

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A.MIRA-BEJAIA



جامعة بجاية  
Tasdawit n Bgayet  
Université de Béjaïa

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

# Mémoire

Présenté par

M<sup>elle</sup> KADIM Nabila

Pour l'obtention du diplôme de Magister

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

*Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau  
à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk :  
Application environnementale*

Soutenu le : 19 /11/2014

Devant le Jury composé de :

**Nom et Prénom**

**Grade**

Mr A. SOUALAH  
Mr H. KHIREDINE  
Mr M. HAMMACHI  
Mr K. MOUSSACEB

Professeur  
Professeur  
M.C.A  
M.C.A

Univ.A.MIRA-Bejaia  
Univ.A.MIRA-Bejaia  
Univ.A.MIRA-Bejaia  
Univ.A.MIRA-Bejaia

Président  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur

Année Universitaire : 2014/2015

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) de l'université A.MIRA de Bejaia.*

*Je tiens à remercier M<sup>r</sup> H. KHIREDINE de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'accepter de diriger ce travail. Je lui témoigne aussi ma reconnaissance, pour tous les conseils qu'il m'a apportés, Grace à lui, j'ai beaucoup appris.*

*Mes vifs remerciements à M<sup>elle</sup> L. TAKORABET pour tous ses efforts, pour le soutien qu'elle m'a témoigné tout au long de ce travail et ses encouragements dans les moments de doute. Je lui exprime ma profonde gratitude pour son aide et ses précieux conseils.*

*Je tiens à remercier également les membres du jury pour avoir acceptés de juger mon travail.*

*Mes meilleurs sentiments de respect s'adressent à tous les membres du Laboratoire de Génie de l'Environnement (étudiants, enseignants, chercheurs).*

*Je suis particulièrement reconnaissantes à M<sup>elle</sup> S.CHEBBI, M<sup>elle</sup> D.KASOURI et M<sup>r</sup> F.BOUDJOUIN, de m'avoir aidées.*

*Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes ingénieurs et techniciens. Je tiens à témoigner ma gratitude particulièrement à toutes ses personnes.*

*Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué chacun à sa manière au bon déroulement de ce travail. Que tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué, par leurs conseils, leurs encouragements et leurs amitiés à l'aboutissement de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*Enfinement, il m'est particulièrement agréable d'exprimer ici ma reconnaissance envers ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

*A mes parents,*

*A la mémoire de mes grands-parents,*

*A mes frères (Hamid et Hakim),*

*A mon frère lyace et sa femme Siham,*

*A mes sœurs (Souad, Samia et Ghania) et leurs maris,*

*Sans oublier mes adorables nièces : Nanou, Nina, Meriem et Carin,*

*A mes amies qui me sont chères : Talit, Hamida, Faroudja, Nabila, Samira, Shaima.*

## SOMMAIRE

Introduction général .....	1
Références bibliographiques .....	4

### Chapitre. I

#### Problématique des effluents industriels et méthode de traitement

I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralités sur les rejets liquides.....	5
I.2.1. Les métaux lourds.....	5
I.2.1.1. Définition.....	6
I.2.1.2. La toxicité des métaux lourds.....	6
I.2.1.3. Méthodes de traitements des eaux polluées .....	7
I.2.2. Polluants organiques .....	8
I.2.2.1. Les pesticides .....	8
I.2.2.2. Les colorants .....	8
I.2.2.3. Le phénol et ses dérivés .....	9
a) Le phénol.....	10
b) Propriétés.....	10
c) Principes de production .....	10
d) Utilisation .....	10
e) Principales sources d'exposition .....	11
f) Toxicité du phénol.....	11
g) Traitement des eaux contaminées par les composés phénoliques.....	12
I.3. Adsorption.....	13
I.3.1. Adsorption physique .....	13
I.3.2. Adsorption chimique.....	14
I.3.3. Les différents processus de transport dans les adsorbants .....	15
I.3.4. Equilibre d'adsorption – Isotherme d'adsorption .....	16
I.3.5. Cinétique d'adsorption.....	18
I.3.6. Modèles basés sur la réaction .....	18
I.3.6.1. Cinétique de pseudo- premier ordre .....	18
I.3.6.2. Cinétique du second ordre.....	20
I.3.7. Modèles basés sur la diffusion .....	21
I.3.7.1. Modèle de diffusion externe .....	21
I.3.7.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire .....	21
I.3.8. Modelés mathématiques des isothermes d'adsorption.....	22
I.3.8.1. Modèle de Langmuir.....	22
I.3.8.2. Modèle de Freundlich.....	24
I.3.8.3. Modèle de Temkin .....	24
I.3.8.4. Modèle de Dubinin – Radushkevich (D-R) .....	25
I.3.9. Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	25
I.3.9.1. L'énergie d'activation .....	25

---

I.3.9.2. Energie standard de Gibbs et l'entropie standard .....	26
I.3.10. Facteurs influents sur le phénomène l'adsorption .....	26
I.3.11. Principaux types d'adsorbants .....	28
I.3.11.1. Les argiles .....	28
I.3.11.2. Les zéolithes.....	29
I.3.11.3. Le gel de silice .....	29
I.3.11.4. Charbon actif .....	29
I.3.11.5. Les phosphates naturels et les apatites .....	30
Références bibliographiques .....	31

## **Chapitre. II**

### **Structures, méthodes d'élaboration et caractérisations des apatites**

II.1.Introduction .....	35
II.2.Généralités sur les apatites .....	35
II.3. Sources des apatites .....	36
II.3.1.Source biologique .....	36
II.3.2.Source naturelle .....	36
II.4.L'hydroxyapatite (HAP).....	37
II.5.Structure cristallographique de l'hydroxyapatite stœchiométrique.....	37
II.6.Propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite.....	39
II.6.1.Solubilité de l'hydroxyapatite .....	39
II.6.2.Surface de l'hydroxyapatite .....	40
II.6.3.Les groupements fonctionnels .....	41
II.6.4.Stabilité thermique .....	42
II.7.La substitution .....	43
II.7.1. Substitution d'ions de même charge et de taille différente .....	43
II.7.2.Substitution d'ions de charge et/ou de taille différente .....	43
II.8.Caractérisation de l'Hydroxyapatite .....	44
II.8.1.Spectre Infra Rouge de l'hydroxyapatite.....	45
II.8.2.Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite .....	46
II.9.Techniques de synthèses de l'hydroxyapatites .....	47
II.9.1.Méthode par voie pyrosol (voie des ciments).....	47
II.9.2.Méthode hydrothermale.....	47
II.9.3.Méthode sol-gel .....	48
II.9.4.Méthode de précipitation .....	48
a) Synthèse par neutralisation .....	48
b) Synthèse par double décomposition à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .....	49
II.10.Intérêt de l'hydroxyapatite .....	49
II.10.1.Domaine biomédicale .....	49
II.10.2.Domaine industriel .....	50
II.10.3.Domaine environnemental.....	50
II.11. Quelques exemples de synthèse des apatites naturelles .....	51
Références bibliographiques .....	52

---

## **Chapitre. III**

### **Fonctionnalisation de la surface de l'apatite**

III.1.Introduction .....	55
III.2.Fonctionnalisation de la surface de l'apatite .....	55
III.3.Greffage de l'hydroxyapatite .....	55
III.3.1 Greffage par des ions.....	55
III.3.2 Greffage par des polymères.....	56
a) Le polymère PLA .....	56
b) Le polymère PLG .....	56
c) Le polymère d'acide phosphonique vinyle (PVA).....	57
d) Le chitosane.....	57
III.4.Généralités sur le chitosane.....	57
III.4.1.La chitine .....	58
III.4.2.Le chitosane.....	59
III.4.2.1. Structure chimique du chitosane.....	59
III.4.2.2. Elaboration du chitosane.....	60
III.4.2.3.Caractérisation du chitosane .....	60
III.4.2.4.Détermination du degré de désacétylation (DDA) .....	60
III.4.2.5.Détermination de la masse molaire (MM).....	61
III.4.2.6. La solubilité .....	61
III.4.2.7. La cristallinité .....	61
III.4.2.8. Propriétés du chitosane .....	62
III.4.2.9.Intérêt du chitosane.....	62
II.4.2.10.Applications du chitosane .....	62
Références bibliographiques .....	64

## **Chapitre. IV**

### **Synthèse et caractérisation des poudres d'hydroxyapatite**

IV.1. Introduction.....	67
IV.2. Généralités sur le phosphate noir .....	68
IV.2.1. Présentation des phosphates de Djebel Onk en Algérie.....	68
IV.2.2. Composition chimique du Phosphate noir de djebel Onk .....	68
IV.2.3. Composition minérale du phosphate noir de djebel Onk .....	68
IV.3. Caractérisation du phosphate noir de djebel Onk Tébessa .....	69
IV.3.1. Préparation des échantillons .....	69
IV.3.2. Procédure de dissolution .....	69
IV.3.2.1. Etude de la variation de pH en fonction de temps .....	69
IV.4.2.2. Etude de l'influence de la température.....	71
IV.4.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	72

---

IV.4.2.4. Caractérisation par DRX des résidus de la dissolution .....	73
IV.4. Elaboration d'hydroxyapatite.....	77
IV.4.1. Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle .....	77
IV.4.1.1. Préparation de la poudre pour la caractérisation.....	77
IV.4.1.2. Techniques de caractérisations des poudres d'hydroxyapatite .....	78
IV.4.1.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X .....	78
IV.4.1.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	79
IV.4.1.2.3. Détermination de la texture d'hydroxyapatite par la méthode de BET....	80
a) Isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K .....	80
b) Surface spécifique.....	81
IV.5.1.2.4. Analyses thermiques .....	81
IV.5.1.2.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	82
IV.5.2. Synthèse de l'hydroxyapatite synthétique .....	84
IV.5.2.1. Préparation des poudres pour la caractérisation .....	85
IV.5.2.2. Techniques de caractérisation des poudres d'HAP1 .....	85
IV.5.2.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	85
IV.5.2.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	86
IV.5.2.2.3. La surface spécifique par la théorie de BET .....	87
IV.5.3. Détermination du pH charge point zéro.....	87
IV.6. Comparaison des d'hydroxyapatites préparées.....	88
IV.7. Préparation des apatites greffées.....	88
IV.7.1. Détermination du degré de désacétylation du chitosane .....	89
IV.7.1.1. La méthode de titrage potentiométrique.....	89
IV.7.1.2. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par la	
spectrométrie IR .....	90
IV.7.1.3. Détermination de la pureté du chitosane.....	92
IV.7.2. Préparation du chitosane.....	93
IV.7.3. Greffage de l'hydroxyapatite naturelle .....	93
IV.7.3.2. Caractérisation des produits préparés .....	93
IV.7.3.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	93
IV.7.3.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	94
IV.7.3.2.3. Mesure de la surface spécifique .....	95
Références bibliographiques .....	97

## **Chapitre .V**

### **Adsorption du phénol sur les matériaux apatitiques : Cinétiques et isothermes**

V.1. Introduction .....	98
V.2. Etude des processus de rétention des phénols .....	98
V.2.1. Description des essais d'adsorption .....	98
V.2.2. Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV visible .....	98
V.3. Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption .....	99
V.3.1. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat .....	100
V.3.2. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat.....	101

---

V.3.3.Influence de la température sur la quantité de soluté adsorbée .....	102
V.3.4.Influence de l'agitation sur la quantité de phénol adsorbée .....	104
V. 3.5.Influence de la concentration de la suspension sur le rendement de l'adsorption.....	105
V. 3.6.Influence du pH initial de la solution .....	106
V.4. Adsorption de phénol sur l'apatite .....	107
V. 4.1.Les isothermes d'adsorption.....	107
V.4.2.Etude des isothermes obtenues .....	108
a) Transformées de Langmuir .....	109
b) Transformées de Freundlich.....	110
c) Transformées de Temkin .....	111
d) Transformées de Dubinin-Radushkevich.....	112
V.4.3. Cinétique d'adsorption .....	113
a) Modèle cinétique de pseudo-premier ordre .....	113
b) Modèle cinétique de pseudo-second ordre .....	116
c) Influence de la résistance à la diffusion.....	117
d) Paramètres thermodynamiques de l'adsorption .....	120
V.5. Effet du greffage des apatites sur l'élimination de phénol .....	121
V.5.1. Les isothermes d'adsorption.....	122
V.5.2.Etude des isothermes obtenues.....	122
V.4.3.Cinétique d'adsorption .....	125
Références bibliographiques .....	131
Conclusion Générale .....	132
Annexe .....	134

---



## Chapitre. I

### Problématique des effluents industriels et méthode de traitement

<b>Fig.I.1.</b> Molécule de phénol .....	9
<b>Fig.I.2.</b> Représentation tridimensionnelle de la molécule de phénol.....	9
<b>Fig.I.3.</b> Représentation schématique de l'adsorption physique .....	14
<b>Fig.I.4.</b> Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain de l'adsorbent .....	15
<b>Fig.I.5.</b> Classification des isothermes par Giles et al.....	16
<b>Fig.I.6.</b> Représentation schématique du recouvrement mono moléculaire de la surface d'un solide .....	22
<b>Fig.I.7.</b> Type de pore dans un grain poreux .....	28
<b>Fig.I.8.</b> Représentation de la microstructure d'un charbon actif .....	30

## Chapitre. II

### Structures, méthodes d'élaboration et caractérisations des apatites

<b>Fig.II.1.</b> Structure cristalline de l'hydroxyapatite.....	37
<b>Fig.II.2.</b> Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'HAP selon Young .....	39
<b>Fig.II.3.</b> Spectre infrarouge (IR) de l'HAP.....	45
<b>Fig.II.4.</b> Diagramme de diffraction des rayons x de l'HAP .....	46

## Chapitre. III

### Fonctionnalisation de la surface de l'apatite

<b>Fig.III.1.</b> Procédé d'obtention de la chitine .....	58
<b>Fig.III.2.</b> Structure chimique d'un monomère de chitine ou de chitosane.....	59

## Chapitre. IV

### Synthèse et caractérisation des poudres d'hydroxyapatite

<b>Fig.IV.1.</b> Schéma global de l'élaboration de l'hydroxyapatite selon deux (02) voies distinctes .....	67
<b>Fig.IV.2.</b> Variation de pH de dissolution ( $\text{HNO}_3$ ) en fonction de temps pour le phosphate noir pour les trois diamètres: A) Diamètre ( $d_2 < 125 \mu\text{m}$ ), B) Diamètre ( $125 < d_2 < 315 \mu\text{m}$ ) et C) Diamètre ( $1400 < d_2 < 4000 \mu\text{m}$ ) .....	70
<b>Fig.IV.3.</b> Variation de pH de dissolution en fonction de temps du phosphate noir de diamètre ( $125 < d_2 < 315 \mu\text{m}$ ) à différentes températures A) $30^\circ\text{C}$ et B) $50^\circ\text{C}$ .....	71
<b>Fig.IV.4.</b> Diffractogramme DRX du phosphate brut ( $d_1 < 125 \mu\text{m}$ ) .....	72
<b>Fig.IV.5.</b> Diffractogramme DRX du phosphate brut ( $125 < d_2 < 315 \mu\text{m}$ ) .....	73
<b>Fig.IV.6.</b> Diffractogramme DRX du phosphate brut ( $1400 < d_3 < 4000 \mu\text{m}$ ) .....	73
<b>Fig.IV.7.</b> Diagramme de diffraction des rayons X pour les résidus de dissolution du phosphate noir ( $d_1 < 215$ ) .....	74

<b>Fig.IV.8.</b> Diagramme de diffraction des rayons X pour les résidus de dissolution du phosphate noir ( $125 < d_2 < 315 \mu\text{m}$ ) .....	75
<b>Fig.IV.9.</b> Diagramme de diffraction des rayons X pour les résidus de dissolution du phosphate noir ( $1400 < d_3 < 4000 \mu\text{m}$ ).....	75
<b>Fig.IV.10.</b> Evolution du diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la température de calcination de la poudre HAP préparée à partir du phosphate noir .....	78
<b>Fig.IV.11.</b> Spectres infrarouges de la poudre HAP préparée à partir du phosphate noir et calcinée à différentes températures (100, 200, 500 et 800°C.....	79
<b>Fig.IV.12.</b> Isotherme d'adsorption et de désorption de $\text{N}_2$ sur l'apatite préparée à partir du phosphate naturel(HAP).....	80
<b>Fig.IV.13.</b> Analyse thermique (ATG) de la poudre de HAP naturelle .....	82
<b>Fig.IV.14.</b> Micrographies de microscopie électronique à balayage de la poudre HAP naturelle et celle calcinée à 800°C .....	83
<b>Fig.IV.15.</b> Présent le spectre EDX de la poudre HAP naturelle .....	84
<b>Fig.IV.16.</b> Diagramme de diffraction des rayons X de hydroxyapatite synthétique à 100 et 800°C.....	85
<b>Fig.IV.17.</b> Spectres infrarouges d'hydroxyapatite synthétique 1 à 100 et 800°C .....	86
<b>Fig.IV.18.</b> Spectre IR du chitosane utilise .....	92
<b>Fig.IV.19.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres préparées en présence de chitosane à différents concentrations et calcinés à 200°C.....	94
<b>Fig.IV.20.</b> Spectres IR du Chitosane et des poudres préparées à différents concentrations et calcinés à 200°C .....	95

## Chapitre. V

### Adsorption du phénol sur les matériaux apatitiques : Cinétiques et isothermes

<b>Fig.V.1.</b> Evolution de la quantité du phénol adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions (pH=6,4, $w=240\text{tr/min}$ et 25°C) .....	101
<b>Fig.V.2.</b> Evolution de la quantité du phénol adsorbée en fonction de la concentration initiale pour différentes températures (pH=6,4 ; $m=2\text{g}$ , $w=240\text{ t/min}$ , $C=10\text{mg/l}$ ).....	102
<b>Fig.V.3.</b> Effet de la température sur la quantité du phénol adsorbée sur l'apatite naturelle (pH=6,4, $m=2\text{g}$ , $w=240\text{t/min}$ ) .....	103
<b>Fig.V.4.</b> Evolution de la quantité du phénol adsorbée en fonction de l'agitation (pH=6, 4, $m=2\text{g}$ , $T=25^\circ\text{C}$ , $t=4\text{h}$ , $C_0=10\text{mg/l}$ ).....	104
<b>Fig.V.5.</b> Evolution de la concentration de la suspension en fonction du taux d'adsorption et la quantité du phénol adsorbée. (pH=6,4, $w=240\text{ t/min}$ , $T=25^\circ\text{C}$ , $t=240\text{min}$ , $C_0=10\text{mg/l}$ ) ....	106
<b>Fig.V.6.</b> Evolution de la variation du taux d'adsorption du phénol en fonction du pH ( $w=240\text{ tr/min}$ , $T=25^\circ\text{C}$ , $t=240\text{min}$ , $C_0=10\text{mg/l}$ ).....	107
<b>Fig.V.7.</b> Isothermes d'adsorption de HAPc .....	108
<b>Fig.V.8.</b> Représentations linéaires du modèle Langmuir de l'adsorption du phénol Sur HAPc .....	110
<b>Fig.V.9.</b> Représentations linéaires du modèle Freundlich de l'adsorption du phénol sur HAPc .....	111

<b>Fig.V.10.</b> Représentations linéaires du modèle de Temkin de l'adsorption du phénol Sur HAPc .....	112
<b>Fig.V.11.</b> Représentations linéaires du modèle de Dubinin-Radushkevich de l'adsorption du phénol sur HAP préparée à partir de phosphate noire.....	113
<b>Fig.V.12.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour différents couples apatite/phénol à T=20°C .....	115
<b>Fig.V.13.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour différents couples apatite/phénol à T=25°C .....	115
<b>Fig.V.14.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour différents couples apatite/phénol à T=30°C .....	115
<b>Fig.V.15.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour différents couples apatite/phénol a T=40°C .....	115
<b>Fig.V.16.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du seconde ordre pour différents couples apatite/phénol à T=20°C .....	116
<b>Fig.V.17.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du seconde ordre pour différents couples apatite/phénol à T=25°C .....	116
<b>Fig.V.18.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du seconde ordre pour différents couples apatite/phénol à T=30°C .....	116
<b>Fig.V.19.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du seconde ordre pour différents couples apatite/phénol à T=40°C .....	116
<b>Fig.V.20.</b> Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour différents couples apatite/phénol à T=20°C.....	119
<b>Fig.V.21.</b> Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour différents couples apatite/phénol à T=25°C.....	119
<b>Fig.V.22.</b> Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour différents couples apatite/phénol à T=30°C.....	119
<b>Fig.V.23.</b> Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour différents couples apatite/phénol à T=40°C.....	119
<b>Fig.V.24.</b> Isothermes d'adsorption (HAP1, HAPc, HAP+Cs10% et HAP+Cs20%).....	122
<b>Fig.V.25.</b> Représentations linéaires du modèle de Langmuir de l'adsorption du phénol sur les quatre adsorbant utilise à 25°C.....	124
<b>Fig.V.26.</b> Représentations linéaires du modèle de Freundlich de l'adsorption du phénol sur les quatre adsorbant utilise à 25°C.....	124
<b>Fig.V.27.</b> Représentations linéaires du modèle de Temkin de l'adsorption du phénol sur les quatre adsorbant utilise à 25°C.....	125
<b>Fig.V.28.</b> Représentations linéaires du modèle de Dubinin-Radushkevich de l'adsorption du phénol sur les quatre adsorbant utilise à 25°C .....	125
<b>Fig.V.29.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le couple apatite/phénol (HAP1) à T=25°C.....	126
<b>Fig.V.30.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le couple apatite/phénol (HAP+Cs10%) à T=25°C .....	126
<b>Fig.V.31.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le couple apatite/phénol (HAP+Cs20%) à T=25°C .....	127

<b>Fig.V.32.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du seconde ordre pour le couple apatite/phénol (HAP1) à T=25°C.....	128
<b>Fig.V.33.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du seconde ordre pour le couple apatite/phénol (HAP+Cs 10%) à T=25°C.....	128
<b>Fig.V.34.</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du seconde ordre pour le couple apatite/phénol (HAP+Cs 20%) à T=25°C.....	128
<b>Fig.V.35.</b> Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour le couple apatite/phénol (HAP+Cs 20%) à T=25°C.....	130
<b>Fig.V.36.</b> Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour le couple apatite/phénol (HAP+Cs 10%) à T=25°C.....	130
<b>Fig.V.37.</b> Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour le couple apatite/phénol (HAP+Cs 20%) à T=25°C.....	130

**Chapitre. I**

**Problématique des effluents industriels et méthodes de traitement**

**Tableau.I.1.** les effets néfastes de quelques métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux..... 7  
**Tableau.I.2.** Différentes techniques pour la récupération des métaux lourds ..... 8  
**Tableau.I.3.** Différentes formes linéaires et non linéaires du modèle de Langmuir ..... 23

**Chapitre. II**

**Structures, méthodes d'élaboration et caractérisations des apatites**

**Tableau.II.1.** Différents phosphates de calcium ..... 36  
**Tableau.II.2.** liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'hydroxyapatite.. ..... 40  
**Tableau.II.3.** Surfaces spécifiques en fonction de la température de calcination..... 41  
**Tableau.II.4.** Quelques exemples de substitutions possibles dans la structure apatitique. .... 44  
**Tableau.II.5.** Position, intensité et attribution des bandes d'adsorption infrarouge de l'hydroxyapatite..... 46  
**Tableau.II.6.** Distances inter-réticulaires et intensités des principales raies de diffraction de l'hydroxyapatite..... 47

**Chapitre. IV**

**Synthèse et caractérisation des poudres d'hydroxyapatite**

**Tableau.IV.1.** Pourcentage de dissolution du phosphate noir en fonction des différentes concentrations de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  ..... 76  
**Tableau.IV.2.** Regroupe les valeurs des surfaces spécifiques des matériaux apatitiques préparés et calcinés à différentes températures ..... 81  
**Tableau.IV.3.** Composition chimique de la poudre d'hydroxyapatite naturelle..... 83  
**Tableau.IV.4.** Surface spécifique de l'apatite HAP1 préparée et calcinée à  $200^\circ\text{C}$  ..... 87  
**Tableau.IV.5.** Le point de charge nulle des poudres élaborées..... 87  
**Tableau.IV.6.** Influence de la température de calcination sur l'hydroxyapatite ..... 88  
**Tableau.IV.7.** Résultats de la méthode de titrage ..... 90  
**Tableau.IV.8.** Degrés de désacétylation par différentes formules ..... 91  
**Tableau.IV.9.** Surface spécifique en fonction du taux de greffage..... 95

**Chapitre. V**

**Adsorption du phénol sur les matériaux apatitiques : Cinétiques et isothermes**

**Tableau.V.1.** Evolution de la quantité du phénol adsorbée en fonction de concentrations initiales pour différentes concentrations ..... 103  
**Tableau.V.2.** Rendement maximal en fonction de la concentration en hydroxyapatite .... 105  
**Tableau.V.3.** Equations des différents modèles testés ..... 108  
**Tableau.V.4.** Constantes des isothermes de Langmuir à différentes températures..... 109  
**Tableau.V.5.** Valeurs de  $R_L$  pour l'HAP préparée à différents températures en fonction des concentrations initiales de phénol ..... 110  
**Tableau.V.6.** Constantes des isothermes de Freundlich sur l' HAPc ..... 111  
**Tableau.V.7.** Constantes des isothermes de Temkin sur l' HAPc ..... 112

<b>Tableau.V.8.</b> Constantes des isothermes de Dubinin-Radushkevich sur l' HAPc .....	113
<b>Tableau.V.9.</b> Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour le système apatite/phénol .....	114
<b>Tableau.V.10.</b> Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour le système apatite/phénol .....	117
<b>Tableau.V.11.</b> Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour le système phénol/apatite .....	118
<b>Tableau.V.12.</b> Récapitulation des valeurs d'enthalpie, d'entropie, et d'énergie libre calculées dans l'intervalle de température étudié .....	120
<b>Tableau.V.13.</b> Capacités d'adsorptions de HAP1 et des matériaux greffés à différents taux de Greffage vis-à-vis du phénol .....	121
<b>Tableau.V.14.</b> Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin Radushkevich pour le système apatite/phénol .....	123
<b>Tableau.V.15.</b> Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour les matériaux préparées à 25°C.....	126
<b>Tableau.V.16.</b> Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour les matériaux préparées à 25°C.....	127
<b>Tableau.V.17.</b> Constantes du modèle intra-particulaire pour les matériaux préparées à 25°C .....	129

*Liste des abréviations*

<b>A</b>	: Facteur d'Arrhenius ;
<b>ATG</b>	: Analyse thermogravimétrique;
<b>b</b>	: Constante de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ ) ;
<b>b<sub>0</sub></b>	: Constante de Vant Hoff ;
<b>B<sub>D-R</sub></b>	: Constante de Dubinin-Radushkevich ;
<b>B<sub>T</sub></b>	: Constante de Temkin ;
<b>BET</b>	: Méthode Brunauer, Emmett et Teller;
<b>C<sub>0</sub></b>	: Concentration initiale d'adsorbat ( $mg \cdot L^{-1}$ ) ;
<b>C<sub>e</sub></b>	: Concentration d'adsorbat à l'équilibre ( $mg \cdot L^{-1}$ ) ;
<b>C<sub>t</sub></b>	: Concentration résiduelle à l'instant t de la solution ( $mg/L$ ) ;
<b>Cs</b>	: Chitosane;
<b>DA</b>	: Degré d'acétylation;
<b>DDA</b>	: Degré de désacétylation;
<b>DRX</b>	: Diffraction des rayons X;
<b>ε<sub>i</sub></b>	: Erreurs ;
<b>E</b>	: Energie d'adsorption ( $J \cdot mol^{-1}$ ) (dans le modèle de D-R) ;
<b>E<sub>a</sub></b>	: Energie d'activation ( $J \cdot mol^{-1}$ ) ;
<b>HAP</b>	: Hydroxyapatite naturelle;
<b>HAPc</b>	: Hydroxyapatite naturelle calcinée à 200°C ;
<b>HAP1</b>	: Hydroxyapatite synthétique;
<b>INERIS</b>	: Institut National de l'Environnement et des Risques ;
<b>IR-TF</b>	: Spectroscopie d'absorption infrarouge à Transformée de Fourier;
<b>K<sub>f</sub></b>	: Coefficient de transfert de matière externe ( $cm \cdot s^{-1}$ ) ;
<b>K<sub>1</sub></b>	: Constante de vitesse du modèle de Lagergren ( $mn^{-1}$ ) ;
<b>K<sub>2</sub></b>	: Constante de vitesse du modèle du 2eme ordre ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ) ;
<b>K<sub>d</sub></b>	: Constante de vitesse du modèle de diffusion ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5}$ ) ;
<b>K<sub>F</sub></b>	: Constante de Freundlich relative à la capacité d'adsorption ( $mg^{1-(1/n)} L^{1/n} g^{-1}$ ) ;
<b>M</b>	: masse de l'adsorbant (g) ;
<b>MEB</b>	: Microscopie électronique à balayage;
<b>MM</b>	: Masse molaire;
<b>q<sub>e</sub></b>	: Quantité d'adsorbant présent dans l'adsorbant à l'équilibre ( $mg \cdot g^{-1}$ ) ;
<b>q<sub>m</sub></b>	: Quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche ( $mg \cdot g^{-1}$ ) ;
<b>qs</b>	: Constante de Dubinin-Radushkevich ( $mg \cdot g^{-1}$ ) ;
<b>qt</b>	: Quantité de soluté adsorbée à l'instant t ( $mg \cdot g^{-1}$ ) ;
<b>PLA</b>	: Poly acide lactique;
<b>PLGA</b>	: Poly lactide-co-glycolide;
<b>PVA</b>	: Acide phosphonique vinyle;
<b>R</b>	: Constantes des gaz parfaits ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) ;
<b>R<sup>2</sup></b>	: Coefficient de détermination ;
<b>R<sub>L</sub></b>	: Facteur de séparation ;
<b>Ssp</b>	: Surface spécifique ;
<b>t</b>	: Temps (min) ;
<b>t<sup>0.5</sup></b>	: Temps de demi- adsorption ( $min^{0.5}$ ) ;
<b>T</b>	: Température (°C, K) ;
<b>ΔH</b>	: Enthalpie ( $J \cdot mol^{-1}$ ) ;
<b>ΔG</b>	: Energie libre ( $J \cdot mol^{-1}$ ) ;
<b>ΔS</b>	: Entropie ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

---

## *Introduction*

---



## ***Introduction***

Les activités humaines sont à l'origine de déversement de déchets polluants dans l'environnement notamment en milieu aquatique (mer, rivière), ceci conduit à l'accumulation des ions métalliques et de polluants organiques dans divers organismes (plantes, poissons, ...) et leur transfert à l'homme via la chaîne alimentaire.

