Primitif                                                          |
| <b>Paramètres de maille</b>            | a=9.916 Å, b=7.9672 Å, c=5.7404 Å                                 |
| <b>Volume de la maille élémentaire</b> | 226.91 Å <sup>3</sup>                                             |
| <b>Couleur</b>                         | Incolore, jaune, rouge ou orange                                  |
| <b>Impuretés</b>                       | Sr, Zn, Pb                                                        |
| <b>Densité</b>                         | 2.7102g/cm <sup>3</sup> (mesuré) 2.711g/cm <sup>3</sup> (calculé) |
| <b>Dureté</b>                          | 3                                                                 |
| <b>Transparence</b>                    | Transparent, translucide à opaque                                 |
| <b>Solubilité</b>                      | Soluble dans HCl, dégagement de CO <sub>2</sub>                   |

### 1.3.1.3 La vatérite

La vatérite est le polymorphe le plus instable du carbonate de calcium, et ses propriétés restent largement méconnues. Pourtant, elle suscite un intérêt particulier en ce qui concerne la compréhension des mécanismes de nucléation des biominéraux de carbonate de calcium[17].



**Figure 1.4 :** Vaterite et leur structure cristalline.

En raison de sa grande instabilité, la structure précise de la vaterite est encore étudiée et plusieurs modèles ont été suggérés. Le tableau I.4 regroupe les propriétés physico-chimiques de la vaterite.

**Tableau 1.4 :** Propriétés physico-chimiques de la vaterite[15].

| Vaterite                               |                                                                                       |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Formule chimique</b>                | CaCO <sub>3</sub>                                                                     |
| <b>Masse molaire</b>                   | 100.09 g/mol                                                                          |
| <b>Système cristallin</b>              | Hexagonal                                                                             |
| <b>Réseau de bravais</b>               | Primitif                                                                              |
| <b>Paramètres de maille</b>            | a = 4.13 Å, c = 8.49 Å                                                                |
| <b>Volume de la maille élémentaire</b> | 125.14 Å <sup>3</sup>                                                                 |
| <b>Couleur</b>                         | Incolore                                                                              |
| <b>Impuretés</b>                       | Sr, Zn, Pb                                                                            |
| <b>Densité</b>                         | 2.645 g/cm <sup>3</sup> (mesurée) 2.645 g/cm <sup>3</sup>                             |
| <b>Dureté</b>                          | 3                                                                                     |
| <b>Solubilité</b>                      | Très soluble                                                                          |
| <b>Réaction avec l'acide</b>           | Soluble dans HCl et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avec dégagement de CO <sub>2</sub> |

### **1.3.2 La source de $\text{CaCO}_3$**

Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est un composé inorganique dérivé de diverses sources telles que les mollusques, le calcaire, les coccolithophores, les cendres végétales, la craie et le marbre. Ces matériaux suscitent un intérêt croissant dans le domaine de la nanotechnologie en raison de leurs propriétés potentiellement poreuses, de leur biocompatibilité et de leur sensibilité au pH [18] [19].

## **1.4 Procédés d'extraction**

### **1.4.1 Définition de l'extraction**

L'extraction est un procédé utilisé pour isoler un ou plusieurs composants spécifiques d'une matrice complexe, en exploitant leurs propriétés chimiques et physiques distinctes.

Appliquée aux biomatériaux, cette technique vise à récupérer les principes actifs précieux qu'ils renferment. Diverses approches d'extraction existent, chacune étant adaptée aux caractéristiques du biomatériau et des principes actifs recherchés[1].

### **1.4.2 Méthodes d'extraction**

#### **1.4.2.1 Extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide (ELL) repose sur la différence de solubilité des composants d'un mélange dans deux phases liquides immiscibles ou partiellement miscibles. Au contact, les composants se répartissent entre les deux phases jusqu'à atteindre un état d'équilibre, où leurs concentrations dans chaque phase sont constantes. Cette technique permet de séparer deux ou plusieurs constituants d'un mélange en exploitant leur distribution inégale entre les deux phases [20].

#### **1.4.2.2 Extraction par $\text{CO}_2$ supercritique**

L'originalité de cette technique réside dans l'utilisation du  $\text{CO}_2$  supercritique, un solvant aux propriétés uniques qui le rendent idéal pour l'extraction de composés odorants. Ses avantages sont multiples : naturel, inerte, non toxique, sélectif, facile à éliminer et peu coûteux. Il permet d'obtenir des extraits de haute qualité, fidèles à l'essence originelle de la plante. Son unique inconvénient est le coût élevé de l'installation [21].

#### **1.4.2.3 Extraction solide-liquide**

Il s'agit de l'opération essentielle qui vise à extraire, séparer et dissoudre soit par immersion, soit par percolation, un composant solide ou piégé. C'est un mécanisme de transfert

ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire, et une phase liquide, qui est le solvant utilisé pour l'extraction de matière[22].

### **1.4.3 Types d'extraction de $\text{CaCO}_3$**

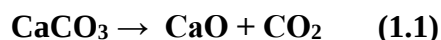
#### **1.4.3.1 Extraction de $\text{CaCO}_3$ par calcination**

Le carbonate de calcium, composant principal du calcaire, se révèle être un trésor aux multiples applications. Pour l'extraire de son écrin rocheux, la technique de la calcination s'impose comme une méthode incontournable.

Cette technique consiste à soumettre le calcaire à des températures élevées, oscillant généralement entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Sous l'effet de cette chaleur intense, une transformation spectaculaire s'opère au cœur du calcaire. Le carbonate de calcium se décompose en deux éléments clés : l'oxyde de calcium, aussi connu sous le nom de chaux vive, et le dioxyde de carbone. Ce processus ingénieux permet ainsi de libérer le carbonate de calcium de sa gangue rocheuse, le rendant accessible pour une multitude d'usages [1].

##### **a. Production de la chaux vive**

La chaux vive un trésor extrait du calcaire par la magie de la calcination, Dans des fours à haute température, entre  $900$  et  $1250^\circ\text{C}$  le calcaire se décompose en chaux vive et dioxyde de carbone. Les plus petites particules comprises entre  $5-10$  et  $250\mu$ , appelées "fines", sont vendues comme calcaire [23].



##### **b. Production de la chaux éteinte (hydratée)**

La chaux vive, ardente et réactive, se transforme en chaux éteinte douce et poudreuse grâce à l'ajout d'eau dans des hydrateurs. La quantité d'eau est soigneusement dosée pour obtenir une chaux éteinte parfaitement sèche.



L'eau de chaux est une solution d'hydroxyde de calcium (faiblement soluble) au pH basique (12,4).

Le lait de chaux est une suspension saturée d'hydroxyde de calcium avec un excès de particules en suspension.[23]

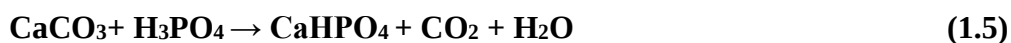
**c. Production du Carbonate de calcium précipité-PCC**

Le carbonate de calcium peut également être produit artificiellement, mais en quantités bien inférieures à celles issues des sources naturelles. Cette méthode implique la précipitation de lait de chaux purifié, à l'aide de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) ou de carbonate de sodium naturel.[23]

**1.4.3.2 Extraction de CaCO<sub>3</sub> par un acide**

L'extraction par acide est une méthode couramment utilisée pour séparer des substances en raison de sa simplicité et de sa rapidité. Elle repose sur le principe de la dissolution sélective : une substance cible est dissoute dans un solvant approprié, tandis que les impuretés restent dans la phase initiale. Le choix du solvant est crucial et dépend de sa capacité à solubiliser le composant recherché tout en laissant intacts les éléments indésirables.

Cette technique s'avère particulièrement utile pour l'extraction du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) présent dans les biomatériaux. En effet, le CaCO<sub>3</sub> est soluble dans les acides, ce qui permet de le séparer efficacement de la matrice bio matérielle [1].

**a/ Extraction par acide phosphorique**

La réaction entre l'acide phosphorique et le carbonate de calcium génère du phosphate mono-probasique de calcium et de dioxyde de carbone.



En conséquence, la combinaison du phosphate mono-calcique (CaHPO<sub>4</sub>) et du carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) conduit à la formation de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) et de phosphate di-sodique (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) mono-pro-basique.

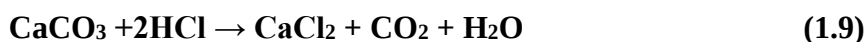
**b/ Extraction par acide sulfurique**

Une réaction entre des molécules d'acide sulfurique et une molécule de carbonate de calcium génère du sulfate de calcium et de l'acide carbonique.

Les concentrations élevées du gaz sulfurique peuvent être toxiques car il est incolore et odorant.



Par la suite, une réaction entre le sulfate de calcium et le carbonate de sodium se produit afin de produire du carbonate de calcium et du sulfate de sodium.

**c/ Extraction par acide chlorhydrique**

L'acide chlorhydrique est utilisé pour extraire le carbonate de calcium des biomatériaux grâce à cette réaction (1.9). Dans le biomatériau, l'acide interagit avec le carbonate de calcium, ce qui le dissout et donne naissance à du chlorure de calcium sous forme de produit soluble. La libération du gaz carbonique signale également la réaction en cours[24].

Ensuite, le chlorure de calcium réagit avec le carbonate de sodium pour produire du carbonate de calcium et du chlorure de sodium par l'équation chimique suivante :



Une réaction se produit en ajoutant du carbonate de sodium à la solution de chlorure de calcium obtenue. La solution contient du carbonate de calcium qui se déverse sous forme solide, tandis que le chlorure de sodium reste dans la solution. La collecte, le lavage et le séchage du carbonate de calcium solide permettent ensuite d'obtenir le carbonate de calcium extrait de ce biomatériau[1] .

**1.4 L'utilisation des biomatériaux dans les traitements des eaux**

Le traitement de l'eau devrait être moins coûteux grâce à la nouvelle génération de biomatériaux, dans un contexte de santé, d'environnement et de développement durable.tel que :

### **1.4.1 La bio-coagulation**

La bio-coagulation, une technologie émergente, se distingue des procédés bien établis tels que la bio-sorption, la bioaccumulation et la biotransformation. Contrairement à ces derniers, où les minéraux se dissolvent et les ions sont adsorbés ou accumulés, la bio-coagulation se concentre sur la collecte de particules extrêmement fines qui sont à la fois minuscules et solides[25].

### **1.4.2 Adsorption**

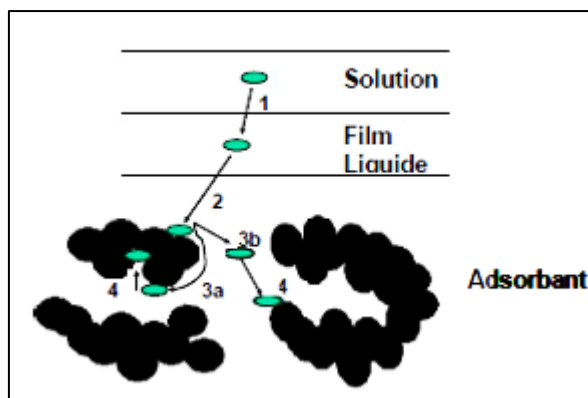
#### **1.4.2.1 Généralité sur l'adsorption**

Une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants tels que les colorants textiles. L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants [26].

#### **1.4.2.2 Définition**

Plusieurs définitions ont été données pour décrire le phénomène adsorption :

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un liquide.
- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : liquide/solide ou gaz/solide, on parlera donc du couple adsorbât/adsorbant.
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet l'élimination d'une substance en phase gazeuse ou liquide, par une autre phase [27].
- L'adsorption est un phénomène de fixation de molécule d'un fluide sur la surface d'un solide, ce qui augmente la concentration des molécules de ce fluide sur la surface du solide sans pour autant modifier le volume de ce milieu poreux[28].
- C'est un processus physique et ou chimique dans lequel une substance s'accumule à l'interface entre les phases, ce dernier peut être solide-liquide, liquide-liquide, gaz-liquide ou gaz-solide. L'adsorbat étant la substance retirée de la phase liquide et l'adsorbant: la phase solide sur laquelle l'accumulation a lieu [29].



**Figure 1.5 :** Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [30].

#### 1.4.2.3 Les types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption :

##### a. Adsorption physique (physisorption)

Ce phénomène résulte de forces d'interaction faibles, telles que les forces de Van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface. Il s'agit d'un processus réversible qui ne nécessite aucune énergie d'activation. La chaleur d'adsorption ne dépasse pas 50 kJ/mol, ce qui est similaire à la condensation d'un gaz. Pendant la physisorption, plusieurs couches d'atomes adsorbés peuvent se superposer[31].

##### b. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique se caractérise par une chaleur d'adsorption plus élevée, allant de 100 à 500 kJ/mol, ce qui reflète des liaisons fortes impliquées. Ce processus peut parfois nécessiter une énergie d'activation. En général, seule une couche d'atomes ou de molécules est adsorbée lors de l'adsorption chimique[32].

**Tableau 1.5** : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[33].

| Propriétés                  | Adsorption physique                                                      | Adsorption chimique                                       |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Types de liaison            | Liaison de Van Der Waals                                                 | Liaison chimique                                          |
| Températures du Processus   | Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat | Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat |
| Individualité des Molécules | L'individualité des molécules est conservée                              | Destruction de l'individualité des molécules              |
| Désorption                  | Facile                                                                   | Difficile                                                 |
| Cinétique                   | Rapide, indépendante de la Température                                   | Très lente                                                |
| Chaleur d'adsorption        | Inférieure à 10 kcal/mole                                                | Supérieure à 10 kcal/mole                                 |
| Energies mises en jeu       | Faibles                                                                  | Elevées                                                   |
| Type de formation           | Formation en multicouches et monocouche                                  | Formation en monocouche                                   |

#### 1.4.2.1 Critère de choix d'un adsorbant

Pour obtenir une séparation entre le solvant et les solutés, il est nécessaire d'avoir un adsorbant dont l'adsorbabilité vis-à-vis du solvant est inférieure à celle du soluté. Le choix de cet adsorbant peut être difficile voire impossible. Par conséquent, l'adsorbant doit posséder certaines caractéristiques telles que [34]:

- Une surface spécifique suffisamment importante,
- Une capacité d'adsorption élevée,
- Une disponibilité à moindre coût,
- La possibilité d'être régénéré.

#### 1.4.2.5 Utilisation de l'adsorption

Les principales applications de l'adsorption comprennent[32] :

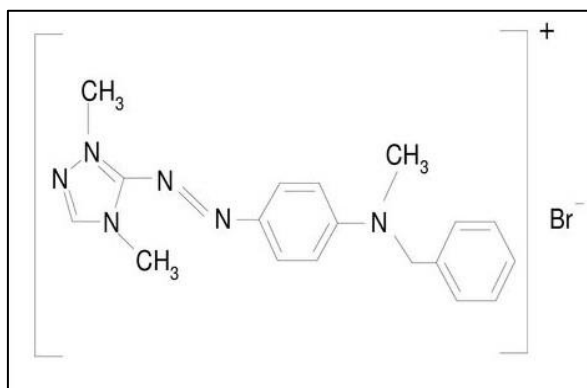
- Les séparations gazeuses : Cela inclut la déshumidification de l'air et d'autres gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.

- La séparation liquide : Cette utilisation vise à éliminer les traces d'humidité dans les essences, à fractionner les mélanges d'hydrocarbures, à décolorer les produits pétroliers et les solutions aqueuses de sucre.
- Le traitement des eaux usées de diverses industries (agroalimentaires, textiles, etc.)

Ils existent plusieurs éléments qui provoquent la pollution de l'eau ; parmi ces espèces on peut citer les colorants.

Les colorants, qu'ils soient naturels ou synthétiques, sont des substances chimiques colorées, généralement organiques, qui ont la capacité de donner une couleur durable au support en s'y fixant. Ces substances sont employées afin de donner une teinte aux textiles, aux encres, aux peintures, aux vernis, aux produits alimentaires, et ainsi de suite. La structure et la composition chimique des composés organiques influencent les propriétés colorantes des composés organiques[35].

Dans ce travail, trois colorants textiles ont été testés pour être éliminés ou adsorbés par des biomatériaux différents avant et après l'extraction de  $\text{CaCO}_3$ . Ces colorants sont : la rhodamine B, le jaune bezacryl et le rouge azucryl. Dans cette étude on s'intéresse par le Rouge Azucryl.



**Figure 1.6 :** Formule développée du rouge azucryl [36].

Les caractéristiques de colorant sont englobées dans le tableau ci-dessous suivant :

**Tableau 1.6** : Caractéristiques physico-chimiques du rouge azucryl [36].

| Nom usuel     | Formule chimique                                 | Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> ) | Solubilité dans l'eau | $\lambda_{\max}$ (nm) | pKa | Indice de Couleur I.C |
|---------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----|-----------------------|
| Rouge azucryl | C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>6</sub> | 401.3                                    | Elevée                | 530                   | 3.8 | 110825                |

## 1.5 Plans d'expériences

### 1.5.1 Définition

Les plans d'expérience offrent l'avantage majeur d'optimiser le nombre d'essais requis en identifiant préalablement les facteurs réels ou combinaisons de facteurs qui influent sur la réponse du système à étudier[37].

#### 1.5.1.1 Démarche de plan d'expériences

La réalisation de plan d'expériences se fait par les étapes suivantes [38]:

- ✓ Définition des objectifs et des réponses.
- ✓ Choix des facteurs et du domaine expérimental.
- ✓ Proposition d'un modèle.
- ✓ Estimation des coefficients du modèle.
- ✓ Validation du modèle.
- ✓ Mise en œuvre et suivi.

#### 1.5.1.2 Avantages de plan d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont[37] :

- ✓ Diminution du nombre d'essais ;
- ✓ Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- ✓ Détection des interactions entre facteurs ;
- ✓ Modélisation des réponses étudiées ;
- ✓ Une précision optimum des résultats.

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans fournir un modèle expérimental précis du système étudié.

### 1.5.1.3 Logiciels de plan d'expériences

Plusieurs logiciels ont déjà été faits pour réaliser le plan d'expériences, ce sont mentionnés dans le tableau ci-dessous[39] :

**Tableau 1.7 :** Différents logiciels de plan d'expérience[39].

| Logiciel     | Site internet correspond                                                                                        |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Minitab      | <a href="http://www.minitab.fr">http://www.minitab.fr</a>                                                       |
| JMP          | <a href="http://www.jmpdiscovery.com">http://www.jmpdiscovery.com</a>                                           |
| Statistica   | <a href="http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica">http://www.intesoft.com/produits/tech/statistica</a> |
| Moud         | <a href="http://www.umetrics.com">http://www.umetrics.com</a>                                                   |
| Pirouette    | <a href="http://www.infometrix.com">http://www.infometrix.com</a>                                               |
| Statgraphics | <a href="http://www.sigmaplus.fr">http://www.sigmaplus.fr</a>                                                   |
| Unscrambler  | <a href="http://www.camo.no">http://www.camo.no</a>                                                             |

### 1.5.2 Types de plan d'expériences

Il existe plusieurs types de plans d'expériences[40]:

- ✓ **Les plans factoriels complets et fractionnaires :** Les plans factoriels complets et fractionnaires sont des outils statistiques utilisés dans la conception d'expériences pour étudier l'effet de plusieurs variables sur une réponse donnée.
- ✓ **Les plans Taguchi :** Étant donné que les méthodes Taguchi se concentrent sur l'amélioration de la qualité et la diminution des coûts, elles sont particulièrement efficaces pour favoriser l'amélioration continue des produits et des processus des entreprises.
- ✓ **Les plans de mélange :** constituent un type particulier de plans factoriels complets utilisés pour étudier des propriétés qui dépendent de la composition de mélanges. Contrairement aux plans factoriels classiques qui s'intéressent à l'influence de facteurs discrets, les plans de mélange se focalisent sur les proportions continues de différents constituants.

**1.5.2.1 Plan de surface de réponse**

Un plan de surface de réponse constitue un ensemble de méthodes d'expérimentation visant à améliorer la compréhension et l'optimisation des réponses obtenues. Il existe deux types principaux de plans de surface de réponse :

**a. Plans composites centrés**

Les plans composites centrés intègrent un plan factoriel ou fractionnaire comprenant des points centraux, accompagnés d'un ensemble de points axiaux. Ces points additionnels axiaux sont essentiels pour estimer la courbure[41].