Le rejet brutal et massif de résidus toxiques, accidentellement ou volontairement, d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) sont devenu actuellement un problème crucial à grande inquiétude. Ce phénomène constitue une source de dégradation de l'environnement et il est considéré à l'heure actuelle comme un sérieux problème environnemental qui touche presque tous les pays du monde.

Différents procédés sont utilisés pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Ils sont différents les uns par rapport aux autres comme l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire... etc. Dans la plupart des cas, ces procédés sont très coûteux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût.

Ce domaine, d'actualité, a stimulé et encouragé les chercheurs à améliorer les techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

La technique d'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées dans l'élimination des espèces organiques et inorganiques. Actuellement, Plusieurs matériaux ont été utilisés pour l'adsorption de ces entités polluantes. De nombreux travaux ont été effectués sur des matériaux comme les zéolites [1], le charbon actif [2], la biomasse [3] etc... Ces adsorbants ont révélé leurs aptitudes à éliminer les métaux lourds et les polluants organiques en solution aqueuse. Le phénomène d'adsorption des polluants organiques par différents matériaux a été développé, et notamment les pesticides [4], les colorants [5], le phénol [6-7], la pyridine [8], etc.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de tester des adsorbants à base de phosphate naturel de structure apatitique pour l'élimination des substances organiques.

Le phosphate naturel étant une matière première et une source abondante dans la nature qui est utilisée principalement dans la fabrication des engrais, d'acides phosphoriques et autres. Un intérêt particulier est porté à son exploitation et à sa valorisation. Le choix porté

sur ce biomatériau (apatite) peut être expliqué par sa stabilité, son abondance dans la nature et sa capacité de rétention déjà vérifiée, dans notre laboratoire, vis-à-vis d'autres déchets tels les métaux lourds [9].

L'étude effectuée, pour la réalisation de ce mémoire, sur des apatites naturelles et synthétiques a permis d'évaluer leurs capacités d'adsorption afin d'éliminer les substances polluantes.

Plusieurs recherches ont montré l'intérêt de fixer différents types de molécules (polymère, acide, organique,.. etc.) sur la matrice apatitique [10-11], afin d'améliorer ses propriétés d'adsorption telles que : la surface spécifique, la porosité, les groupements fonctionnels et les sites actifs.

La découverte de la chitine et du chitosane a suscité un réel intérêt. Etant donné ses diverses propriétés et sa capacité à se greffer, de nombreuses études sont consacrées au chitosane.

Parmi les apatites, notre sélection s'est portée sur l'hydroxyapatite (HAP) de formule générale  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  qui est le principal constituant minéral de l'os, utilisé aussi comme bioadsorbant. Nous avons choisi le chitosane comme dopant, afin de créer de nouveaux groupements fonctionnels.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés au phosphate naturel du minerai de Djebel Onk (Tébessa) qui est une source minérale disponible à un coût faible, comme source de calcium et de phosphore pour la synthèse de l'hydroxyapatite et nous l'avons comparée avec l'hydroxyapatite synthétisée au laboratoire à partir des produits chimiques. Cette préparation a été suivie par un greffage du chitosane sur l'hydroxyapatite naturelle.

Ce mémoire comporte essentiellement deux grandes parties :

- La première partie est une étude théorique subdivisée en trois chapitres (I, II, III) :

Le chapitre I est consacré aux métaux lourds et polluants organiques ainsi qu'aux méthodes de leur élimination.

Le chapitre II est consacré au rappel détaillé sur la structure des apatites, leurs méthodes de synthèse et leurs applications.

Le chapitre III est réservé aux différentes possibilités de modification de la surface des apatites par greffage de molécules organiques ou des ions. Dans notre cas nous avons réservé une attention particulière au chitosane qui a l'avantage d'être biocompatible et non toxique.

- La deuxième partie de ce mémoire concerne l'étude expérimentale. Elle comporte deux chapitres importants :

Dans le chapitre IV nous avons présenté les méthodes d'élaboration d'une apatite naturelle et synthétique ainsi que la préparation de nouveaux matériaux hybrides à différents taux de greffage de chitosane. Les résultats concernant leurs caractérisations physico-chimiques par différentes techniques (ATD/ATG, BET, MEB, FTIR,...) ont été aussi interprétés.

Le dernier chapitre V est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats relatifs à l'étude expérimentale de l'adsorption des molécules du phénol sur les apatites préparées. Différents paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la cinétique d'adsorption des molécules choisies tels que la concentration initiale des solutions traitées en phénol, la température, le pH ont été étudiés. La cinétique des isothermes d'adsorption a été également présentée dans ce chapitre.

- Pour finir, une synthèse des résultats obtenus ainsi qu'un certain nombre de perspectives ont été regroupés dans la conclusion

---

*Références bibliographiques*

---

- [1] **H. Bludau, H. G. Karge and W. Niessen**, « Sorption, sorption kinetics and diffusion of pyridine in zeolites », *Microp. Mesop. Mater.*, 22 pp 297–308, (1998).
- [2] **L. Li, P. A. Quinlivan and D.R.U. Knappe**, «Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution», *Carbon*, 40 pp 2085-2100,(2002),
- [3] **P. Menoud, L. Cavin, A. Renken**, , «Modelling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 37 pp 89-101, (1998).
- [4] **M. I. Badawy, Y. Montaser, T. Ghaly and A. Gad-Allah**, « Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater », *Desalination*, 194 pp 166-175, (2006).
- [5] **C. H. Weng and Y. F. Pan**, « Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay», *Journal of Hazardous Materials, A* 144 pp 355-362, (2007).
- [6] **S. Rengaraj, S.H. Moon, R. Sivabalan, B. Arabindoo and V. Murugesan**, , « Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat», *Journal of Hazardous Materials*, 89 pp 185–196, (2002).
- [7] **A. Bahdod, S. El Asri, A. Saoiabi, T. Coradin and A. Laghzizil**, « Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: kinetic process and impact of the surface properties», *Water Res.*, 43 pp 313–318, (2009).
- [8] **D. Mohan, K.P. Sing, S. Sinha and D. Gosh**, « Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials», *Carbon*, 43 pp 1680–1693,(2005).
- [9] **S. Meski, H. Khireddine, S. Ziani, F.Yagatane, and N. Fergene**, « Elaboration of the hydroxyapatite with different precursors and application for the retention of the lead», *Water Science and Technology*, 63 pp 2087-2096,(2011).
- [10] **L. El Hammari, A. Laghzizil, A. Saoiabi, P. Barboux and M. Meyer**, « Chemical modification of porous calcium hydroxyapatite surfaces by grafting phenylphosphonic and phenylphosphite acids», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 289 pp 84-88, (2006).
- [11] **H. W. Choi, H. J. Lee, K. J. Kim, H. M. Kim and S. C. Lee**,« Surface modification of hydroxyapatite nanocrystals by grafting polymers containing phosphonic acid groups», *Journal of Colloid and Interface Science*, 304 pp 277–281, (2006).

---

***Chapitre. I***  
***Problématique des effluents industriels et***  
***méthode de traitement***

---

## **I.1. Introduction**

La présence de polluants dans les cours d'eau, liée à la production phénoménale de déchets urbains (ordures ménagères, ...) et industriels (phénols, colorants,...) est à l'origine de dégradations irréversibles du milieu naturel.

Compte tenu de l'impact qu'ont ces polluants sur la dégradation de notre environnement, la prise de conscience de ces dangers débute par la réduction de ces émissions, et incite chacun à rechercher des moyens efficaces permettant de les éliminer ou du moins d'atténuer les risques environnementaux. C'est ainsi que des études scientifiques sont souvent menées concernant de nouveaux matériaux destinés à la rétention et au piégeage des métaux lourds et d'autres éléments toxiques qui contaminent le sol et l'eau.

## **I.2. Généralités sur les rejets liquides**

Les rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières destinées à la fabrication de produits industriels ou des biens de consommation. Le traitement de ces rejets présente plusieurs difficultés. La première provient de la diversité des polluants présents dans ces effluents (métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, ...) et de leur composition différente selon les industries polluantes [1]. En particulier, s'il existe des techniques performantes pour éliminer les polluants organiques d'une part, et les polluants salins d'autre part, la coexistence des deux en quantité significative au sein du même effluent pose problème. Par ailleurs, la toxicité plus fréquente de ces rejets par rapport à des rejets urbains peut impliquer de ce fait, des traitements spécifiques.

### **I.2.1. Les métaux lourds**

Aujourd'hui, les métaux lourds représentent un groupe d'éléments qui a simultanément un poids économique considérable et un potentiel polluant indéniable[2]. Ces éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion.

Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

### **I.2.1.1. Définition**

On appelle métal lourd, l'élément naturel (métal ou métalloïde) caractérisé par une masse volumique assez élevée, supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ , ayant un numéro atomique élevé, en générale supérieur à celui du sodium ( $Z=11$ ), le métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques. Actuellement dans la nature, 41 métaux et 5 métalloïdes sont identifiés [3].

Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à causer des problèmes même présents sous formes de traces de l'ordre du microgramme par litre [4].

Les métaux lourds ont en commun les propriétés suivantes [4] :

- ✓ Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide,
- ✓ Aspect brillant,
- ✓ Ductilité, malléabilité,
- ✓ Bonne, voire excellente conductivité thermique et électrique.

### **I.2.1.2. La toxicité des métaux lourds**

L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux. A l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes ce qui n'est pas sans conséquences sur le fonctionnement de l'écosystème. En effet, les microorganismes occupent des positions clés dans les cycles des bioéléments. Il est important de différencier les métaux qui sont essentiels à la vie de ceux qui ne le sont pas ou dont on ne connaît pas de propriété vitale pour au moins une catégorie d'organismes. En effet, le caractère essentiel d'un métal dépend aussi des organismes : un métal donné pouvant être essentiel à un organisme tout en ne l'étant pas pour d'autres.

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.)[5]. Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité [3]. La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. Par exemple celle du mercure est connue depuis l'antiquité. Dans la majorité des cas les effets toxiques de ces métaux lourds se manifestent au niveau du système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes.



Le tableau suivant illustre quelques effets néfastes des métaux lourds, les plus toxiques sur l'homme, les animaux et les végétaux.

**Tableau.I.1.** Les effets néfastes de quelques métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux [6].

Espèce	Effets écologique	Effets sur l'homme
Plomb (Pb)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toxicité aigüe dès 0,1mg/L chez les algues et poissons.</li> <li>• Effet sur la reproduction des Poissons.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bioaccumulation.</li> <li>• Saturnisme (atteinte neurophysiologique, troubles rénaux et cardio-vasculaires).</li> </ul>
Mercure (Hg)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Empoisonnement des Poissons.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Trouble du système nerveux.</li> <li>• Troubles du sommeil.</li> <li>• Dépression.</li> </ul>
Zinc (Zn)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toxicité aigüe pour le milieu aquatique à partir de quelques mg/L.</li> <li>• Perturbe la croissance des Végétaux.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Une atteinte du système nerveux.</li> <li>• ZnCl<sub>2</sub> : Irritation des muqueuses respiratoires et gastro-intestinales.</li> <li>• ZnO : Eczémas, fièvres, lésions pulmonaires à forte dose.</li> </ul>
Cuivre (Cu)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toxique à des doses inférieures à 1 mg/L.</li> <li>• Diminution de l'activité photosynthétique.</li> <li>• Altération des branchies des poissons.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gastro-entérites.</li> <li>• Cirrhose de foie.</li> <li>• Nécroses.</li> <li>• Scléroses.</li> </ul>

### I.2.1.3. Méthodes de traitements des eaux polluées

Des exigences rigoureuses pour le traitement d'effluents contenant des métaux lourds font appel à des méthodes de plus en plus spécifiques, efficaces et moins chères pour réduire leurs quantités. Des techniques très variées sont utilisées dans le traitement et la récupération des métaux issus en majorité des rejets industriels.

Les différents procédés permettant la séparation des métaux lourds en solutions aqueuses, sont résumés dans le tableau (I.2.)

**Tableau.I.2.** Différentes techniques pour la récupération des métaux lourds.

Techniques de récupération des métaux lourds		
Méthodes Chimiques	Méthodes Physico-chimiques	Méthodes Electrochimiques
✓ Précipitation	✓ Décantation	✓ Electrodialyse
✓ Complexométrie	✓ Flottation	✓ Electro - électrodialyse
✓ La mise à pH de neutralisation	✓ Filtration	✓ Cémentation
	✓ Echange d'ions	
	✓ Adsorption	

### I.2.2. Polluants organiques

Les polluants organiques sont des molécules définies par les propriétés suivantes [7]:

- ❖ Toxicité : elles présentent un ou plusieurs impacts nuisibles prouvés sur la santé humaine et l'environnement.
- ❖ Persistance dans l'environnement : ce sont des molécules qui résistent aux dégradations biologiques naturelles.
- ❖ Bioaccumulation : les molécules s'accumulent dans les tissus vivants et leurs concentrations augmentent le long de la chaîne alimentaire. En plus de leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, ces molécules ont tendance à se déplacer de très longues distances et se déposer loin des lieux d'émission.

C'est le cas par exemple des pesticides, des colorants, des hydrocarbures et du phénol et ses dérivés.

#### I.2.2.1. Les pesticides

Ce sont des produits généralement synthétiques introduits dans l'environnement pour protéger les récoltes agricoles et lutter contre les vecteurs de maladie. Ils sont divisés en différentes familles caractéristiques à savoir les insecticides organochlorés et organophosphorés, les herbicides du type aryloxyacides, la triazine et les urées substituées. Pour contribuer à minimiser les risques de ces produits phytosanitaires, des études photochimiques par oxydation et par adsorption ont été réalisés [8].

#### I.2.2.2. Les colorants

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries de textile, d'encre, de

plastique, de cosmétique et de la tannerie. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Cependant, la complexité de ces polluants et leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués. Les études de décoloration des eaux usées de l'industrie de textile et quelques solutions colorées ont été réalisées sur divers adsorbants en particulier le charbon actif [9], l'argile [10] et les phosphates [11].

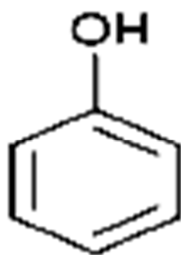
### I.2.2.3. Le phénol et ses dérivés

Les composés phénoliques forment un éventail important de substances dont l'élément structural principal qui les caractérise est la présence au moins d'un noyau benzénique auquel est lié, au moins un groupement hydroxyle. C'est le cas du phénol.

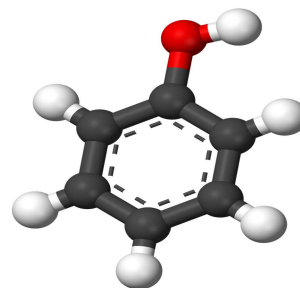
#### a) Le phénol

On appelle phénols les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols [12].

Le phénol ( $C_6H_5OH$ ) fait partie d'une grande famille des composés aromatiques, qui sont des molécules organiques cycliques, et dont l'odeur est souvent assez remarquable, d'où leur nom. Sa carcasse est en effet formée d'un cycle à six atomes de carbone liés entre eux alternativement par une liaison simple et par une liaison double comme on le voit sur les deux figures.



**Fig. I.1.** Molécule de phénol.



**Fig.I.2.** Représentation tridimensionnelle de la molécule de phénol.

## **b) Propriétés**

### **1) Propriétés physiques**

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopiques et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douceâtre. En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge [13].

Selon l'INERIS (Institut National de l'Environnement et des Risques), le phénol est caractérisé par les propriétés suivantes [14]:

- masse molaire : 94,11g/mol ;
- masse volumique à 20 °C: 1,07g / cm<sup>3</sup> ;
- solubilité dans l'eau à 20°C : 83,5g /L;
- point d'éclair : 82 °C ;
- température de fusion : 40,8 °C.
- température d'ébullition : 181,75 °C ;
- soluble dans l'éthanol, l'éther, chloroforme et les graisses.

### **2) Propriétés chimiques**

Le phénol peut agir vivement avec les oxydants puissants. La réaction entre le phénol et de nombreuses substances (formaldéhyde, chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium, 1,3 butadiène...) peut être violente.

A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux (plomb, zinc, aluminium...) ainsi que certains plastiques notamment le polyéthylène [13].

## **c) Principes de production**

Jusqu'à la seconde guerre mondiale, le phénol a été essentiellement un produit naturel de goudron de houille. Comme sa consommation a augmenté de manière significative, plusieurs procédés de production ont été proposés, mais seul deux d'entre eux sont mis en œuvre industriellement, le processus de Höck à partir de cumène, et celui de Raschig-Dow.

## **d) Utilisation**

Le phénol est un intermédiaire important pour de nombreuses synthèses de produits pharmaceutiques. En médecine, il est surtout utilisé comme antiseptique puissant. En biologie

moléculaire, il est utilisé pour éliminer les protéines dans les protocoles d'extraction d'acides nucléiques.

Le phénol est aussi utilisé pour la préparation de la phénolphtaléine (un indicateur de pH bien connu des chimistes). Il est également utilisé dans la fabrication de dissolvants pour peintures et vernis, dans la fabrication de laques, de peintures, de caoutchouc, d'adhésifs, de matériaux isolants ainsi qu'en parfumerie etc... [13].

#### **e) Principales sources d'exposition**

La présence du phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol. Les échappements des moteurs thermiques, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers, le métabolisme humain et animal sont également responsables de la présence de phénol dans l'environnement. Il en est de même pour les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac [14].

#### **f) Toxicité du phénol**

Le phénol présente des effets nocifs vis-à-vis de toute forme de vie. Les phénols synthétiques sont les plus toxiques puisqu'ils sont peu biodégradables. De plus, la présence de substituants chlorés ou azotés renforce le caractère nocif de la substance [15].

##### **✓ Effets sur l'homme**

Le phénol sous forme de solution ou vapeur est toxique puisqu'il pénètre dans l'organisme par voie cutanée. Le contact cutané et oculaire avec une solution phénolique provoque des brûlures et l'inhalation des vapeurs entraîne un effet caustique sur les voies respiratoires. L'exposition à ce type de produit entraîne aussi, une fatigue généralisée, des maux de tête, une anorexie, des nausées et même une paralysie des systèmes nerveux, sans parler d'effets cancérogène [15].

##### **✓ Effets sur l'environnement**

Les effets nocifs de ces deux substances sur les végétaux, le milieu aquatique, l'atmosphère et le sol sont notables vu leur caractère phénolique. Sur les végétaux, on observe des perturbations de la perméabilité et une inhibition de la croissance. En milieu aquatique,

ces substances ont tendance à se déposer au fond où elles réagissent pour former des composés plus toxiques. L'atmosphère quant à elle, est un milieu favorable pour la formation de composés toxiques à partir du phénol suite à une réaction oxydante. Enfin, en ce qui concerne le sol, l'accumulation des composés phénoliques conduit à une dégradation biologique [16].

### **a) Traitement des eaux contaminées par les composés phénoliques**

La présence de composés phénoliques dans l'environnement provient des eaux résiduaires et de la transformation ou de l'utilisation de ces composés. Leur présence dans l'eau de rejet sont dangereux pour toutes sortes d'organismes se trouvant en contact direct. Pour ces raisons, beaucoup d'efforts sont fournis afin d'y remédier et cela est concrétisé par les différentes méthodes de traitements existantes et qui ne cesse de connaître des développements en continu.

#### **✓ Les méthodes non destructives**

Elles visent simplement à extraire les substances toxiques du milieu pollué, en les faisant passer d'une phase à l'autre. Ces techniques sont généralement accompagnées de procédés de recyclage ou de récupération. Ces méthodes font intervenir les techniques physico-chimiques suivantes [16-17]:

\* La filtration membranaire (osmose inverse, microfiltration).

\* L'adsorption (argile, charbon actif,...).

#### **✓ Les méthodes destructives**

Elles transforment les substances organiques toxiques en d'autres produits. Les techniques de traitement font intervenir généralement les procédés suivants [18-19] :

\* Biologiques par traitement aérobie et anaérobie.

\* Chimiques par oxydation (ozone, oxygène, chlore et eau oxygénée).

La purification des eaux polluées par voies biologiques (aérobie, anaérobie) est généralement la dernière étape d'une série de procédés de traitement. Elle n'assure, en effet, qu'une élimination partielle du phénol. Le traitement biologique est en perpétuel développement.

Un des objectifs de recherche est actuellement la mise au point de nouvelles bactéries spécifiques, dans le but d'améliorer sensiblement la biodégradation du phénol. En revanche, les techniques d'oxydation chimiques sont essentiellement appliquées au :

- traitement des polluants organiques présents en faibles concentrations,
- prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante.
- traitement des eaux usées chargées de constituants non biodégradables, Les oxydants les plus souvent utilisés sont le chlore, l'ozone et l'eau oxygénée. Par conséquent, la formation des métabolites nocives telles que les dérivés chlorés (acides mono, di et trichlorés) est le défaut majeur de ces procédés.

Quant aux méthodes non destructives, la technique d'adsorption est largement employée pour réduire certains composés phénoliques. Parmi les supports solides proposés, le charbon actif est l'agent le plus utilisé. Il peut adsorber jusqu'à trois fois son poids, en produits organiques grâce à sa texture poreuse et sa grande surface spécifique [20]. Le charbon peut ensuite être brûlé ou régénéré par pyrolyse, mais ce procédé est coûteux.

L'adsorption demeure la technique classique la plus employée pour sa facilité de mise en œuvre, elle offre des possibilités de traitement très larges et des solutions curatives permettant des rendements de dépollution améliorés à des coûts de plus en plus intéressants.

### **I.3. Adsorption**

L'adsorption est la rétention d'un composé à une interface liquide-gaz, liquide-liquide, solide-gaz ou liquide-solide. D'une manière générale, elle est définie comme une accumulation de molécules d'un gaz ou d'un soluté (adsorbat) qui se produit au contact d'une surface d'un adsorbant [21].

Selon la nature des force d'interaction adsorbant adsorbat, deux types d'adsorption sont distingués : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou Chimisorption).

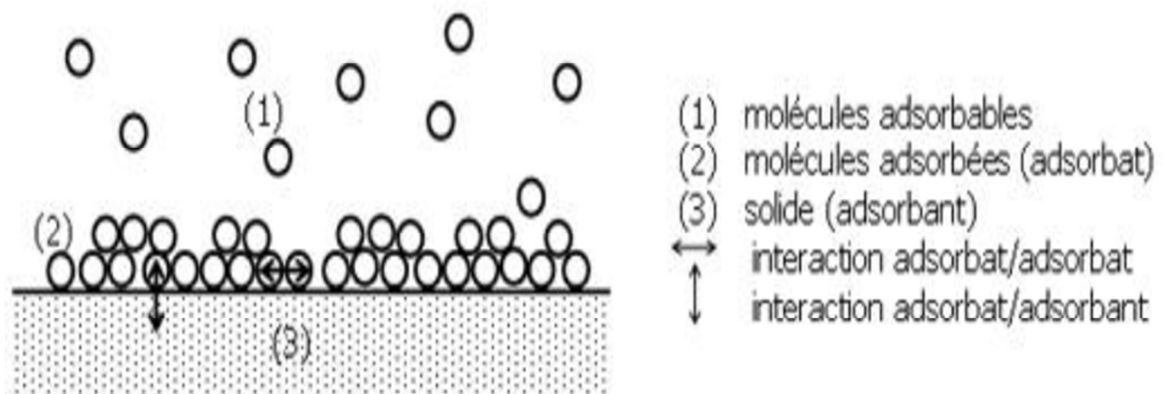
#### **I.3.1. Adsorption physique**

L'adsorption physique met en jeu des forces de liaisons faibles du type Van Der Waals similaires à celles impliquées dans la liquéfaction d'un gaz ou des forces d'interactions électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules de l'adsorbat. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure

à 40 kJ/mol [22, 23] et offre des caractéristiques tout à fait intéressantes pour l'étude de la texture des solides par adsorption.

La physisorption :

- S'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement violent structurel sur la surface ;
- Peut conduire à une couverture de la surface par adsorption en mono ou multicouches. Donc les pores peuvent être remplis par les particules de fluide adsorbées, ce qui permet la mesure du volume poreux ;
- Est entièrement réversible ce qui permet d'étudier à la fois l'adsorption et la désorption ;
- Est caractérisée par le fait que les molécules d'adsorbat peuvent se fixer sur toute la surface de l'adsorbant et ne se limitent pas à des sites particuliers.



**Fig.I.3.** Représentation schématique de l'adsorption physique [22].

### I.3.2. Adsorption chimique

La chimisorption résulte de la formation de liaison par la mise en commun ou le transfert d'électrons entre l'adsorbant et les sites actifs de l'adsorbant [22].

La chimisorption est caractérisée principalement par des énergies d'interaction élevées qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées. Les énergies d'adsorption mises en jeu sont importantes, de l'ordre de de 40 à 400 kJ/mole. La chimisorption est restreinte, au plus, à une monocouche d'adsorbât liée à la surface et les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface, ce qui est un facteur important. Ce type d'adsorption est

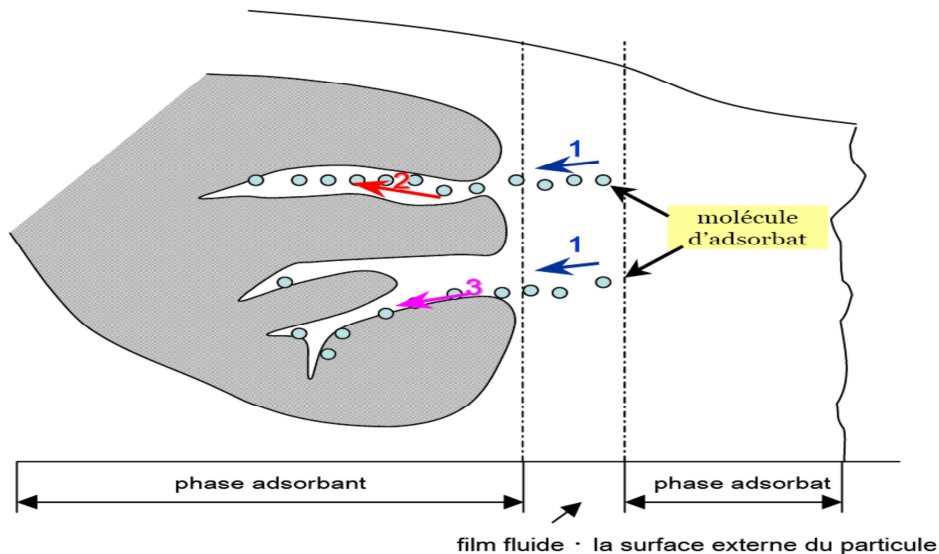


défini par un équilibre adsorbat-adsorbant long à atteindre et la quantité adsorbée augmente avec la température [24-25].

### I.3.3. Les différents processus de transport dans les adsorbants

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes (Figure.I.4). Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [23] :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Fig.I.4.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain de l'adsorbant.

### I.3.4.Équilibre d'adsorption – Isotherme d'adsorption

L'adsorption est un processus qui est caractérisé par un équilibre thermodynamique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases mises en jeu, la concentration de l'adsorbat ainsi que les conditions opératoires. La présentation de l'isotherme d'adsorption donne la quantité de la substance adsorbée par le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit d'une source essentielle d'informations pour expliquer comment se fait l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant et pour optimiser l'utilisation du solide.

Parmi les classifications proposées dans la littérature, on distingue celle de Giles et al [25-26]. Cette dernière présente quatre classes nommées par convention S, L, H et C (Figure.I.5).

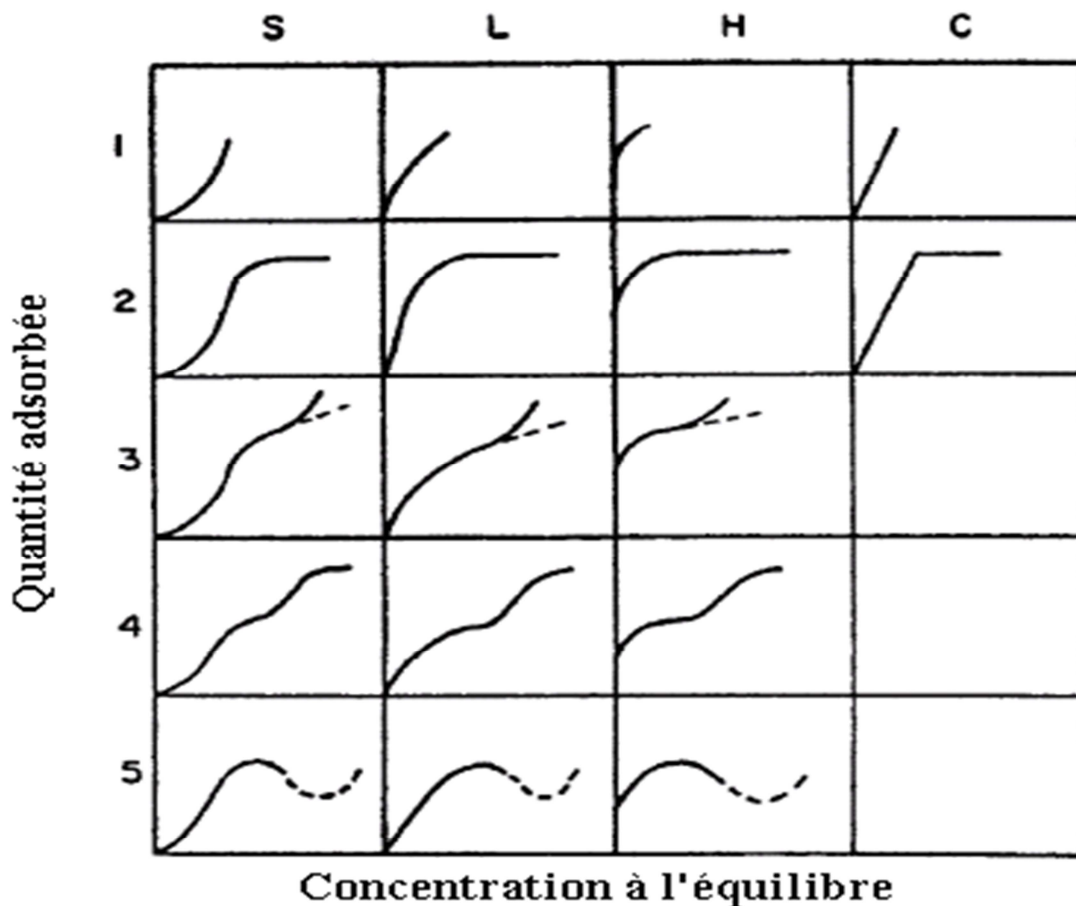


Fig.I.5. Classification des isothermes par Giles et al [27].

Quatre classes principales sont identifiées, elles sont basées sur la configuration de la partie initiale de l'isotherme : classe S, L, H et C. Les sous-groupes sont reliés au comportement du système aux concentrations élevées.

#### **a) La classe S**

Les courbes de type S sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [28].

#### **b) La classe L**

Les courbes de type L dites de Langmuir sont les plus fréquentes. Elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [28-29].

#### **c) La classe H**

Les isothermes de type H (high affinity) sont obtenues lorsqu'il y a affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur des substrats constitués de régions cristallisées, séparées par des régions amorphes poreuses ou encore pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Dans ce cas, l'adsorption du soluté dans les pores du solide produit vraisemblablement une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. De cette façon, de nouveaux sites d'adsorption sont exposés au fur et à mesure que l'adsorption se déroule [29].

#### **d) La classe C**

La répartition du soluté adsorbé entre les deux phases s'effectue de façon très égale. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant. Avec ce type d'isothermes, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbat [29].

Dans chaque classe, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouches. Pour certaines isothermes, on obtient un maximum d'adsorption. Ce phénomène pourrait résulter d'une association du soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue [28].

### **I.3.5. Cinétique d'adsorption**

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques. La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption [28].

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux types : Les modèles basés sur la réaction et les modèles fondés sur la diffusion.

### **I.3.6. Modèles basés sur la réaction**

#### **I.3.6.1. Cinétique de pseudo- premier ordre**

L'adsorption du soluté sur la surface d'un adsorbant se produit principalement en trois étapes placées en série. Supposons que la résistance au transfert de matière externe (couche limite) et la résistance au transfert de matière interne (dans la structure poreuse du solide) est faible, donc le processus d'adsorption est limité par la vitesse de la réaction d'adsorption. Supposons maintenant qu'une molécule d'un colorant, après avoir traversé le film, rencontre

un site actif du solide et réagisse suivant une cinétique de premier ordre, l'équation différentielle de Lagergren 1898 est [30] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (1.1)$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à un instant  $t$ .  $K_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

La valeur de  $q_t$  en mg/g à l'instant  $t$  est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (1.2)$$

$V$ : Volume de la solution (L) ;

$m$ : masse de l'adsorbant (g) ;

$C_0$ : Concentration initiale de la solution (mg/L) ;

$C_t$  : Concentration résiduelle à l'instant  $t$  de la solution (mg/L).

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour les durées de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant et entre 0 et  $q_t$  pour les quantités adsorbées, conduit à :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (1.3)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue permettent de calculer  $q_e$  théorique est la constante de vitesse du premier ordre respectivement.

### I.3.6.2. Cinétique du second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit [31] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.4)$$

$K_2$  : est la constante de vitesse de second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbat-adsorbant, 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (1.5)$$

Ou encore :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de  $\frac{1}{(q_e - q_t)}$  en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse  $K_2$  ainsi qu'à  $q_e$  théorique.

### I.3.7. Modèles basés sur la diffusion

#### I.3.7.1. Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [20] :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = - K_f \frac{A}{V} t \quad (1.6)$$

Avec :

$K_f$  : Coefficient de diffusion externe ( $\text{cm.s}^{-1}$ ) ;

$\frac{A}{V}$  : Rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Notons que  $K_f$  est déterminé en traçant  $\ln \frac{C_t}{C_0}$  en fonction de  $t$ .

### I.3.7.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire [32] :

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (1.7)$$

Avec :

$K_d$  : constante de diffusion intraparticulaire ;

$C$  : constante liée à l'épaisseur de la couche limite ;

La représentation de  $q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$  permet de calculer la constante de vitesse  $K_d$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

### I.3.8. Modelés mathématiques des isothermes d'adsorption

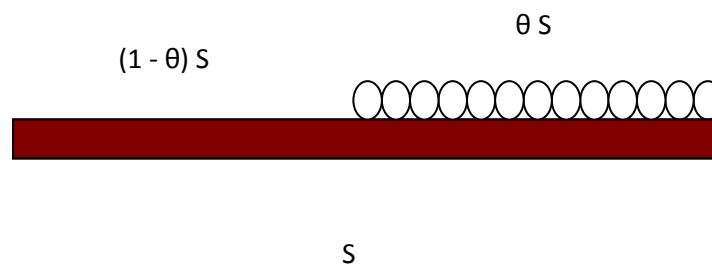
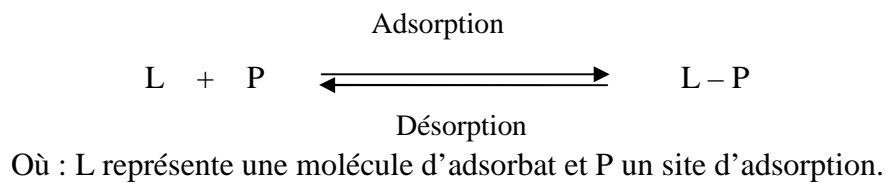
#### I.3.8.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- Les sites d'adsorption sont répartis de manière uniforme sur la surface du solide ;

- L'adsorption ne donne lieu qu'à la formation d'une couche mono moléculaire ;
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface ;
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- Il y a équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules en solution.

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : la fixation du soluté sur le solide (adsorption) et la désorption du soluté adsorbé [33].



**Fig.I.6.** Représentation schématique du recouvrement mono moléculaire de la surface d'un solide.

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface équation **(I.8)** [34],

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.8})$$

$q_m$  : quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_L$  : constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

L'équation **(I.8)** peut être linéarisée de différentes manières tableau **(I.3)**.



**Tableau.I.3.** Différentes formes linéaires et non linéaires du modèle de Langmuir.

isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	tracé
<b>Langmuir(F1)</b>	$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
<b>Langmuir(F2)</b>		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
<b>Langmuir(F3)</b>		$q_e = -\frac{q_e}{K_L C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
<b>Langmuir(F4)</b>		$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
<b>Langmuir(F5)</b>		$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une grandeur sans dimension appelée facteur de séparation où paramètre d'équilibre,  $R_L$  est défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (I.9)$$

Valeur de  $R_L$  donne une indication sur le type d'adsorption [35]

Valeur de $R_L$	Type d'adsorption
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 0$	défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible

### I.3.8.2. Modèle de Freundlich

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne. Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple adsorbant/adsorbat. Il s'agit d'une équation, souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{I.10})$$

Avec :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$C_e$  : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

$K_F$  : capacité d'adsorption ;

$n$  : intensité d'adsorption.

D'après Treybal [36] Si :

- $n$  compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- $n$  compris entre 1 et 2, l'adsorption moyennement difficile ;
- $n$  inférieur à 1, l'adsorption est plus faible

Les coefficient  $K_F$  et  $n$  sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e \quad (\text{I.11})$$

Le graphe décrivant  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_e$  donne une droite de pente  $n$ , dont l'ordonnée à l'origine est  $\log K_F$ .

### I.3.8.3. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbat dans l'isotherme d'adsorption. En effet, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement avec la couche recouverte [37]

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad (\text{I.12})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{I.13})$$

$$\beta_T = \frac{RT}{b}$$

Où

R : la constante des gaz parfaits ( $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

T : la température absolue (K).

KT : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

$\beta_T$  : constante liée à la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite  $q_e = f(\ln C_e)$ .

#### I.3.8.4. Modèle de Dubinin – Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (1947) est souvent utilisé pour estimer la caractéristique de la porosité (il est utilisé pour les surfaces homogènes et hétérogènes) et de l'énergie libre apparente d'adsorption [37]

L'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$q_e = q_{mD-R} \exp(-\beta_{D-R} \varepsilon^2) \quad (\text{I.14})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$\ln q_e = \ln q_{mD-R} - \beta_{D-R} \varepsilon^2 \quad (\text{I.15})$$

$q_{mD-R}$  : capacité maximale d'adsorption dans les micropores ;

$\beta$  : le coefficient d'activité reliée à l'énergie d'adsorption par  $E = 1 / (\beta_{D-R})^{0.5}$  ;

$\varepsilon$  : est la constante de Polanyi et peut être corrélée par :

$$\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e) \quad (\text{I.16})$$

$C_e$  : solubilité du soluté.

La courbe  $\ln(q_e) = f(\varepsilon^2)$  nous permet de déterminer  $q_s$  et E.

### I.3.9. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

#### I.3.9.1. L'énergie d'activation

La valeur de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) détermine la sensibilité d'une réaction donnée aux variations de température. La vitesse de réaction varie d'autant plus vite avec la température que l'énergie d'activation est plus grande ; si elle est nulle, la vitesse est indépendante de la température.

L'influence de la température s'exerce par l'intermédiaire de la constante de vitesse K qui figure dans la loi de vitesse d'une réaction. On constate expérimentalement que le  $\ln K$  est proportionnel à  $1/T$ . L'équation d'Arrhenius reliant K et T est de la forme [38]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{I.18})$$

Où

k : Constante de vitesse ;

A : Facteur de fréquence ;

$E_a$  : Energie d'activation (kJ/mol) ;

R : Constante des gaz parfait (8.314 J/mol K) ;

T : Température absolue (K).

### I.3.9.2. Energie standard de Gibbs et l'entropie standard

L'énergie libre de Gibbs est déterminée selon l'équation suivante [38]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_c) \quad (\text{I.19})$$

T : température absolue (K).

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (\text{I.20})$$

$K_c$  : constante de Langmuir calculée selon l'équation ;

$\Delta G$  : énergie libre de Gibbs (J. mol<sup>-1</sup>).

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ( $\Delta H^\circ$ ) est donnée par la relation de Van'tHoff :

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.21})$$

L'entropie échangée est calculée par la relation ci-dessous :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (\text{I.22})$$

$\Delta S$  : l'entropie (J .mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

### 1.3.10. Facteurs influents sur le phénomène l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption en phase liquide. On distingue les facteurs suivants :

#### a) les caractéristiques de l'absorbant

- ✓ Polarité ;
- ✓ Solubilité ;
- ✓ Poids et saturation moléculaire...

#### **b) les conditions opératoires**

- ✓ La température joue un rôle principal dans le processus d'adsorption. L'augmentation de température permet d'accroître le pouvoir d'adsorption des composés organiques dans le cas de la chimisorption. L'accélération du processus d'adsorption associée à l'augmentation de la température s'explique par une diminution de la viscosité de la solution ce qui a pour conséquence une augmentation de la vitesse de diffusion.

On étudiant l'effet de la température sur l'adsorption du phénol sur le charbon actif, Grant et al. [39] ont remarqué qu'à des températures enlevées la capacité d'adsorption diminue. Alors qu'en comparant l'effet de trois températures 15,25 et 35°C sur le rendement d'adsorption du phénol sur un surfactant modifié par les alumines,

Lin et al. [40] ont constaté que la température n'a pas d'effet significatif, lors de l'étude d'adsorption de phénol sur l'hydroxyapatite à des températures différents (20,40 et 60°C).

- ✓ Le pH de la solution : Le pH de la solution est le paramètre le plus critique affectant, aussi bien la charge de la surface de l'adsorbant que le degré d'ionisation des espèces polluantes, se trouvant en solution. ;
- ✓ La vitesse d'agitation ;
- ✓ Le temps de contact adsorbat-adsorbant ;
- ✓ Les forces ioniques ;
- ✓ La concentration en adsorbat et en adsorbant. La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que ce paramètre est souvent étudié dans le procédé d'adsorption.

#### **c) les caractéristiques de d'adsorbant**

En général tous les solides sont des adsorbants, mais seuls ceux qui ont une capacité d'adsorption élevée, sont intéressants pour réaliser une adsorption significative :

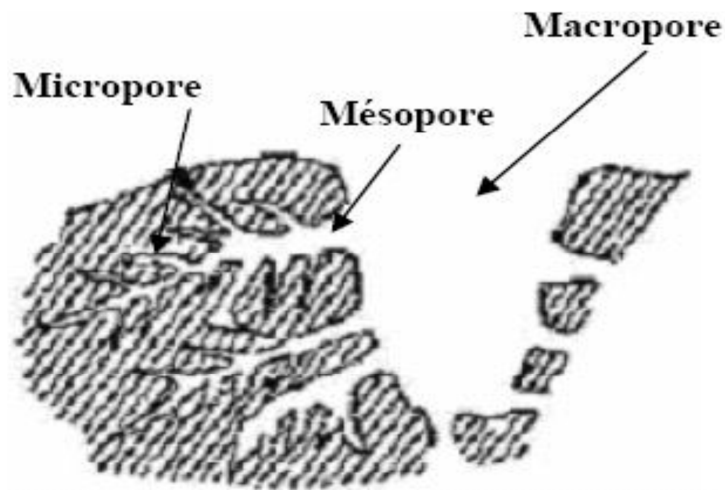
##### **✓ Effet de la porosité d'adsorbant**

En théorie, tous les solides sont des adsorbants mais ils se différencient par la nature de leur surface. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption

particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et à leurs grandes surfaces spécifiques.

La classification des pores, proposée par Dubinin (1979) [41] et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [42] fondée sur leurs tailles, a défini trois catégories de pores :

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.



**Fig.I.7.** Type de pore dans un grain poreux [42].

#### ✓ Effet de la surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), est la surface réelle d'un adsorbant accessible aux molécules. Elle tient compte de la surface des pores et représente la caractéristique principale d'un adsorbant poreux. Toute la surface des particules d'adsorbant, porosité ouverte comprise, est considérée pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend donc la surface externe et la surface interne d'un adsorbant [43].

### I.3.11. Principaux types d'adsorbants

Les principaux types d'adsorbants sont :

#### I.3.11.1. Les argiles

Les argiles sont connues comme adsorbants de certains ions métalliques. Ils peuvent être utilisés comme adsorbants en phase aqueuse pour éliminer la matière organique. Plusieurs types d'argiles sont utilisés en particulier la bentonite et la kaolinite, grâce à leurs propriétés d'adsorption et leur capacité d'échange cationique intéressante. Par

ailleurs, la capacité de rétention des argiles reste toujours moins importante comparée à d'autres adsorbants [44].

#### **I.3.11.1. Les zéolithes**

Les zéolithes (en grec pierre qui bout) sont des aluminosilicates hydratés poreux cristallins. Il en existe deux sortes de zéolithes : les zéolithes naturelles et synthétiques.

Les zéolithes se distinguent des autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme. Elles sont constituées d'un arrangement de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  qui sont connectées par leurs sommets, une faible partie seulement de ces zéolithes existe à l'état naturel la plupart sont synthétisées [43].

#### **I.3.11.2. Le gel de silice**

Le gel de silice est un hydroxyde de silicium  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , préparé à partir des silicates de sodium. L'intérieur de chaque grain de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène. La présence de groupements hydroxyles confère une polarité à la surface, ce qui fait que les molécules polaires telles que l'eau, les alcools, les phénols et les amines sont adsorbés préférentiellement par rapport aux molécules non polaires. Les grains de gel de silice sont poreux et la taille des pores dépend fortement de la méthode de préparation utilisée. La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$  [44].

#### **I.3.11.3. Charbon actif**

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée, possédant une surface spécifique très développée, et un haut degré de porosité, possédant un réseau de micropores très développés, ce qui leur confèrent un pouvoir d'adsorption très élevé. Ce sont des carbones que l'on a activés afin d'accroître leur pouvoir adsorbant. C'est un adsorbant non ou peu spécifique qui est actuellement l'un des plus fabriqués et des plus utilisés industriellement pour l'élimination des composés organiques et quelques métaux lourds en traces [20].



**Fig.I.8.** Représentation de la microstructure d'un charbon actif [44].

#### **I.3.11.4. Les phosphates naturels et les apatites**

De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer le pouvoir de rétention des phosphates naturels et synthétiques vis-à-vis des métaux lourds, contenus dans les sols et les eaux. Le processus de rétention des métaux dépend largement des caractéristiques physicochimiques de ces phosphates de calcium, en particulier leur surface spécifique, qui doit être supérieure ou égale à  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

La capacité de rétention du phosphate naturel peut être améliorée par son activation, qui est basée surtout sur la modification des propriétés de sa surface par la création de sites actifs, ou l'amélioration de sa porosité. L'activation dépend de plusieurs facteurs en particulier la granulométrie du phosphate et les conditions de son traitement. Dans ce but, l'attention des scientifiques est concentrée sur la famille des phosphates de calcium qui semblent être appropriés, en tant que matériaux fixateurs, comme les apatites qui ont une forte capacité d'immobiliser des ions métalliques quand ils sont mis en contact d'une solution. La solution pour accomplir la haute performance à un prix bas était trouvée dans l'utilisation comme adsorbant de métaux lourds : de l'hydroxyapatite, composante inorganique importante trouvé dans le corps humain [45].



---

*Références bibliographiques*

---

- [1] **A. Demirbas**, «Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials », *Journal of Hazardous Materials* 157 pp 220–229, (2008).
- [2] **R. Z. LeGeros**, «Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine». *Monographs in Oral Sciences*; Myers, H., Ed, Karger: Basel, Vol. 15, (1991).
- [3] **O. Atteia**, «Chimie et pollution des eaux souterraines », *Tec et Doc Lavoisier*, (2005).
- [4] **F. Valiron**, « alimentation en eau, assainissement », Série « gestion des eaux », cours de l'école nationale des ponts et chaussées, (1989).
- [5] **A. Kellfaoui**, «Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane», Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2012).
- [6] **S. El Asri**, «A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock, *Journal of Colloid and Interface Science*, 350 pp 73–78, (2009).
- [7] **E. Koller**, « Traitement de pollutions industrielles », *Edition Dunod*, (2004).
- [8] **M. I. Badawy, Y. Montaser, T. Ghaly and A. Gad-Allah**, « Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater », *Desalination*, 194 pp 166-175, (2006).
- [9] **P. K. Malik**, «Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36 », *Dyes and pigments*, 56 pp 239-249, (2003).
- [10] **C. H. Weng and Y. F. Pan**, « Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay», *Journal of Hazardous Materials*, A 144 pp 355-362, (2007).
- [11] **N. Barka, S. Qourzal, A. Assabanne, A. Nounah and Y. Ait-Ichou**, «Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite», *Journal of Environmental Sciences*, 20 pp 168-172,(2008).
- [12] **A. William-Johnson**, « invitation à la chimie organique» *DEBOECH 1ère édition*, (2003).
- [13] **A. Pichard**, « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques » *Iniris*, (2003).

- [14] **Z. Rappoport**, « The chemistry of phenols » John Wiley et Sons, (2003).
- [15] **E. Ayrançi and O. Duman**, «Adsorption of aromatic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification», *Journal of Hazardous Materials*, B136 pp 542-552, (2006).
- [16] **A. Bódalo, E.Gómez, A. M. Hidalgo, M. Gómez, M. D. Murcia and I. Lopez**, «Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater», *Desalination*, 245 pp 680-686, (2009).
- [17] **M. J. Arsuaga, M. J. López-Muñoz, A. Sotto and G. Del Rosario**, «Retention of phenols and carboxylic acids by nanofiltration/reverse osmosis membranes: sieving and membranesolute interaction effects», *Desalination*, 200 pp 731-733, (2006).
- [18] **A.Y. Fedorov, V. I. Korzhenevich, A. D. Mironov, V. Yu. Krestyaninov and A. P. Gumenyuk**, « Bacterial utilization of phenolic wastewater components », *International Biodeterioration & Biodegradation*, 30 pp 9-16, (1992).
- [19] **W. W. Eckenfelder**, «Chemical oxidation», Technomic Publishing Company Inc. pp1-10, (1992).
- [20] **O. Bestamin**, « Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models », *Journal of Hazardous Materials* 129 pp 158-163, (2006).
- [21] **A. Barroug, J. Lemaitre, and P.G. Rouxhet**, « Lysozyme on apatite: A model of protein adsorption controlled by electrostatic interactions», *Colloids Surf*, 37 pp 339-355, (1989).
- [22] **A. Donald, J. Mc quarrie and D. simon**, « chimie physique approche moléculaire » 2e cycle, Dunod, Paris, (2000).
- [23] **C. M. Creanga**, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants Organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2007).
- [24] **J. Febrianto, A. Kosasih, J. Sunarsob, Y. Ju, N. Indraswati and S. Ismadji**, «Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent », *Journal of Hazardous Materials*, 162 pp 616–645, (2009).

- [25] **G. Couderc**, « Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
- [26] **C. T. Hsieh and H. Teng**, « Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels », *Colloid and Interface Science*, 230 pp 171-175, (2000).
- [27] **C.H.Giles and D.Smith**, « A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical », *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 pp 755-765, (1974).
- [28] **L. Yang**, «The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle», *Water Research*, 37 pp 1535–1544, (2003).
- [29] **G.Limousin, J.P.Gaudet, L.Charlet, S.Szenknet, V.Barthèse and M.Krimissa**, « Sorption isotherme : a review on physical bases. modelling and measurement», *Applied Geochemistry*, 22 pp249-275, (2007).
- [30] **S. Lagergren**, « About the theory of so-called adsorption of soluble substance », *KSvenska Vetenskapsakad Handlingar*, 24 pp 1-39, (1898).
- [31] **Y. S. Ho and G. McKay**, « Pseudo-second order model for sorption processes», *Process Biochem*,34 pp 451–465, (1999).
- [32] **W.J. Weber and J.C. Morris**, « Kinetics of adsorption of carbon from solutions», *J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc, Civ, Eng*, 89 pp 31-63, (1963).
- [33] **E. L. Cochrane, S. Lu, S.W. Gibb and I. Villaescusa**, « A comparison of low- cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media », *journal of hazardous materials* 137 pp 198-206, (2006).
- [34] **F. A. Batzias and D. K. Sidiras**, « Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed –bed systems », *Bioresource technology*, 98 pp 1208-1217, (2007).
- [35] **E. Ayranci and O. Duman**, « adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth», *Journal of Hazardous Materials*, 124 pp 125-132, (2005).