**b. Plans de Box-Behnken**

Plackett et Burman (1946) ont élaboré des plans hautement fractionnés pour les designs  $2(k-p)$ , permettant de maximiser le nombre d'effets principaux tout en minimisant le nombre d'essais requis. Pour les designs  $3(k-p)$ , l'équivalent est le plan de Box-Behnken (Box et Behnken, 1960 ; Box et Draper, 1984). Ces plans sont construits en combinant des plans factoriels à deux niveaux avec des plans incomplets de blocs, ce qui génère des interactions confondues complexes. Malgré cela, ils sont économiques, ce qui les rend particulièrement utiles lorsque les essais expérimentaux sont coûteux[42].

**- Propriétés des plans de Box-Behnken**

Les plans de Box-Behnken présentent les caractéristiques suivantes :

- Ils exigent trois niveaux pour chaque facteur : -1, 0 et +1, afin de garantir l'orthogonalité.
- Ils démontrent la propriété de séquentialité.
- Les erreurs de prédiction sur les réponses calculées sont généralement inférieures aux erreurs expérimentales[43].

**- Avantage du modèle de Box-Behnken**

Le modèle de Box-Behnken (BB) présente l'avantage d'être moins coûteux en temps (grâce à un nombre réduit d'essais) et en ressources pour l'expérimentation. Cependant, ce modèle ne permet pas de tester les traitements où tous les facteurs sont simultanément placés à leurs niveaux les plus élevés ou les plus bas. En minimisant les combinaisons situées aux extrémités du domaine de variation des facteurs, où l'on observe généralement des réponses insatisfaisantes (soit trop élevées, soit trop faibles), la matrice de Box-Behnken évite ces points. Ceci est avantageux lorsque les combinaisons de niveaux de facteurs aux coins du cube

représentent des configurations coûteuses ou impossibles à tester en raison de contraintes physiques du processus[44] [45].



# **Chapitre II**

**METHODES  
ET MATERIELS**

## **CHAPITRE II METHODES ET MATERIELS**

### **2.1 Introduction**

Ce chapitre est divisé en deux parties distinctes, chacune abordant un aspect spécifique de notre étude. Dans la première partie, nous détaillons une méthodologie complète pour extraire du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) à partir d'un matériau naturel (marbre, coquillages et les coques des œufs).

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'utilisation de l'un des matériaux étudiés précédemment pour l'extraction de  $\text{CaCO}_3$  (poudre issue de la coupure de marbre) en tant qu'adsorbant pour le tester dans la dégradation d'un colorant spécifique.

Nous présenterons en détail le matériel et les réactifs utilisés lors de ces expériences, qui ont été menées au laboratoire de recherche LIPE de la faculté de génie des procédés de l'Université de Constantine 3 Salah Boubnider.

### **2.2 Les biomatériaux utilisés**

#### **2.2.1 Marbre**

Le marbre est considéré comme un matériau résiduel qui est généré lors de diverses étapes de traitement de la pierre de marbre, telles que le sciage, le façonnage et le lustrage .[46]



**Figure 2.1 : Marbre.**

### 2.2.2 Coquille d'œuf

La coquille d'œuf, soit 10% de l'œuf (60g), est formée de : Une membrane coquille (matrice mamillaire) : fibres protéiques entrelacées et masses sphériques. Une coquille calcifiée (matrice spongieuse): calcite interstitielle ou cristaux de carbonate de calcium.[47]



**Figure 2.2 :** Coquilles d'œufs.

### 2.2.3 Coquillage de mère

Les coquillages sont principalement composés de calcite, une forme cristalline courante de  $\text{CaCO}_3$ . Les roches calcaires sont formées de nombreux petits cristaux de calcite. Les organismes marins absorbent le calcium de l'eau de mer et utilisent le  $\text{CO}_2$  capturé par les océans depuis l'atmosphère.[48]



**Figure 2.3 :** Coquillage de mère.

## 2.3 Matériels et produits utilisés

### 2.3.1 Produits et réactifs chimiques

Les réactifs chimiques que nous avons utilisés sont mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau 2.1 :** Les réactifs chimiques utilisés.

| Réactif             | Formule Chimique                | Masse molaire (g /mol) | Pureté (%) |
|---------------------|---------------------------------|------------------------|------------|
| Eau distillée       | H <sub>2</sub> O                | 18                     | 100        |
| Acide sulfurique    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 98,08                  | 95         |
| Acide phosphorique  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 97,99                  | 85         |
| Acide Chlorhydrique | HCl                             | 36,46                  | 37         |
| Carbonate de Sodium | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 105,99                 | 99,5       |

### 2.3.2 Matériels

Le tableau ci-dessous représente les principaux instruments de mesure employés.

**Tableau 2.2 :** Principaux instruments de mesure employés.

|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |
| <b>Balance analytique<br/>(AXIS)</b>                                                | <b>Agitateur magnétique<br/>(VELP)</b>                                              | <b>Etuve<br/>(MEMMERT)</b>                                                           |

|                                                                                   |                                                                                   |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |
| <p align="center"><b>UV-visible</b><br/><b>(JENAWAY 7205)</b></p>                 | <p align="center"><b>FTIR</b><br/><b>(JASCO 4600)</b></p>                         | <p align="center"><b>Centrifugeuse</b><br/><b>(DLAB)</b></p>                        |

## 2.4 Démarches expérimentales

### 2.4.1 Préparation de biomatériaux

#### ➤ Nettoyage

- ✓ Les biomatériaux ont été rincés avec l'eau de robinet puis l'eau distillée à plusieurs reprises, en assurant une agitation vigoureuse et une période de repos de quelques minutes entre chaque rinçage. Cette étape vise à éliminer les impuretés solubles et les particules fines susceptibles d'affecter l'efficacité de l'extraction.
- ✓ Les rinçages ont été effectués dans des béchers ou récipients propres séparés pour prévenir la contamination croisée.

#### ➤ Séchage

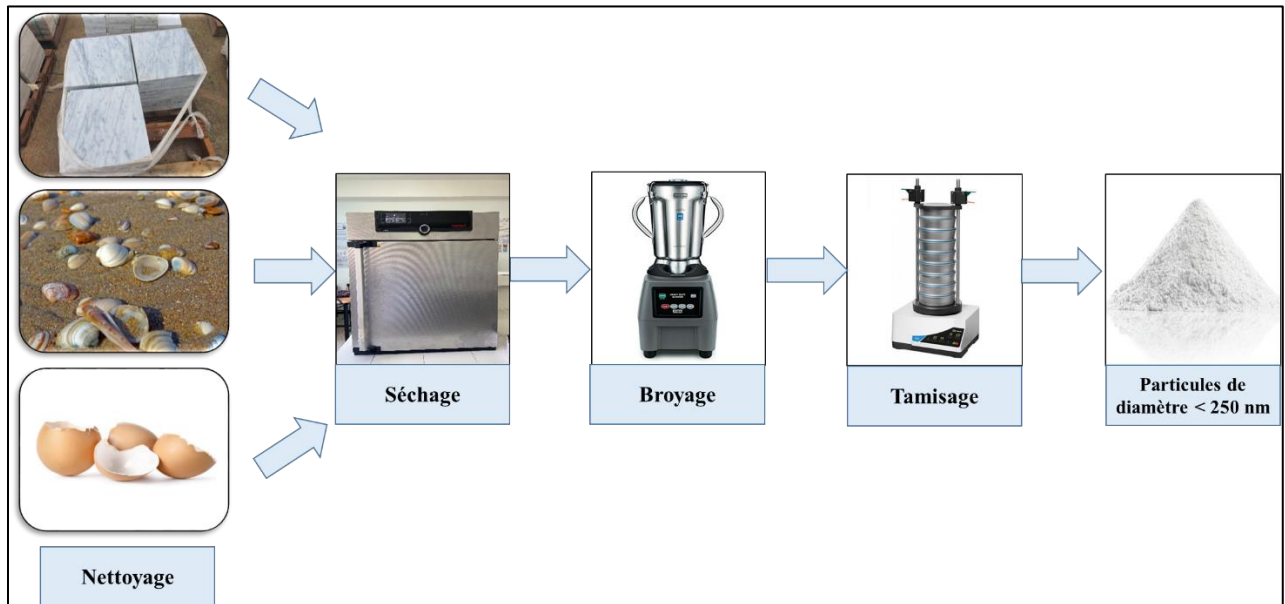
- ✓ Les biomatériaux ont été séchés dans une étuve à 105°C pendant une durée jusqu'à l'obtention d'une dessiccation complète (poids constant). Il faut refroidir les échantillons à la température ambiante avant manipulation.
- ✓ Les biomatériaux ont été disposés sur des plaques Pétri ou dans des boîtes de Pétri durant le séchage pour les protéger de la contamination.

#### ➤ Broyage et tamisage

- ✓ Les biomatériaux ont été broyés à l'aide d'un broyeur adapté à leur taille et à leur dureté. Un mortier et un pilon peuvent convenir pour de petites quantités de biomatériaux tendres, tandis qu'un broyeur électrique est requis pour des quantités plus importantes ou des matériaux plus durs.

- ✓ Les particules broyées ont été tamisées à travers un tamis de 250 µm pour obtenir une fraction granulométrique homogène. L'utilisation d'un tamis vibrant peut faciliter le passage des particules.
- ✓ Les fractions de tailles différentes ont été conservées pour des expériences ultérieures si nécessaire.

La figure ci-dessous récapitule les étapes de préparation des biomatériaux :



**Figure 2.4** : Schéma représente les étapes de préparation des biomatériaux.

## 2.4.2 Préparation des solutions

### 2.4.2.1 Préparation de concentration de l'acide

La formule (2.1) ci-dessous est appliquée pour déterminer la concentration molaire ( $M$ ) de l'acide commercial.

$$C = \frac{10 \cdot d \cdot P}{M} \dots\dots\dots (2.1)$$

$C$  : concentration molaire (mol/ L) ;  $d$  : densité de la solution commerciale

$P$  : pourcentage de la pureté (%) ;  $M$  : masse molaire du composé (g/mol)

La formule suivante pour déterminer le volume d'acide commercial requis pour obtenir la concentration souhaitée :

$$V_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1} \dots\dots\dots (2.2)$$

Où :

**V<sub>1</sub>** : Volume d'acide commercial à utiliser (l).

**C<sub>2</sub>** : Concentration d'acide souhaitée (mol/l).

**V<sub>2</sub>** : Volume final de la solution d'acide (l).

**C<sub>1</sub>** : Concentration de l'acide commercial (mol/l).

➤ **Dilution**

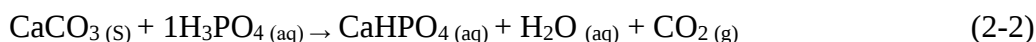
- ✓ L'acide commercial a été dilué avec l'eau distillée en portant des équipements de protection individuelle adéquats, tels que des gants et des lunettes de protection.
- ✓ L'acide a été ajouté à une quantité d'eau progressivement en remuant constamment pour prévenir un dégagement de chaleur excessif.
- ✓ Une fiole jaugée a été utilisée pour obtenir un volume précis de solution d'acide.

Les réactions du carbonate de calcium avec les acides étudiés sont comme suit :

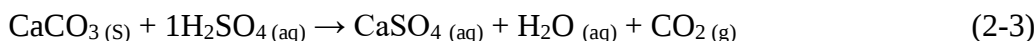
- ✓ La réaction chimique entre le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) et l'acide chlorhydrique (HCl):



- ✓ La réaction chimique de la réaction entre le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) et l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) :



- ✓ L'équation chimique de la réaction entre le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) et l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) :



- ✓ Le dégagement de gaz carbonique CO<sub>2</sub> sous forme de bulles permet de visualiser la progression de chaque réaction.

➤ **Calcul du nombre de moles de CaCO<sub>3</sub>**

- ✓ (X = 0,991 pourcentage de CaCO<sub>3</sub> existant dans les biomatériaux d'après la littérature) pour calculer le nombre de moles de CaCO<sub>3</sub>.
- ✓ Le nombre de moles d'acide nécessaire est deux fois celui de CaCO<sub>3</sub>.

$$n (\text{acide}) = 2 \times n_{\text{CaCO}_3}$$

- ✓ On Détermine le volume d'acide nécessaire en fonction de la concentration choisie (C).

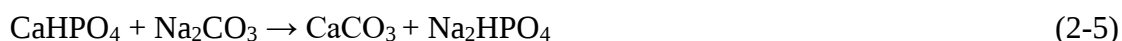
**2.4.2.2 Préparation de la concentration de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

- ✓ Une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été préparée de manière à obtenir un volume équivalent à celui de l'acide.

- ✓ Une masse déterminée de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a été dissoute dans de l'eau distillée ( $V_{\text{eau}} = V_{\text{HCl}}$ ).
- ✓ L'équation chimique de la réaction entre le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) et le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) est la suivante :



- ✓ L'équation chimique de la réaction entre le phosphate mono-calcique ( $\text{CaHPO}_4$ ) et le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) est la suivante :



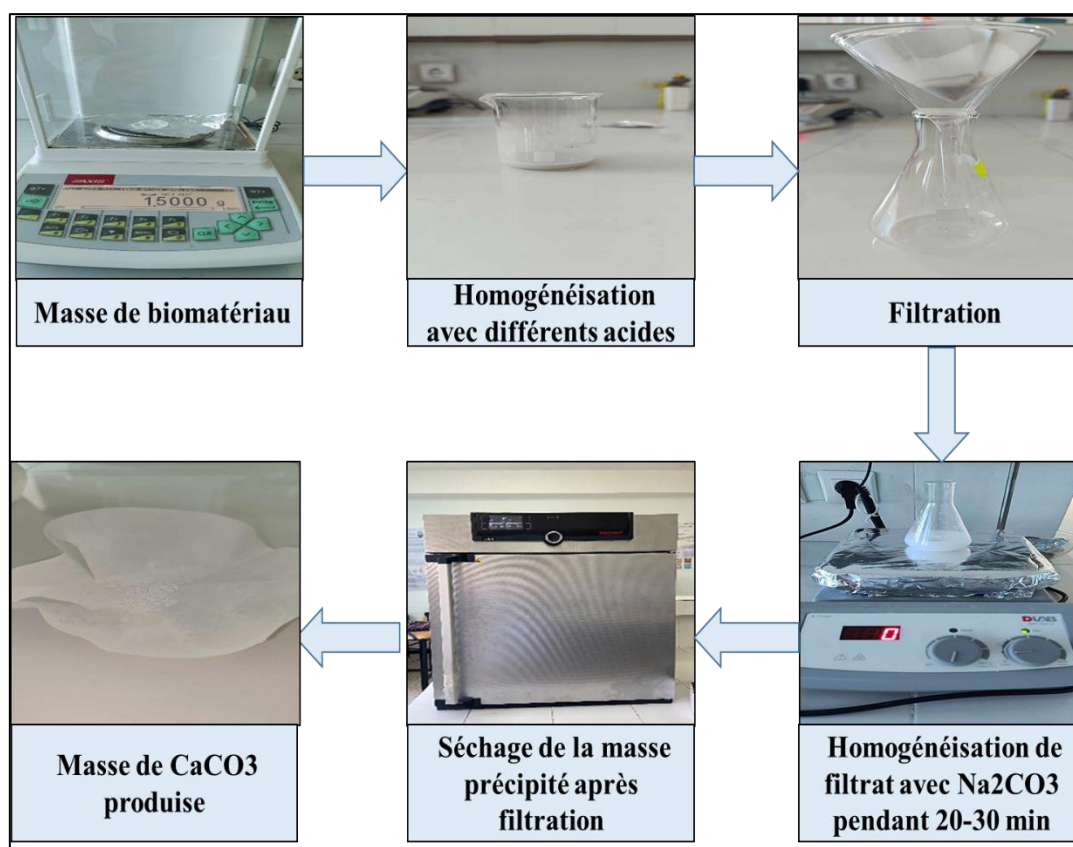
- ✓ L'équation chimique de la réaction entre le sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) et le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) est la suivante :



## 2.5 Protocole d'extraction

- ✓ L'ajoute une masse bien déterminée de chacun des matériaux (marbre, coquille d'œuf, coquillage) (1,5g) dans le volume d'acide nécessaire (agitation manuelle ou bien une faible agitation) on remarque des bulles d'air indique il y a une évaporation de  $\text{CO}_2$  on va stopper la réaction lorsque on observe la disparitions des bulles.
- ✓ La deuxième étape c'est la filtration pour obtenir du Filtrat seulement.
- ✓ 3ème étape c'est l'homogénéisation du filtrat obtenu avec une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à l'aide d'une agitation (300 rpm) pendant (20-30 min).
- ✓ La dernière étape c'est laisser la solution en repos pour la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  puis la récupération de la masse produite par séchage dans une étuve.

La figure ci-dessous représente le schéma de démarche de procédés d'extraction de carbonate de calcium :



**Figure 2.5 :** Etapes de l'extraction de carbonate de calcium.

Le Rendement de production de  $\text{CaCO}_3$  peut être calculé par la formule suivante :

$$R = \frac{m_{\text{Reel}}}{m_{\text{theorique}} \cdot X_{\text{biomatériaux}}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

$m_{\text{réel}}$  = masse de  $\text{CaCO}_3$  produise

$m_{\text{theorique}}$  = masse des biomatériaux

$X_{\text{biomatériaux}}$  = pourcentage de  $\text{CaCO}_3$  existant dans les biomatériaux d'après la littérature

### 2.5.1 Optimisation du procédé d'extraction de $\text{CaCO}_3$

Les études d'optimisation se sont concentrées sur différents paramètres tels que l'agitation, la concentration pendant l'agitation et le pH afin de déterminer les conditions optimales pour la production de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). L'objectif est de déterminer les valeurs optimales de ces paramètres pour atteindre une efficacité maximale de production de  $\text{CaCO}_3$ .

**2.5.1.1 Effets des paramètres étudiés****➤ Effet de concentration**

Effet de concentration d'acide chlorhydrique sur la production de carbonate de calcium est varié dans l'intervalle [0,5 M – 2M].

**➤ Effet de temps d'agitation**

Effet de temps d'agitation sur la production de carbonate de calcium est varié dans l'intervalle [20 minutes – 120 minutes].

**➤ Effet de rapport volumique  $V_{(Na_2CO_3)}/V_{(CaCl_2)}$** 

Effet de rapport volumique sur la production de carbonate de calcium est varié dans l'intervalle [1/1 – 4/1].

**2.5.2 Modélisation et l'optimisation par plan d'expérience**

Dans cette section de notre étude, nous avons employé un plan de surface spécifique, celui de Box-Behnken, afin de simuler les expériences en utilisant le logiciel Minitab.

**Tableau 2.3 :** Les intervalles choisis des trois facteurs étudiés.

| Facteurs                                        | Min (-1) | Moyenne (0) | Max (+1) |
|-------------------------------------------------|----------|-------------|----------|
| Concentration d'acide<br>HCL (mol/L)            | 0,5      | 1,25        | 2        |
| Temps d'agitation (min)                         | 20       | 70          | 120      |
| Rapport volumique<br>(filtrat avec $Na_2CO_3$ ) | 1        | 2,5         | 4        |

Le tableau (2.4) ci-dessous montre les différentes conditions de chaque essai de l'extraction de  $CaCO_3$  et leur effet sur le rendement d'extraction.

**Tableau 2.4 :** Matrice des expériences en valeurs codées selon Box-Behnken.

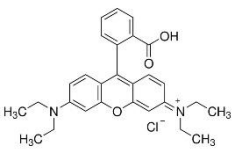
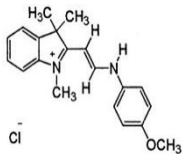
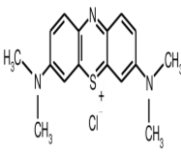
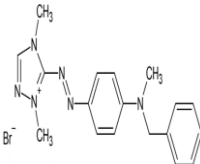
| Nombre d'expériences | Concentration (mol/L) | Temps d'agitation (min) | Rapport volumique |
|----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|
| 1                    | -1                    | -1                      | 0                 |
| 2                    | +1                    | -1                      | 0                 |
| 3                    | -1                    | +1                      | 0                 |
| 4                    | +1                    | +1                      | 0                 |
| 5                    | -1                    | 0                       | -1                |
| 6                    | +1                    | 0                       | -1                |
| 7                    | -1                    | 0                       | +1                |
| 8                    | +1                    | 0                       | +1                |
| 9                    | 0                     | -1                      | -1                |
| 10                   | 0                     | +1                      | -1                |
| 11                   | 0                     | -1                      | +1                |
| 12                   | 0                     | +1                      | +1                |
| 13                   | 0                     | 0                       | 0                 |
| 14                   | 0                     | 0                       | 0                 |
| 15                   | 0                     | 0                       | 0                 |

## 2.6 Protocole d'adsorption des colorants

### 2.6.1 Colorants testés au procédé

Le tableau (2.5) suivant représente les caractéristiques physiques et chimiques des colorants utilisés.

**Tableau 2.5 :** Les caractéristique physique et chimiques les caractéristique physique et chimiques des colorants utilisés.

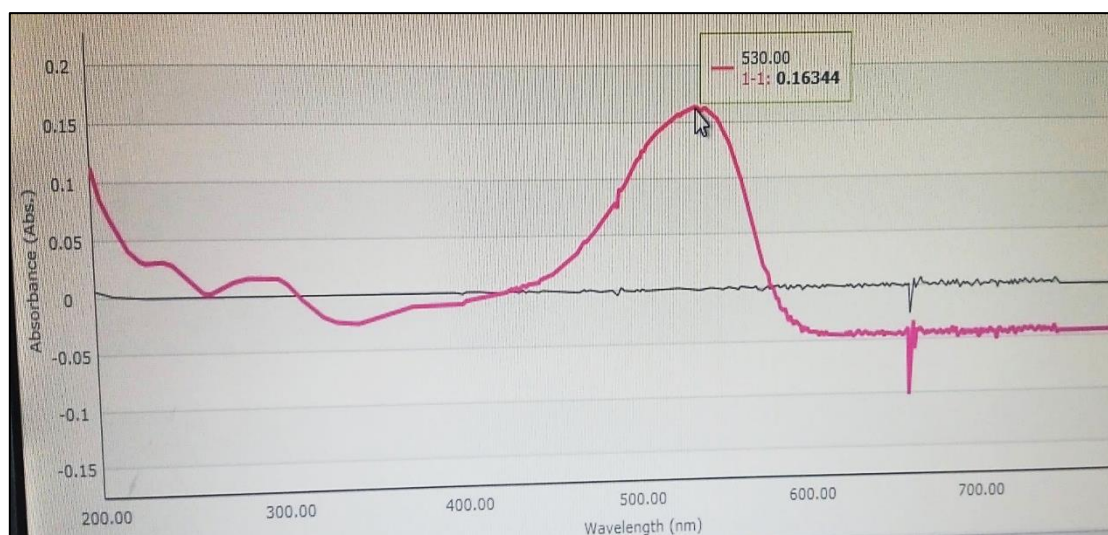
| Propriétés physicochimiques des colorants | Rhodamine B (Rh B)                                                                 | Jaune bezacryl (JB)                                                                | Bleu de méthyle (BM)                                                                | Rouge azucryl (RA)                                                                                       |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Classe (tinctoriale)                      | Basique                                                                            | Basique                                                                            | Basique                                                                             | Basique                                                                                                  |
| Classe (chimique)                         | Xanthénique                                                                        | Azoïques                                                                           | Hétérocyclique                                                                      | Azoïques                                                                                                 |
| Formule moléculaire                       | $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$                                                             | $C_{20}H_{23}ClN_2O$                                                               | $C_{16}H_{18}N_3SCl$                                                                | $C_{18}H_{21}BrN_6$                                                                                      |
| Structure chimique                        |  |  |  | <br>Rouge basique 46 |
| Masse molaire (g/mole)                    | 479,02                                                                             | 342,86                                                                             | 319,85                                                                              | 401,3                                                                                                    |
| ( $\lambda_{max}$ ) nm                    | 556                                                                                | 408                                                                                | 664                                                                                 | 530                                                                                                      |

### ➤ Colorant spécifique

Dans ce travail quatre colorants été testés dans l'adsorption sur la poudre du marbre brute et après l'extraction du  $CaCO_3$ . D'après les expériences on trouve que parmi les colorants testés, le rouge azucryl (RA) c'est le meilleur colorant pour l'adsorption par ce qu'il a donné des bons résultats.

➤ **Balayage spectrale de colorant**

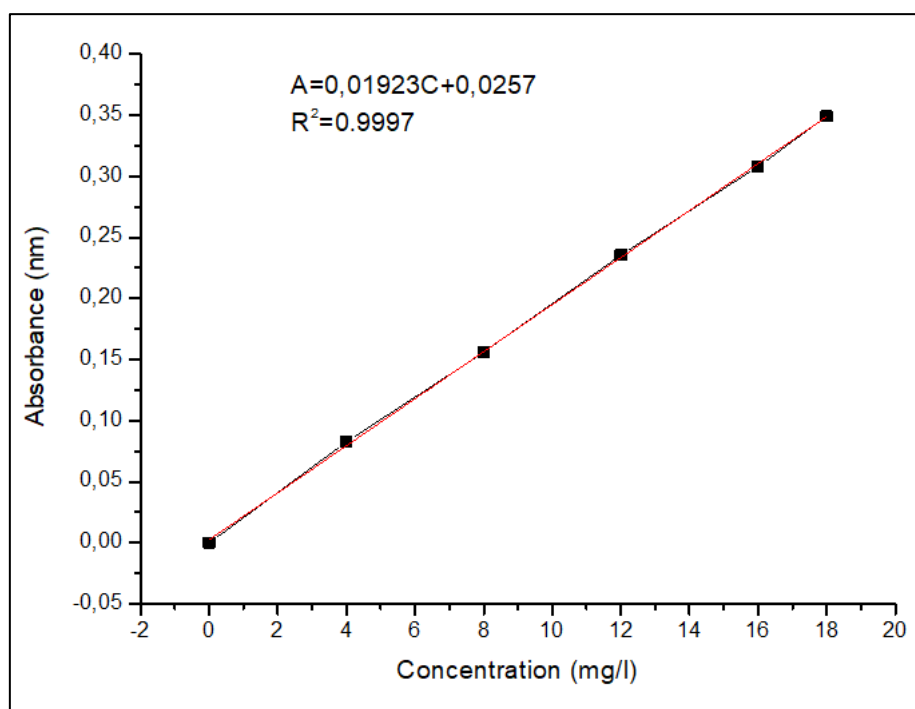
Spectre d'absorption en UV-visible de RA enregistré à partir d'un balayage Spectral entre 200 et 800 nm obtenu à pH naturel (Figure 2.6), montre clairement l'existence d'une bande importante à  $\lambda_{\max}= 530\text{nm}$  d'où l'absorbance est maximale.



**Figure 2.6 :** Spectre d'absorption de Rouge azucryl : [RA]= 10 mg/L, pH=naturel.

➤ **Courbe d'étalonnage**

Lors de cette étude, nous avons tracé la droite d'étalonnage pour le colorant RA, en représente l'absorbance en fonction de la concentration du colorant. Pour construire cette droite d'étalonnage, nous avons mesuré l'absorbance des solutions filles qui ont été obtenues en diluant progressivement la solution mère. Cette mesure a été réalisée à longueur d'onde,  $\lambda_{\max}=530\text{ nm}$ , en utilisant un spectrophotomètre. La Figure (2.7) présente graphiquement cette droite d'étalonnage, qui est linéaire. Grâce à cette droite d'étalonnage, qui peut être exprimée par l'équation  $\text{Abs}=f(C)$  (absorbance en fonction de la concentration), nous avons été en mesure de calculer les concentrations des colorants dans la solution aqueuse tout au long de cette étude.



**Figure 2.7 :** Courbe d'étalonnage de Rouge Azucryl (RA) à pH naturel

### 2.6.2 Protocole expérimental de l'adsorption

- ✓ Une suspension a été préparée en mélangeant un rapport solide/liquide de 1g de matériau avec 100 ml de solution colorée (eau polluée).
- ✓ La suspension a été placée dans un bécher approprié et soumis sous agitation à une vitesse moyenne, à la température ambiante.
- ✓ A l'aide d'une seringue, un prélèvement a été effectué d'un volume de 5 ml de la suspension à différents moments pendant une durée maximale de 3 heures.
- ✓ Une centrifugation à grande vitesse afin de séparer le solide du liquide a été réalisée. Le liquide obtenu après la centrifugation est appelé le filtrat ou le surnageant.
- ✓ Une analyse du filtrat a été effectuée en utilisant la technique de la spectrophotométrie UV-Visible pour mesurer la concentration des colorants résiduaire.
- ✓ La capacité de rétention du support par rapport aux colorants a été déterminée en comparant les concentrations initiales des colorants dans la solution avec celles mesurées dans le filtrat en utilisant la formule suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \dots\dots\dots (2-4)$$

Avec :

**C<sub>0</sub>** : concentration initiale de polluant (mg/l).

**C** : concentration résiduelle de polluant (mg/l).

**V** : volume de solution traite (ml).

**m** : masse de l'adsorbant (g).

- ✓ La courbe d'étalonnage et les courbes de la variation de la capacité de rétention ont été tracées en fonction des différents paramètres physico-chimiques à l'aide du logiciel Origine.

## **2.7 Caractérisation des biomatériaux**

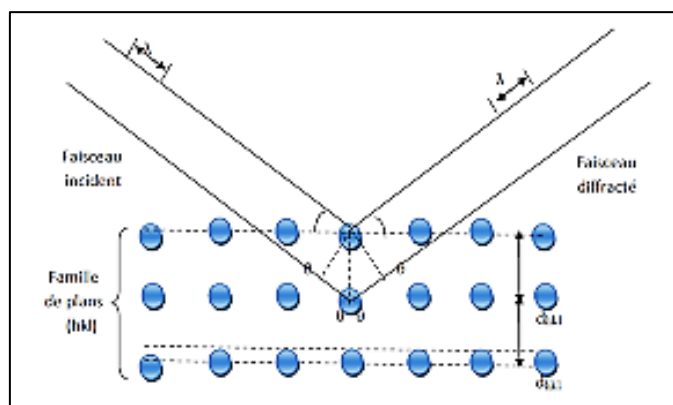
Les différentes techniques utilisées dans la caractérisation de nos échantillons sont :

### **2.7.1 Diffraction des rayons X (DRX)**

Il est essentiel de procéder à une analyse par diffraction des rayons X afin de comprendre la structure du matériau, d'évaluer la qualité de sa cristallisation et de déterminer la taille moyenne des cristallites. De plus, elle offre la possibilité d'analyser les orientations des grains et les caractéristiques de la maille.

Cette méthode repose sur l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans de l'indice de Miller hkl) en parallèle avec le support, en observant l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon. Selon la loi de BRAGG, un faisceau de rayons est projeté sur un réseau de plans cristallins :

$$2d(hkl) \sin \theta = n \lambda$$



**Figure 2.8 :** Condition de Bragg « principe de diffraction de rayons X ».

$d(hkl)$  : distance inter-réticulaire (la distance séparant les plans cristallins d'indices  $(hkl)$  ;

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié ;

$n$  : ordre de la diffraction et de la distance interatomique ;

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

Détermination de la taille moyenne des cristallites :

L'équation de Scherrer est utilisée pour calculer la taille moyenne des grains en fonction de l'élargissement des pics de diffraction en relation avec la taille des cristallites.[1]

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$$

$D$  : diamètre moyen des cristallites ;

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X ;

$\beta$  : largeur du pic à mi-hauteur ;

$\theta$  : angle de diffraction de la raie  $(hkl)$ .

### 2.7.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse qui exploite un rayonnement dans la plage infrarouge des radiations électromagnétiques.

Il s'agit d'une des techniques les plus répandues pour identifier les molécules organiques et inorganiques en se basant sur leurs caractéristiques vibrationnelles.

L'analyse d'un échantillon est généralement effectuée entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Des bandes de transition sont donc observées, qui peuvent correspondre à différents modes de vibrations :

Les mouvements d'allongement ( $\nu$ ) : Il existe deux types d'élongations : symétriques et asymétriques.

La déformation des vibrations ( $\delta$ ).

On peut extraire deux catégories d'informations des spectres obtenus :

Qualités : Les groupements chimiques présents dans le matériau analysé sont caractérisés par les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe.

Quantitatives : la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption est liée à l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde spécifique.[49]



**Figure2.9 :** Appareil de FTIR (modèle JASCO 4000).



# **Chapitre III**

**RESULTATS**

**ET DISCUSSION**

## **CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION**

### **3.1 Introduction**

Pour évaluer les propriétés et la composition chimique des biomatériaux, deux procédés sont mis en œuvre : l'optimisation du processus d'extraction du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et le procédé d'adsorption pour évaluer l'aptitude du biomatériau que nous avons utilisé à adsorber des polluants organiques qui sont dans notre étude des colorants textiles.

Quelques techniques de caractérisation qualitatives et quantitatives ont été mises en œuvre afin de comprendre les phénomènes qui se passent :

- ✓ Spectroscopie IR à transformée de Fourier.
- ✓ La diffraction des rayons X (DRX).

### **3.2 Technique de caractérisation des matériaux préparés**

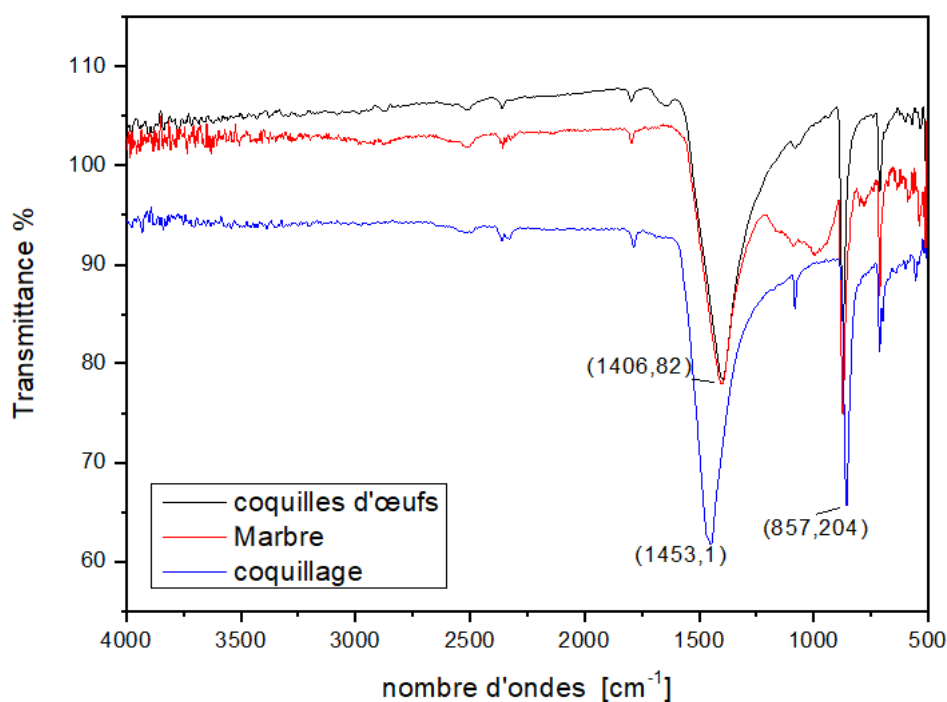
#### **3.2.1 Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)**

Le spectre infrarouge a été enregistré en mode transmittance, en balayant une plage de longueurs d'onde de  $4000$  à  $500\text{cm}^{-1}$ .

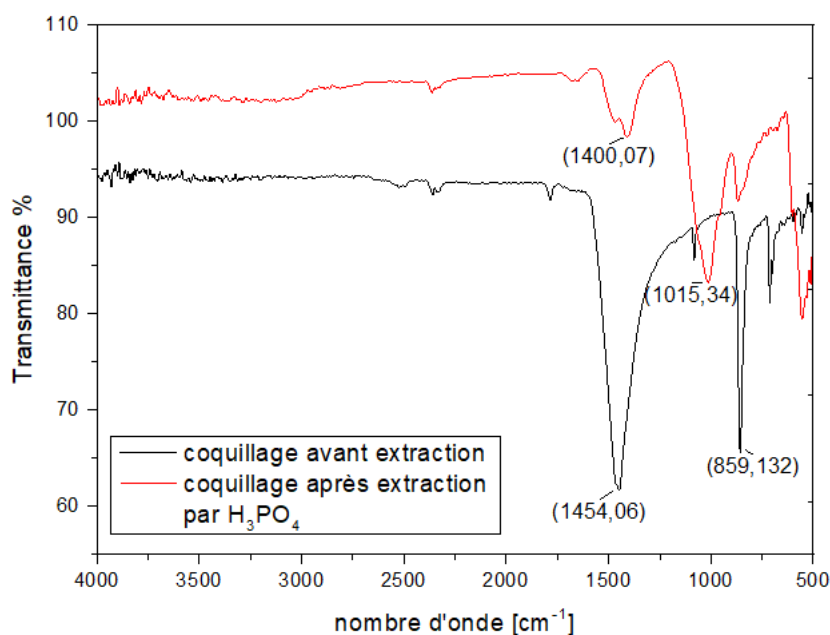
La figure (3.1) présente le spectre IR des trois biomatériaux qui on a utilisé dans cette étude : les coquilles d'œufs, coquillage et le marbre. Ce processus permet de repérer les bandes de vibration moléculaire spécifiques liées au carbonate de calcium. Ces bandes signalent la présence de liaisons chimiques particulières dans la structure du  $\text{CaCO}_3$ , ce qui confirme la composition du produit.

Les spectres couvrent une gamme allant de  $4000$  à  $500\text{ cm}^{-1}$ , incluant la plupart des bandes caractéristiques des groupes fonctionnels trouvés dans le  $\text{CaCO}_3$  et les produits formés suite à des réactions avec les acides.

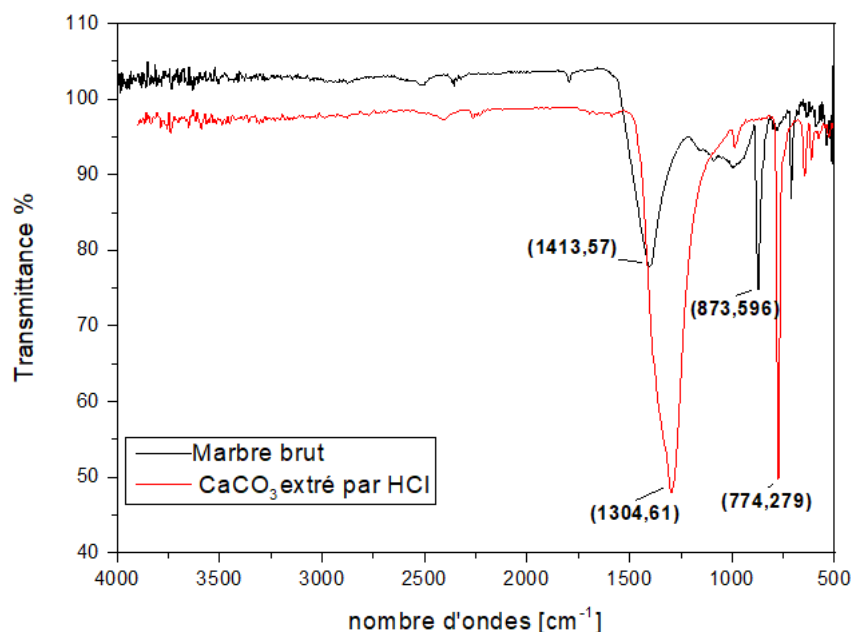
Le spectre FTIR est très utile pour distinguer différentes phases de cristaux de carbonate de calcium. En détectant les bandes d'absorption de carbonate, Chaque phase de calcium le carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) possède des bandes d'absorption caractéristiques.



**Figure 3.1 :** Spectre FTIR pour les trois biomatériaux étudiés à l'état brut.



**Figure 3.2 :** Spectre FTIR pour la poudre du coquillage avant et après extraction du  $\text{CaCO}_3$  par l'acide phosphorique.



**Figure 3.3 :** Spectre FTIR pour une poudre de marbre avant l'extraction et un échantillon de  $\text{CaCO}_3$  extraite du même matériau par l'acide chlorhydrique.

D'après les figures (3.1), (3.2) et (3.3), on remarque plusieurs pics caractéristiques et une similarité des bandes pour les différents spectres illustrés dans tous les figures avec une différence de transmittance (intensité d'absorption). Par exemple, les pics autour de 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$  et proches de 875- 750  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations du carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) [50].