- [36] **R.E. Treybal**, « Mass transfert operation », 3ème édition, Mc graw – Hill Book Company, (1984).
- [37] **O. Hamdaoui and E. Naffrechoux**, « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters » Journal of Hazardous Materials, (147), (Part I), pp 381-394, (2007).
- [38] **F. Edline**, « L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie » Cebedoc SPRL, Liège, (1992).
- [39] **T. M. Grant and C. J. King**, industrial engineering chemical research, 29 pp 264, (1990).
- [40] **K. Lina, J. Pana, Y. Chen, R. Cheng and X. Xua**, « Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders », Journal of Hazardous Materials, 161 pp 231–240, (2009).
- [41] **M. M. Dubinin, Izv. Akad. Nauk SSSR and Ser. Khim**, «The adsorption of water vapor and the microspore structure of carbon adsorbents», (1979).
- [42] IUPAC, types d'isothermes de physisorption, (1985).
- [43] **M. Bennajah**, « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur air lift », Thèse de doctorat, Institut national de polytechnique de Toulouse, (2007).
- [44] **T. Y. Ralph**, « Adsorbents: Fundamentals and applications », livre, Wiley- Interscience, A John WILEY & sons, Inc, publication, (2003).
- [45] **F. Fernane, M. O. Mecherri, P. Sharrock, M. Hadioui, H. Lounici and M. Fedoroff**, « Sorption of cadmium and copper ions on naturel and synthetic hydroxylapatite particles », Materials characterization, 59 pp 554 – 559, (2008)

---

*Chapitre. II*  
*Structures, méthodes d'élaboration et*  
*caractérisations des apatites*

---

## II.1. Introduction

La famille de phosphate de calcium est importante par le grand nombre de composés qu'elle comporte et par leur influence dans la nature et dans le milieu vivant.

Les phosphates de calcium suscitent un vif intérêt. Elles sont hautement biocompatibles avec le tissu osseux et possèdent un haut potentiel ostéogénique.

Différents solides poreux sont actuellement utilisés ou en phase de développement pour stabiliser des déchets provenant de diverses origines : cations métalliques, déchets nucléaires etc... Parmi ceux-ci, les hydroxyapatites sont étudiées pour piéger et stocker les substances nocives contenues dans les effluents liquides.

## II .2. Généralités sur les apatites

L'apatite est la forme la plus stable et la plus insoluble de tous les phosphates de calcium, c'est d'ailleurs celle qui subsiste dans lanature que ce soit dans les phosphates sédimentaire ou biologique (os et dents). Les apatites sont avérées intéressantes du fait de leur capacité élevée d'échange à la fois d'anions (fluorures, carbonates...) et de cations divalents [1].

La formule générale des apatites est  $Me_{10} (XO_4)_6 Y_2$ , avec ( $Me = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, \dots$  ;  $XO_4 = PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, \dots$ , et  $Y = F, OH, Cl, \dots$ ). L'hydroxyapatite ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ), membre de la famille des apatites minérales et un matériau idéal pour des endiguements à long terme à cause de sa grande capacité d'adsorption pour les métaux lourds, faible solubilité dans l'eau, grande stabilité sous les conditions réductrice et oxydante, disponibilité et à un prix modique. Il y a beaucoup de rapports sur l'utilisation de l'hydroxyapatite pour stabiliser les variétés des métaux, tels que Co, Pb, Cu, Zn, Cd, Sb, Cr. Les mécanismes de la rétention des cations métalliques sont différents et comprennent l'échange ionique, l'adsorption, la dissolution/précipitation, et la formation des surfaces complexes [2].

Les phosphates de calcium apatitiques présentent de nombreuses compositions chimiques. Ils peuvent apparaitre sous forme d'hydrates, d'hydroxydes ou d'anhydrides. Suivant le rapport molaire Ca/P [1].Ainsi, Il est intéressant de noter que la composition de l'hydroxyapatite phosphocalcique peut varier dans un domaine dont le rapport Ca/P varie entre 1,33 et 1,67. Ces composés sont appelés apatites déficientes.

En fait, seule l'HAP de rapport 1,67 est stœchiométrique. En fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphate de calcium. Voir le tableau II.1.

**Tableau.II.1.** Différents phosphates de calcium [3].

Symbole	Nom	Formule	Ca/P
TTCP	Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$	2,00
HAP	Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
$\beta$ TCP	Phosphate tricalcique anhydre	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
OCP	Phosphate octocalcique	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6,5\text{H}_2\text{O}$	1,33
DCPD	Phosphate dicalciquedihydraté	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
DCPA	Phosphate dicalcique anhydre	$\text{CaH}(\text{PO}_4)$	1,00
PPC	Pyrophosphate de calcium	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}$	1,00
MCPM	Phosphate monocalcique mono hydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	0,50
PCP	Phosphate monocalcique anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,50

La plupart des études menées sur les apatites ont porté leur plus grande intérêt aux phosphates de calcium, en raison de leur structure cristalline permettant diverses substitution de cations et ou d'anions.

### II.3. Sources des apatites

La famille de phosphates de calcium est importante par le grand nombre de composés qu'elle comporte et par leur influence dans la nature et dans le milieu vivant.

Il existe des de sources d'apatites : l'une biologique et l'autre obtenu par des dépôts minéraux.

#### II.3.1. Source biologique

Les tissus osseux naturels sont assimilables à un matériau « composite » constitué de fibre organique, inscrite dans une matrice minérale qui a été identifiée comme étant un phosphate de calcium apatitique poly-substitue [4].

Ainsi on distingue deux types de tissus osseux : l'os et la dent.

#### II. 3.2. Source naturelle

L'apatite naturelle se rencontre surtout dans les dépôts secondaires et dans les roches métamorphiques (roches sédimentaires et magmatique) [4].

Les apatites sont des minéraux secondaires qui existent à l'état naturel, mais leur concentration n'est pas suffisante pour une exploitation industrielle. Afin de répondre au



besoin industriel, différents précurseurs ont été utilisés à savoir les nitrates de calcium, les carbonates de calcium, la chaux et les produits à base de phosphore. La cherté de ces produits a poussé les chercheurs à trouver des alternatives naturels tels que les coquilles des œufs, les coquillages, le corail etc ... comme source de calcium [5].

#### II.4. L'hydroxyapatite (HAP)

Etant le composé minéral majoritaire des os et structurellement similaire à l'os ; l'HAP est la perspective des biomatériaux pour la régénération osseuse. Les céramiques d'HAP sont hautement biocompatibles avec les tissus osseux et possèdent un haut potentiel ostéogénique [3].

L'hydroxyapatite phosphocalcique appartient à la famille des apatites ainsi qu'à celle des phosphates de calcium, son rapport atomique théorique Ca/P est 10/6 soit environ 1,67 et sa densité théorique est de 3,156. Etant le principal constituant inorganique des os et des dents, l'HAP a largement été étudiée durant les cinq dernières décennies [6].

#### II.5. Structure cristalllographique de l'hydroxyapatite stœchiométrique

L'hydroxyapatite phosphocalcique a pour formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , de rapport atomique théorique ( $\text{Ca}/\text{P} = 1,67$ ) et de densité théorique de  $3,156 \text{ g/cm}^3$ . Elle se cristallise dans le système hexagonal selon le groupe d'espace  $\text{P6}_3/m$  (figure II.1).

Les valeurs des paramètres de maille du réseau cristalline  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont :

$$a = b = 9,432 \text{ \AA}, c = 6,881 \text{ \AA} [6].$$

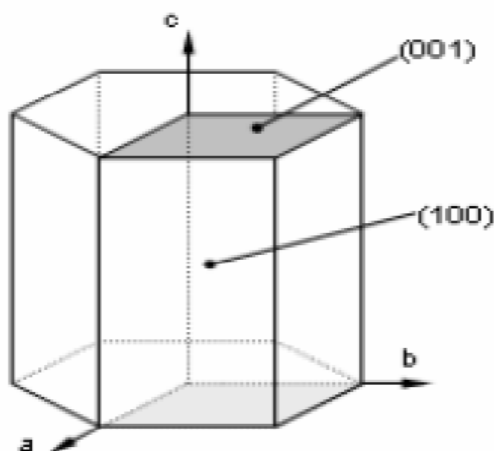


Fig.II.1. Structure cristalline de l'hydroxyapatite [6].

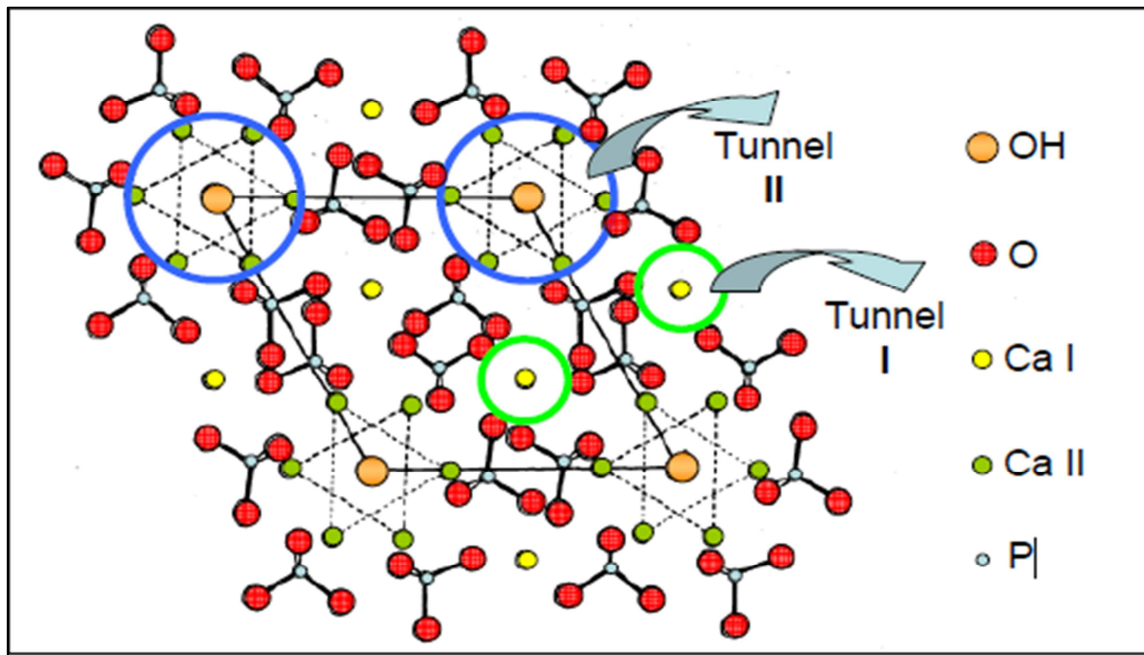
La structure cristallographique d'HAP est élaborée, comme combinaison remarquable il faut retenir l'existence des tunnels dans lesquels se trouvent les groupements  $\text{OH}^-$  par l'intermédiaire desquels se font les réactions chimiques pétrifiées [6].

La formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  représente la maille élémentaire de l'HAP synthétique, cette maille contient 10 ions  $\text{Ca}^{+2}$ , 6  $\text{PO}_4^{-3}$  et 2  $\text{OH}^-$  sa structure peut être décrite comme suit :

- ✓ Les dix atomes de  $\text{Ca}^{2+}$  occupant des sites définis par Ca(I) ou Ca(II) dépendant de leur environnement. Quatre ions de calcium occupent la position de Ca(I) en deux couches situées aux niveaux 0 et 1/2 de la maille. Les six ions restants occupent la position de Ca(II) en deux couches : trois situés aux niveaux 1/4 et trois autres aux niveaux 3/4.
- ✓ Les six ions tétraédriques  $\text{PO}_4^{-3}$  se trouvent en deux couches où ils sont situés aux niveaux 1/4 et 3/4 de la maille.
- ✓ Les deux ions  $\text{OH}^-$  se situent approximativement à la même hauteur que les plans contenant les atomes Ca(II) (1/4 et 3/4).

Si nous considérons la structure parallèlement à l'axe c, les ions  $\text{PO}_4^{-3}$  constituent des colonnes, liées les unes aux autres. En fait un atome de phosphore est lié à trois atomes d'oxygène d'une colonne et à un atome d'oxygène d'une colonne voisine. Les assemblages d'ions  $\text{PO}_4^{-3}$  sont sous la forme de nid d'abeille qui constitue l'armature du réseau et fournit une grande stabilité à la structure de l'apatite. Cet assemblage est parallèle à l'axe c et contient des tunnels ouverts [7].

Ces tunnels jouent un rôle très important dans les propriétés physico-chimiques des HAP. Donc ces derniers peuvent se comporter soit comme des échangeurs d'ions, soit comme des composés dans lesquels différents ions peuvent se substituer (figure II.2).



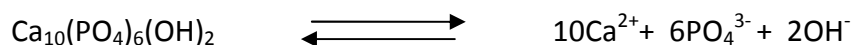
**Fig.II.2.** Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'HAP selon Young [8].

## II.6. Propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite

Généralement, l'HAP possède de nombreuses propriétés grâce à sa composition chimique. Ces propriétés leur confèrent un grand intérêt dans de nombreux domaines d'applications, en particulier dans les domaines des biomatériaux et la protection de l'environnement.

### II.6.1. Solubilité de l'hydroxyapatite

Le produit de solubilité de l'hydroxyapatite est défini par l'équation chimique de dissolution suivante [2] :



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation  $K_{\text{SP}}$ , appelée produit de solubilité, défini comme suit :

$$K_{\text{SP}} = (\text{Ca}^{2+})^{10} (\text{PO}_4^{3-})^6 (\text{OH}^-)^2$$

Où les parenthèses représentent l'activité de l'espèce en solution (assimilée à la concentration dans le cas de solutions diluées).

D'après la bibliographie, le produit de solubilité est compris entre  $10^{-117}$  et  $10^{-115}$  pour HAP. L'équilibre de solubilité est contrôlé par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation mais également par les équilibres acido-basiques des ions phosphates et calcium, et par l'équilibre inter facial d'adsorption-désorption. En effet l'hydroxyapatite placée au contact d'une solution aqueuse est capable de libérer et de fixer des quantités non négligeables de Ca et P avant d'atteindre l'équilibre de dissolution-précipitation [2]. Il a été montré que ces ions contrôlent en partie l'équilibre de dissolution, et sont à l'origine des dissolutions incongruentes observées par certains auteurs [9-10]. La solubilité de l'HAP dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité ...).

La solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque le pH augmente. Il est de même pour la température, la solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque la température de précipitation augmente ( $K_{SP}=2,2.10^{-117}$  à 25°C,  $K_{SP}=5,5.10^{-118}$  à 37°C)[3].

Le tableau II.2 ci-dessous rassemble quelques valeurs de produit de solubilité proposées dans la littérature. Ces constantes varient selon les conditions d'étude, la méthode de préparation de la poudre et sa cristallinité.

**Tableau. II.2.** Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'hydroxyapatite.

$K_{SP}$	Température (C°)	Référence
$9,24.10^{-118}$	25	[11]
$5,52.10^{-118}$	37	
$2,70.10^{-152}$	37	[12]
$1,76.10^{-152}$	52	
$6,62.10^{-126}$	25	[2]
$1,45.10^{-115}$	37	[13]

### II.6.2. Surface de l'hydroxyapatite

Les surfaces spécifiques (Ssp) publiées dans la littérature sont très variées. En générale, HAP est utilisée sous forme cristalline, les poudres synthétiques sont par conséquent

calcinées à différentes températures pour augmenter leur cristallinité et éliminer les impuretés. Cette calcination engendre une diminution de la surface spécifique [14].

Raynaud et al [15] ont effectué des synthèses de HAP avec différents rapports atomiques Ca/P finaux, par précipitation à partir de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Ils ont constaté que (Ssp) diminue avec l'augmentation du rapport Ca/P des poudres. Cette évolution est associée à la température de synthèse. Car pour un pH et une température de synthèse fixés, l'augmentation du rapport Ca/P final est obtenue en élevant la température de synthèse. L'augmentation de la température du milieu réactionnel active la croissance des particules et entraîne une diminution de (Ssp).

El Hammari et al [16] ont synthétisé HAP à partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  à température ambiante, le solvant utilisé était un mélange eau/éthanol (50-50 vol). Ce solvant moins polaire que l'eau a permis d'obtenir une poudre atteignant  $235 \text{ m}^2/\text{g}$  après séchage à  $100^\circ\text{C}$ . L'influence de la température de « calcination » a été testée, quatre couples (Ssp) température ont été reportés dans le tableau (II. 3).

**Tableau.II.3.** Surfaces spécifiques en fonction de la température de calcination [16].

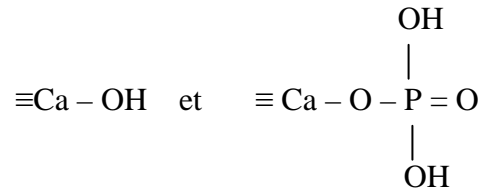
Température ( $^\circ\text{C}$ )	100	300	500	800
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	235	159	92	89

La réactivité chimique des minéraux est liée aux propriétés de leur surface. A la surface des minéraux, le réseau cristallin est cassé, laissant les atomes de la surface insaturés du point de vue de leur coordination. En milieu aqueux, la tendance à satisfaire la coordinance de ces ions est le moteur de la chimio-sorption de l'eau qui entraîne sa dissociation et sa combinaison, laissant apparaître les groupes fonctionnels de surface [14].

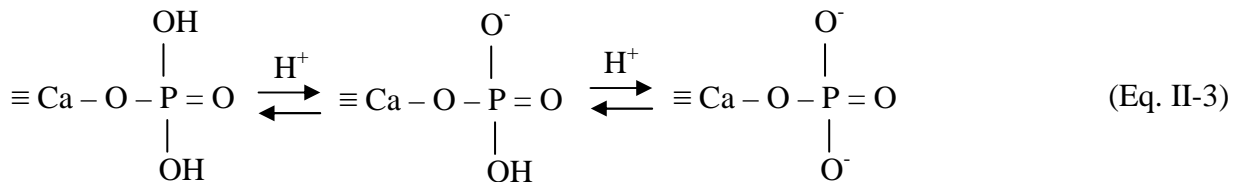
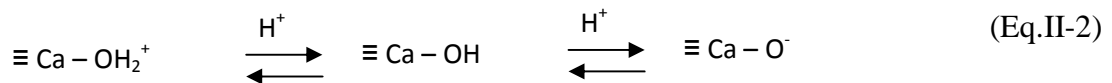
### II.6.3. Les groupements fonctionnels

D'après la littérature, l'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de natures différentes : des groupements fonctionnels phosphate et des groupements fonctionnels hydroxyle.

Wu et al. [17] ont montré que les groupements phosphates peuvent être liés à un seul atome de calcium de surface pour assurer l'électroneutralité de l'interface. Les équilibres de protonation et déprotonation des groupements de surface ont été définis comme suit :



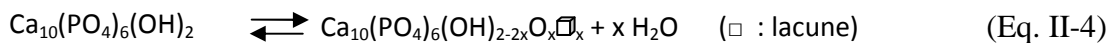
Ces derniers sont susceptibles d'adsorber ou de libérer des ions hydrogène selon les réactions :



#### II.6.4. Stabilité thermique

L'hydroxyapatite est thermodynamiquement stable et se décompose en phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (TCP) et phosphate tétracalcique  $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  (TCPM) à température élevée, fonction de la pression de vapeur d'eau [3-14].

La déstabilisation de l'hydroxyapatite débute par sa déshydroxylation en Oxyhydroxyapatite à partir de 850°C sous air ( $P_{\text{H}_2\text{O}} < 3,5 \text{ kPa}$ ), selon la réaction :



Dès que la température de décomposition est atteinte, soit environ 1400°C, l'Oxyhydroxyapatite se dissocie en TCPM et en TCP  $\alpha$ , qui est une variété allotropique du TCP stable au-dessus de 1180°C, selon la réaction :



## II.7. La substitution

Une des particularités de la structure cristallographique de l'hydroxyapatite réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substituant qui laissent cette structure inchangée.

Les mécanismes de la rétention des cations métalliques sont différents et comprennent l'échange ionique, l'adsorption, la dissolution/précipitation et la formation des surfaces complexes [18]. Il existe deux types de substitution dans le réseau apatitique :

Une des particularités de la structure de l'HAP réside dans sa capacité à accepter un grand nombre de substituant.

Selon les règles de substitution [2-19] plusieurs types de substitution sont possibles :

### II.7.1. Substitution d'ions de même charge et de taille différente

Cet échange a comme conséquence une légère déformation de la maille. La substitution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  par des ions de même charge et de taille différente conduit à une variation des paramètres cristallographiques  $a$  et  $c$  dans le même sens. Dans le cas de substitution d'un ion  $\text{OH}^-$  la variation des paramètres  $a$  et  $c$  est de sens inverse.

### II.7.2. Substitution d'ions de charge et/ou de taille différente

On distingue plusieurs possibilités :

- ✓ Les cations bivalents  $\text{Ca}^{2+}$  de l'hydroxyapatite peuvent être remplacés par d'autres cations monovalents, trivalents ou des lacunes( $\square$ ).
- ✓ Les groupements anioniques  $\text{PO}_4^{3-}$  peuvent également être substitués par des groupements trivalents, bivalents ou tétravalents.
- ✓ Les anions  $\text{OH}^-$  peuvent être substitués par des ions ou groupements anioniques bivalents ou des lacunes (V ou  $\square$ ).

Les principales substitutions rencontrées dans la littérature sont résumées sur le tableau (II.4) ci-après.

**Tableau.II.4.** Quelques exemples de substitutions possibles dans la structure apatitique [18].

Formule générale	Me <sub>10</sub>	(XO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	Y <sub>2</sub>
<b>Substitutions stœchiométriques</b>	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , ...	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ...	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , ...
<b>Substitutions non stœchiométriques</b>	Ln <sup>3+</sup> (La <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , ...),  Zr <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , ...  (□)Lacune	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ,  HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , GeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  , ...	O <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ...   (□)Lacune

A l'échelle atomique, que ce soit par la création des lacunes ou pour des raisons d'encombrement stérique, les substitutions ioniques modifient les paramètres de maille de la structure. A plus grande échelle, les substitutions engendrent, de manière générale, une baisse de cristallinité, une diminution de la stabilité thermique, ainsi qu'une augmentation de la solubilité. La substitution des ions OH<sup>-</sup> par les ions F<sup>-</sup> ou encore des ions Ca<sup>2+</sup> par les ions Pb<sup>2+</sup> déroge cependant à cette règle. En effet, ces substitutions tendent à réduire la solubilité de l'apatite.

## II .8. Caractérisation de l'Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Ces techniques incluent

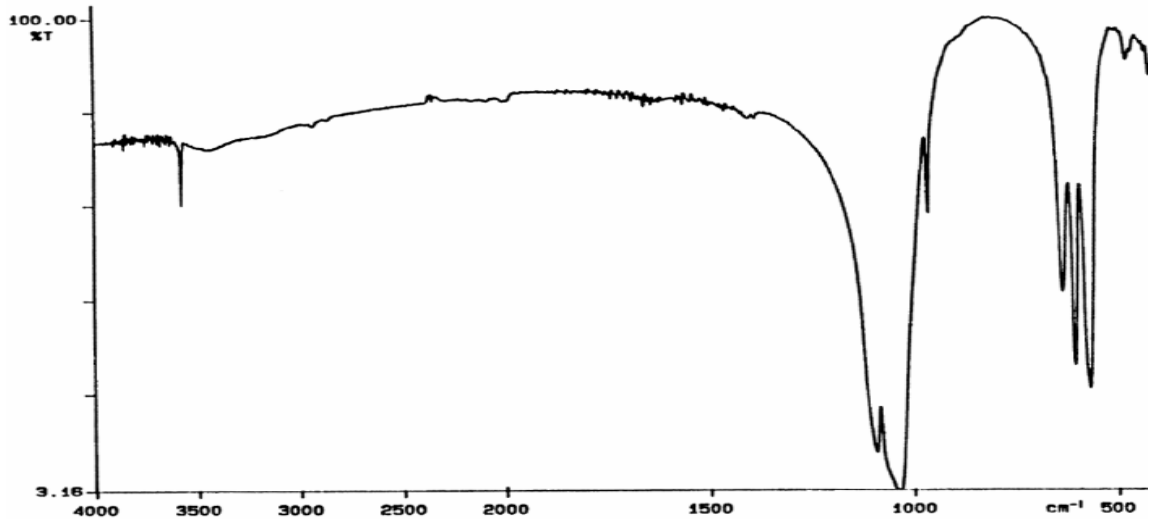
- le dosage des ions Ca<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, OH<sup>-</sup> par absorption atomique (flamme et four), spectroscopie UV-visible, . . . Il existe également une méthode par DRX pour déterminer le rapport atomique Ca/P des poudres calcinées à 1000°C pendant 15h;
- l'Analyse ThermoGravimétrique (pouvant être couplée à la mesure du flux de chaleur) pour évaluer la stabilité thermique des poudres, la quantité et la nature des sous-produits contenus dans les poudres ;
- la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton <sup>1</sup>H et essentiellement <sup>31</sup>P.
- la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) pour visualiser la morphologie des cristaux.

Cette section n'abordera que les deux principales méthodes rencontrées couramment dans la littérature. Les spectres infrarouges par transformée de Fourier (IRTF) ainsi que les



diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) sont principalement utilisés afin de valider la présence de HAP.

### II.8.1. Spectre Infra Rouge de l'hydroxyapatite



**Fig.II.3.** Spectre infrarouge (IR) de l'HAP [13].

L'adsorption IR de l'HAP est due aux vibrations des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{OH}^-$  [14]. Le spectre IR de l'HAP est caractérisé par deux pics pour  $\text{OH}^-$  à 3562 et 631  $\text{cm}^{-1}$  et un groupe de pics pour  $\text{PO}_4^{3-}$  à 474, 570, 601, 954, 1030 et 1081  $\text{cm}^{-1}$  comme le montre la figure (II.3).

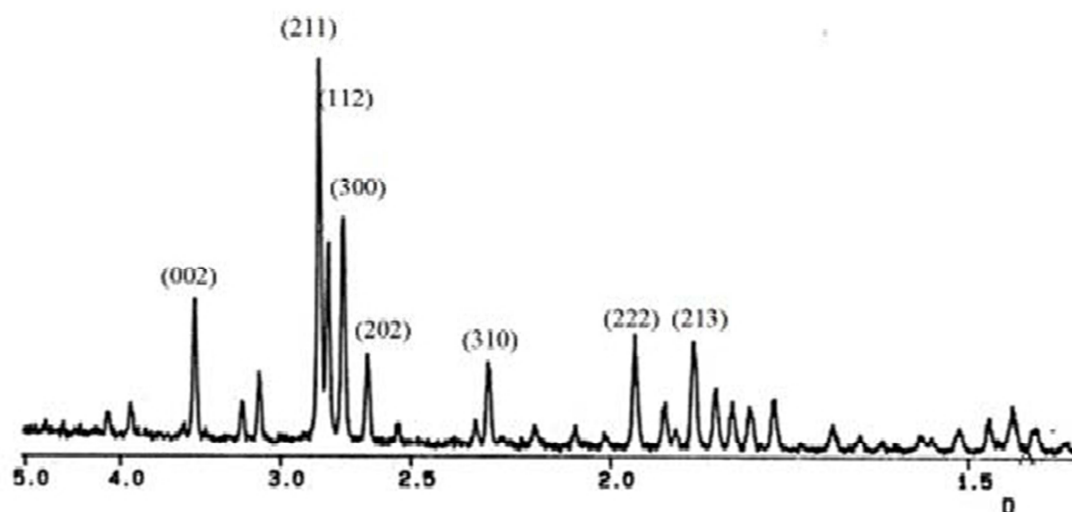
Le tableau ci-dessous rassemble les bandes caractéristiques des modes de vibration des groupements ioniques de l'hydroxyapatite phosphocalcique, leur attribution et également les bandes des impuretés pouvant accompagner l'hydroxyapatite.