Les bandes d'absorption à 854  $\text{cm}^{-1}$  et bandes divisées à 1300 et 1460  $\text{cm}^{-1}$  sont typiques de carbonates de calcium. Les bandes d'absorption nettes à 710 et 876  $\text{cm}^{-1}$  suggèrent la présence d'une phase calcite[51].

Dans la figure (3.2), le spectre du  $\text{CaCO}_3$  extrait par le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , notamment dans les bandes du carbonate. Cependant, des différences significatives se distinguent :

Des bandes supplémentaires ou décalées, notamment autour de 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$ , suggérant des interactions avec le phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) [52]. Une absorption moins marquée dans certaines régions, ce qui pourrait indiquer des variations dans la pureté ou la concentration des produits extraits.

Les deux spectres montrent des bandes caractéristiques du carbonate, indiquant que du  $\text{CaCO}_3$  est présent même après traitement. Des différences sont observées dans les bandes

autour de  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ , suggérant des produits de réaction différents ou des complexes formés spécifiquement avec le phosphate. La présence de bandes spécifiques dans le spectre traité avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  peut indiquer la formation de complexes phosphates-calcium[53].

Dans la figure (3.3), où on a un spectre du  $\text{CaCO}_3$  pure qui a été extrait par l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ , on remarque une forte bande à  $1304,61\text{ cm}^{-1}$  associé avec un pic important autour de  $774\text{ cm}^{-1}$ , cette intervalle de nombre d'onde correspond à la vibration des liaisons C-O du groupement fonctionnel  $\text{CO}_3^{2-}$ [54]. Dans la même figure (3.3) on remarque que ces bandes ont une faible transmittance dans le matériau naturel (avant extraction) qui le marbre, cela peut être du à l'existence des autres composés et confirme aussi la pureté du  $\text{CaCO}_3$  extrait du ce matériau en utilisant le  $\text{HCl}$ .

En résumé, l'extraction du  $\text{CaCO}_3$  à l'aide de  $\text{HCl}$  et de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  révèle des similarités significatives, en particulier à travers les bandes caractéristiques du carbonate. Toutefois, l'addition de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  engendre l'apparition de bandes supplémentaires, témoignant de la présence de composés phosphatés, ce qui correspond à la réactivité des acides employés. Les variations spectrales offrent ainsi des indications précieuses sur les produits de réaction et la nature des complexes formés[52].

**Tableau 3.1** : attribution des bandes marquantes IR existant[24].

| Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Possibles groupements                                                                                                     |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1389                               | Cela correspond à la vibration asymétrique de la liaison C-O dans le groupe carbonate $\text{CO}_3^{2-}$ .                |
| 807,703                            | Cela est attribué à la vibration de flexion des liaisons C-O dans le groupe carbonate $\text{CO}_3^{2-}$ (dans le plan).  |
| 713                                | Ce pic est associé à la vibration de déformation hors plan des liaisons C-O dans le groupe carbonate $\text{CO}_3^{2-}$ . |

### 3.2.2 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à analyser l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de « diffraction ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau.

La diffraction de rayons X (sur poudre) est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative et quantitative. Cette technique permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un échantillon mais aussi de remonter à la structure du système analysé (paramètres de maille, positions atomique, ...)[55].

Dans notre travail, trois échantillons ont été analysés par DRX suite aux difficultés trouvées pour faire cette analyse. Les échantillons sont comme suit :

Echantillon 1 : marbre brute

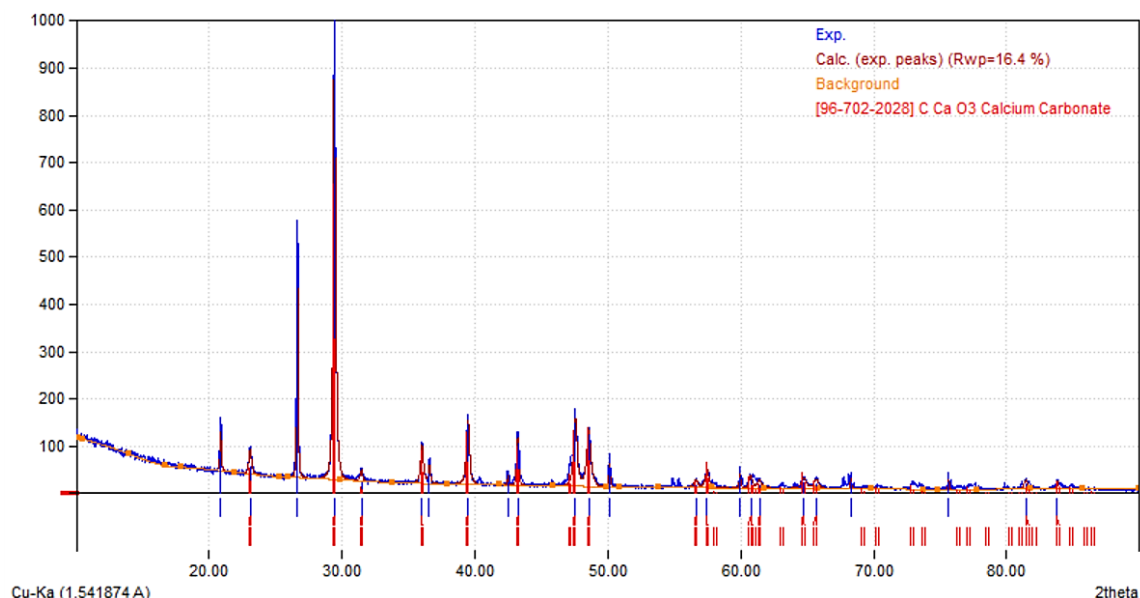
Echantillon 2 :  $\text{CaCO}_3$  issu de l'extraction du marbre par  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Echantillon 3 :  $\text{CaCO}_3$  issu de l'extraction du marbre par  $\text{HCl}$

Les résultats obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel Match! 3.0 Analysais, qui permet le traitement et l'interprétation des données de diffraction des rayons X. Les pics de diffraction ont été identifiés et associés aux plans cristallins présents dans l'échantillon de  $\text{CaCO}_3$  en se référant à des données de référence de la littérature et en comparant avec des échantillons de référence.

D'après la figure (3.4) on remarque que les pics du spectre beaucoup plus stable qui indique la structure cristalline de  $\text{CaCO}_3$  dans la poudre du marbre naturel (sans extraction), dont la forte teneur de ce matériau (marbre) en  $\text{CaCO}_3$ .

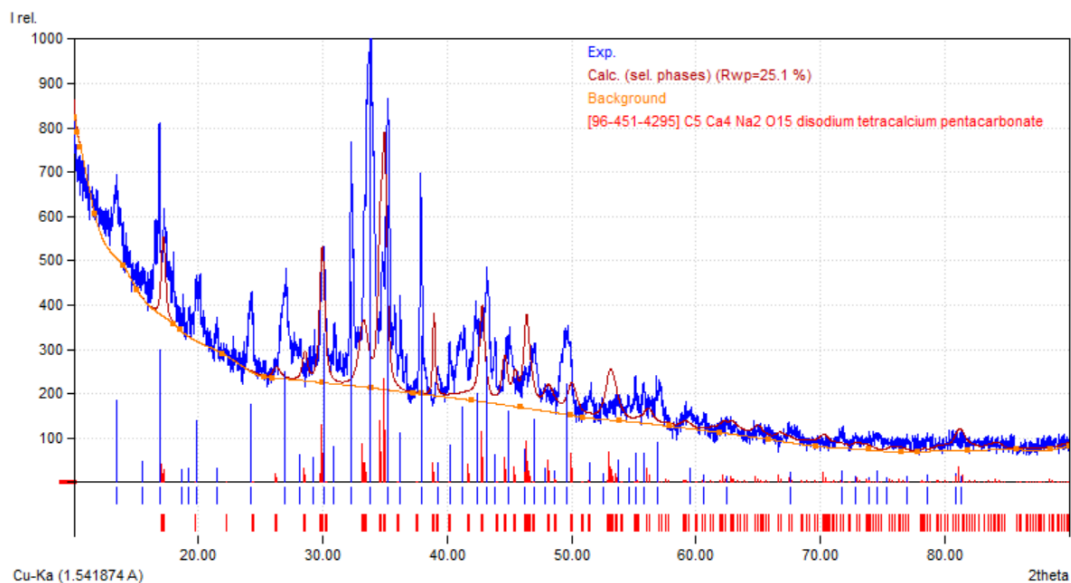
Dans la phase  $\text{CaCO}_3$ , le pic le plus élevé est à des angles de  $29^\circ$  et  $30^\circ$ . Après on remarque des pics à des faibles intensités aux angles de  $40^\circ$  à  $55^\circ$  représentent une phase de  $\text{CaO}$ [56].



**Figure 3.4 :** Analyse DRX de l'échantillon de  $\text{CaCO}_3$  dans la poudre du marbre brut.

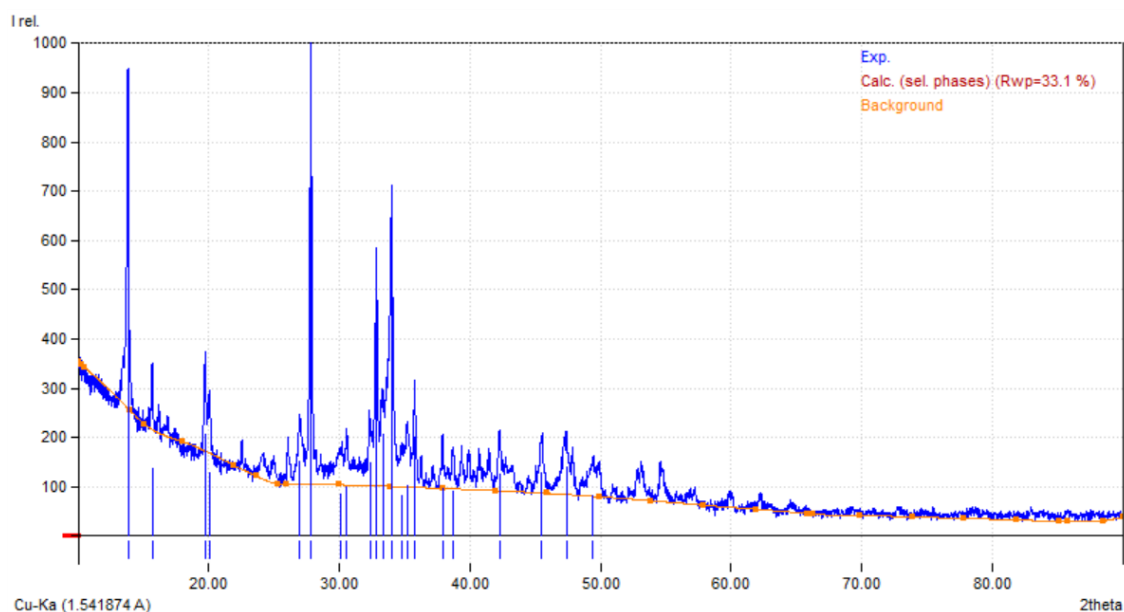
Dans la figure (3.5) ci-dessous, il a été montré la structure de l'échantillon de  $\text{CaCO}_3$  qui a été extrait du marbre en utilisant l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

La figure montre un spectre avec des pics aigus (pointus) indiquent une phase amorphe de la structure du  $\text{CaCO}_3$  extrait du marbre par  $\text{H}_3\text{PO}_4$ [51]. Ces pics avec des intensités différentes à partir de  $2\theta = 10^\circ$  jusqu'à  $2\theta = 55^\circ$ , et on remarque un pic de forte intensité autour de  $2\theta = 32-35^\circ$ . Ce résultat peut être traduit par la formation de complexes phosphates-calcium qui fait augmenter la teneur du  $\text{CaCO}_3$  après l'extraction mais avec une mauvaise structure (amorphe) qui fait réduire la qualité du carbonate de calcium produite. On peut prédire que la structure de la phase du  $\text{CaCO}_3$  est amorphe, à cause des réactions secondaires de l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> acidité) qui jouent le rôle des inhibiteurs de la cristallinité ou considérés comme des impuretés qu'ils ont faussé la structure.



**Figure 3.5 :** Analyse DRX de l'échantillon de  $\text{CaCO}_3$  extrait du marbre en utilisant  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

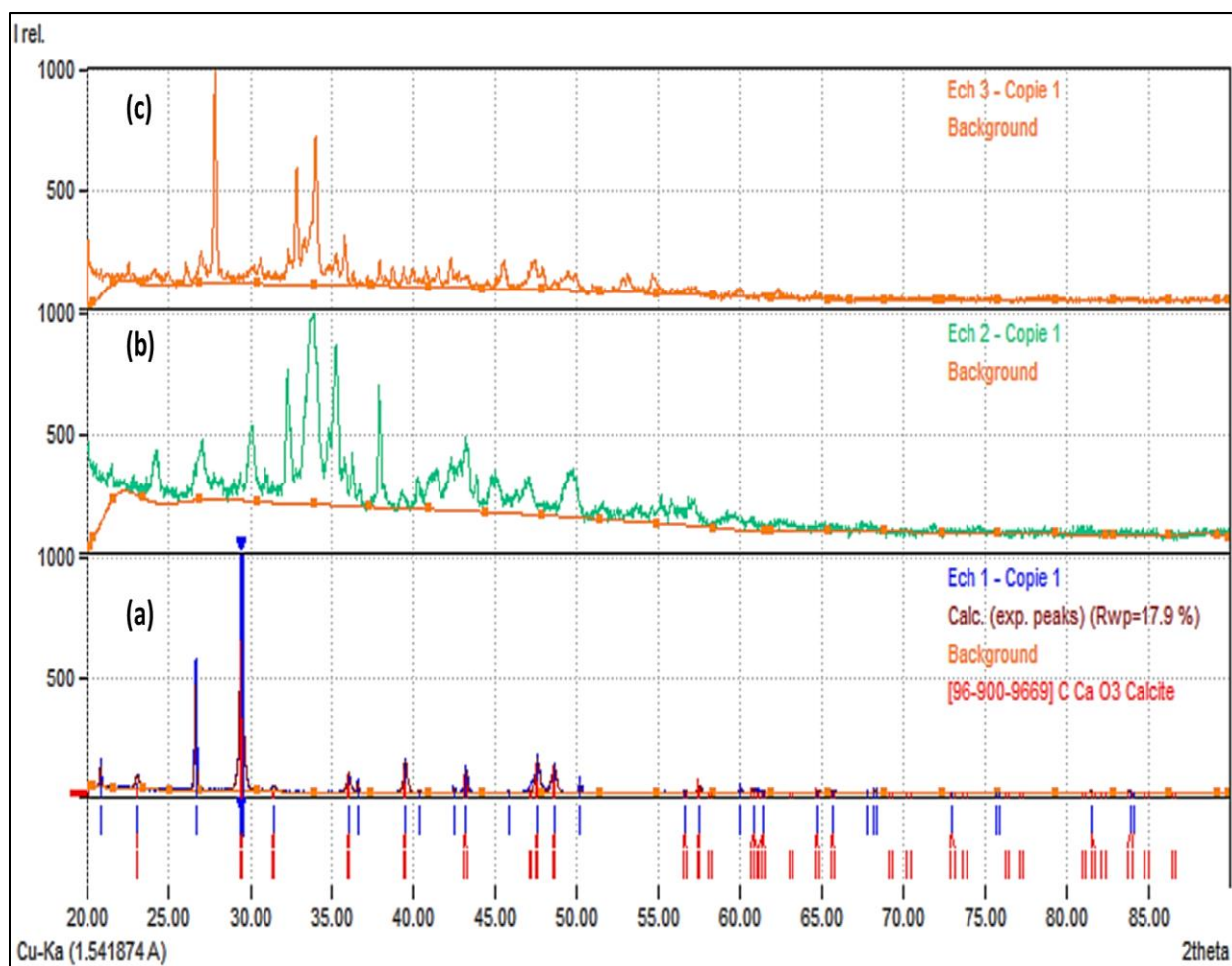
La figure (3.6) montre une stabilité des pics du spectre du  $\text{CaCO}_3$  issu du marbre par extraction en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl), la chose qui confirme la structure cristalline en comparant ce résultat avec celle de la figure (3.5) qui montre une forte perturbation dans les pics. Alors on peut conclure que la qualité du carbonate de calcium produit par le HCl est meilleure que celle issue de l'extraction par  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



**Figure 3.6 :** Analyse DRX de l'échantillon de  $\text{CaCO}_3$  extrait du marbre en utilisant HCl.

La figure (3.7) représente une comparaison entre les spectres de  $\text{CaCO}_3$  dans les trois cas du bas en haut : dans le marbre brut, extrait par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et extrait par  $\text{HCl}$ .

On remarque clairement que la stabilité de la structure de  $\text{CaCO}_3$  est parfaite dans le matériau naturel puis celui extrait par  $\text{HCl}$  et finalement qui est extrait par le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  où la structure est instable (amorphe).



**Figure 3.7 :** Diffractogramme de comparaison des spectres DRX de l'échantillon de  $\text{CaCO}_3$  dans les trois cas.

- (a) Analyse DRX de l'échantillon de  $\text{CaCO}_3$  dans la poudre du marbre brut.
- (b) Analyse DRX de l'échantillon de  $\text{CaCO}_3$  extrait du marbre en utilisant  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- (c) Analyse DRX de l'échantillon de  $\text{CaCO}_3$  extrait du marbre en utilisant  $\text{HCl}$ .

D'après la figure (3.7-a) en remarque que logiciel montre que le marbre possède une seul phase de carbonate de calcium de type calcite avec un grand pic ( $2\theta = 29,8$ ) représente la phase calcite de structure cristallin trigonal[57].

Selon la figure (3.7b) on observe une modification complète de diffractogramme de  $\text{CaCO}_3$  obtenu de l'extraction par l'acide phosphorique, ce qui indique que la structure cristalline a été déformée (amorphe), cela peut être expliqué par l'insolubilité de carbonate de calcium dans l'acide phosphorique ou l'existence de impuretés qui peuvent être des composés complexe entre le calcium et le groupement phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

La figure (3.7-c) donne une information que le spectre est plus stable que celui de  $\text{CaCO}_3$  obtenu après extraction par l'acide phosphorique, et plus proche du spectre de marbre brute avec une faible intensité du pic le plus marquant ( $2\theta = 27$ ) de système de plan cristallin qui représente le carbonate de calcium. On observe aussi une perturbation dans le diffractogramme qui représente l'existence de faible pourcentage de  $\text{Cl}^-$ ; cette dernière donne une idée sur la pureté de carbonate de calcium produite[58].

### **3.3 Etude des paramètres influençant l'extraction de $\text{CaCO}_3$**

Cette partie présente les résultats expérimentaux de l'extraction du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) présent dans ces trois matériaux (marbre, coquillage et coquilles d'œufs) à l'aide de différents acides ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) à des concentrations allant de (0,5 M à 2 M).

#### **3.3.1 Effet de la nature d'acides et de matériaux**

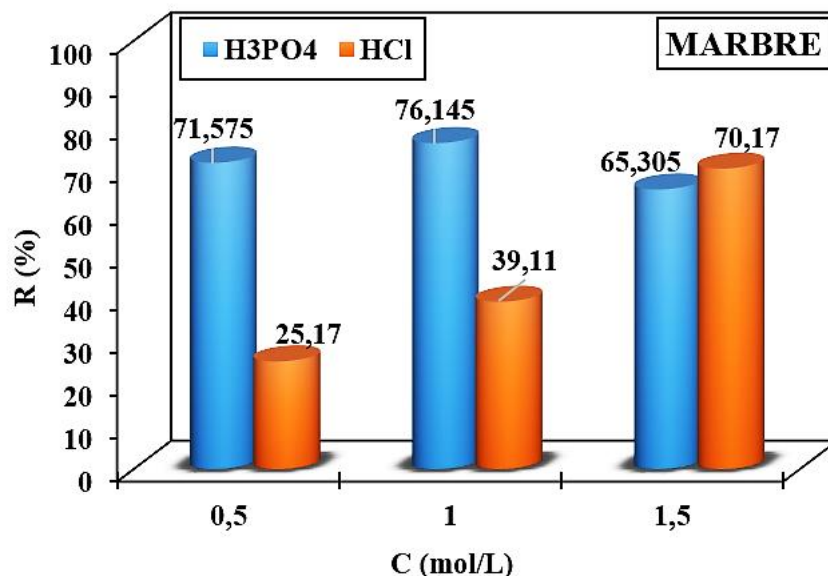
Les graphiques ci-dessous illustrés dans les figures (3.8), (3.9) et (3.10), établit une comparaison entre l'effet de l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) et l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sur l'extraction du carbonate de calcium de trois matériaux étudiés : le marbre, les coquilles d'œufs et les coquillages, dans une plage de concentration allant de (0,5 M à 1,5 M).