**Tableau.II.5.** Position, intensité et attribution des bandes d'adsorption infrarouge de l'hydroxyapatite [3]

<i>Nombre d'ondes (cm-1)</i>	<i>Intensité</i>	<i>Attributions</i>
3562	Moyenne	$(\nu_s) OH^-$
1081	Forte	$(\nu_3) PO_4^{3-}$
1030	Très forte	$(\nu_3) PO_4^{3-}$
954	Forte	$(\nu_1) PO_4^{3-}$
631	Moyenne	$(\nu_s) OH^-$
601	Forte	$(\nu_4) PO_4^{3-}$
570	Forte	$(\nu_4) PO_4^{3-}$
474	Moyenne	$(\nu_2) PO_4^{3-}$

### II.8.2. Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'HAP est reporté sur la figure II.4.



**Fig.II.4.** Diagramme de diffraction des rayons x de l'HAP [3].

**Tableau.II.6.** Distances interréticulaires et intensités des principales raies de diffraction de l'hydroxyapatite [18].

<b>D Théorique (Å°)</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>h k l</b>
3,44	40	002
2,81	100	211
2,78	60	112
2,72	60	300
2,63	25	202
2,26	20	310
1,94	30	221
1,84	40	213

## II.9. Techniques de synthèses de l'hydroxyapatites

De nombreuses méthodes de préparation des apatites sont proposées dans la littérature. Toutefois, les différentes synthèses peuvent être classées en deux grandes catégories ; la voie sèche, fait intervenir des réactions en phase solide qui requiert des températures relativement élevées et des traitements thermiques assez longs. Ce mode de synthèse permet en revanche d'obtenir des poudres stœchiométriques bien cristallisées. Par contre, la voie humide fait intervenir des réactions de précipitation en phase aqueuse [15].

### II.9.1. Méthode par voie pyrosol (voie des ciments)

Ce procédé est fondé sur la pyrolyse d'un aérosol, qui est produit grâce aux vibrations engendrées à la surface d'une solution par un faisceau d'ultrasons dirigé vers l'interface gaz/solide [20].

### II.9.2. Méthode hydrothermale

Le principe de la synthèse hydrothermale consiste à chauffer au-dessus de 100°C un mélange des réactifs en solution sous une pression suffisamment haute (>1 atm) de telle sorte

à permettre une élévation de la température tout en empêchant l'eau de s'évaporer. Cette méthode conduit à l'obtention de poudres d'HAP fines, homogènes et bien cristallisées [2].

Dans une étude récente, M. Yoshimura et al [21] ont réalisé la transformation hydrothermale de la calcite en hydroxyapatite en présence de solutions saturées d'acide orthophosphorique dans un autoclave à 120°C et 180°C et un pH = 7.

### II.9.3. Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est basé sur la polymérisation de précurseurs organométalliques de type alcoxyde  $M(OR)_n$ . Après une hydrolyse contrôlée de cet alcoxyde en solution, la condensation des monomères conduit à des ponts oxo puis à un polymère oxyde. La polymérisation progressive de ces précurseurs forme des oligomères puis des polymères en augmentant ainsi la viscosité [22].

Cette méthode permettant un mélange homogène de phosphate et de calcium grâce à un contrôle strict des paramètres. Cependant, l'application de la technique sol-gel est limitée par la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le coût élevé des matières premières [6].

### II.9.4. Méthode de précipitation

Ce procédé de synthèse est le plus utilisé dans la fabrication de poudre d'hydroxyapatite, certainement grâce aux faibles coûts engendrés. Elle est la seule méthode ne faisant pas intervenir de hautes températures. Elle permet par conséquent d'obtenir des apatites peu cristallisées présentant des surfaces spécifiques élevées. Cette méthode confirme donc être la plus adaptée à notre étude, car elle fournit des poudres modulables du point de vue de leur réactivité [14]. La synthèse par précipitation se fait selon deux procédés différents : la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation.

#### a) Synthèse par neutralisation

Cette méthode de synthèse a été mise en œuvre par Wallayes et améliorée par Trombe. On peut citer deux méthodes de synthèse par neutralisation [23] :

Soit par neutralisation de  $Ca(OH)_2$  par  $H_3PO_4$  : elle consiste à neutraliser rapidement, en présence de quelques gouttes de phénolphtaléine servant d'indicateur de fin de réaction une solution aqueuse de calcium (0,1 M) par une solution aqueuse de phosphate (0,06 M), et le seul sous-produit de la réaction est l'eau. La réaction mise en jeu est la suivante :



La solution aqueuse de calcium (0,1 M) est préparée à partir de  $\text{CaCO}_3$  calciné au moufle à 900 °C et mis en suspension rapidement dans l'eau distillée.

Soit par neutralisation de  $\text{CaCO}_3$  par  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : elle est similaire à la précédente, à la seule différence que dans ce cas la neutralisation est réalisée entre une solution aqueuse (0,1 M) de  $\text{CaCO}_3$  séché à 10 °C et une solution aqueuse (0,06 M) de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### b) Synthèse par double décomposition à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

La méthode par double décomposition consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de calcium dans une solution du sel de phosphates, additionnée d'un excès d'ammonium en milieu ammoniacal de telle façon que le pH du mélange soit toujours entre 9 et 10, le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes. Les cations sont mélangés simultanément afin d'éviter une ségrégation lors de la précipitation [7].

Les principaux inconvénients de cette méthode viennent de sa mise en œuvre qui nécessite beaucoup de matériel et de sa vitesse de synthèse qui est plutôt lente. Cette méthode de synthèse permet de préparer l'hydroxyapatite stœchiométrique en effectuant une précipitation lente en milieu basique, La réaction mise en jeu s'écrit comme suit [7] :

La réaction mise en jeu s'écrit comme suit:



## II.10. Intérêt de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite trouve des applications dans divers domaines :

### II .10.1. Domaine biomédicale

De nombreux travaux fondamentaux et cliniques ont montré l'intérêt de l'HAP dans le domaine de la reconstruction osseuse. Vu que sa composition chimique est proche de celle des tissus durs des os et des dents, l'HAP synthétique est utilisées comme :

- ✓ Revêtement des prothèses en titane ;
- ✓ Comblement osseux ;
- ✓ Revêtement d'implants dentaires ;
- ✓ Implants oculaires ;
- ✓ Complément nutritionnel pour le traitement de l'ostéoporose.

Elle est également utilisée couramment comme phase stationnaire dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que la vitamine D3 et ses composés dérivés et les protéines dont l'adsorption sur l'HAP met en jeu des interactions entre les résidus carboxyliques et les résidus basiques à la surface des protéines avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  de l'hydroxyapatite respectivement [24].

### II.10.2. Domaine industriel

L'hydroxyapatite est employée comme catalyseur pour des réactions de déshydrogénation des alcools, elle constitue la source principale des engrais phosphates et sert à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphates. A moindre échelle, elle est également utilisée en pharmacie (excipient) et en chromatographie (colonne).

Elle est également utilisée comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, ainsi que dans l'industrie des sucres [9].

### II.10.3. Domaine environnemental

La surface de l'hydroxyapatite présente une grande capacité d'adsorption. Cette propriété est exploitée dans le domaine de la purification des eaux et des sols, ainsi l'HAP est utilisée comme adsorbant minéral des métaux lourds (Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Ni .....).

Les apatites sont aussi utilisées comme additifs potentiels pour le traitement des sols pollués et comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières construites pour le confinement des déchets radioactifs [25].

## II.11. Quelques exemples de synthèse des apatites naturelles

La rétention des métaux lourds et des polluants organiques par l'hydroxyapatite est un sujet abordé par plusieurs chercheurs. Mais l'application de leurs travaux à l'échelle industrielle s'avère limitée.

Les biosorbants semblent être ces alternatives. Ces composés peuvent être des matières revalorisées à partir des déchets industriels, agricoles, biologiques ou issus de la biomasse microbienne, ou tout simplement des matériaux naturels (argiles) [26]. Ils possèdent de grandes aptitudes de rétention des métaux lourds, allant jusqu'à retenir des concentrations en éléments traces de 100 mg/L jusqu'à 1 mg/L [27].

En effet, beaucoup d'articles portent sur l'utilisation d'hydroxyapatite comme biosorbant. Par exemple, En 2000, Cheung et al [28], ont étudié l'adsorption du cadmium sur un biosorbant préparé à partir de l'os. Ils ont remarqué que la capacité d'adsorption de celui-ci est importante et ils ont conclu que l'os calciné peut être considéré comme un adsorbant souhaitable pour le traitement d'une eau polluée par le cadmium.

Dans le but d'évaluer l'influence du traitement thermique sur la capacité d'adsorption d'un biosorbants, Ozawa et al [29], ont préparé deux biosorbants (hydroxyapatite) à partir de l'os de poisson (cru et fritté à 600 °C), puis ils ont utilisé ces derniers pour l'élimination du plomb. Ces auteurs concluent que l'os du poisson fritté à 600 °C donne une capacité d'adsorption importante.

Dahbi et al [30] ont employé ce biosorbant pour la rétention du  $\text{Cr}^{3+}$ , un rendement de 90% a été obtenu pour  $\text{pH} = 2$ , avec 2 g/L de suspension et au bout de 30 min. Quant à Abdel-Halim et al [31], ils ont comparé les propriétés adsorbants d'un biosorbant préparé à partir de l'os avec celle d'autres adsorbants (céramique, charbon actif et une plante (Nile rose)). Ils ont montré que la capacité du biosorbant préparé à partir du l'os est supérieure à celle d'autres adsorbants.

Meski et al [32], ont préparé des poudres d'hydroxyapatite à partir des nitrates, de carbonates et des coquilles d'œufs crues. Puis ils ont utilisés ce dernier pour l'adsorption des ions de plomb dans les solutions aqueuses. Ils concluent que cette apatite donne une capacité d'adsorption importante et que un temps de une heure est nécessaire pour que le taux de sorption atteint 99%.

---

*Références bibliographiques*

---



- [1] **A. Nounah**, « les apatites calcocadmées : introduction, localisation et extraction du cadmium », Thèse de doctorat, NP de Toulouse, (1992).
- [2] **J.C .Elliot**, «structure and chemistry of the apatite and other orthophosphates, studies in inorganic chemistry», Elsevier Editor, Amsterdam-London-New York-Tokyo, 18, (1994).
- [3] **F. Cabanes**, « Déphosphoration des effluents : précipitation et valorisation du phosphore », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2006).
- [4] **S. Meski**, « Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et élaboration des apatites par les plans par des expériences », Thèse de doctorat, Université de Bejaia, (2012).
- [5] **S. V. Dorozhkin**, « Nanodimensional and nanocrystalline apatites and other calcium orthophosphates in biomedical engineering », biology and medicine Materials, 2 pp 1975-2045, (2009).
- [6] **Y. Xu, and F. W. Schwartz**, « Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solution », Journal of contaminant hydrology, 15 pp 187-206, (1994).
- [7] **A.Y. Desai**, « Fabrication and characterization of titanium-doped Hydroxyapatite thin films », Mémoire de Magister, Université de Cambridge, (2007).
- [8] **R. A. Young**, «Some aspects of cristal structural modeling of biological apatites», C. N. R. S. Paris, pp 21-40, (1975).
- [9] **Y. Avnimelech, E. C. Moreno and W. E. Brown**, « Solubility and surface properties of finely divided hydroxyapatite », Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, 77A, pp 149-153, (1972).
- [10] **A. N. Smith, A. M. Posner and J. P. Quirk**, «Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite», Journal of Colloid and Interface Science, 48 pp 442-449, (1974).
- [11] **H. McDowell, T. M. Gregory and W .E Brown**, «Solubility of  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  in the system  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 5,15,25 and  $37\text{C}^\circ$ »,Journal of Research of the national Bureau of Standards,81 pp 273-281, (1977).
- [12] **P. Vieillard and Y. Tardy**, «Thermochemical properties of phosphates, Crystallochemical aspect of the phosphate minerals », J .O. Nriagu and P.B. Moore, Springer-Verlag,Heidelberg, New York, Tokyo, pp171-198, (1984).
- [13] **P. P. Mahapatra, H. Mishra and N.S. Chickerur**, « Solubility and thermodynamic data of cadmium hydroxyapatite in aqueous media», thermochimica Acta, 54 pp 1-8, (1982).

- [14] **D. Marchat**, « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2005).
- [15] **S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant and J. P. Laval**, «Determination of calcium/phosphorus atomic ratio of calcium phosphate apatites using X-ray diffraction diffractometry », *J. Am. Ceram. Soc* , vol. 84 pp 359–366,(2001).
- [16] **L. El-Hammari, H. Merroun, T. Coradin, S. Cassaignon, A. Laghizil and A. Saoiabi**, «Mesoporous hydroxyapatites prepared in ethanol–water media: structure and surface properties», *Mater. Chem.Phys.* 104 pp 448–453, (2007).
- [17] **L. Wu, W. Forsling and P. W. Schindler**, « Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution », *Journal of Colloid and Interface Science*, 147 pp 178-185,(1991).
- [18] **P. J. Panteix**, «Synthèse et Caractérisation de Conducteurs Ioniques a Structure Apatitique», Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2005).
- [19] **J. O. N’Riagu, P.B. Moore**, « Phosphate minerals», Springer Verlag, Heidelberg (1984).
- [20] **M. Z. Iqbal, Z. R. Farooq, M. Kabir and M. Shafiq**, «Toxic Effects of Lead and Cadmium on Germination and Seedling Growth of Albizia Lebbeck (L.) Benth», *Pakistan Journal of Botany*, 41pp 27 – 33, (2009).
- [21] **M. Yoshimura, P. Sujaridworakum, Fu Koh , T. Fujiwara, D. Pongkao and A. Ahniyaz**, «Hydrothermal Conversion of Calcite Crystals to hydroxyapatite», *Materials Science and Engineering C*, 24 pp 521-525, (2004).
- [22] **G. Bezzi, A. Celotti and E. Landi**, «A Novel Sol-Gel Technique for Hydroxyapatite Preparation », *Materials Chemistry and Physics*, 78 pp 816-824, (2003).
- [23] **O. Britel**, «Modélisation et Optimisation par la Méthodologie des Plans d’Expériences de la Synthèse : de l’Hydroxyapatite Phosphocalcique, du Phosphate Tricalcique Apatitique et du Phosphate de Calcium Apatitique Carbonate» Thèse de doctorat d’Etat, Université Mohammed V- Agdel de Maroc, (2007).
- [24] **N. Oubagha**, «Décontamination des Eaux Contenant les Colorants Textiles et les Adjuvants par des Matériaux Naturels et Synthétique», Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, (2011).
- [25] **R. R. Sheha**, « Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatite », *Journal of Colloid and Interface Science*, 310 pp18-26, (2007).

- [26] **S. Lu, S. W. Gibb and E. Cochrane**, « Effective removal of zinc ions from aqueous solution using crab carapace biosorbant », *Journal of Hazardous Materials*, 149pp 208-217, (2007).
- [27] **T. Fan, Y. Liu, B. Feng, G. Zeng, C. Yang, M. Zhou, H. Zhou, Z. Tan and X. Wang**, « Biosorption of cadmium (II) and lead (II) by using penicillium simplicissimum: Isotherms, kinetics and thermodynamics », *Journal of Hazardous Materials*, (2008).
- [28] **C. W. Cheung, J. F. Porter and G. McKay**, « Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char », *American Chemical Society*, (2000).
- [29] **M. Ozawa and S. Kanahara**, « Removal of aqueous lead by fish-bone waste hydroxyapatite powder », *Journal of Materials Science*, 40 pp1037-1038, (2005).
- [30] **S. Dahbi, M. Azzi and M. de la Guardia**, « Removal of hexavalent chromium wastewaters by bone charcoal », *Analytical Chemistry*, 363 pp 404-40, (1999).
- [31] **S. H. Abdel-Halim, A. M. A. Shehata and M. F. El-Shahat**, « Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials », *Water Research*, 37 pp 1678-1683, (2003).
- [32] **S. Meski, S. Ziani and H. Khireddine** «Removal of lead ion by hydroxyapatite prepared from the egg shell», *J .Chem & Ing, Data* 55pp 3923-3928, (2010).

---

***Chapitre. III***  
***Fonctionnalisation de la surface de l'apatite***

---

### III.1. Introduction

La diversité des méthodes de synthèse des apatites aboutit à l'amélioration de leurs propriétés physico-chimiques (structurale, texturale, mécanique, etc...). Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la modification de la surface des apatites afin d'améliorer leur réactivité vis-à-vis des substances nocives.

### III.2. Fonctionnalisation de la surface de l'apatite

La fonctionnalisation de la surface d'une hydroxyapatite est réalisée selon des procédés en phase liquide. Partant d'une surface bien structurée, les molécules sont greffées directement sur la matrice apatitique. Ce greffage doit être homogène et préserve la structure apatitique.

La modification de la surface de l'apatite est principalement réalisée par greffage d'espèces organiques ou biologiques. Cette modification est une voie efficace pour obtenir un matériel ayant des propriétés spécifiques.

Les récents progrès scientifiques en nanotechnologie ont montré l'intérêt qu'apportent les nanoparticules par leurs propriétés physico-chimiques. Cette section est relative à une étude.

Plusieurs études ont porté sur la modification de la surface de l'hydroxyapatite par des molécules organiques phosphatées [1]. Des études ont montré la possibilité de greffer un polymère organique à la surface de l'hydroxyapatite par précipitation [2].

### III.3. Greffage de l'hydroxyapatite

#### III.3.1. Greffage par des ions

Il y a plusieurs études qui sont réalisées sur le dopage par certains ions.

Constantin et al [3] ont réalisé le dopage de L'HAP par l'euprimum. Les analyses de DRX préliminaires ont montré que  $\text{Eu}^{3+}$  a été greffé avec succès dans HAP, et nulle autre phase cristalline n'a été découverte à côté de la phase hydroxyapatite. Les propriétés des hydroxyapatites peuvent être améliorées en dopant les HAP avec des ions présent naturellement dans l'os tels que le zinc, le strontium ou encore le magnésium.

### III.3.2. Greffage par des polymères

Certains composites hydroxyapatite-polymère ont été créés pour compenser la faiblesse mécanique de l'HAP [4]. Les composites HAP /polymères présentent une excellente activité biologique en raison de la teneur en HAP dans le composite, et peut être adapté à répondre aux exigences de souplesse et de ténacité pour les substituts osseux.

Les propriétés physiques et mécaniques des composites HAP / polymères sont influencées non seulement par la structure du polymère, la taille des particules et la fraction volumique de l'HAP, mais aussi par adhésion interfaciale entre le remplissage de l'HAP et la matrice du polymère. Il y a plusieurs polymères disponibles dans la nature qui peuvent être utilisés comme liant pour l'HAP [5] : les polyesters synthétiques biodégradables tels que poly (acide lactique) (PLA) et poly (lactide-co-glycolide) (PLGA), le polymère acide phosphonique vinyle (PVA), le chitosane...etc.

#### a) Le polymère PLA

Parmi les nombreux polymères étudiés jusqu'ici, les polylactides (PLA) se sont avérés être les polyesters biodégradables, les plus attrayants avec une haute résistance mécanique[6]. PLA peut être décomposé en métabolites non-toxique par les organismes. Cependant, les gammes de son application sont limitées du à son hydrophobicité et à la difficulté de contrôler le taux d'hydrolyse [7].

#### b) Le polymère PLGA

Le copolymère PLGA est l'une des matrices les plus potentiels et souvent utilisés comme matériau de construction pour ingénierie tissulaire. Il est utilisé dans la réparation osseuse. Les applications ont montré qu'il peut-être biocompatible, non-toxique et non inflammatoire [7].

Il est conclu par Constantin et all [3] que le composite HAP/PLGA a amélioré la capacité de minéralisation ostéogèneses, et de biodégradation dans les implants intramusculaires et de remplacement pour l'os.

### c) Le polymère d'acide phosphonique vinyle (PVA)

L'acide phosphonique vinyle (PVA) est un composé organique. Il est très connu par son pouvoir complexant des métaux. Le composite HAP/PVA a été étudié par plusieurs scientifiques. L'action de PVA a été bien remarquée par l'amélioration de la surface spécifique [8].

Basé sur la capacité d'échanger des ions phosphonates avec les cristaux HAP, tout polymère contenant un certain nombre d'acide phosphonique devrait avoir une plus grande affinité pour les particules HAP [9].

### d) Le chitosane

Le chitosane (Cs) est un polymère naturel biodégradable, substitué de la chitine. De nombreuses études ont été effectuées pour améliorer les propriétés du composite HAP/Cs.

## III.4. Généralités sur le chitosane

En 1811, le Professeur Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides.

Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, ce n'est qu'en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler [10].

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Et depuis 1970, La production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation puisque nous savons qu'ils se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables [11].

Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable [12].

### III.4.1. La chitine

La chitine est le polysaccharide le plus abondant dans la biomasse après la cellulose, elle se trouve en énorme quantité dans l'environnement [13]. Elle est présente dans la plupart des familles des espèces vivantes, et constitue le polymère de structure des cuticules ou exosquelettes des arthropodes (crustacés, insectes, arachnides), de l'endosquelette des céphalopodes (calamars, seiches).

Elle est également présente dans les parois cellulaires et la matrice extracellulaire de la plupart des champignons, de certaines levures et algues ; Il s'agit d'un copolymère linéaire constitué d'unités D-glucosamine et N-acétyl-D-glucosamine reliées par une liaison glycosidique [14,15].

La chitine, dont la structure chimique est représentée sur la figure (III.1), contient un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [16]. Elle est insoluble en milieu aqueux et dans les solvants organiques usuels [14].

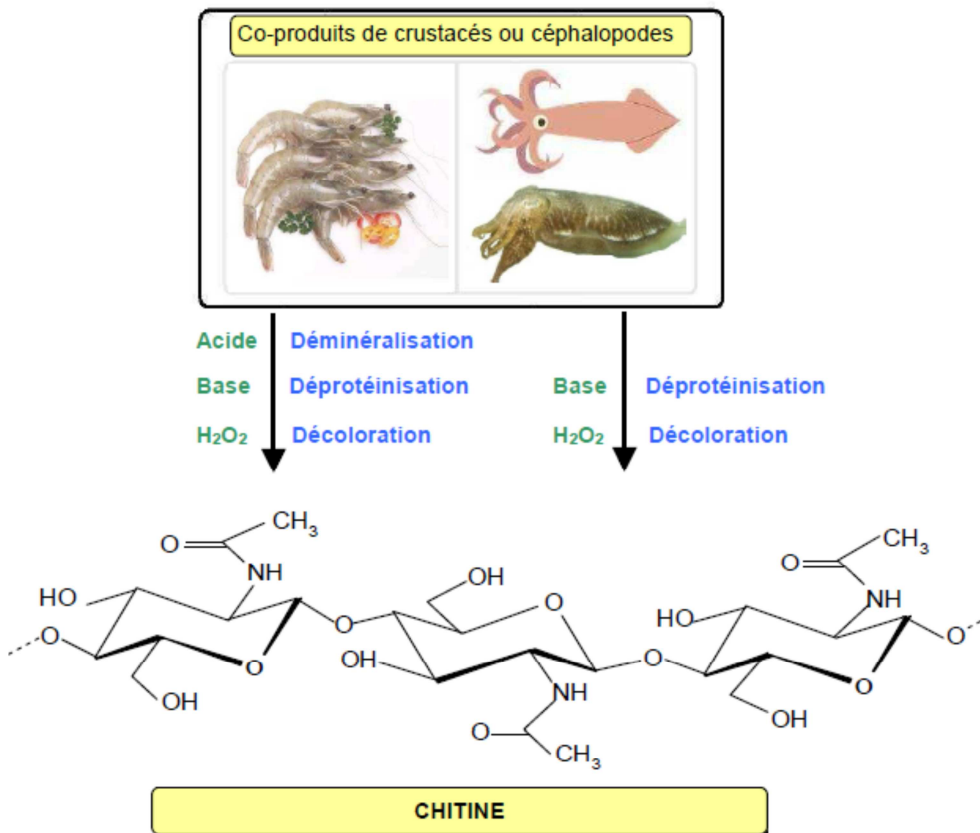


Fig.III.1. Procédé d'obtention de la chitine.



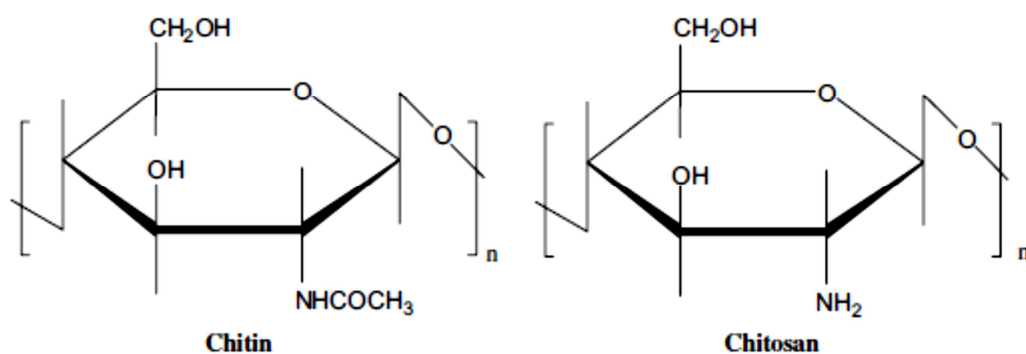
### III.4.2. Le chitosane

Le chitosane est le principal dérivé de la chitine, polymère d'origine naturelle issu de l'exosquelette des arthropodes et de l'endosquelette des céphalopodes [17]. Le chitosane a aussi la même structure chimique que la chitine, dont la structure chimique, représentée par la Figure (III.1), résulte de l'enchaînement d'unités de répétition de N-acetyl-Dglucosamine et D-glucosamine liées par des liaisons de type  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Le nombre et la distribution des unités a notamment une influence sur les propriétés biologiques du matériau [18]. Ce polymère diffère par son degré d'acétylation, Néanmoins, nous appellerons chitosane tout copolymère dont le DA est inférieur à 60 % comme c'est l'usage dans la littérature relative à ce biopolymère [17].

#### III.4.2.1. Structure chimique du chitosane

Le chitosane dont la formule chimique est  $(C_6H_{11}NO_4)_n$  [19], possède généralement, trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone C(2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C(3) et le carbone C(6).

La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés mécaniques et biologiques [20].



**Fig.III.2.** Structure chimique d'un monomère de chitine ou de chitosane [20].

### III.4.2.2. Elaboration du chitosane

La production commerciale de chitosane utilise la chitine provenant des crevettes et des crabes, les deux sources naturelles les plus abondantes [21, 22].