##### **a) Cas de marbre**

Dans la figure (3.8) on remarque que l'acide  $\text{HCl}$  est plus efficace que  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour l'extraction du  $\text{CaCO}_3$ , à forte concentration (1,5M), atteignant un rendement maximal de 70,17%. Contrairement aux autres concentrations qui sont plus faibles où on remarque que le rendement d'extraction est plus élevé en utilisant l'acide phosphorique. Ces rendements élevés

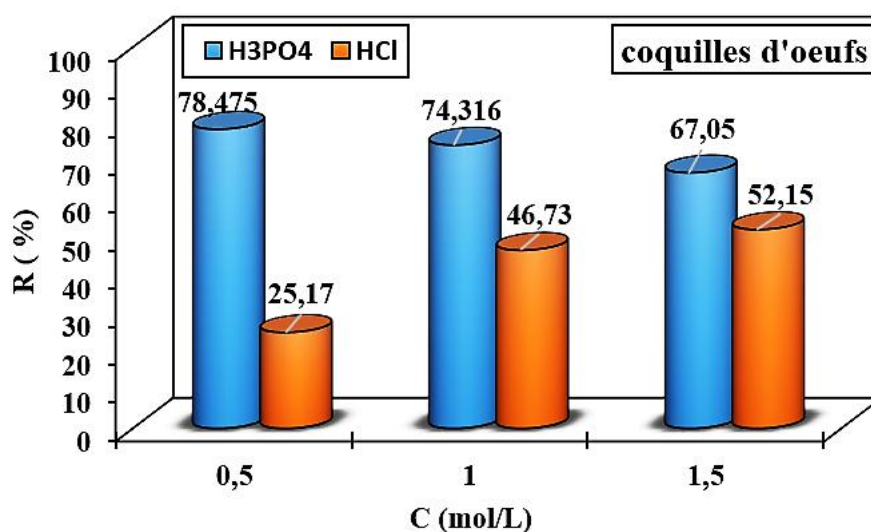
traduits par les réactions secondaires et les complexes phosphates-Calcium, qui se produisent avec le précipité du  $\text{CaCO}_3$ , la chose qui fait réduire la qualité du ce dernier (apparence visuelle).

Le marbre qui renferme une grande quantité de  $\text{CaCO}_3$  (résultat IR) est plus réactif avec l'HCl. Ceci est dû à la grande pureté et à la structure cristalline (résultats DRX) du  $\text{CaCO}_3$  présent dans le marbre.



**Figure 3.8 :** Variation de la teneur du  $\text{CaCO}_3$  issu du marbre en fonction de la concentration et la nature d'acide

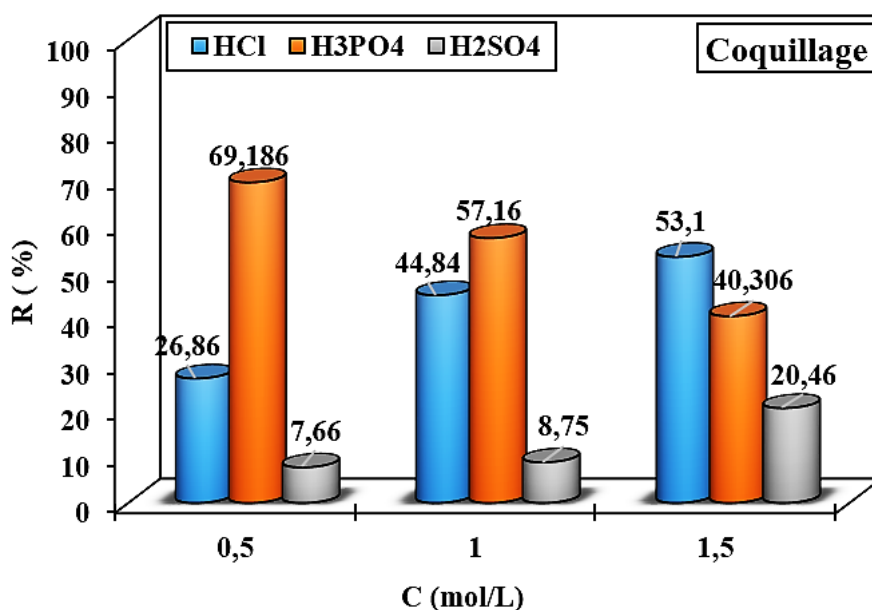
Dans la figure (3.9), on remarque que l'extraction par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  présente des performances supérieures ou similaires à celles du HCl, en particulier à des concentrations faibles, probablement en raison des impuretés organiques ou les réactions secondaires (production des complexes du phosphates avec le calcium par la 2<sup>ème</sup> et la 3<sup>ème</sup> acidité) la chose qui fait augmenter la teneur en  $\text{CaCO}_3$  avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , les résultats de FTIR et DRX confirment cette prédiction.



**Figure3.9 :** Variation de la teneur du  $\text{CaCO}_3$  issu des coquilles d'œufs en fonction de la concentration et la nature d'acide.

#### b) Coquillage

Dans la figure (3.10), on observe le même résultat des coquilles d'œufs. La teneur en  $\text{CaCO}_3$  extrait par le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est plus élevée surtout à des faibles concentrations (0,5 M), tandis que la performance l'extraction du  $\text{CaCO}_3$  par le  $\text{HCl}$  augmente pour les concentrations les plus élevées.



**Figure 3.10:** Variation de la teneur du  $\text{CaCO}_3$  issu des coquillages en fonction de la concentration et la nature d'acide.

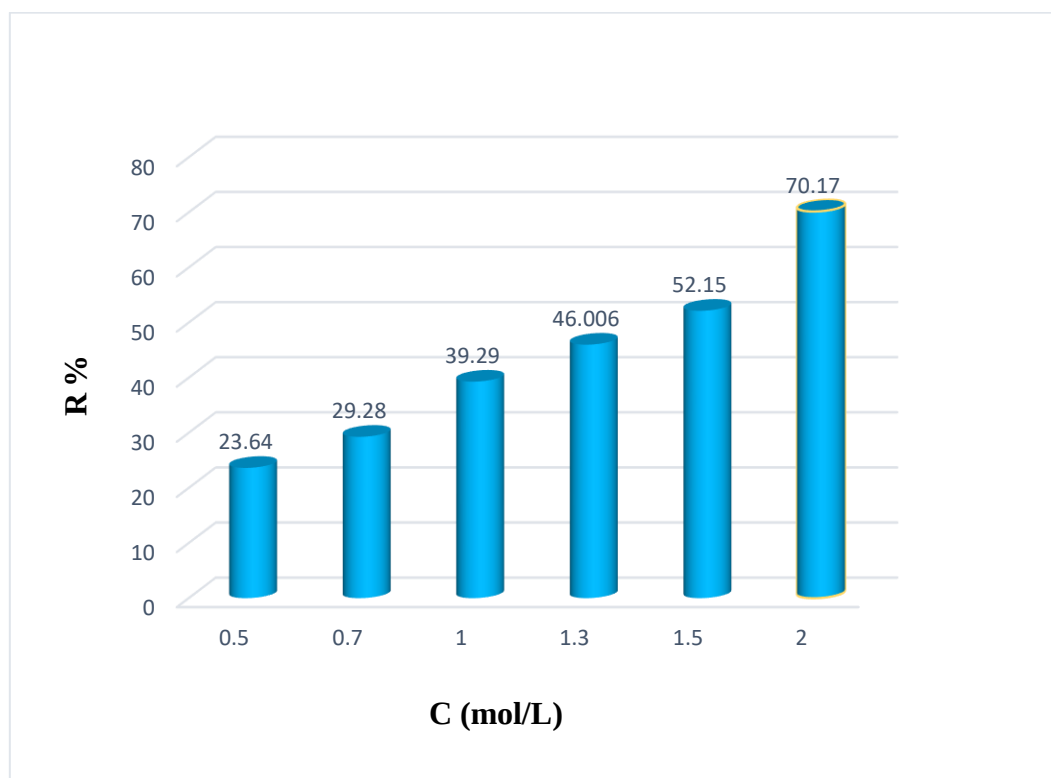
En résumé, le marbre a une réaction plus efficace avec le HCl en raison de sa pureté et de sa structure. De plus, l'acide chlorhydrique est un mono-acide fort, ce qui implique qu'il se dissocie entièrement dans l'eau en une seule réaction, libérant ainsi le maximum d'ions  $\text{H}^+$  pour attaquer le carbonate de calcium. Alors que les deux autres acides  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (biacide) et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (triple-acide) leur force d'acidité est révélée que dans la 1<sup>ière</sup> acidité puis ces acides deviennent faibles (la 2<sup>ème</sup> et la 3<sup>ème</sup> acidité) la chose qui fait parvenir des réactions secondaires (parasites) qui fait augmenter la teneur du  $\text{CaCO}_3$  produit et donc provoque une interférence des résultats et influence la qualité du  $\text{CaCO}_3$  extrait.

**Remarque :** pour le marbre et les coquilles d'œufs en remarque l'absence de l'effet de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans les figures, cela est dû de l'absence d'une quantité de l'extrait liquide lors de l'expérience quand en ajoutant le volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dans cette étape il se forme une mousse gonflante et n'est pas un liquide. Dans le cas du coquillage on a pu récupérer un faible volume c'est pour cela on a pu calculer la teneur du  $\text{CaCO}_3$  dans ce cas. Ce phénomène peut être dû aux propriétés de l'acide sulfurique qui est plus visqueux et provoque une réaction exothermique très forte.

Les résultats des coquilles d'œufs et des coquillages sont plus variables selon les acides et les concentrations.

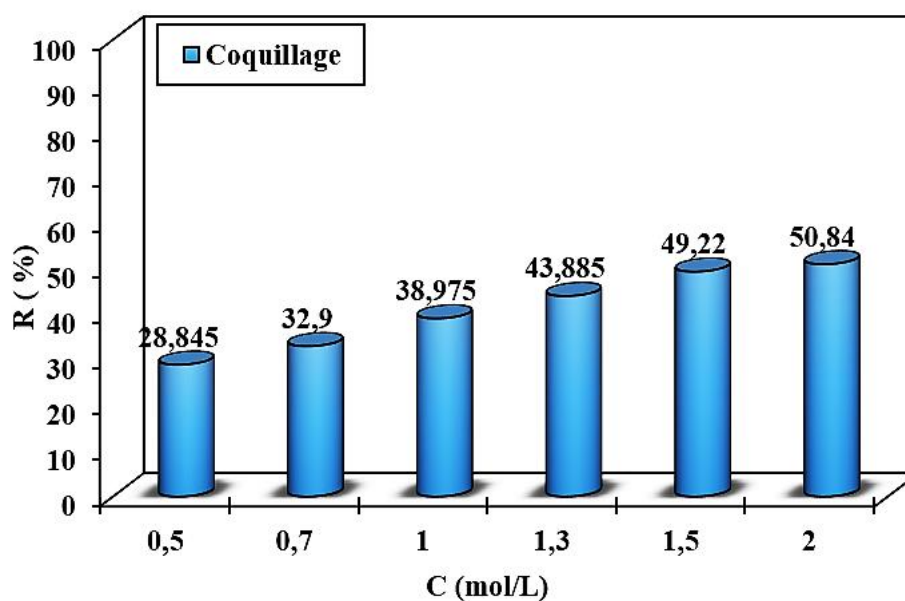
### Effet de concentration

Les graphiques illustrent l'impact de la concentration d'acide chlorhydrique (HCl) sur les trois matériaux, dans la gamme de concentration variant de 0,5 M à 2 M.



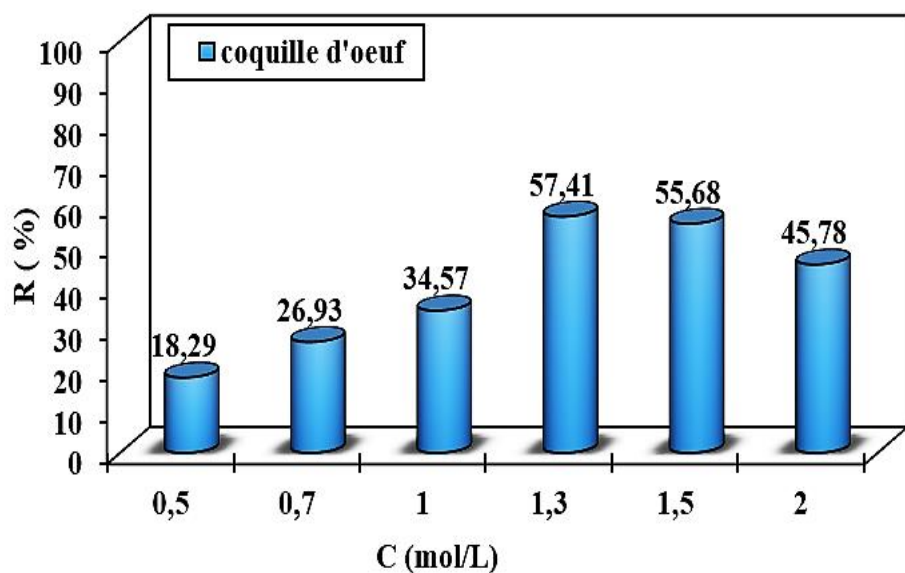
**Figure 3.11 :** Effet de concentration l'HCl sur la production du carbonate du calcium à partir du marbre.

**Marbre :** Le rendement en carbonate de calcium du marbre augmente régulièrement avec l'augmentation de la concentration d'acide chlorhydrique. Le rendement est le plus élevé à 2 M, dépassant 70%.



**Figure 3.12:** Effet de concentration l'HCl sur la production du carbonate du calcium à partir du coquillage.

**Le coquillage :** Le rendement augmente également en fonction de la concentration d'HCl, mais de façon plus modérée. Le maximum se situe à 1,5 M, puis se stabilise à 2 M.



**Figure 3.13 :** Effet de concentration l'HCl sur la production du carbonate du calcium à partir du coquilles d'œufs.

**Coquilles d'œufs :** Le rendement  $\text{CaCO}_3$  extrait des coquilles d'œuf augmente jusqu'à la concentration de HCl égal à 1,3 M, puis diminue légèrement à des concentrations plus élevées. On peut expliquer ce résultat par le fait que les coquilles d'œuf ont une composition organique plus complexe, réagissent de manière différente, avec une efficacité maximale à une concentration intermédiaire.

On conclut que le taux de production de carbonate de calcium est grandement impacté par la quantité d'acide chlorhydrique. La pureté et la structure cristalline du marbre expliquent son rendement le plus élevé et le plus constant lorsque les concentrations de HCl augmentent. Les coquillages et les coquilles d'œuf, qui renferment peut-être plus d'impuretés et de variété structurale, fournissent des rendements plus faibles et plus variés. L'optimisation de la concentration d'acide est donc nécessaire pour optimiser l'extraction de  $\text{CaCO}_3$  en fonction du matériau utilisé.

### **3.4 Optimisation du procédé d'extraction par les plans de surface**

#### **3.4.1 Paramètres et niveaux pour l'extraction de Carbonate de calcium**

Dans cette étude on a trois facteurs l'effet de concentration, l'effet de temps d'agitation et le rapport volumique  $V(\text{Na}_2\text{CO}_3)/V(\text{HCL})$ . Le tableau : résume les facteurs choisis ainsi que leurs niveaux.

**Tableau 3.2:** Résume les facteurs choisis ainsi que leurs niveaux.

| <b>Facteurs</b>              | <b>-1</b> | <b>0</b> | <b>+1</b> |
|------------------------------|-----------|----------|-----------|
| <b>Concentration molaire</b> | 0,5       | 1,25     | 2         |
| <b>Temps agitation (min)</b> | 20        | 70       | 120       |
| <b>Rapport volumique</b>     | 1         | 2,5      | 4         |

### 3.4.2 Optimisation par Plan Box-Benhken

Le calculateur statistique Minitab (version 16) a été utilisé pour la modélisation et l'optimisation. Dans notre travail on a choisi le plan de surface Box Behnken. afin de trouver les paramètres optimaux et obtenir un modèle quadratique et faire une analyse statistique et graphique des données.

Le plan Box-Benhken donne quinze essais (15) avec trois facteurs (3) a trois niveaux. Les résultats de modèle de l'extraction sont présents dans le tableau ci dessous :

**Tableau3.3:** La matrice du modèle des valeurs codées selon Box-Benhken.

| Nombre<br>D'expérience | Concentration | Temps<br>D'agitation | Rapport<br>Volumique | Y <sub>exp</sub> |
|------------------------|---------------|----------------------|----------------------|------------------|
| 1                      | -1            | -1                   | 0                    | 34,405           |
| 2                      | +1            | -1                   | 0                    | 84,690           |
| 3                      | -1            | +1                   | 0                    | 27,250           |
| 4                      | +1            | +1                   | 0                    | 82,993           |
| 5                      | -1            | 0                    | -1                   | 28,075           |
| 6                      | +1            | 0                    | -1                   | 54,150           |
| 7                      | -1            | 0                    | +1                   | 33,110           |
| 8                      | +1            | 0                    | +1                   | 96,810           |
| 9                      | 0             | -1                   | -1                   | 49,450           |
| 10                     | 0             | +1                   | -1                   | 51,440           |
| 11                     | 0             | -1                   | +1                   | 62,515           |
| 12                     | 0             | +1                   | +1                   | 64,795           |
| 13                     | 0             | 0                    | 0                    | 58,885           |
| 14                     | 0             | 0                    | 0                    | 58,885           |
| 15                     | 0             | 0                    | 0                    | 58,885           |

$$R^2=98,15 \%, R^2_{adj}=94,82 \%),$$

Selon les résultats regroupés dans le tableau au-dessus, on ne constate que le rendement d'extraction maximale dans l'essai 8. Avec une concentration 2 molaire, temps d'agitation 70 minutes et rapport volumique V (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) / V (HCL) 4/1.

### 3.4.3 Modèle mathématique

$$Y = a_0 + a_1.X_1 + a_2.X_2 + a_3.X_3 + a_{11}.X_1^2 + a_{22}.X_2^2 + a_{33}.X_3^2 + a_{12}.X_1.X_2 + a_{13}.X_1.X_3 + a_{23}.X_2.X_3 + \varepsilon$$

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> : les différents facteurs de l'expérience (concentration et temps d'agitation, rapport volumique).

a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub> : les effets des facteurs (coefficients).

ε : l'erreur du modèle

En se basant sur le plan d'expérience de box Behnken, et à partir des facteurs et leurs effets donnés sur le Minitab on obtient le modèle suivant :

$$Y = 58,8850 + 24,4754 \times C - 0,5728 \times t + 9,2644 \times R - 2,7821 \times C^2 + 1,23163 \times t^2 - 3,06663 \times R^2 + 1,36450 \times C \times t + 9,40625 \times C \times R + 0,07250 \times t \times R + \varepsilon$$

### 3.4.4 Analyse les résultats prédits et valeurs réel

D'après les résultats qu'il y a une grande convergence entre les résultats réels et les valeurs prédits qui se traduit par les coefficients de corrélation expérimentale (R<sup>2</sup>=98,15 %) et ajusté (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>=94,82 %), cette dernière convergence indique que le modèle quadratique adéquat pour présenter le processus d'extraction de CaCO<sub>3</sub>.

### 3.4.5 Analyse statistique pour validation de modèle mathématique

#### 3.4.5.1 Analyse la variance

L'ANOVA (Analyse de la variance) compare les variances entre les valeurs prédites par le modèle et les résidus, permettant ainsi de tester de façon absolue l'impact des facteurs sur les variations d'une réponse spécifique.

**Tableau 3.4:** Les effets et coefficients estimé pour le rendement d'extraction de carbonate de calcium.

| Source                                  | Coeff  | DDL | SCE     | F      | P     |
|-----------------------------------------|--------|-----|---------|--------|-------|
| Régression                              | /      | 9   | 5891,99 | 29,46  | 0,001 |
| Linéaire                                | /      | 3   | 5481,61 | 82,22  | 0,000 |
| Constant                                | 56,885 | 0   | 0       | 0      | 0     |
| Concentration                           | 24,475 | 1   | 4792,35 | 215,64 | 0,000 |
| Temps d'agitation                       | -0,573 | 1   | 2,62    | 0,12   | 0,745 |
| Rapport volumique                       | 9,264  | 1   | 686,63  | 30,9   | 0,003 |
| Carrées                                 | /      | 3   | 49,01   | 0,74   | 0,574 |
| Concentration *<br>Concentration        | -1,782 | 1   | 12,01   | 0,53   | 0,500 |
| Temps d'agitation*<br>Temps d'agitation | 2,231  | 1   | 21,23   | 0,83   | 0,405 |
| Rapport volumique*<br>Rapport volumique | -2,066 | 1   | 15,77   | 0,71   | 0,438 |
| Interaction                             | /      | 3   | 361,38  | 5,42   | 0,050 |
| Concentration * Temps<br>d'agitation    | 1,364  | 1   | 7,45    | 0,34   | 0,588 |
| Concentration *<br>Rapport volumique    | 9,406  | 1   | 353,91  | 15,92  | 0,010 |
| Temps d'agitation*<br>Rapport volumique | 0,073  | 1   | 0,02    | 0      | 0,977 |
| Erreurs résiduelles                     | /      | 5   | 111,12  | /      | /     |
| Lack-of-Fit                             | /      | 3   | 111,12  | *      | *     |
| Erreur pure                             | /      | 2   | 0       | /      | /     |
| Totale                                  | /      | 14  | 6003,12 | /      | /     |

### 3.4.5.2 Test de probabilité P

La signification de modèle dépend de valeur de P donc on a deux cas [59]:

- $P < 0.05$  : le modèle est significatif
- $P > 0.05$  : le modèle n'est pas significatif

D'après le tableau (3.4) la valeur de modèle ( $P=0$ ) est inférieure à 0.05 ce qui indique que le modèle mathématique est significatif. Aussi on observe la signification de l'effet de concentration, le rapport volumique et l'interaction Concentration \* rapport volumique

### 3.4.5.3 Test de Fischer (F)

Le test de Fischer c'est un autre test de signification de modèle. Il est basé sur les valeurs de tableau d'ANOVA :

Tableau 3.5: Table ANOVA

| Variation due | SCE           | DDL | CM         |
|---------------|---------------|-----|------------|
| Linéaire      | SC EL=5891,99 | 9   | CML=654,56 |
| Résiduel      | SCER=111,12   | 5   | CMR=22,22  |
| Totale        | SCT= 6003,12  | 14  | CMT=428,79 |

Avec :

**SCM** : carre moyen= (SCE<sub>i</sub>/DDL<sub>i</sub>) ;

**SCEL** : somme es carres des erreurs dues à la liaison ;

**SCER** : somme es carres des erreurs dues aux résidus ;

**SCET** : somme es carres des erreurs totales=SCEL+SCER ;

La formule de Ficher c'est comme suit[60] :

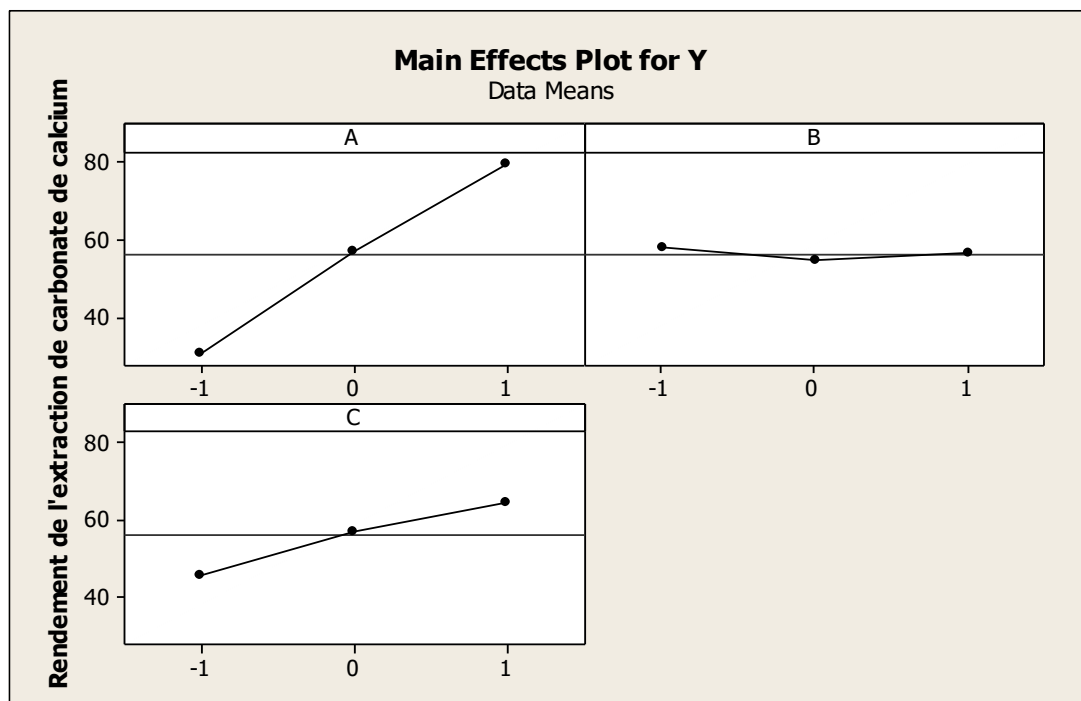
$$F = \frac{\frac{SCEL}{p-1}}{\frac{SCER}{N-p}}$$

Lorsque la valeur de ficher est supérieure la valeur tabulée de Ficher critique  $F_c ((p-1), (N-p), 0.05)$  indique que le modèle est significatif.

D'après le tableau (3.5) on observe que la valeur de Ficher de modèle (F=29 .46) est supérieure la valeur de Ficher critique ( $F_{crit}=4.77$ ) indique que l'équation mathématique de modèle est adéquate de présenter le processus d'extraction de CaCO<sub>3</sub>.

#### 3.4.5.4 Analyse graphique des effets et des interactions

Cette analyse est importante pour donner des idées sur la signification des effets et des interactions ; cette dernière peut regroupée dans les figures (3.14), (3.15) :



**Figure 3.14 :** Graphique de l'effet de chaque facteur sur le rendement de l'extraction de carbonate de calcium.

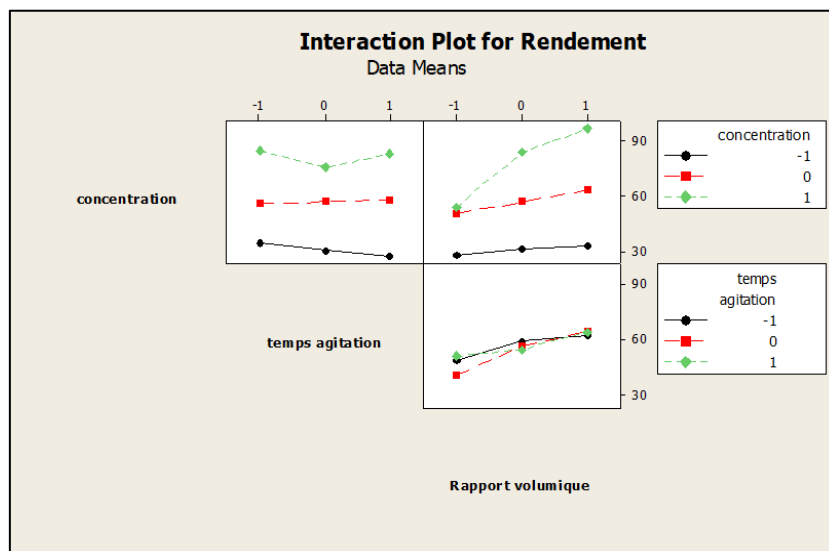
D'après la figure( 3.14) on remarque que le facteur de concentration et le rapport volumique possèdent un effet positive dans le processus d'extraction de carbonate de calcium avec grande signification de facteur de concentration à cause de leur grand rendement d'extraction (80%) autour le niveau (+1) , aussi on observe que le facteur de temps d'agitation reste stable pour les trois niveau, cette observation donne une indication que l'effet de temps d'agitation est négligeable donc un effet nul .

La Figure (3.15) représente les graphes des interactions entre les facteurs sur le rendement de l'extraction de carbonate de calcium.

D'après la figure (3.15) on a noté les points suivants :

- Le graphe de concentration et le temps d'agitation donne indication que les droites de différents niveaux ne sont pas parallèles donc il y a une importante interaction entre la concentration et le temps d'agitation pour les trois niveaux.
- Le graphe de concentration et le rapport volumique donne une très forte interaction lorsque la concentration dans le niveau (+1) puisque la droite de niveau est n'est pas parallèle avec la pente de niveau (-1) et (0).

- On observe que les droites de différents niveaux se coupent ce qui indique qu'il y a une très faible interaction entre le temps d'agitation et le rapport volumique.



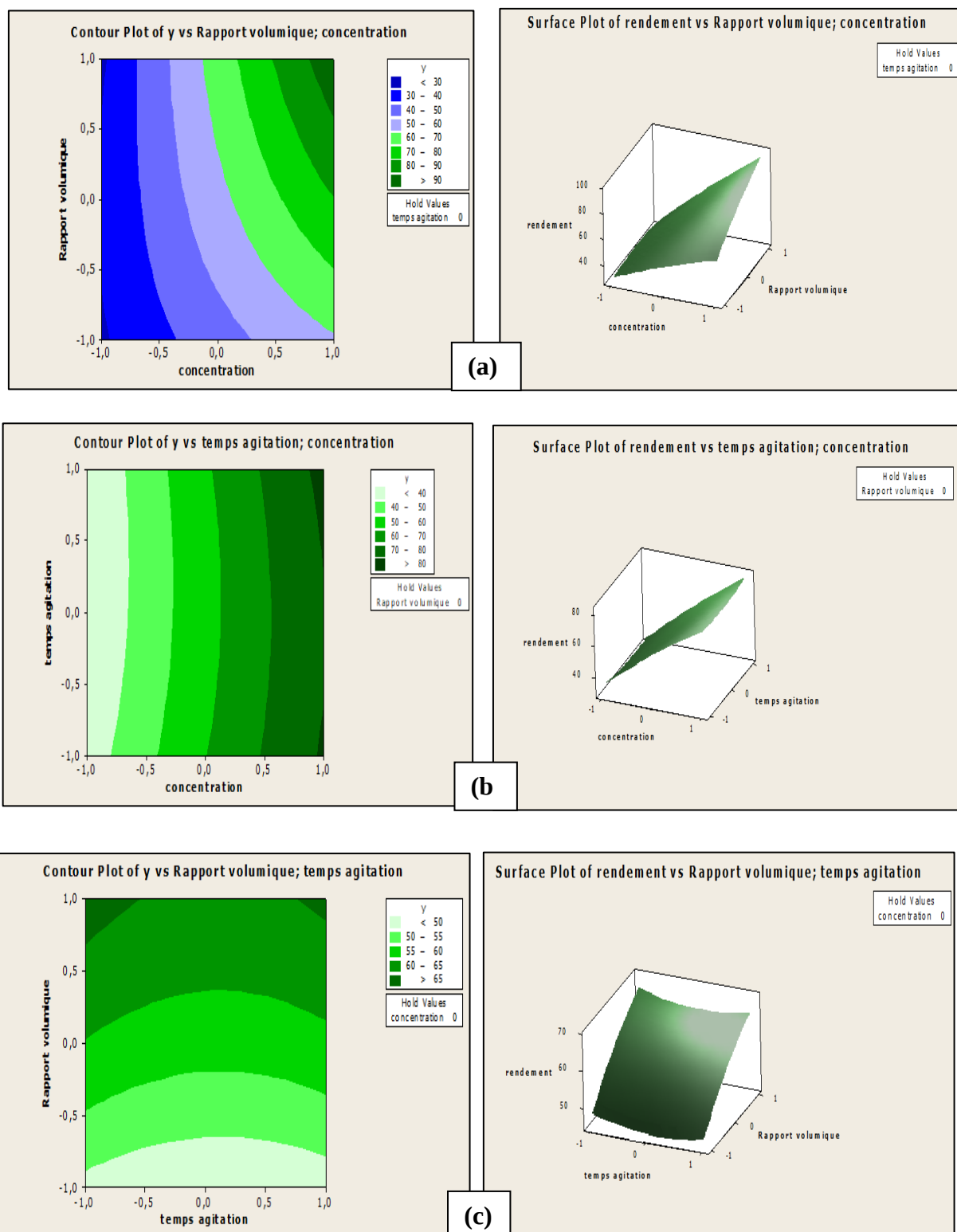
**Figure 3.15 :** les graphes des interactions entre les facteurs sur le rendement de l'extraction de carbonate de Calcium.

### 3.4.5.5 Analyse graphique de surface et contour de réponse

La figure (3.16) ; représenté la surface et les contours de réponse des effets suivant : concentration de l'acide, rapport volumique et temps d'agitation

Selon la figure sous-dissous, nous remarquons les points suivants :

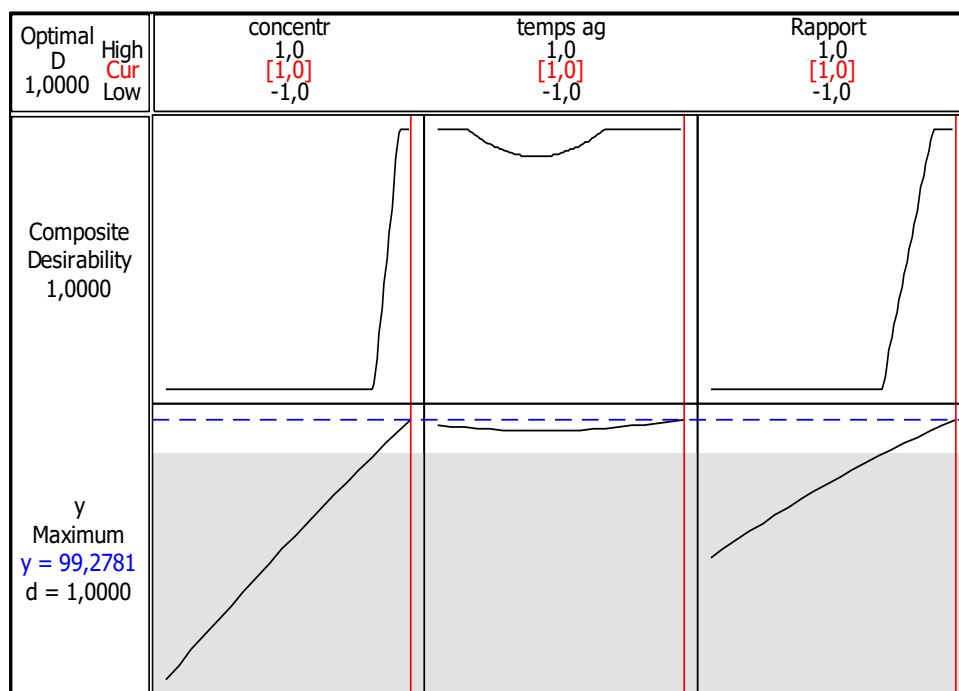
- Les graphes de surface et contour de réponse de l'effet de concentration-rapport volumique (figure 3.16-a) Pour temps d'agitation le rendement d'extraction est maximale (>90) pour les conditions de concentration (+1) et temps d'agitation (+1) ;
- Les graphes de surface et contour de réponse de l'effet de concentration-temps d'agitation (figure 3.16-b) montre que Le rendement est maximal (>80%) lorsque la concentration égale (+1) et le temps d'agitation (+1) ;
- Lorsque le rapport volumique égale (+1) et le temps d'agitation égale (-1) ou (+1), les graphes de surface et de contours de réponse (Figure 3.16-c) présente un rendement d'extraction de  $\text{CaCO}_3$  supérieure 65%.



**Figure 3.16:** Représente la surface et contour de réponse de l'extraction de  $\text{CaCO}_3$  : (a) concentration – rapport volumique, (b) Concentration – temps d'agitation et (c) temps d'agitation – rapport volumique.

### 3.4.5.6 Optimisation par plan d'expérience

L'objectif de l'optimisation par plan d'expérience est de trouver les conditions expérimentales correspondant le maximum de rendement. La Figure (3.17). ci-dessous représente les optimisations des paramètres expérimentaux de l'extraction de  $\text{CaCO}_3$ .



**Figure 3.17 :** Optimisation des paramètres expérimentaux pour l'extraction.

A partir de la Figure (3.17) le rendement d'extraction est 99,2781 dans les conditions opératoires :

La concentration (2 M), rapport volumique V ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) / V ( $\text{HCl}$ ) (4/1) et le temps d'agitation (120 min).

Le tableau ci-dessous représente les résultats expérimentaux et les résultats obtenu par plan d'expérience :

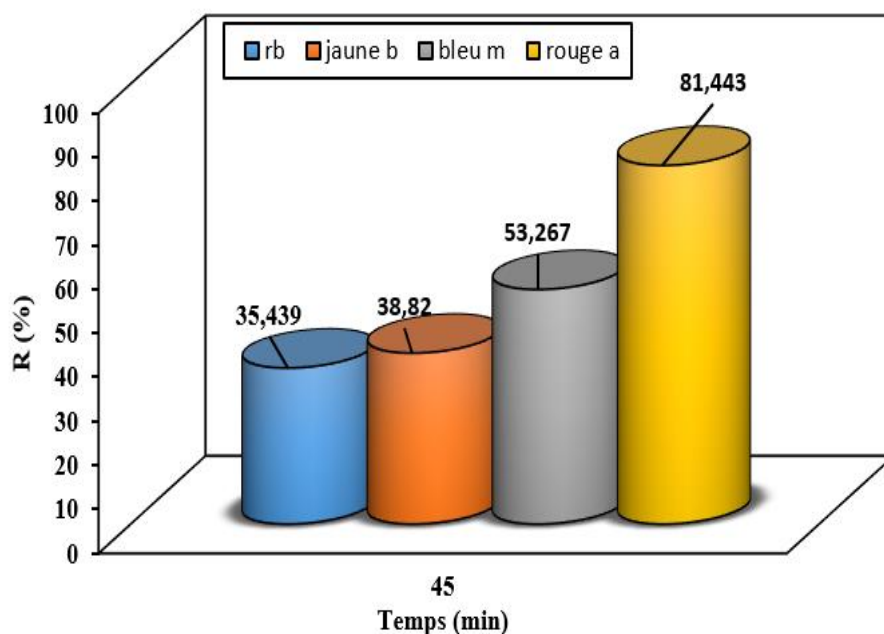
**Tableau 3.6 :** comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par plan d'expérience.

|                                           | Concentration | Rapport volumique | Temps d'agitation | R(%)    | E (%)  |
|-------------------------------------------|---------------|-------------------|-------------------|---------|--------|
| Conditions expérimentaux                  | 2             | 4                 | 70                | 96,810  | 2.4681 |
| Conditions obtenues par plan d'expérience | 2             | 4                 | 120               | 99.2781 |        |

D'après le tableau (3.6) on remarque il y a une convergence entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenue par plan d'expérience avec un écart d'erreur inférieure 0.025.

### 3.5 Résultats du procédé de l'adsorption

Dans cette partie, nous avons sélectionné quatre colorants textiles qui sont (la rhodamine B, le jaune bezacryl, le bleu de méthylène et le rouge azucryl) afin d'évaluer et de tester le procédé de l'adsorption de ces derniers par le marbre avant et après extraction.



**Figure 3.18 :** variation du rendement d'adsorption en fonction de type du colorant.

Temps d'agitation= 45min,  $C_{\text{colorant}} = 10\text{mg/L}$ , pH=de solution,  $T = 22^\circ\text{C}$ .