La chitine est présente dans les co-produits sous forme de complexe chitine-protéines-minéraux (principalement du carbonate de calcium).

Elle est extraite en trois étapes :

- ✓ Déminéralisation par hydrolyse acide pour éliminer les minéraux
- ✓ Déprotéinisation par hydrolyse basique pour éliminer les protéines
- ✓ Décoloration (ou blanchiment) : étape facultative pour éliminer les pigments

Entre ces différentes étapes, des opérations de lavage sont nécessaires [23].

La chitine peut ensuite être désacétylée pour obtenir le chitosane.

La chitine peut être convertie en chitosane par :

- ✓ voie chimique : une désacétylation alcaline homogène ou hétérogène (la plupart de ces méthodes utilisent NaOH ou  $[NH_2 - NH_2]$ ) [24].
- ✓ voie enzymatique: avec la chitine désacétylase qui catalyse l'hydrolyse des liaisons N-acétamide de la chitine [25].

### III.4.2.3. Caractérisation du chitosane

Le chitosane est caractérisé par son degré de désacétylation, sa viscosité et son poids moléculaire.

### III.4.2.4. Détermination du degré de désacétylation (DDA)

Le degré de désacétylation représente la proportion d'unités amine-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques. Le paramètre DDA est extrêmement important car il influe directement sur le comportement de ce polymère en solution, à savoir [26] : La solubilité du chitosane, la flexibilité des chaînes macromoléculaire, la conformation du polymère, la viscosité des solutions.

De nombreuses techniques permettent la caractérisation du DDA du chitosane comme la spectrophotométrie IR, la RMN du proton ( $^1H$ ) liquide, de l'azote ( $^{15}N$ ) et du carbone

(13C) [27]. Le dosage conductimétrique et le titrage potentiométrique sont des méthodes sûres et justes pour déterminer le DDA ; Ce sont aussi des méthodes simples et peu coûteuses comparées aux autres méthodes d'analyse. Elles consistent à solubiliser du chitosane dans un excès d'acide chlorhydrique et ensuite dosé par une solution d'hydroxyde de sodium [19]

#### III.4.2.5. Détermination de la masse molaire

Deux techniques sont principalement employées pour déterminer la (MM) du chitosane: la viscosimètre et la chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière. La plus employée est la viscosimètre. Elle nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink afin de déterminer la viscosité [20].

$$\eta = K M^a.$$

$\eta$ : la viscosité intrinsèque.

M : le poids moléculaire moyen du polymère.

K et a : des paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une température donnée.

#### III.4.2.6. La solubilité

Le chitosane est soluble dans les acides faiblement dilués (comme l'acide acétique, lactique, citrique,...) à des pH < 6 formant des sels. La solubilité du chitosane varie en fonction de son DDA et la méthode de la désacétylation mise en œuvre. La distribution des groupes N- acétyl sur la chaîne polymérique peut contrôler aussi la solubilité des solutions données [20].

La solubilité du chitosane dépend de son DA cependant l'équilibre entre les fonctions amines du chitosane et les ions hydroniums est alors établi [19]:



#### III.4.2.7. La cristallinité

La cristallinité de la chitine et du chitosane est un paramètre important. Elle contrôle un certain nombre de propriétés de gonflement dans l'eau et les propriétés diffusionnelles. Les

chaines de polymères peuvent être agencées de différentes manières suivant l'origine du matériau [20].

#### **III.4.2.8. Propriétés du chitosane**

Le chitosane possède de nombreuses propriétés biologiques qui le rendent intéressant pour des applications dans le domaine de la santé. Il est ainsi bioactif (favorise la prolifération cellulaire), biodégradable (se résorbe de manière naturelle), et biocompatible (tolère par l'organisme). Par ailleurs, sa structure chimique lui confère des propriétés d'adsorption vis-à-vis de différents composés en solution (colorants, métaux, ...).

##### **a) Propriétés biologiques**

La principale propriété biologique ayant conduit au choix du chitosane pour cette étude est sa capacité d'accélération du processus de cicatrisation des plaies, propriété découlant de sa bioactivité, mise en évidence par de nombreux auteurs [28] et due à la structure de type glycos aminoglycane du chitosane.

Parce qu'il est également biocompatible, c'est à dire apte à être utilisé avec une réponse appropriée de l'organisme sans entraîner d'effets adverses, le chitosane est utilisé pour ses capacités à induire la régénération des tissus [29].

##### **b) Propriétés d'adsorption**

De nombreuses études ont mis en évidence les propriétés d'adsorption en phase liquide du chitosane vis-à-vis d'ions métalliques ou de composés organiques de type colorants. Le chitosane est soit utilisé seul, soit au sein de matériaux [30]. Contrairement au charbon actif, le chitosane n'est pas un matériau poreux à l'état natif. Ses propriétés de fixation, largement étudiées à des fins de dépollution d'effluents, sont liées à sa structure chimique, et plus particulièrement aux fonctions amines ( $-NH_2$ ) et hydroxyles ( $-OH$ ) réparties le long des chaînes de polymère [31].

#### **III.4.2.9. Intérêt du chitosane**

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études pour en développer ne cessent de se multiplier à cause de ses propriétés physico-chimiques et biologiques, de plus, son coût de fabrication est peu élevé [32]. Le chitosane joue un rôle important dans divers domaines comme les industries d'alimentations, de textiles, et de produits de beauté en plus des applications environnementales et biomédicales [20].

#### **III.4.2.10. Applications du chitosane**

Compte tenu de sa structure chimique, et en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques, le chitosane trouve des applications importantes dans plusieurs domaines (agriculture, santé, environnement, ...).

Dans le secteur agroalimentaire, deux principales applications du chitosane sont exploitées. En premier lieu, de par ses propriétés flocculantes, il permet de séparer les particules colloïdales dispersées dans les résidus des industries de transformation. En second lieu, il est utilisé comme matrice pour l'immobilisation d'enzymes ou de cellules microbiennes, animales et végétales [33].

Les potentiels environnementaux du chitosane ont suscité un grand nombre de recherches dans le traitement d'assainissement des eaux, dans la réduction de la turbidité et dans la stabilisation des hydrocarbures. Le chitosane permet de traiter les eaux (de rinçage ou résiduelles) chargées en métaux lourds et/ou en métaux précieux de différentes sources, induisant à une diminution globale des coûts opérationnels de l'industrie [34].

---

*Références bibliographiques*

---

- [1] **L. El-Hammari, H. Merroun, T. Coradin, S. Cassaignon, A. Laghzizil and A. Saoiabi**, «Mesoporous hydroxyapatites prepared in ethanol–water media: structure and surface properties», *Mater. Chem.Phys*, 104 pp 448–453, (2007).
- [2] **S. Saoiabi , S. EL Asri , A. Laghzizil , T. Coradin and K. Lahlil**, « Nanoporous surface of organofunctionalized hydroxyapatite fabricated from natural phosphate rock», *Materials Letters*, 64 pp 2679–268, (2010).
- [3] **L. V. Constantin, S. Iconaru and S. Ciobanu**, «Europium doped hydroxyapatite for applications in environmental field», *Romanian Reports in Physics*, Vol. 64, No. 3, pp 788–794, (2012).
- [4] **H. P. Zhang, X. Lu, Y. Leng, L. Fang, S. Qu, B. Feng, J. Weng and J. Wang**, «Molecular dynamics simulations on the interaction between polymers and hydroxyapatite with and without coupling agents», *Acta Biomaterialia*, v. 5 pp 1169-118, (2009).
- [5] **N. Gupta, A. K. Kushwaha and M. C. Chattopadhyaya**, « Adsorptive removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43 pp 125–131, (2011).
- [6] **P. Zhang, Z. Hong, T.Yu, X. Chen and X. Jing**, «In vivo mineralization and osteogenesis of nanocomposite scaffold of poly (lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite surface-grafted with poly(L-lactide) », *Biomaterials*, 30 pp 58–70, (2008).
- [7] **X. Cai, H .Tong, X. Shen, W. Chen, J. Yan and J. Hua**, « Preparation and characterization of homogeneous chitosan–polylactic acid/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering and evaluation of its mechanical properties », *Acta Biomaterialia* , 5pp 2693-2703, (2009).
- [8] **S .El Asri**, « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales », Thèse de doctorat université Mohammed V- AGDAL, (2009).
- [9] **N. Pramanik, S. Mohapatra, P. Bhargava and P. Pramanik**, « Chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite (HAp)-poly (ethylene co vinyl alcohol) (EVA) nanocomposite using a phosphonic acid coupling agent for orthopedic applications», *Materials Science and Engineering*, pp 228–236, (2009).
- [10] **N. E. Suyatama**, « Développement de films biodégradables à base de chitosane : études du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation ». Thèse de doctorat, Université de Reims, (2006).
- [11] **A.E. Paviath, D. S. Wong, and G.H. Robertson**, « chitosan, preparation, structure, and Properties) », *Western Regional Research Center Agricultural Research Service, U.S.*

Department of Agriculture; Chitosan, Preparation, Structure and Properties, Inc CRC Press, (2009).

[12] **R. Kumar**, « Chitin and chitosan applications», M.N.V. React. Function. Polym, 46 pp 1-27, (2000).

[13] **M. L. Pêcheries**, « Etude sur le potentiel d'utilisation du chitosane comme facteur de croissance et de protection des plants contre le gel et les maladies, Considération sur les propriétés phytosanitaires et antifongiques du chitosane et de ses dérivés », Centre collégial de transfert de technologie en foresterie, (2002).

[14] **A.Pernet-Poil-Chevrier**, « Nouvelle méthode de préparation de chitooligosaccharides possédant une structure et une architecture contrôlées présentation du chitosane», Thèse de doctorat, université de Lyon, (2009).

[15] **E. Assaad**, « Etude du processus coagulation-floculation du système montmorillonite chitosane dans l'élimination de métaux de transition», Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, (2006).

[16] **F. Devedec**, «Séparation des oligomères du chitosane par chromatographie d'affinité sur ions métalliques immobilisés», Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, (2008).

[17] **L. Vachoud**, «Etude de la relation structure-propriétés des gels de chitine», Thèse de doctorat, Université Lyon 1, (1999).

[18] **K.V. Harish Prashanth and R.N. Tharanathan**, «Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential-an overview», Trends in Food Science & Technology, 18, pp 117- 131, (2007).

[19] Codex œnologique international Chitosane COEI-1-CHITOS, (2009).

[20] **M. Keddou**, « Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane», Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bouguera Boumérdes, (2008).

[21] **F. Shahidi and R. Abuzaytoun**, « Chitin, chitosan, and co-products : Chemistry, production, applications and health effects»,Advances in Food and Nutrition Research, 49 pp 93-135, (2005).

[22] **G. Skjak-braek, T. Anthonsen and P. Sandford**, « Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications», Elsevier London and New York, (1989)



- [23] **I. Aranaz , M. Mengibar ,R. Harris , I. Panos , B. Miralles, N. Acosta, G. Galed and A. Heras**, « Functional characterzation of chitin and chitosan», *Current Chemical Biology*, 3 pp 203-230, (2009).
- [24] **B. Ke Liang Chang, G.T. John Lee and F. Wen- Rong**, « Heterogeneous ndeacetylation of chitin in alkaline solution », *carbohydrate research*, 303 pp 327- 332, (1997).
- [25] **I.Tsigos, A. Martinou, D. Kafetzopoulos and V. Bouriotis**, « Chitin deacetylases: new, versatile tools in biotechnology», *TIBTECH JULY*, (2000).
- [26] **M. Rinaudo**, « Chitin and chitosan: properties and applications», *Progress in Polymer Science*, 31 pp 603-632, (2006).
- [27] **K. R. Mohamed, Z. M. El-Rashidy and A. A. Salama**, « In vitro properties of nanohydroxyapatite/ chitosan biocomposites », *Ceramics International*, 37 pp 3265–3271, (2011).
- [28] **H. Ueno ,Y. Yamada ,I. Tanaka and N. Kaba** , «Accelerating effects of chitosan for healing at early phase of experimental open wound in dogs», *Biomaterials*, 20 pp1407-1414, (1999).
- [29] **N. Minoura ,T. Koyano, N.Koshizaki,H. Umehara ,M. Nagura and K. Kobayashi**, «Preparation, properties, and cell attachment/growth behavior of PVA/chitosan-blended hydrogels», *Materials Science and Engineering, C* 6 pp 275-280, (1998).
- [30] **L. Wang and A. Wang**, «Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite», *Journal of Hazardous Materials*, 147 pp979-985, (2007).
- [31] **M.Y. Chang and R.S. Juang**, « Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 269 pp35-46, (2005).
- [32] **D. Cui-Cui, T. Shu-Hua and H. Pan**, «In-situ generation of chitosan/hydroxyapatite composite microspheres for biomedical application», *Materials Letters*, 79 pp 72–74, (2012).
- [33] **F. Shahidi and R. Abuzaytoun**, «Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, productions, applications, and health effects». *Adv. Food Nutr. Res*, 49 pp 93-135, (2005).
- [34] **H. Zemmouri**, «Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux». *Mémoire de Magister, Ecole Nationale polytechnique*, (2008).

---

*Chapitre. IV*  
*Synthèse et caractérisation des poudres*  
*d'hydroxyapatites*

---

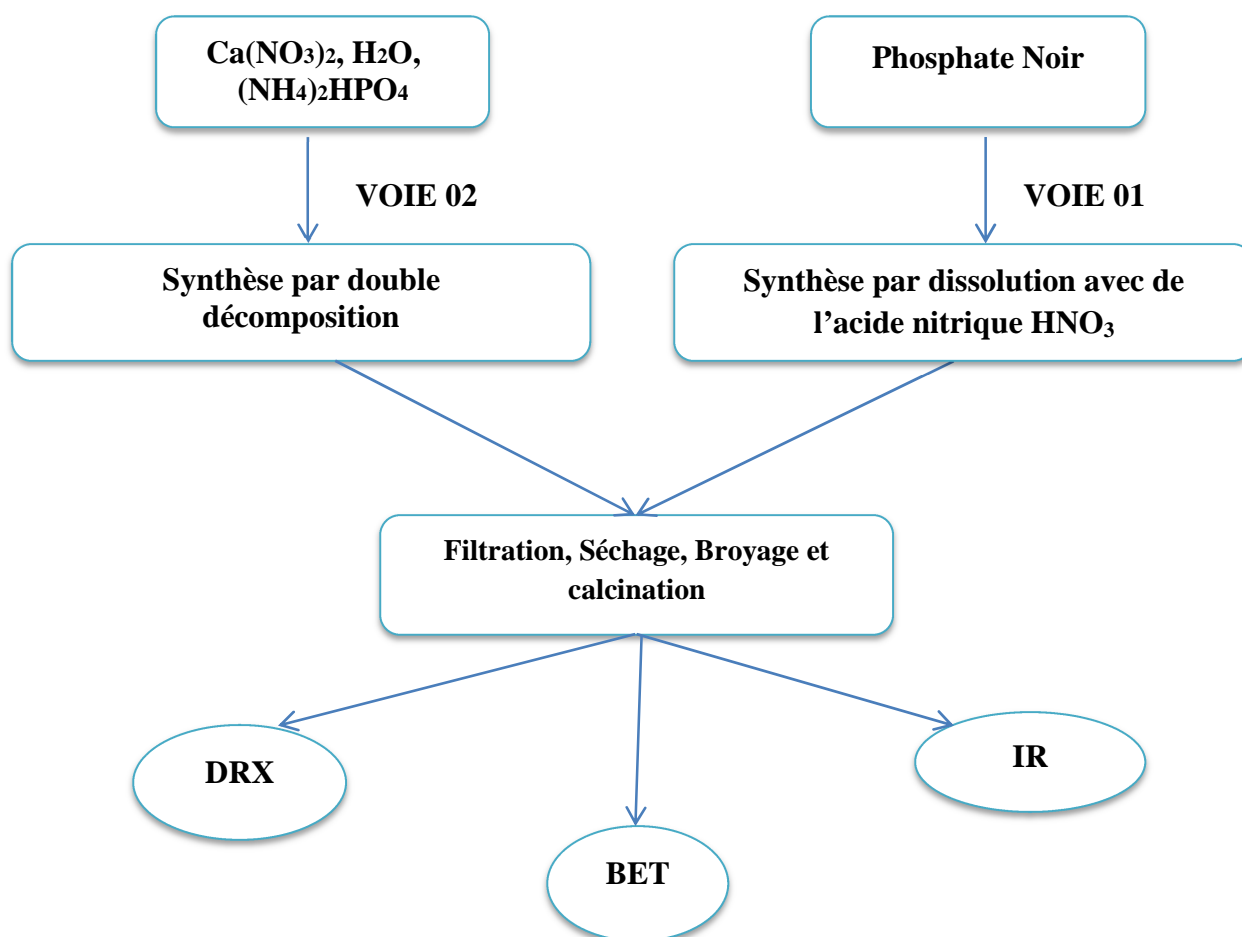


### IV.1. Introduction

Nous proposons d'aborder dans ce chapitre, deux parties de notre travail qui porte sur la synthèse de l'hydroxyapatite par différents précurseurs et méthodes. Nous allons procéder à une caractérisation des poudres préparées par les différentes méthodes d'analyses disponibles au laboratoire, suivi d'une discussion sur les résultats obtenus.

Parmi les caractéristiques les plus importantes, dans notre cas, nous pouvons citer : la surface spécifique et la structure du matériau. Par conséquent, c'est la deuxième partie de ce chapitre qui est consacrée à la fonctionnalisation de la surface de l'apatite par un polymère, notre choix s'est porté sur le chitosane, ceci dans le but de créer de nouveaux groupements fonctionnels.

Le schéma (figure IV.1) suivant montre les différentes méthodes et le chemin adopté pour la synthèse de nos matériaux.



**Fig.IV.1.** Schéma global de l'élaboration de l'hydroxyapatite selon deux (02) voies distinctes.

## **IV.2. Généralités sur le phosphate noir**

L'écorce terrestre renferme un nombre important de gisements phosphatés d'origine ignée et sédimentaire. Ces derniers, qui tiennent leur source de l'accumulation des ossements d'espèces marines il y a des millions d'années, sont les plus importants en nombre et en volume. Ils se répartissent dans plusieurs parties du monde et se présentent avec des propriétés chimiques et physiques très variées [1].

Les phosphates naturels constituent une source de matière première absolument indispensable pour l'humanité. Compte tenu de leurs applications potentielles dans de nombreux secteurs industriels: engrais, métallurgie, textile, détergents, pharmacie, chimie et autres, un intérêt particulier est porté à leur exploitation et à leur valorisation [2].

Dans notre étude ; le précurseur naturel utilisé pour l'élaboration de l'hydroxyapatite naturelle est le phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa) en Algérie, nous allons le présenter de manière brève dans ce qui suit.

### **IV.2.1. Présentation des phosphates de Djebel Onk en Algérie**

La région de Djebel Onk est située au sud-est de l'Algérie, à 100 km au sud de la wilaya de Tébessa. Le gisement de Djemi-Djama est situé à 5 km au Sud-Ouest de la ville de Bir El Ater (Tébessa), la géométrie du gisement est plus favorable pour l'exploitation puisque la couche de phosphate est de 25 à 28 m d'épaisseur n'est recouverte de 30 à 40 m de stérile [3].

### **IV.2.2. Composition chimique du Phosphate noir de djebel Onk**

L'analyse chimique du phosphate noir de Djebel Onk (Djemi-Djama) effectuée par N. Benabdeslam [3], montre la présence des composants suivants :  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (voir annexe A).

### **IV.2.3. Composition minérale du phosphate noir de djebel Onk**

Le phosphate noir est surtout composé de Carbonate, d'hydroxyapatite, de fluoroapatite, du carbonate fluoroapatite et de la dolomite. On distingue aussi des minéraux secondaires tels que le quartz, la calcite, les argiles, la fluorine, le feldspath et l'hématite [2].

### IV.3. Caractérisation du phosphate noir de djebel Onk Tébessa

Avant d'entamer la préparation de l'hydroxyapatite naturelle à partir du phosphate noir de ce gisement, une caractérisation de ce minerai est jugée utile pour déterminer ses caractéristiques minéralogiques et chimiques. La technique de caractérisation utilisée est la diffraction des RX (DRX).

#### IV.3.1. Préparation des échantillons

Afin de pouvoir utiliser le phosphate noir dans notre synthèse, nous nous sommes d'abord occupées de la répartition selon la taille de ses grains. L'homogénéité, sa granulométrie et sa composition doivent être bien maîtrisées.

Les grains du phosphate noir ont subi un classement dimensionnel par tamisage. Ce dernier repose sur le principe de la méthode classique de séparation en fractions granulaires à l'aide d'un vibro-tamis d'amplitude 50 pendant 10 min sur une série de 4 tamis, donnant lieu à 5 tranches granulométriques limitée chacune par les dimensions, des ouvertures de mailles de tamis successifs. Lorsque l'opération de tamisage est terminée, on récupère chaque fond de tamis (refus) et on le pèse. Ces derniers représentent la série de classes granulométriques de nos échantillons.

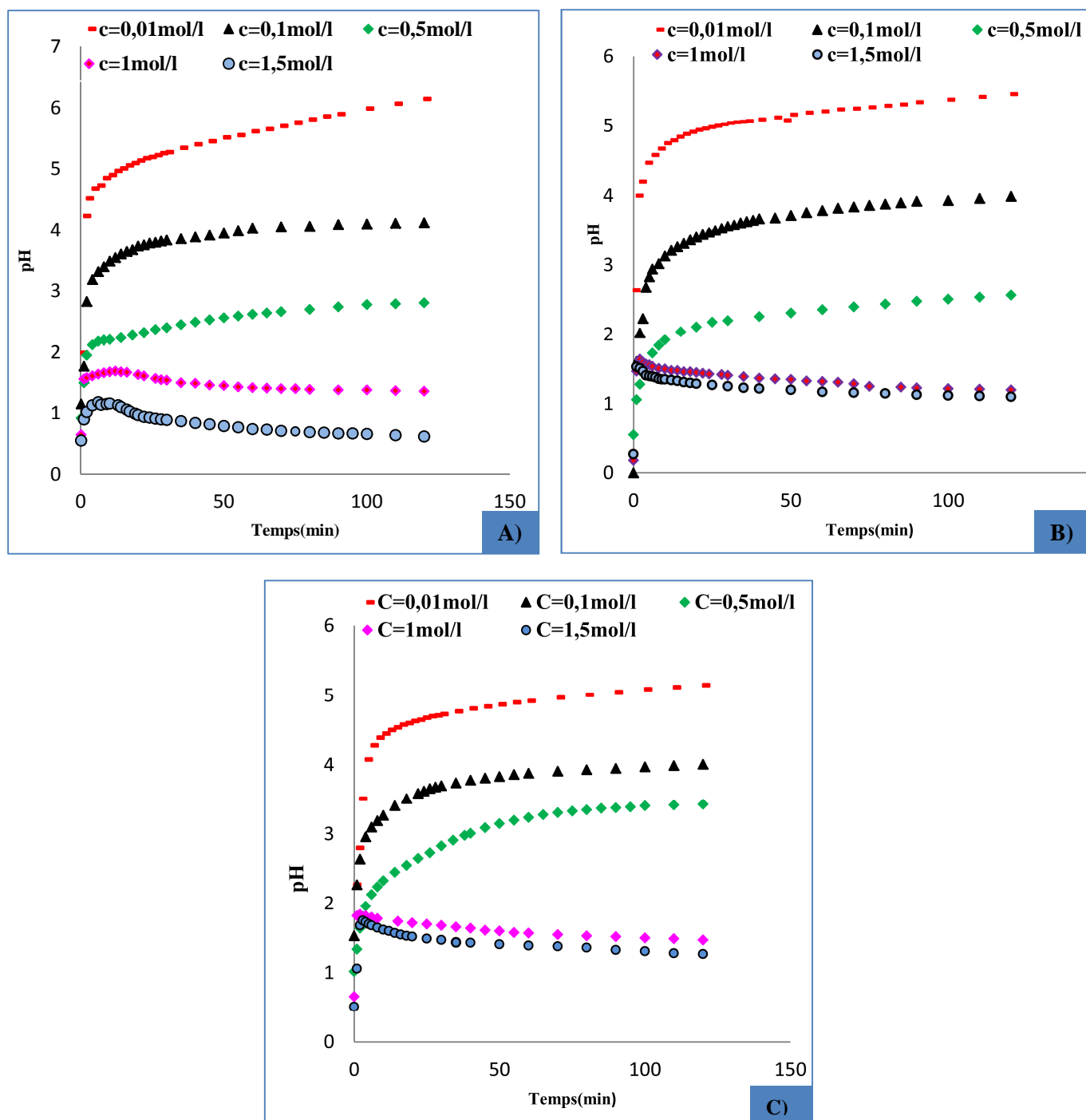
#### IV.3.2. Procédure de dissolution

##### IV.3.2.1. Etude de la variation de pH en fonction de temps

- **Mode opératoire**

Afin d'étudier la variation de pH de dissolution en fonction de temps, des échantillons de 5g du phosphate noir de granulométrie différentes ( $d_1 < 125$ ,  $125 < d_2 < 315$  et  $1400 < d_3 < 4000$   $\mu\text{m}$ ) ont été dissous dans 100 ml de solution aqueuse d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à différentes concentrations (0,01 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 et 1,5M). L'ensemble matériau-solution est laissé sous agitation continue pendant 2 h avec une vitesse de 300tr/min à température ambiante et avec un relèvement continue de pH, le suivi de pH est réalisé à l'aide d'un pH mètre (Denver pH).

Nous représentons respectivement l'évolution de pH en fonction de temps pour les trois diamètres sur la figure **IV.2** ci-dessous :



**Fig.IV.2.** Variation de pH de dissolution (HNO<sub>3</sub>) en fonction de temps pour le phosphate noir pour les trois diamètres: A) Diamètre ( $d_1 < 125 \mu\text{m}$ ), B) Diamètre ( $125 < d_2 < 315 \mu\text{m}$ ) et C) Diamètre ( $1400 < d_3 < 4000 \mu\text{m}$ ).

Nous observons, sur les figures **IV.2**:

Pour les faibles concentrations (0,01 ; 0,1 et 0,5M) une augmentation rapide du pH pendant les cinq premières minutes, liée à la dissolution des phosphate noir et libération d'OH<sup>-</sup> des espèces  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  ou des espèces basique (carbonates, oxydes ..... ) puis une stabilité formant un palier.