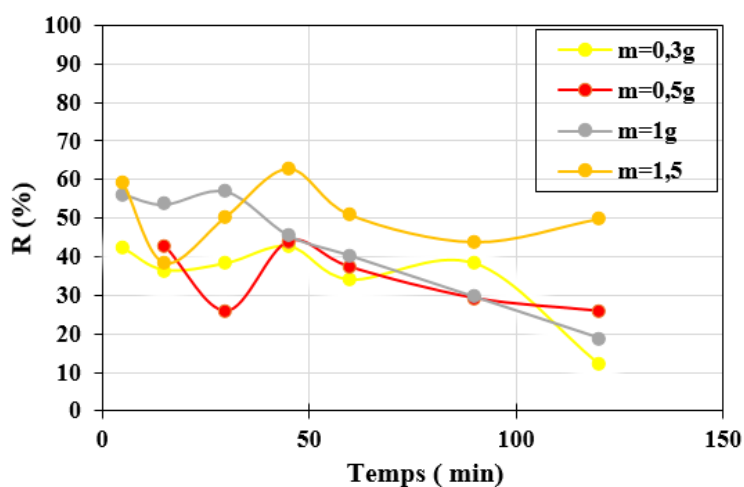
À partir de la figure (3.18), nous pouvons conclure que le rendement d'élimination du Rouge azucryl est le plus élevé par rapport aux autres colorants en utilisant la poudre du marbre comme adsorbant. Voici les rendements d'élimination pour chaque colorant :

1. Rhodamine B : Représenté par la barre bleue, le rendement est d'environ 35 %.
2. Jaune Bezacryl : Représenté par la barre orange, le rendement est d'environ 40 %.
3. Bleue de méthylène : Représenté par la barre grise, le rendement est d'environ 45 %.
4. Rouge azucryl : Représenté par la barre jaune, le rendement est le plus élevé, atteignant environ 80 %.

### 3.5.1 Effet de la dose du biomatériau sur l'adsorption du jaune B

L'analyse de ce paramètre revêt une importance particulière. Les données obtenues illustrent les différentes masses d'adsorbant ( $m=0,3g$ ,  $m=0,5g$ ,  $m=1g$ ,  $m=1,5g$ ) et sont présentées dans la figure (3.19).

Nous avons commencé par l'effet de la dose de l'adsorbant pour choisir la masse qui donne un meilleur rendement ; pour cette étude on a fixé 4 masses à un diamètre  $d=125\mu m$ .



**Figure 3.19:** Effet de la dose adsorbant en fonction de temps de contact sur l'élimination du Jaune B.

Les courbes montrent une diminution du rendement d'adsorption avec le temps. Cette observation peut être attribuée à la saturation des sites d'adsorption sur l'adsorbant. Pour ce colorant on remarque bien une instabilité dans l'allure des courbes pour toutes les doses du bio-

adsorbant. On remarque aussi que le rendement d'adsorption est maximal à un temps de contact de 45 minutes.

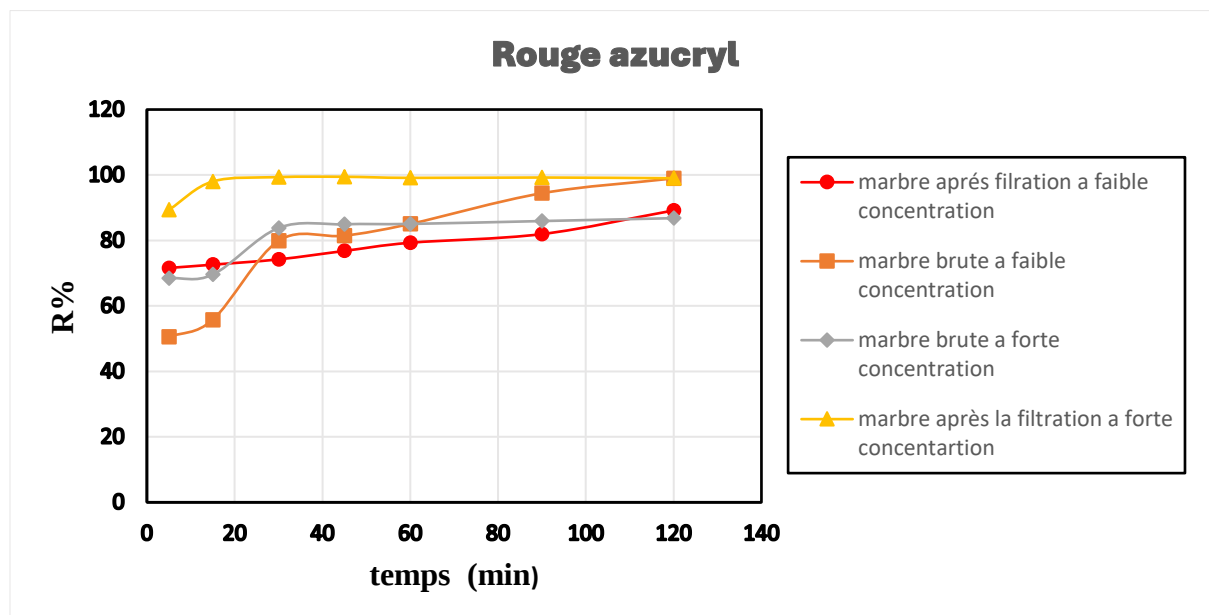
Une dose plus élevée d'adsorbant semble offrir un rendement initialement plus stable, mais cela ne garantit pas une efficacité supérieure à long terme. Le choix optimal de la dose dépendra de la durée d'adsorption souhaitée et de la capacité maximale de l'adsorbant à retenir le colorant jaune B.

L'évolution fluctuante mais généralement décroissante du rendement d'adsorption au fil du temps donne l'impression que le marbre possède une capacité restreinte à adsorber le jaune B. L'adsorption perd de son efficacité après une période donnée, sans doute en raison de la saturation des sites d'adsorption.

En résumé, l'adsorption du jaune B par le marbre est initialement rapide et performante, mais elle diminue progressivement avec le temps, probablement en raison de la saturation des sites d'adsorption disponibles.

### 3.5.2 Effet la nature du biomatériau sur l'adsorption du Rouge azucryl

La figure (3.20) représente l'effet de l'extraction du  $\text{CaCO}_3$  de marbre sur leur capacité d'adsorption du rouge azucryl comme un polluant aqueux, à deux concentrations différentes de ce colorant.



**Figure 3.20** : variation du rendement d'adsorption du RA sur le marbre avant et après l'extraction du colorant a concentration faible et forte.

La figure (3.20) montre que dans le :

Cas de marbre brut

À une concentration du colorant faible, le rendement d'adsorption du colorant rouge azucryl (RA) montre une augmentation rapide au début, atteignant environ 60% dans les premières 30 minutes. Par la suite, le rendement continue à augmenter légèrement pour se stabiliser autour de 80% après 150 minutes. Donc il faut un temps de contact plus long pour atteindre le palier d'équilibre.

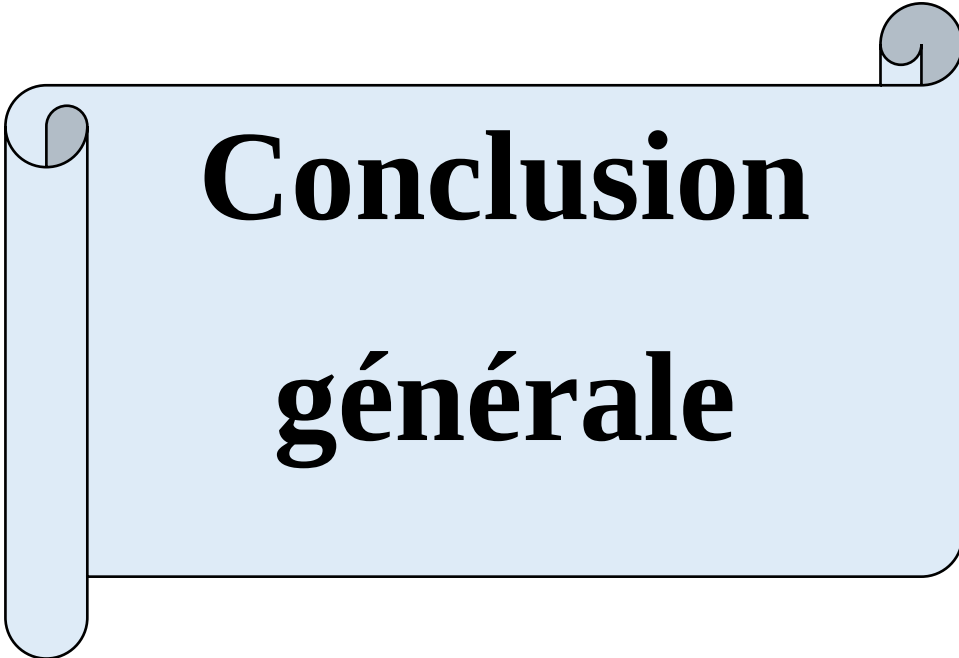
À une concentration forte, le rendement d'adsorption commence à environ 70% et montre une augmentation rapide pour atteindre presque 90% en 150 minutes. Ceci suggère une capacité d'adsorption accrue du marbre brut à des concentrations plus élevées de rouge azucryl.

Cas de marbre après extraction

À une concentration du RA faible, le rendement initial est similaire à celui du marbre brut, atteignant environ 70% dans les premières 50 minutes. Le rendement continue d'augmenter progressivement pour atteindre presque 100% après 150 minutes. Cela démontre que l'extraction améliore l'efficacité d'adsorption du marbre pour les faibles concentrations.

À une concentration forte, le rendement d'adsorption est maximal presque 100 %, dès les premières minutes de contact et reste stable tout au long des 150 minutes. Cela suggère que le marbre après extraction est extrêmement efficace pour adsorber des grandes quantités de rouge azucryl.

Donc on peut conclure que l'augmentation de la concentration du colorant RA provoque une augmentation du taux d'élimination de ce colorant par le procédé d'adsorption en utilisant la poudre du marbre comme bio-adsorbant.



# **Conclusion générale**

### CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, une étude approfondie a été menée sur les méthodes d'extraction du carbonate de calcium à partir de différents biomatériaux. Ainsi que l'évaluation de biomatériau choisi envers le processus d'adsorption pour l'élimination de certains colorants textiles.

En premier lieu, on conclut que l'utilisation de différents acides a confirmé que la réaction entre le marbre et l'acide chlorhydrique offre les meilleurs résultats en termes de rendement d'extraction. De plus, nous avons amélioré notre méthode d'extraction en utilisant des plans de surface (Box Benkhen) en prenant en compte les effets spécifiques qui influencent le système étudié. Cela a permis de réduire le nombre d'expériences nécessaires et de modéliser les réactions, qui sont essentielles pour une utilisation efficace du matériel naturel.

En deuxième lieu, On a réalisé des expériences d'adsorption avec divers colorants pour évaluer et tester la capacité d'adsorption de notre matériau, le marbre, avant et après extraction, et évaluer l'efficacité du  $\text{CaCO}_3$  pour optimiser les conditions de traitement des eaux. Les résultats montrent que le marbre avant et après extraction présente une aptitude acceptable pour l'élimination des colorants étudiés surtout pour le rouge azucryl.

Étant donné que nous avons effectué diverses analyses pour évaluer les échantillons de carbonate de calcium extraits de ces biomatériaux.

Les échantillons ont présenté des bandes caractéristiques du carbonate de calcium grâce à l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les pics d'absorption à des nombres d'onde spécifiques correspondent aux vibrations moléculaires du carbonate de calcium, ce qui confirme sa présence dans les échantillons extraits.

De plus, une diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée pour analyser la structure cristalline des échantillons. Les pics de diffraction de nos échantillons sont similaires à ceux du carbonate de calcium, ce qui suggère une structure cristalline bien stable de  $\text{CaCO}_3$  dans le marbre naturel que celle de l'échantillon extrait en utilisant les deux acides, mais la similitude structurale d'échantillon extrait remarquable dans le cas d'extraction par l'acide chlorhydrique où la qualité et la pureté de carbonate de calcium acceptable.

## **Conclusion Générale**

Pour bien jugé et interprété les résultats il faut faire d'autre analyses de caractérisation tel que l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour voir et quantifier la pureté effective du produit  $\text{CaCO}_3$ .

## REFERENCES

- [1] R. ABDELMOUMEN, S. A. A. AIMAR, et R. BOUSSALEM, *EXTRACTION DE CARBONAT DE CALCIUM A PARTIR DES COQUILLES D'OEUFES*. Mémoire master, université Constantine 3 ; 2022.
- [2] MEZIANE EL Hadj, « technologie de base », Polycopié en Département de Génie Civil, Faculté de Génie Civil et d'Architecture, Université Hassiba Benbouali de Chlef, 2017.
- [3] S. Ferielle et L. Souha, « Modification de la surface d'un biomatériau par greffage d'un polymère ».
- [4] [Baroura L., « Cours : Matériaux 1 (chapitre 1 : Classification des matériaux », Université Frères Montouri Constantine 2020/2021].
- [5] M. Niinomi, « Metallic biomaterials », *J. Artif. Organs Off. J. Jpn. Soc. Artif. Organs*, vol. 11, p. 105-10, févr. 2008, doi: 10.1007/s10047-008-0422-7.
- [6] J. Park et R. S. Lakes, *Biomaterials: An Introduction*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [7] T. Billiet, M. Vandenhoute, J. Schelfhout, S. Van Vlierberghe, et P. Dubruel, « A review of trends and limitations in hydrogel-rapid prototyping for tissue engineering », *Biomaterials*, vol. 33, p. 6020-41, juin 2012.
- [8] W. D. Callister, *Fundamentals of materials science and engineering: an interactive e.text*, 5. ed. New York: Wiley, 2001.
- [9] L. G. Griffith, « Polymeric biomaterials », *Acta Mater.*, vol. 48, n° 1, p. 263-277, janv. 2000.
- [10] FACULTE DE CHIMIE Département : Génie des Matériaux Master I Génie des Polymères, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [11] R. Chang, S. Kim, S. Lee, S. Choi, M. Kim, et Y. Park, « Calcium Carbonate Precipitation for CO<sub>2</sub> Storage and Utilization: A Review of the Carbonate Crystallization and Polymorphism », *Front. Energy Res.*, vol. 5, juill. 2017.
- [12] P. Dhar, M. Thornhill, et H. R. Kota, « Purification of High-grade Calcite Ore by Flotation with Alkyl Diamines », *Min. Metall. Explor.*, vol. 36, n° 2, p. 463-474, avr. 2019.
- [13] M. Irannajad, M. Ejtemaei, et M. Gharabaghi, « The effect of reagents on selective flotation of smithsonite–calcite–quartz », *Miner. Eng.*, vol. 22, n° 9, p. 766-771, août 2009.

## Références

- [14] W. Chen, Q. Feng, G. Zhang, D. Liu, et L. Li, « Selective flotation of scheelite from calcite using calcium lignosulphonate as depressant », *Miner. Eng.*, vol. 119, p. 73-75, avr. 2018.
- [15] Melle CHIBA NADJETTE ,« Etude de l'effet de l'acide glutarique sur la biominéralisation de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  », Université A.MIRA-BEJAIA, 2016.
- [16] « B. KAMMOE, R. BRICE. Synthèse de nanoparticules de carbonate de calcium. 2010.
- [17] A. G. Christy, « A Review of the Structures of Vaterite: The Impossible, the Possible, and the Likely », *Cryst. Growth Des.*, vol. 17, n° 6, p. 3567-3578, juin 2017.
- [18] S. M. Dizaj, M. Barzegar-Jalali, M. H. Zarrintan, K. Adibkia, et F. Lotfipour, « Calcium Carbonate Nanoparticles; Potential in Bone and Tooth Disorders ».
- [19] A. Z. Jaji *et al.*, « Synthesis, characterization, and cytocompatibility of potential cockle shell aragonite nanocrystals for osteoporosis therapy and hormonal delivery », *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. 10, p. 23-33, janv. 2017.
- [20] R. ABDELMOUMEN, S. A. A. AIMAR, et R. BOUSSALEM, *EXTRACTION DE CARBONAT DE CALCIUM A PARTIR DES COQUILLES D'OEUFES*. 2022.
- [21] Guissi Celia et Merad Manel, « Étude comparative de l'effet d'inhibiteurs verts de la précipitation du carbonate de calcium par la méthode de dégazage contrôlé du  $\text{CO}_2$  », Université A. MIRA – BEJAIA,
- [22] BENTALEB Hana et KENOUIZ Chaima, "Extraction et séparation chromatographique des composés de l'espèce *Centaurea montana*" , Université 8 Mai 1945 Guelma, 2020.
- [23] R. Hébert, D. Aït-Kadi, et A. Bouzenad, « Centre de technologie minérale et de plasturgie inc ».
- [24] R. ABDELMOUMEN, S. A. A. AIMAR, et R. BOUSSALEM, *EXTRACTION DE CARBONAT DE CALCIUM A PARTIR DES COQUILLES D'OEUFES*. 2022.
- [25] H. Z. Kuyumcu, J. Pinka, et T. Bielig, « A novel process for sorting fine-sized sulphide minerals by biocoagulation », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 18, n° 6, p. 1473-1479, déc. 2008.
- [26] M. B. Oussama, « Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant. ».
- [27] Z. Daheb et M. Yaddadene, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur une argile locale », UMMTO, 2012.

- [28] ARAR SOUMIA, « ADSORPTION DU COLORANT JAUNE D'ALIZARINE SUR DIFFERENTS BIOMATERIAUX », UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUAGHI), 2016.
- [29] K. Karunakaran, M. Usman, et M. Sillanpää, « A Review on Superadsorbents with Adsorption Capacity  $\geq 1000$  mg g<sup>-1</sup> and Perspectives on Their Upscaling for Water/Wastewater Treatment », *Sustainability*, vol. 14, n° 24, Art. n° 24, janv. 2022.
- [30] ABID HABIBA, « Adsorption de colorant cationique (bleu de méthylène) par la plante Chardon d'Espagne ( *Scolymus hispanicus* ) », UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA 1, 2018.
- [31] N. J. Krou, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques ».
- [32] B. Bestani, « Elimination d'un colorant anionique par adsorption ».
- [33] B. Abdelhak, « Biosorption du nickel par la biomasse *pleurotus mutilus* ».
- [34] OUIKENE Samir et CHEMEUR Nawel, « Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive », UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU, 2015.
- [35] ADNANE Sabrina et HATTAB Yasmine, « Elimination d'un colorant (Rouge Azucryl) par un adsorbant à base de déchets agricoles (BMCFP) », Université A. MIRA – Béjaïa, 2020.
- [36] AMSSELI Nadira et MEZIANI Rosa, « Elimination d'un colorant (Rouge Azucryl) par adsorption sur le marc de café », Université A. MIRA – Béjaïa, 2018.
- [37] M. Pillet, *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi*. Maurice Pillet, 2001, p. 250.
- [38] R. Francois, « Modélisation par la méthode du plan d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire », Institut National Polytechnique, Toulouse, 2007.
- [39] J. L. Goupy, « Pratiquer les plans d'expériences ». Dunod, 2005.
- [40] T. Belkadi et L. Makked, « Traitement des margines d'olives par co-précipitation en utilisant les plans d'expériences », UMMTO, 2016.
- [41] Y. Idris et K. Lamia, « Maître de conférences à U.A.M.B ».