Pour les fortes concentrations (1 et 1,5M) deux étapes de l'évolution de pH sont observées:

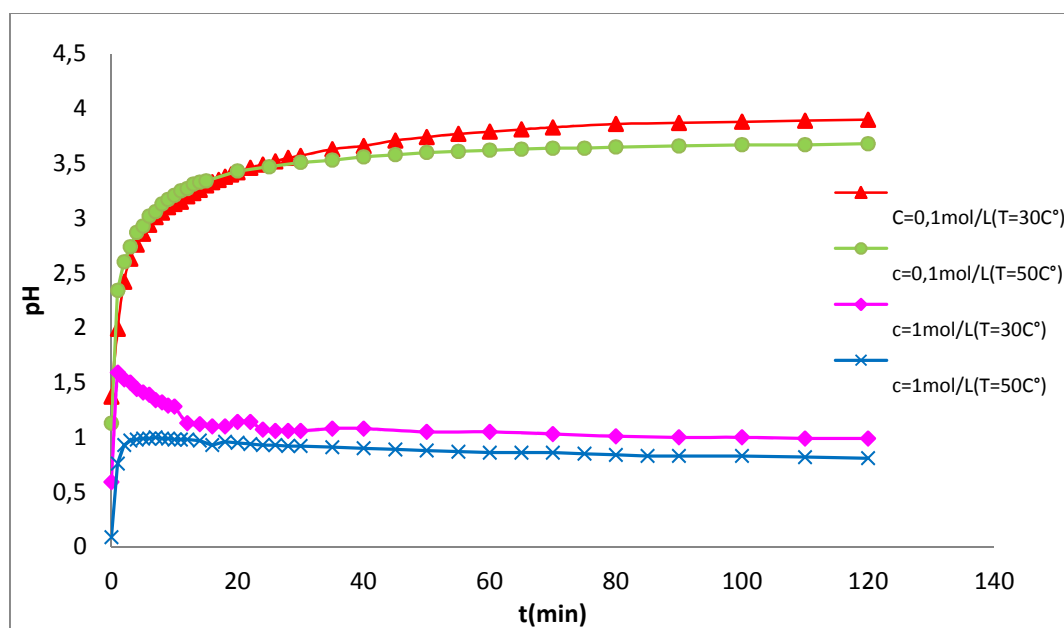
- Augmentation rapide du pH pendant les trois premières minutes, probablement liée à la dissolution brusque de phosphate.
- Suivi d'une diminution lente de pH qui peut être associée à la formation progressive des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

### IV.3.2.2. Etude de l'influence de la température

#### • Mode opératoire

Des échantillons de 5g du phosphate noir de diamètres :  $125 < d_2 < 315$  ont été traités dans 100 ml de la solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à concentration (0,1M et 1M). La température a été variée entre 30°C et 50°C. Nous représentons respectivement l'évolution de pH en fonction de temps pour le diamètre  $125 < d_2 < 315$  à différentes températures voir la figure IV.3 ci-dessous.

#### • Résultats et interprétations



**Fig.IV.3.** Variation de pH de dissolution en fonction de temps du phosphate noir de diamètre ( $125 < d_2 < 315 \mu\text{m}$ ) à différentes températures A) 30°C et B) 50°C.

La figure IV. 3 représente la variation de pH en fonction de temps à différents températures pour le phosphate noir de diamètre ( $125 < d_2 < 315 \mu\text{m}$ ).



L'augmentation de la température n'a pas montré de modification d'aspect par rapport aux figures précédentes car on observe une augmentation de pH puis une stabilité formant un palier de saturation.

#### IV.3.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

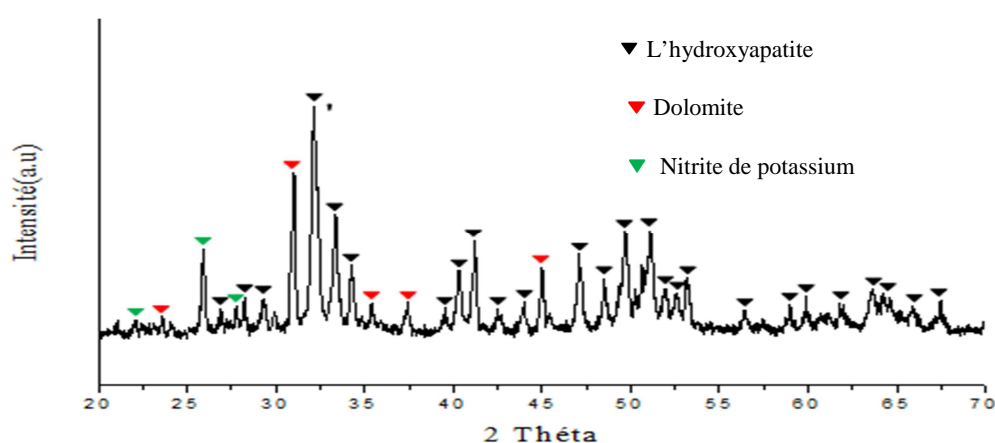
Avant d'entamer la préparation des apatites naturelles à partir du phosphate noir de gisement de Djebel Onk (Tébessa), une caractérisation de ce minerai est jugée utile pour déterminer ses caractéristiques minéralogiques. La technique utilisée est la diffraction des RX (DRX).

Pour mieux suivre l'évolution de ces minéraux selon les tailles des grains, notre choix s'est porté sur trois fractions :

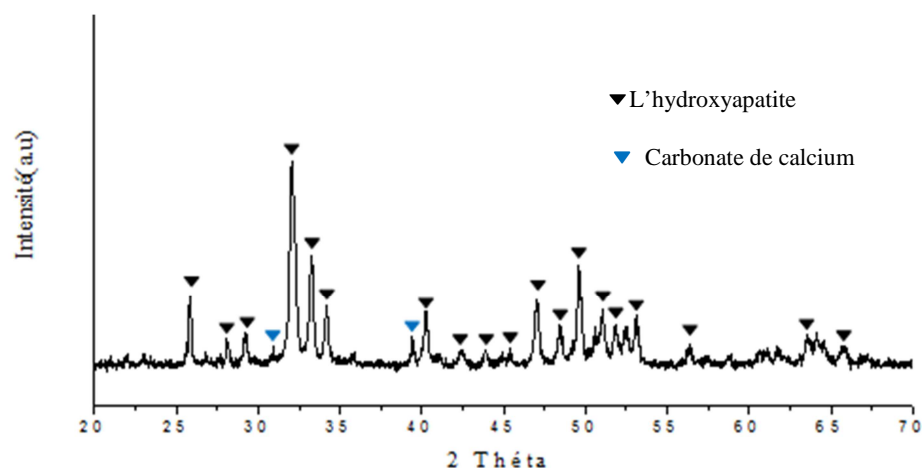
- ✓  $d_1 < 125 \mu\text{m}$ ,
- ✓  $125 < d_2 < 315 \mu\text{m}$ ,
- ✓  $1400 < d_3 < 4000 \mu\text{m}$ .

On s'est basé sur des analyses minéralogiques de ce minerai effectuées par N. Benabdeslam [3].

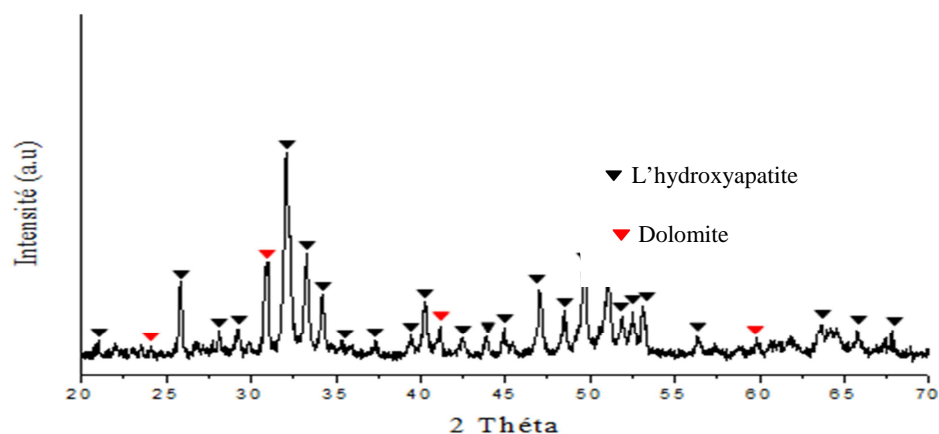
Les résultats de DRX sur ces échantillons sont présentés sur les figures **IV.4**, **IV.5** et **IV.6** ci-dessous:



**Fig.IV.4.** Diffractogramme DRX du phosphate brut ( $d_1 < 125 \mu\text{m}$ ).



**Fig.IV.5.** Diffractogramme DRX du phosphate brut ( $125 < d_2 < 315 \mu\text{m}$ ).



**Fig.IV.6.** Diffractogramme DRX du phosphate brut ( $1400 < d_3 < 4000 \mu\text{m}$ ).

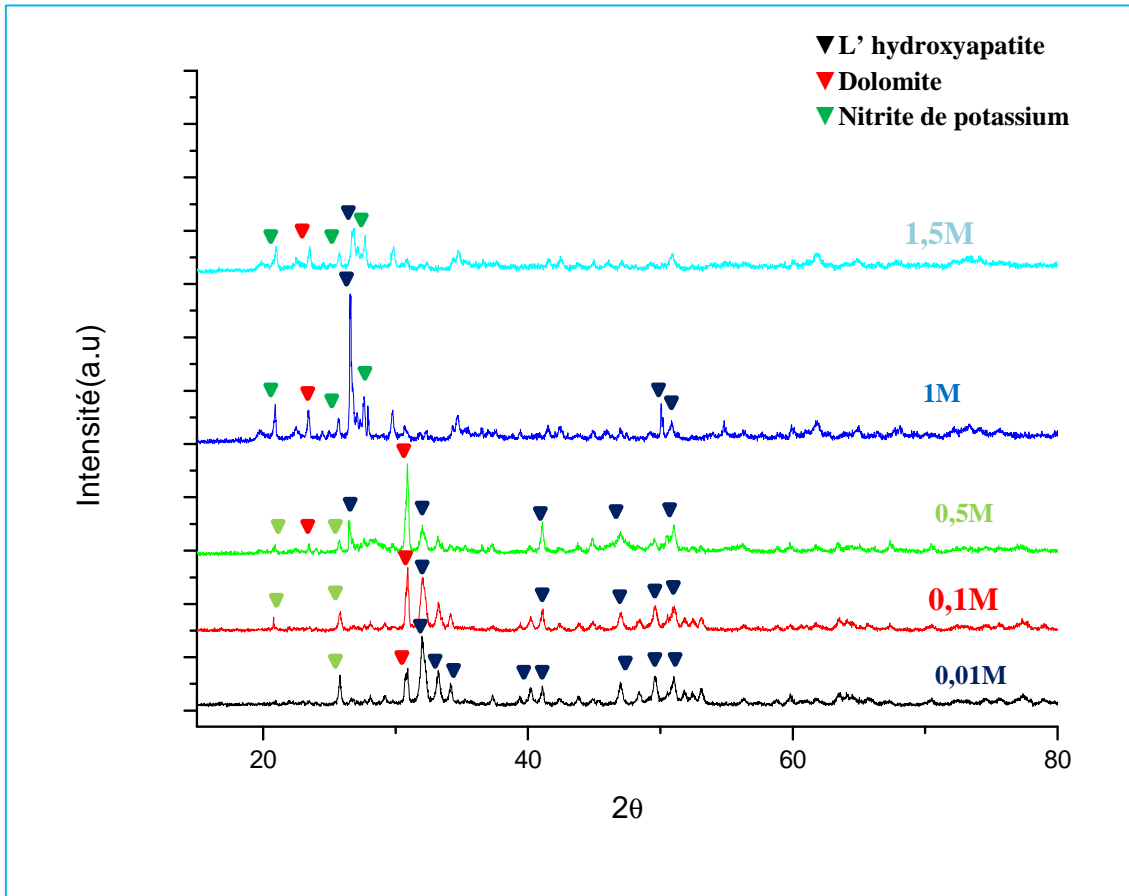
La majorité des raies de diffraction observées sont attribuées à la phase apatitique. D'autres phases secondaires sont aussi présentes en trouve le nitrite de potassium ( $\text{KNO}_3$ ), carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et la dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ).

Au vu de ces résultats, les phases minérales apatitiques recherchées (hydroxyapatite) se concentrent plus dans la fraction intermédiaire  $125 < d_2 < 315 \mu\text{m}$ , maille de libération des particules phosphatées, celles-ci sont faibles dans les deux autres qui sont de granulométrie supérieure ou inférieure. Nous notons aussi une bonne résolution des pics de diffraction des RX, ce qui traduit une bonne cristallinité du phosphate noir.

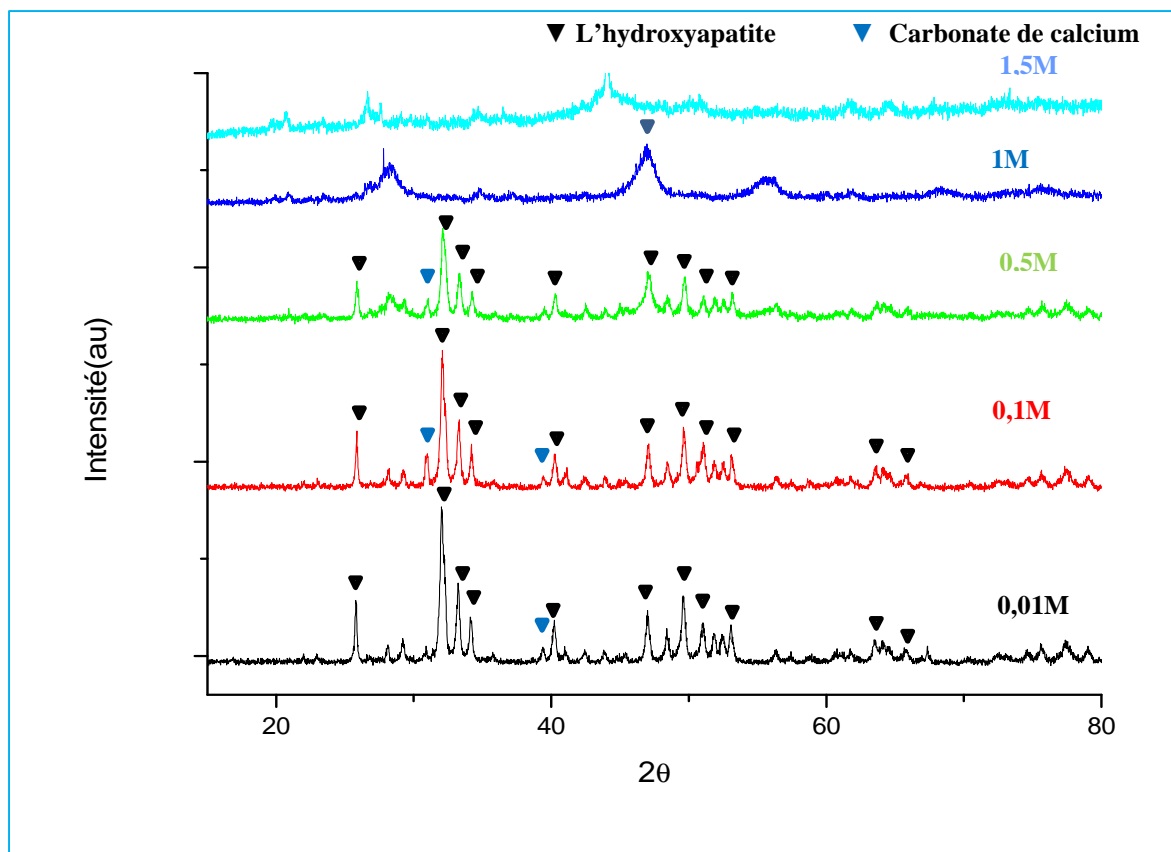
#### IV.3.2.4. Caractérisation par DRX des résidus de la dissolution

Après filtration, les résidus de la dissolution obtenus à différentes concentrations pour les trois (03) diamètres ont été séchés à température de  $100^\circ\text{C}$ . Une caractérisation par

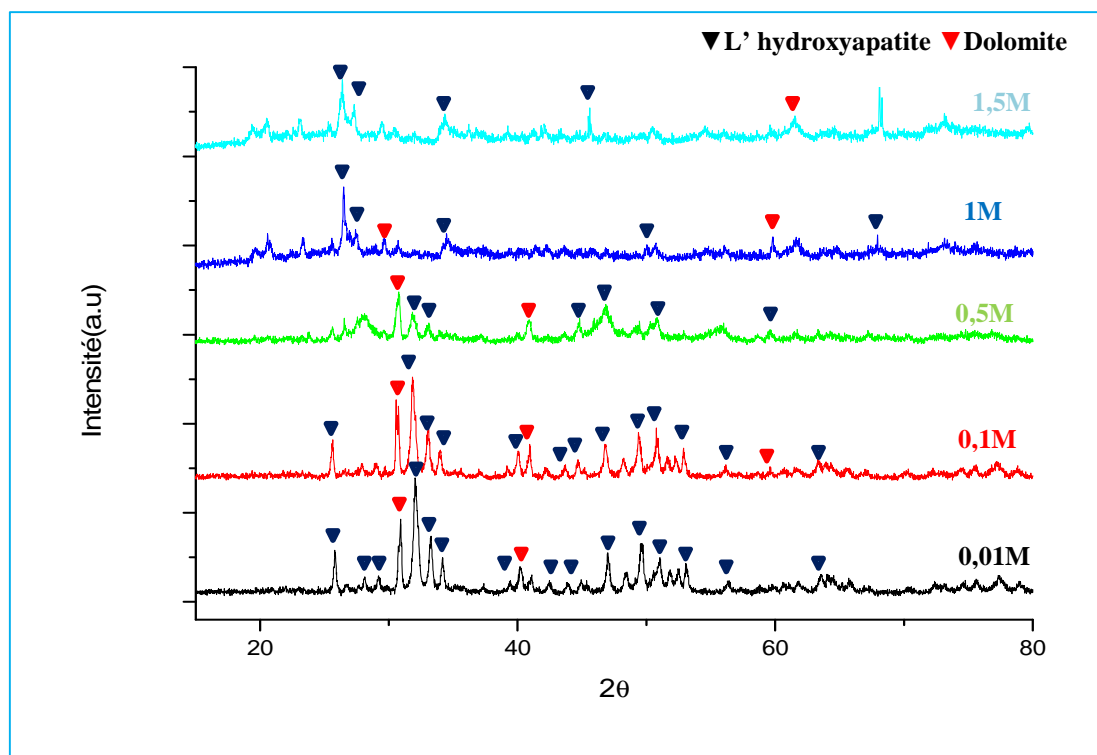
l'analyse de diffraction des rayons X a été faite afin d'obtenir les diagrammes de diffraction représentés dans les figures IV.7, IV.8 et IV.9 ci-dessous :



**Fig. IV.7.** Diagramme de diffraction des rayons X pour les résidus de dissolution du phosphate noir ( $d_1 < 215$ ).



**Fig.IV.8.** Diagramme de diffraction des rayons X pour les résidus de dissolution du phosphate noir ( $125 < d_2 < 315 \mu m$ ).



**Fig.IV.9.** Diagramme de diffraction des rayons X pour les résidus de dissolution du phosphate noir ( $1400 < d_3 < 4000 \mu m$ ).

Nous observons sur les figures **IV.7**, **IV.8** et **IV.9** que pour les faibles concentrations (0,01, 0,1 et 0,5M) les pics représentatifs de l'hydroxyapatite apparaissent dans les diagrammes ce qui est due à la faible dissolution du phosphate noir dans l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>.

Par contre, pour des concentrations fortes (1 et 1,5M), nous détectons un nombre réduit des pics représentatifs de l'hydroxyapatite ce qui nous laisse supposer qu'il y'a eu une dissolution considérable.

Pour ce qui concerne les diagrammes DRX du phosphate noir de granulométrie comprise entre 125 et 315 µm figure (**IV.8**), la composition de notre échantillon est quasi indécélable, en raison de la disparition des pics représentatifs de l'hydroxyapatite ce qui se traduit par une dissolution presque complète du produit désiré (hydroxyapatite).

Pour appuyer nos suppositions, nous avons calculé le pourcentage de dissolution de nos échantillons de formule suivante

$$\text{Pourcentage \%} = \frac{\text{Masse du phosphate noir} - \text{Masse du résidu}}{\text{Masse du phosphate noir}} * 100$$

Le tableau **IV.1** illustre le pourcentage de dissolution du phosphate noir, en fonction des différentes concentrations de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>.

**Tableau.IV.1.** Pourcentage de dissolution du phosphate noir en fonction des différentes concentrations de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub>.

Les concentrations	Le pourcentage de dissolution%		
	D <sub>1</sub> (µm) <125	125<d <sub>2</sub> (µm) <315	1400< d <sub>3</sub> (µm) <4000
0,01	5,342	5,008	5,400
0,1	16,555	12,424	11,546
0,5	55,696	48,633	40,828
1	63,333	59,663	62,84
1,5	72,396	76,667	63,312

Nous constatons que pour de faibles concentrations (0,01 ; 0,1 et 0,5), le phosphate noir ne réagit pratiquement pas avec l'acide nitrique, cependant nous remarquons que le pourcentage de dissolution augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide

nitrique  $\text{HNO}_3$ , et qu'il atteint une valeur maximale de 76,667% pour l'échantillon de granulométrie comprise entre 125 et 315  $\mu\text{m}$  avec une concentration de 1,5M.

#### IV.4. Elaboration d'hydroxyapatite

Nous avons procédé à la préparation des poudres d'hydroxyapatite naturelle et synthétique en utilisant différents précurseurs :

- Une poudre naturelle préparée à partir du phosphate noir de djebel Onk.
- une poudre synthétisée à partir de  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, (\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4, 4\text{H}_2\text{O}]$ .

##### IV.4.1. Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle

Les méthodes de synthèse de poudres d'HAP sont nombreuses et variées. Nous avons préparé notre poudre qui est basée sur le principe de la réaction de dissolution du phosphate naturel dans l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) pour libérer particulièrement les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ . Le solide est ensuite obtenu par précipitation de l'hydroxyapatite à l'aide d'une solution ammoniacale ( $\text{NH}_4\text{OH}$  à 25%).

Une masse de 30 g du phosphate naturel de djebel Onk Tébéssa de granulométrie ( $125 < D < 315 \mu\text{m}$ ) est introduite dans un réacteur batch de 1 L. La réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout d'un volume de 500 ml d'une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 1,5M. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée optimale de 2 heures à la température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ). Après dissolution totale du phosphate naturel brut, le mélange obtenu est filtré. Le filtrat obtenu est ensuite neutralisé par un volume d'ammoniaque concentrée (25%) de telle sorte à obtenir une valeur de pH comprise entre 10 et 11 pour éviter la formation des phosphates acides. Le précipité formé est laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures. Après agitation le précipité est filtré, lavé à l'eau distillée puis séché à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

Nous notons que le rendement de la production de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel de Djebel Onk est de 80,66%, sachant qu'il contient des impuretés insolubles dans les conditions du pH et de la température utilisés.

$$\text{Rendement} = \frac{\text{Masse du phosphate naturel}}{\text{Masse du précipité étuvé}} * 100$$

##### IV.4.1.1. Préparation de la poudre pour la caractérisation

Après séchage, la poudre est dissociée par broyage à sec dans un mortier en agate, afin de réduire les erreurs liées à la présence de quantités non négligeables d'eau adsorbée et de résidus de synthèse et obtenir une granulométrie inférieure à 0.355 mm.

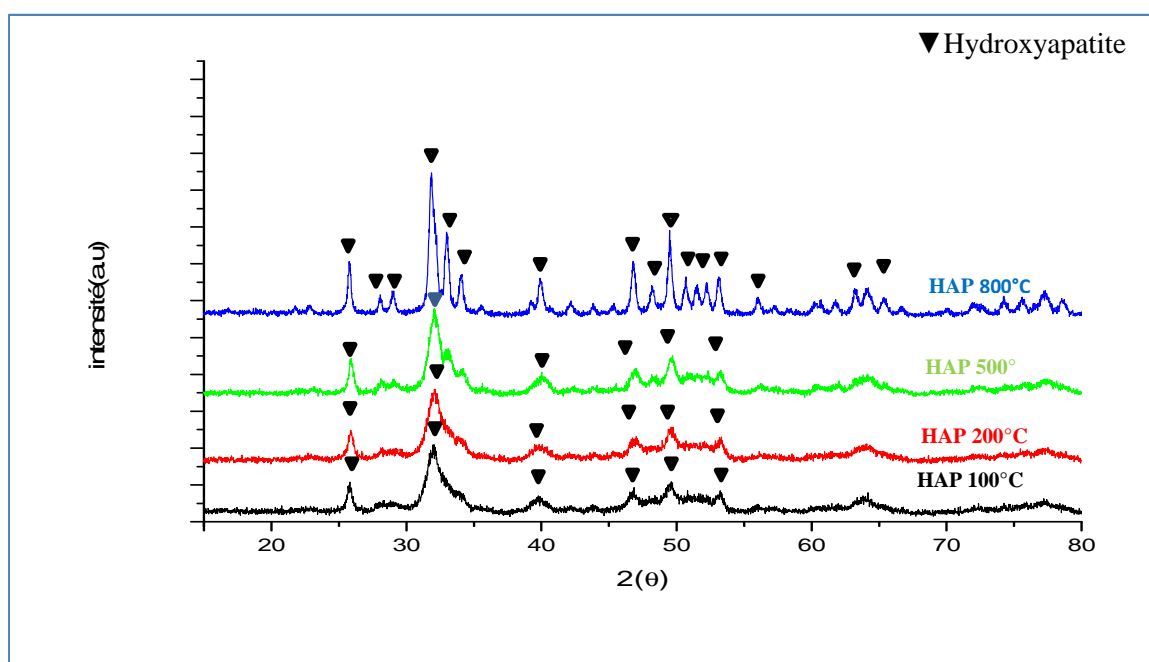
Nous avons également calciné cette poudre à des températures différentes en fonction du temps : 200, 500 et 800°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min à l'air ambiant dans un four, afin d'étudier l'effet de celle-ci sur les propriétés physico-chimiques de ces poudres.

#### IV.4.1.2 Techniques de caractérisations des poudres d'hydroxyapatite

Les poudres préparées sont caractérisées en utilisant différentes techniques d'analyses telles que la DRX, la spectroscopie IR, la thermogravimétrie (ATG) et le microscope électronique à balayage (MEB). Ces techniques nous renseignent sur les caractéristiques structurales, chimiques, morphologiques et physico-chimiques de chacune des poudres préparées.

##### IV.4.1.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes de l'analyse par diffraction des rayons X de la poudre préparée à 100°C et des poudres calcinées à différentes températures (200°C, 500°C et 800°C) sont représentés sur la figure IV.10.



**Fig.IV.10.** Evolution du diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la température de calcination de la poudre HAP préparée à partir du phosphate noir.

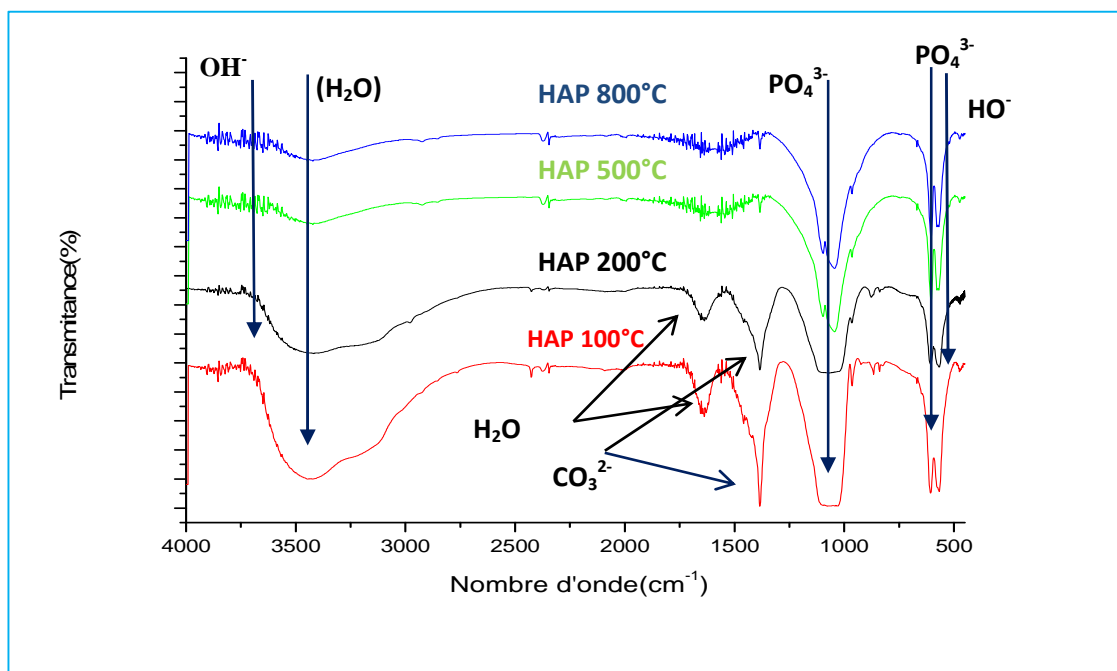
En comparant ces diagrammes avec celui de la littérature (**fig.II.4, chap. II**) pour l'HAP pure, nous remarquons que tous les pics inscrits dans le diagramme de l'hydroxyapatite pure sont présents dans les diagrammes des poudres étudiées ce qui implique qu'il s'agit bien de la structure d'hydroxyapatite.