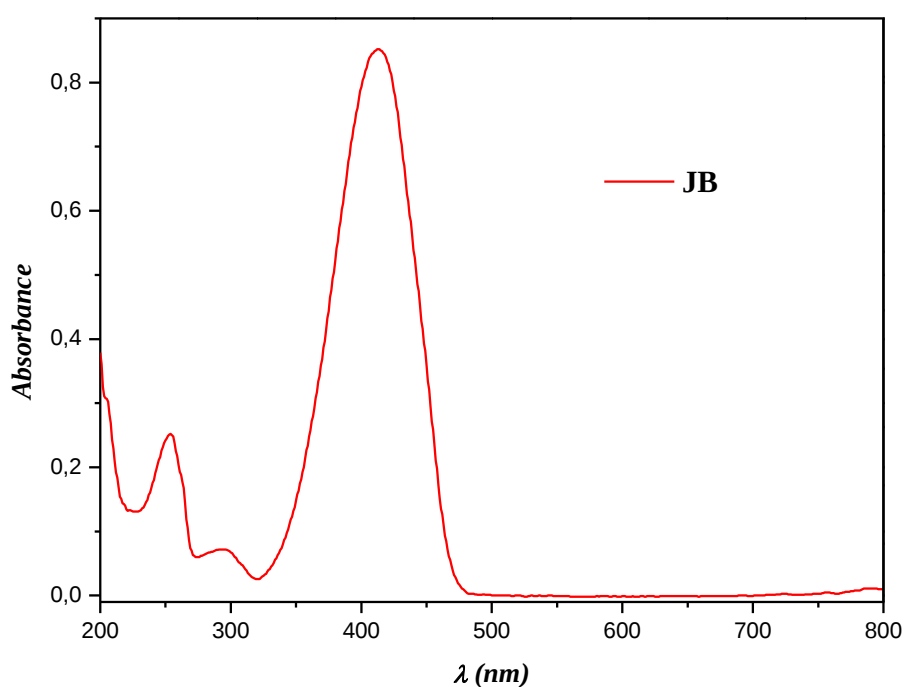
- 
- [42] H. Yuba et H. Salma, « Optimisation par le plan d'expérience Box-Behnken de la production d'une pectinase à partir des écorces d'agrumes ».
  - [43] K. Kimouche et Z. Gheribi, « Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse », PhD Thesis, Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2008.
  - [44] S. Nosrati, N. S. Jayakumar, et M. A. Hashim, « Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology », *Desalination*, vol. 266, n° 1, p. 286-290, janv. 2011.
  - [45] M. Cobas, M. A. Sanromán, et M. Pazos, « Méthodologie Box-Behnken pour l'élimination du Cr (VI) et des colorants du cuir par un biosorbant écologique : *F. vesiculosus* », *Bioresour. Technol.*, vol. 160, p. 166-174, mai 2014.
  - [46] B. Aboubakeur, « MÉMOIRE DE MAGISTER - RHEOLOGIE, CARACTÉRISATION PHYSICO-MECANIQUE ET DURABILITÉ DES BETONS AUTOPLAÇANTS À BASE DE LA POUDRE DE MARBRE », 2012.
  - [47] William J. Stadelman, PhD Owen J. Cotterill, PhD Editors «EGG SCIENCE and TECHNOLOGY ». Fourth Edition ,This edition published 2013 by Routledge 711 Third Avenue, New York, NY 10017, USA 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN.
  - [48] Catherine Dupont, « Ne confondons pas coquilles et coquillages », Techniques & Culture
  - [49] D. Wong, S. Egli, M. Beattie, F. Page, et D. Hamoutene, « Techniques d'extraction chimique pour l'analyse des médicaments, des pesticides et des antibiotiques utilisés par l'industrie aquacole ».
  - [50] Environmental Process Engineering Laboratory (LIPE), Department of Environmental Engineering, University Salah Boubnider, Constantine, Algeria *et al.*, « Adsorption Removal of Eriochrome Black T (EBT) and Rose Bengal (RB) from Aqueous Solutions Using Bio-Sorbents Combination », *Chem. Chem. Technol.*, vol. 15, n° 2, p. 299-311, juin 2021.
  - [51] G.-B. Cai *et al.*, « 1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: Nucleation, transformation and crystal growth », *Crystengcomm*, vol. 12, janv. 2010.
  - [52] J.-C. Buhl et V. Petrov, « Synthesis and properties of phosphate cancrinite (PO<sub>4</sub>-CAN) a synthetic counterpart of depmeierite », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 647, juill. 2021.

- [53] L. Winand et G. Duyckaerts, « Étude Infrarouge de Phosphates de Calcium de la Famille de L'Hydroxylapatite », *Bull. Sociétés Chim. Belg.*, vol. 71, n° 1-2, p. 142-158, 1962.
- [54] M. A. Dabbas, M. Y. Eisa, et W. H. Kadhim, « Estimation of Gypsum- Calcite Percentages Using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), in Alexandria Gypsiferous Soil -Iraq », *Iraqi J. Sci.*, vol. 55, 2014.
- [55] P. Gravereau, « LA DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES POUDRES », 2012.
- [56] S. Dampang, E. Purwanti, F. Destyorini, S. B. Kurniawan, S. Abdullah, et M. Imron, « Analysis of Optimum Temperature and Calcination Time in the Production of CaO Using Seashells Waste as CaCO<sub>3</sub> Source », *J. Ecol. Eng.*, vol. 22, p. 221-228, mai 2021.
- [57] H. Sitepu, B. O'Connor, et D. Li, « Comparative evaluation of the March and generalized spherical harmonic preferred orientation models using X-ray diffraction data for molybdate and calcite powders », *J. Appl. Crystallogr. - J APPL CRYST*, vol. 38, p. 158-167, févr. 2005.
- [58] A. I. Hussein, Z. Ab-Ghani, A. N. Che Mat, N. A. Ab Ghani, A. Husein, et I. Ab. Rahman, « Synthesis and Characterization of Spherical Calcium Carbonate Nanoparticles Derived from Cockle Shells », *Appl. Sci.*, vol. 10, n° 20, Art. n° 20, janv. 2020.
- [59] D. D. A. Buelvas *et al.*, « Study and optimization of the adsorption process of methylene blue dye in reusable polyaniline-magnetite composites », *Synth. Met.*, vol. 292, p. 117232, janv. 2023.
- [60] M. Dąbrowska, A. Sommer, I. Sinkiewicz, A. Taraszkiewicz, et H. Staroszczyk, « An optimal designed experiment for the alkaline hydrolysis of feather keratin », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 29, n° 16, p. 24145-24154, avr. 2022.

## ANNEXE

## Annexe 1 : Spectre d'absorption

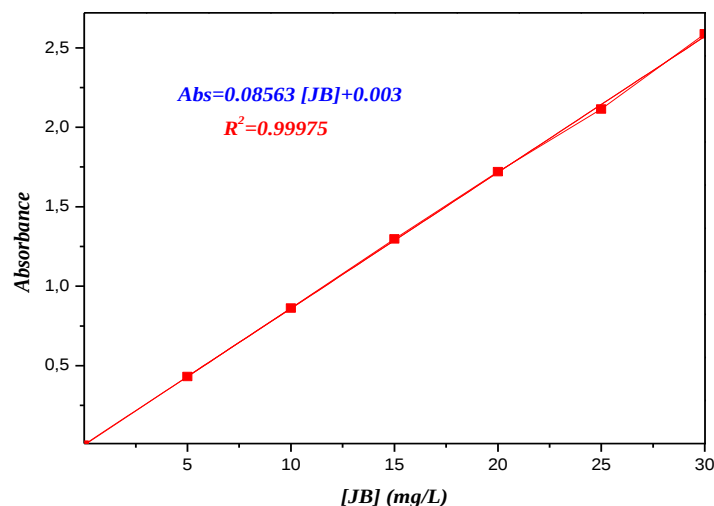
Le spectre d'absorption en UV-visible de Jaune bezacryl (JB) enregistré à partir d'un balayage Spectral entre 200 et 800 nm obtenu à pH naturel (**Figure**), montre clairement l'existence d'une bande importante à  $\lambda_{\max}=407$  nm d'où l'absorbance est maximale.



**Figure 1 :** Spectre d'absorption de Jaune bezacryl: [JB]= 10 mg/L, pH=naturel

## ANNEXE 2 : Courbe détalonnage

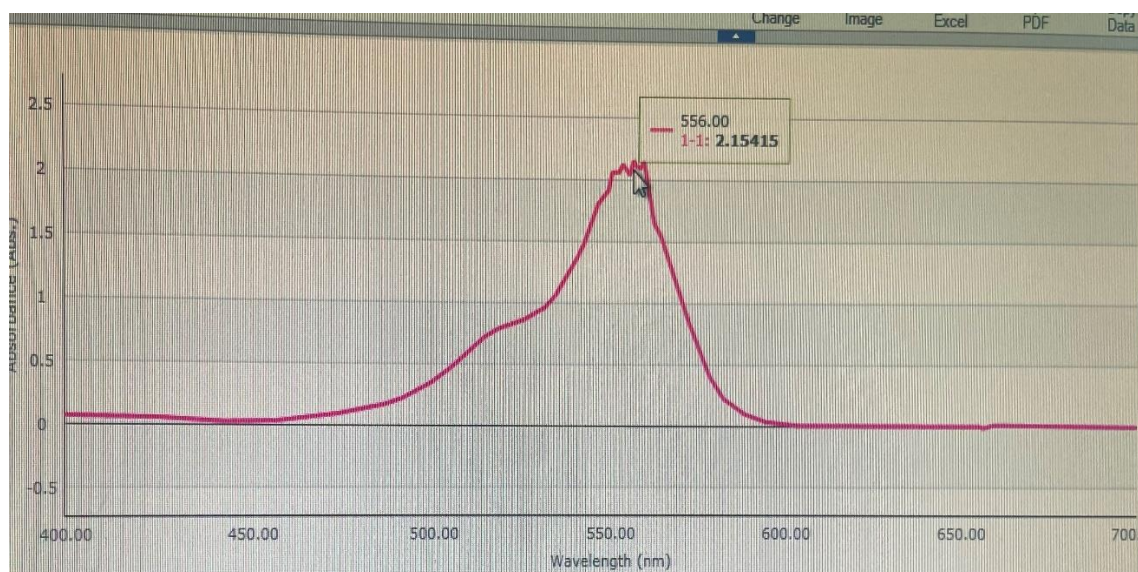
Lors de cette étude, la droite d'étalonnage de jaune bezacryl (absorbance en fonction de la concentration du colorant) a été tracée à l'aide des mesures de l'absorbance des solutions filles préparées à partir des dilutions successives de la solution mère à  $\lambda_{\max}=407$  nm par un spectrophotomètre est illustrée sur la **Figure (2)**. La représentation ci-dessus est une droite linéaire. Cette droite d'étalonnage  $Abs=f(C)$  nous a permis de calculer les concentrations du colorant dans la solution aqueuse tout au long de cette étude.



**Figure 2:** Courbe d'étalonnage de Jaune bezacryl à pH naturel.

### Annexe 3 : Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption en UV-visible de Rhodamine B (RB) enregistré à partir d'un balayage Spectral entre 200 et 800 nm obtenu à pH naturel (**Figure**), montre clairement l'existence d'une bande importante à  $\lambda_{\max} = 556 \text{ nm}$  d'où l'absorbance est maximale.

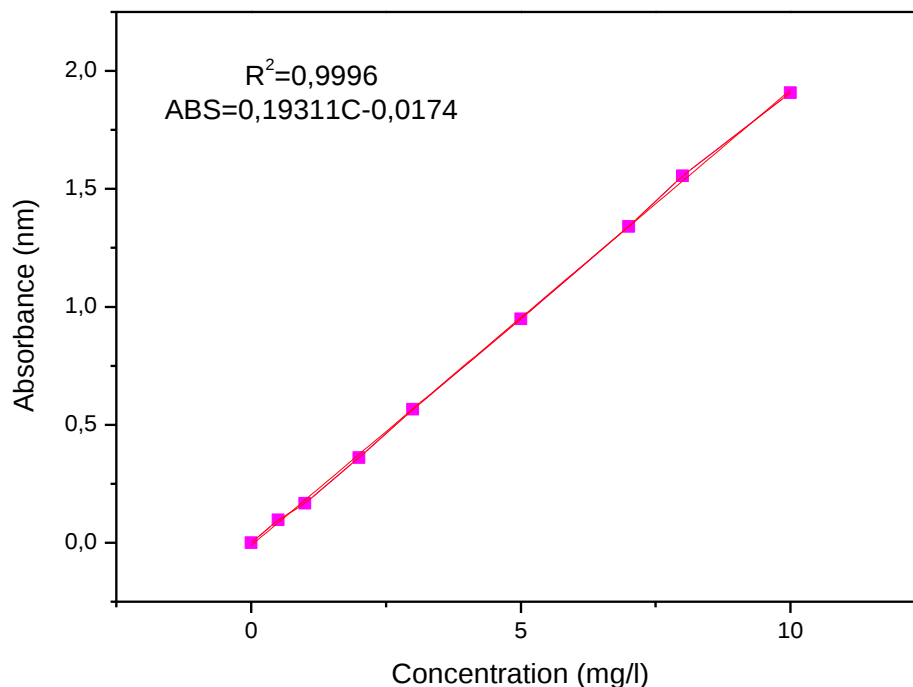


**Figure 3:** Spectre d'absorption de Rhodamine B : [Rh B]= 10 mg/L, pH=naturel

### Annexe 4 : Courbe détalonnage

Lors de cette étude, la droite d'étalonnage de Rhodamine B (absorbance en fonction de la concentration du colorant) a été tracée à l'aide des mesures de l'absorbance des solutions filles préparées à partir des dilutions successives de la solution mère à  $\lambda_{\max} = 556 \text{ nm}$  par un spectrophotomètre est illustrée sur la

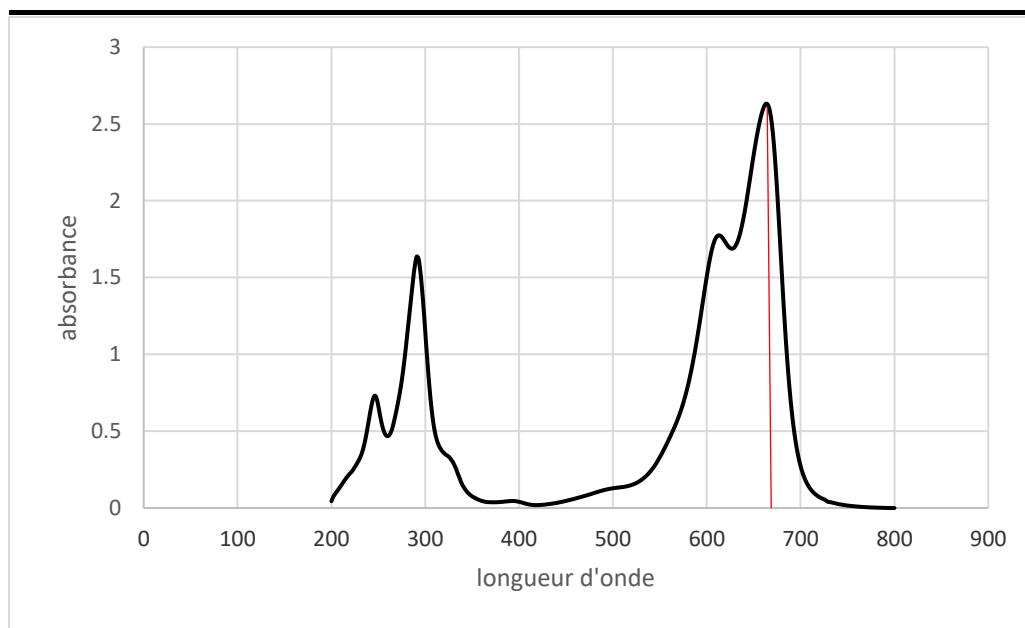
**Figure (4).** La représentation ci-dessus est une droite linéaire. Cette droite d'étalonnage  $Abs=f(C)$  nous a permis de calculer les concentrations du colorant dans la solution aqueuse tout au long de cette étude.



**Figure 4 :** Courbe d'étalonnage de Rhodamine B à pH naturel.

#### **Annexe 5 : Spectre d'absorption**

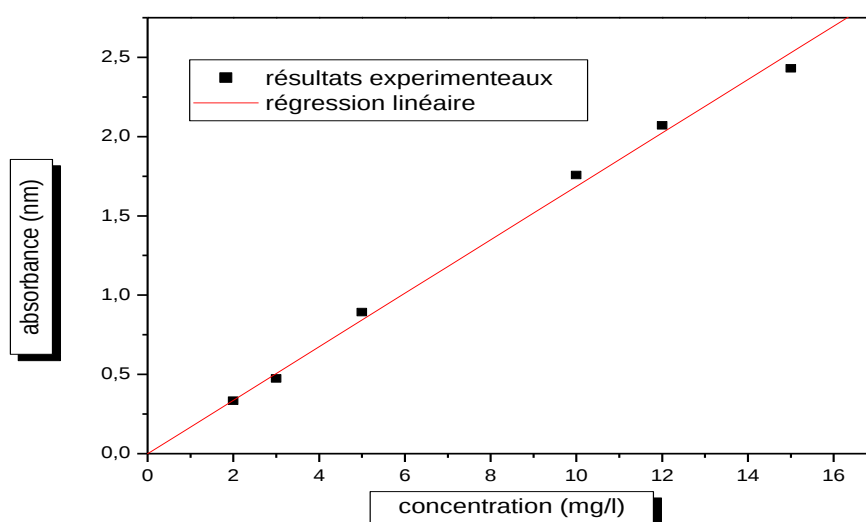
Le spectre d'absorption en UV-visible de bleu de méthylène (BM) enregistré à partir d'un balayage Spectral entre 200 et 800 nm obtenu à pH naturel (**Figure 5**), montre clairement l'existence d'une bande importante à  $\lambda_{\max}=664\text{ nm}$  d'où l'absorbance est maximale.



**Figure 5:** Spectre d'absorption de bleu de méthylène : [BM]= 10 mg/L, pH=naturel

#### Annexe 6 : Courbe d'étalonnage

Lors de cette étude, la droite d'étalonnage de Rhodamine B (absorbance en fonction de la concentration du colorant) a été tracée à l'aide des mesures de l'absorbance des solutions filles préparées à partir des dilutions successives de la solution mère à  $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$  par un spectrophotomètre est illustrée sur la **Figure**. La représentation ci-dessus est une droite linéaire. Cette droite d'étalonnage  $\text{Abs} = f(C)$  nous a permis de calculer les concentrations du colorant dans la solution aqueuse tout au long de cette étude.



**Figure 6 :** Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à pH naturel.

## RESUME

L'objectif du projet de fin d'études était d'évaluer une méthode d'extraction du carbonate de calcium à partir des biomatériaux et de les perfectionner progressivement. Les échantillons ont fait l'objet d'analyses approfondies afin d'évaluer leur qualité, tandis que des expériences d'adsorption ont été effectuées afin de mettre en évidence l'intérêt des biomatériaux dans le traitement des eaux. Une analyse de la littérature a été effectuée afin de saisir le concept des biomatériaux et les techniques d'extraction du carbonate de calcium, ainsi que leur gestion optimale. La description des équipements, des étapes de préparation des biomatériaux et des solutions, ainsi que la présentation des méthodes d'extraction et d'adsorption ont été incluses dans les procédures expérimentales, avec des paramètres sélectionnés pour améliorer le processus. Finalement, le chapitre final a exposé les résultats obtenus ainsi que leur interprétation. Les résultats montrent que l'utilisation de différents acides a confirmé que la réaction entre le marbre et l'acide chlorhydrique offre les meilleurs résultats en termes de rendement d'extraction. Ainsi que le marbre avant et après extraction présente une aptitude acceptable pour l'élimination des colorants étudiés surtout pour le rouge azucryl.

**Mots clés :** Biomériau, Extraction,  $\text{CaCO}_3$ , Adsorption, Plan d'expérience

## Abstract

The objective of the final project was to evaluate the method for extracting calcium carbonate from biomaterials and progressively improve them. Samples underwent thorough analyses to evaluate their quality, while adsorption experiments were conducted to highlight the potential of biomaterials in water treatment. A literature review was carried out to grasp the concept of biomaterials and calcium carbonate extraction techniques, as well as their optimal management. Descriptions of equipment, biomaterial preparation and solution steps, as well as presentation of extraction and adsorption methods, were included in the experimental procedures, with selected parameters to enhance the process. Finally, the concluding chapter presented the obtained results along with their interpretation. The results show that the use of different acids confirmed that the reaction between marble and hydrochloric acid provides the best results in terms of extraction yield. As well as the marble, before and after extraction presents an acceptable ability for the elimination of the dyes studied especially for azucryl red.

**Key words:** biomaterials, extraction, calcium carbonate, adsorption, experimental design

## ملخص

كان الهدف من المشروع النهائي تحليل طرق استخراج كربونات الكالسيوم من المواد الحيوية وتحسينها تدريجياً. خضعت العينات لتحاليل شاملة لتقييم جودتها، بينما تم إجراء تجارب امتزاز لتسليط الضوء على إمكانيات المواد الحيوية في معالجة المياه. تم إجراء استعراض للأدبيات لفهم مفهوم المواد الحيوية وتقنيات استخراج كربونات الكالسيوم، وكذلك إدارتها بشكل مثلى. تم تضمين وصف للمعدات وخطوات تحضير المواد الحيوية والمحاليل، وكذلك عرض لطرق الاستخراج والامتزاز في الإجراءات التجريبية، مع تحديد معلمات مختارة لتعزيز العملية. في النهاية، قدم الفصل الختامي النتائج المحصل عليها بالإضافة إلى تفسيرها. أظهرت النتائج أن استخدام الأحماض المختلفة أكد أن التفاعل بين الرخام وحمض الهيدروكلوريك يعطي أفضل النتائج من حيث ناتج الاستخلاص. كما أن الرخام قبل وبعد الاستخلاص أظهر قدرة مقبولة على التخلص من الأصباغ المدروسة وخاصة الأحمر الأزوكريل.

**الكلمات المفتاحية:** المواد الحيوية، الاستخلاص، كربونات الكالسيوم، الامتزاز، التصميم التجريبي