Le traitement thermique des poudres à différentes températures conduit à des apatites bien cristallisées. En augmentant la température de calcination, les raies de diffraction s'affinent et

deviennent de plus en plus résolues et intenses. L'analyse indique que la cristallinité de l'apatite n'est nette qu'à la température de 800 °C.

#### IV.4.1.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La figure IV.11 regroupe les spectres IR de l'hydroxyapatite calcinée à différentes températures (100, 200, 500 et 800°C) la superposition de ces spectres montre l'évolution de l'hydroxyapatite en fonction de la température.



**Fig.IV.11.** Spectres infrarouges de la poudre HAP préparée à partir du phosphate noir et calcinée à différentes températures (100, 200, 500 et 800°C).

Nous constatons que, les spectres IR présentent les mêmes bandes d'adsorption que celles décrites dans la littérature avec de légères déformations.

Les bandes dans les domaines 570 et 608  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au mode  $\nu_4\text{PO}_4$ . La bande entre 1110-1025  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu_3\text{PO}_4$ .

La bande de faible intensité à 470  $\text{cm}^{-1}$  correspond au mode  $\nu_2\text{PO}_4$  des groupements phosphate de l'apatite.

En outre, nous observons une large bande entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  et une autre de faible intensité à 1640  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques des fréquences de vibration des  $\text{OH}^-$  de la molécule d'eau. Une bande à 1380  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des fréquences de vibration des ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  est aussi observée.

Par ailleurs, les bandes d'absorption caractéristiques aux fréquences de vibration des ions  $\text{OH}^-$  du réseau apatitique sont situées à 3570 et 660  $\text{cm}^{-1}$ . Une bonne résolution de ces



bandes a été observée pour une température de calcination de 500 et 800 °C. En effet, le spectre infrarouge enregistré après la calcination, montre que les bandes représentant les carbonates disparaissent, ceci est dû à la décomposition des ions carbonates sous forme de gaz carbonique. On remarque aussi que les bandes d'absorption dues aux groupements OH<sup>-</sup> apparaissent mieux, cela se traduit par l'élimination de l'eau adsorbée. On trouve les bandes caractéristiques de l'hydroxyapatite à 1095, 1047, 570 et 967 cm<sup>-1</sup>.

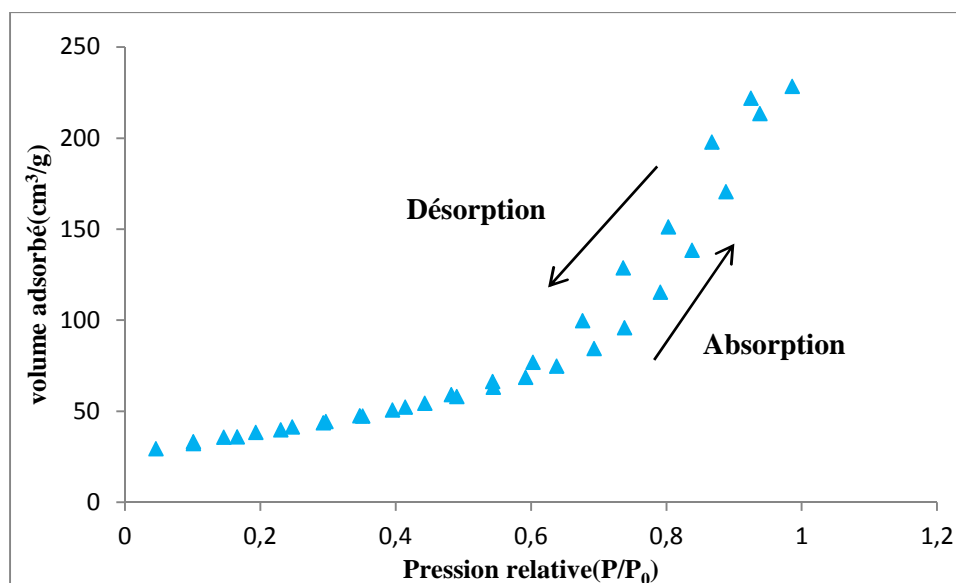
#### IV.4.1.2.3. Détermination de la texture d'hydroxyapatite par la méthode de BET

La connaissance de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille des pores définit la structure d'un adsorbant ce qui aide à expliquer sa capacité d'adsorption liée à la surface spécifique ainsi que l'accessibilité de la surface aux adsorbats liée à la forme et aux dimensions des pores. La mesure de la surface spécifique des apatites préparées a été réalisée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)

##### a) Isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K

Avant de tenter d'avoir des informations quantitatives, une étude de la forme et des caractéristiques texturales s'impose. L'isotherme d'adsorption d'azote est tracée pour l'hydroxyapatite en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative.

La figure IV.12 illustre l'isotherme d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> à 77,3 K sur la surface de l'apatite préparée à partir du phosphate naturel.



**Fig.IV.12.** Isotherme d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> sur l'apatite préparée à partir du phosphate naturel (HAP).

L'isotherme d'adsorption obtenue dans notre cas est de types IV selon la classification IUPAC [4], ce type d'isotherme est caractérisé par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative pour des valeurs de  $(P/P_0)$  inférieure à 0,5. Pour des pressions relativement élevées, l'isotherme est caractérisée par un palier de saturation, caractéristique des adsorbants mésoporeux (le rayon des pores est compris entre 200 et 500 Å) dans lesquels il y a une condensation capillaire. Le processus de désorption dans ce cas n'est pas réversible ce qui est caractérisé par une hystérésis de désorption par rapport à l'adsorption.

#### b) Surface spécifique

Les surfaces spécifiques des apatites ont été mesurées selon la méthode de BET, en utilisant des données d'adsorption dans la gamme de la pression relative de  $(P/P_0)$  allant de 0,05 à 0,4. La surface spécifique du matériau étudié est de l'ordre de 120.655 m<sup>2</sup>/g.

**Tableau.IV.2.** Regroupe les valeurs des surfaces spécifiques des matériaux apatitiques préparés et calcinés à différentes températures.

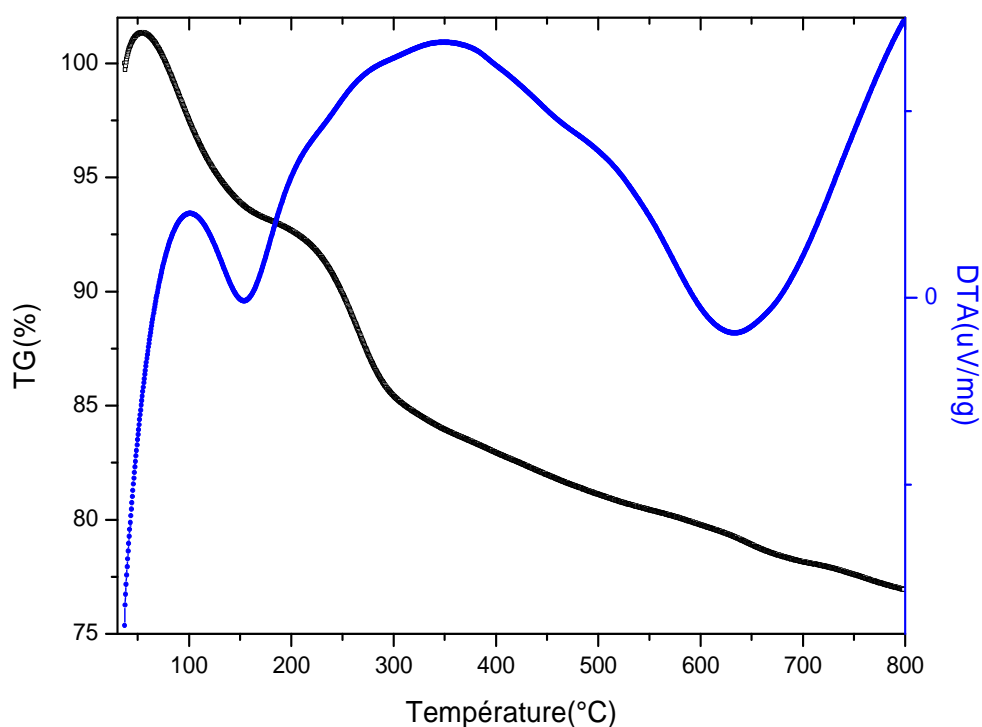
Température (°C)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
100	121
200	115
500	82

D'après les résultats du tableau IV.2, nous remarquons que le traitement thermique d'une apatite préparée à 25 °C à différentes températures, réduit la surface spécifique. Cette dernière diminue lorsque la température de calcination augmente. En effet, le processus de calcination fait grossir les grains, et permet la cristallisation du solide, ce qui crée un ordre dans la structure apatitique suivi de la diminution du nombre de pores provoqués par la croissance cristalline des particules.

#### IV.4.1.2.4. Analyses thermiques

Afin de suivre les différentes transformations subies par notre poudre au cours de la calcination, une analyse thermogravimétrie (ATG) a été effectuée.

Les différents résultats d'analyses thermogravimétriques (ATG) de la poudre d'hydroxyapatite sont représentés par la figure suivante :



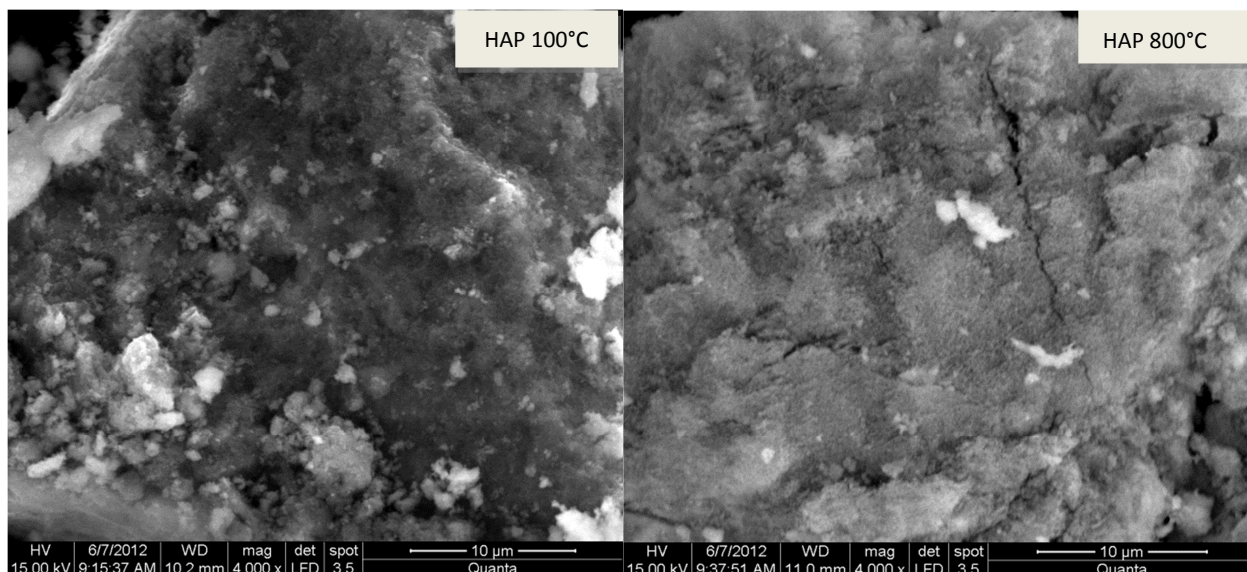
**Fig.IV.13.** Analyse thermique (ATG) de la poudre de HAP naturelle.

D'après la figure **IV.13**, nous observons que la poudre d'hydroxyapatite présente trois pertes de masse, la première est estimée à 8,49% entre 40°C et 120°C, qui correspond à la déshydratation de l'hydroxyapatite (départ de l'eau contenue dans les pores). Cette perte est accompagnée par un pic qui apparaît à la température de 153,7°C. La deuxième perte de masse est de 12,78% qu'est enregistrée au-delà de 200 et 300°C corresponde à l'eau chimisorbée ou peut être également attribuée à la combustion des matières organiques contenues dans cette dernière.

La troisième perte de masse est de 2,05% et se produit entre 400°C et 800°C, attribuée à la désorption de l'eau de surface. Cette perte est accompagnée par un pic qui apparaît à la température de 632,9°C.

#### **IV.4.1.2.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Une étude structurale des poudres étudiées a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les résultats de l'analyse sont représentés dans la figure **IV.14** ci-dessous sous formes de micrographies :



**Fig.IV.14.** Micrographies de microscopie électronique à balayage de la poudre HAP naturelle et celle calcinée à 100 et 800°C.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) montre que l'échantillon non calciné à 100°C présente une phase continue parsemée de petits micropores et l'échantillon calciné à 800°C semble reparti de manière homogène.

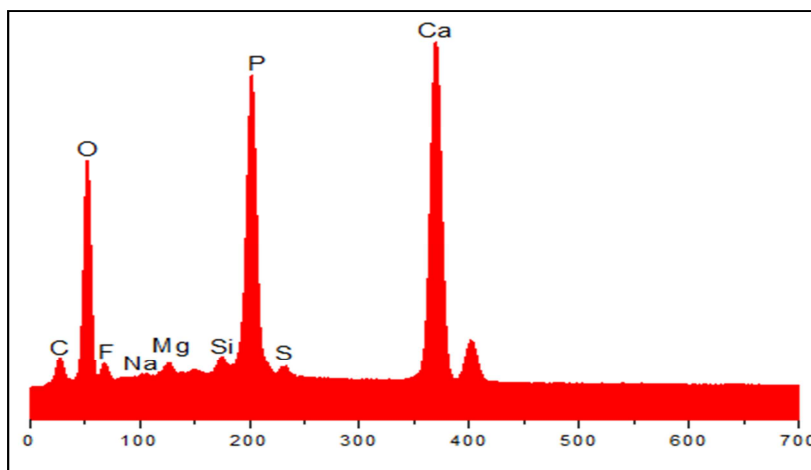
L'analyse quantitative des éléments présents dans les solides permet de déterminer le rapport molaire Ca/P. Les résultats de cette analyse sont représentés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau.IV.3.** Composition chimique de la poudre d'hydroxyapatite naturelle.

Poudre	% Ca	% P	Rapport atomique Ca/P
HAP	17,95	11,15	1,61

Nous observons d'après les données du tableau **IV.3**, que le rapport Ca/P de l'HAP naturelle est Ca/P=1.61 c'est un rapport proche de celle de l'apatite stœchiométrique.

Ces analyses chimiques ont été aussi confirmées par l'analyse dispersive en énergie des RX (EDAX) Figure(**IV.15**). Nous constatons en particulier que l'intensité relative du pic caractéristique du fluor est presque nulle, ce qui confirme que le matériau, que nous avons préparé à partir du phosphate noir, est de l'hydroxyapatite. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par spectroscopie IR Figure (**IV.11**).



**Fig.IV.15.** Spectre EDX de la poudre HAP naturelle.

#### IV.4.2. Synthèse de l'hydroxyapatite synthétique

La poudre d'HAP stœchiométrique (Ca/P= 1,667) a été préparée par la méthode de la double décomposition.

La poudre HAP1 est synthétisée par précipitation en voie aqueuse (Eq. IV.1) en utilisant une solution de phosphate diammoniaque ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), et une solution de nitrate de calcium (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O).



Les solutions sources de phosphate et de calcium sont préparées de la manière suivante :

- ✓ La solution de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> est obtenue par dissolution de 0,06 mole de phosphate diammoniaque (98% de pureté) dans 150 ml d'eau distillée.
- ✓ La solution de Ca<sup>2+</sup> est préparée par dissolution de 0,1 mole nitrate de calcium (98% de pureté) dans 350 ml d'eau distillée.
- ✓ Ammoniaque concentrée.

Sous agitation continue, une quantité d'ammoniaque concentrée est ajoutée à la solution de calcium pour ajuster le pH à une valeur supérieure à 10. La solution de phosphate est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution de calcium. Au cours de la réaction, le pH diminue, nous ajoutons de l'ammoniaque, à chaque fois qu'il est nécessaire, au mélange pour maintenir la valeur de pH supérieure à 10. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation continue pendant 72 heures à température ambiante. Le précipité ainsi formé est ensuite filtré, lavé à l'eau distillée puis séché à 100°C dans une étuve pendant 24 heures.

#### IV.4.2.1. Préparation de la poudre pour la caractérisation

Une fois la poudre HAP1 est séchée, elle a été désagglomérée par broyage à sec dans un mortier en agate, afin de réduire les erreurs liées à la présence de quantités non négligeables d'eau adsorbée et de résidus de synthèse et obtenir une granulométrie inférieure à 0.355 mm.

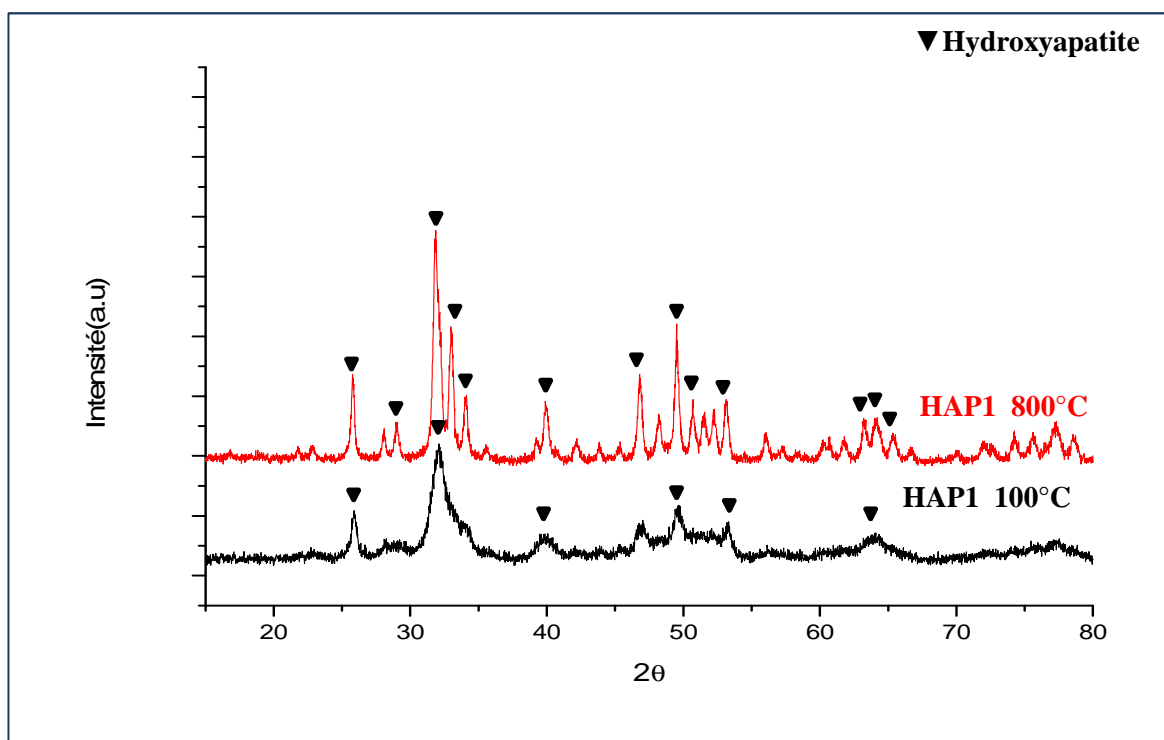
Nous avons également calciné cette poudre à la température de 800°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min à l'air ambiant dans un four.

#### IV.4.2.2. Techniques de caractérisation des poudres d'HAP1

La caractérisation et l'étude de la poudre synthétique a été réalisée en utilisant des techniques de caractérisation adéquates et disponibles: La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie IR.

##### IV.4.2.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre synthétisée et calcinée à différentes températures, nous a permis d'observer les diagrammes de HAP1 représentés respectivement sur la figure IV.16.



**Fig.IV.16.** Diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite synthétique calcinée à 100 et 800°C.

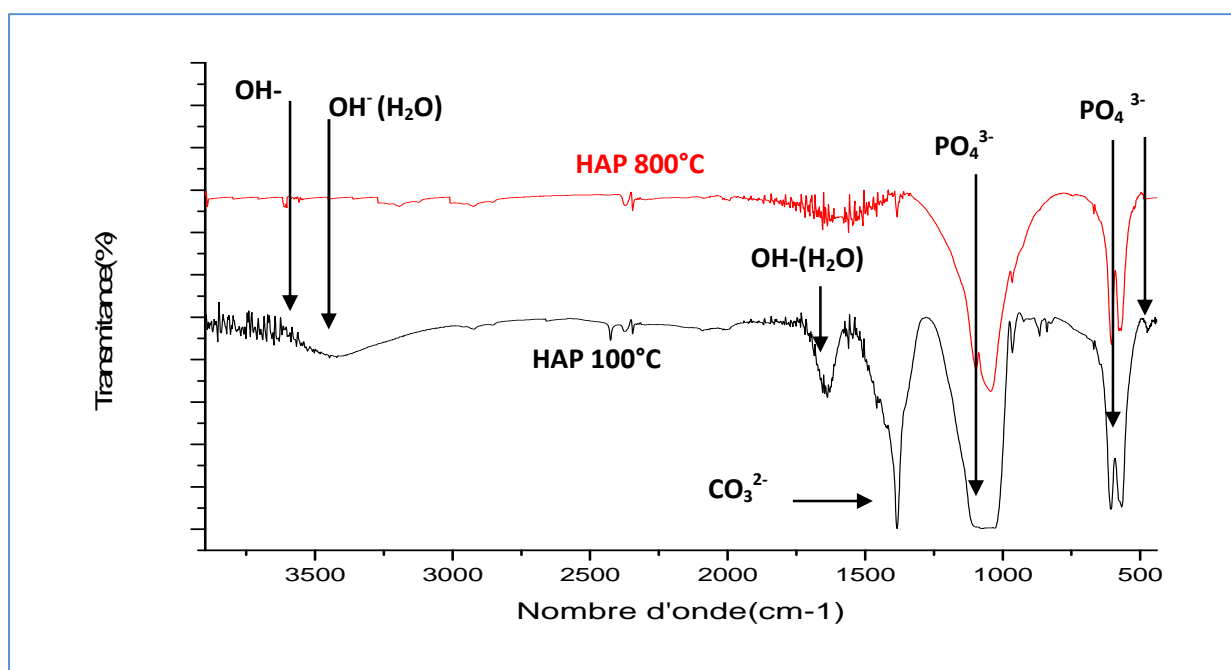
L'analyse par diffraction des rayons X montre que le diagramme de HAP1 calcinée à 100°C figure (IV.16) est constituée d'une phase unique de structure apatitique qui est mal

cristallisée. Le traitement thermique à 800 °C de cette apatite préparée HAP1 aboutit à une apatite bien cristallisée.

Nous remarquons que lorsque la température de calcination augmente, les raies de diffraction s'affinent et deviennent de plus en plus résolues et intenses, ce qui traduit une amélioration de la qualité cristalline de l'apatite étudiée.

#### IV.4.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La figure IV.17 ci-dessous représente le spectre d'adsorption des rayons infrarouges de HAP1 préparée et calcinée à 800°C.



**Fig.IV.17.** Spectres infrarouges d'hydroxyapatite synthétique 1 calcinée à 100 et 800°C.

Nous constatons, que les spectres de la poudre HAP1 (figure IV.17), représentant des bandes dans les domaines 1040 et 470  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux modes  $\nu_3\text{PO}_4$  et  $\nu_2\text{PO}_4$ . La bande 604 et 570  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à  $\nu_4\text{PO}_4$  des groupements phosphate de l'apatite.

Nous observons une large bande entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ , et une autre de faible intensité à 1645  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques des fréquences de vibration des OH<sup>-</sup> de la molécule d'eau. Une autre bande à 1390  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des fréquences de vibration des groupements  $\text{CO}_3^{2-}$  est aussi à signaler.

Par ailleurs, les bandes d'absorption caractéristiques aux fréquences de vibration des ions OH<sup>-</sup> du réseau apatitique sont situées à 3570 et 631  $\text{cm}^{-1}$ .

La calcination à 800°C montre des modifications par rapport au spectre de l'hydroxyapatite non calcinée. En effet, les bandes d'absorption dues aux groupements OH disparaissent complètement, cela est traduit par l'élimination de l'eau adsorbée. Nous observons que les bandes liées aux carbonates n'apparaissent plus, ce qui explique la décomposition des groupements carbonates

#### IV.4.2.2.3. La surface spécifique par la théorie de BET

Nous avons calculé la surface spécifique de l'hydroxyapatite synthétique calcinée à 200°C, la valeur est regroupée dans le tableau suivant :

**Tableau .IV.4.** Surface spécifique de l'apatite HAP1 préparée et calcinée à 200°C.

Température (°C)	Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)
200	93.167

#### IV.4.3. Détermination du pH charge point zéro

Le  $pH_{PZC}$  est défini comme le pH pour lequel la charge de surface est nulle, c'est-à-dire ou la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Une façon simple et rapide pour déterminer le  $pH_{pzc}$  est d'utiliser la méthode de dérive du pH [5], qui consiste à placer 50 cm<sup>3</sup> de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,15 g d'échantillon de charbon à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. Le  $pH_{pzc}$  est le point où la courbe  $pH_{final}$  en fonction du  $pH_{initial}$  intercepte la ligne  $pH_{final} = pH_{initial}$ .

**Tableau.IV.5.** Le point de charge nulle des poudres élaborées.

Matériaux	HAP	HAP1
$pH_{PZC}$	6,8	7,3

Les résultats obtenu pour le  $pH_{PZC}$  sont équivalentes à celles présentées par L. C. bell et al [6] dans les mêmes conditions. Ainsi, en dessous de ces valeurs de  $pH_{PZC}$ , la surface de ces poudres est positive, et au-dessus elle est chargée négativement.



#### IV.5. Comparaison des d'hydroxyapatites préparées

Nous avons calculé la perte de masse par la formule suivante :

$$\text{Perte de masse \%} = \frac{\text{Masse avant calcination} - \text{masse après calcination}}{\text{Masse avant calcination}} * 100$$

Le tableau IV.6 suivant nous renseigne sur la durée de calcination et l'influence de la température de calcination, sur la masse et la couleur de nos échantillons.

**Tableau.IV.6.** Influence de la température de calcination sur l'hydroxyapatite.

HAP	Température (°C)	Temps (h)	Perte de masse (%)	Couleur
<b>HAP Naturel</b>	100	24h	/	Beige
	200	12h	12,8	Beige intense
	500	4h	20,65	Brunâtre
	800	2h	21,12	Blanche
<b>HAP 1</b>	100	24h	/	Blanche
	800	2h	8,2	Blanche

La perte au feu est obtenue à partir d'une masse initiale de 5g pour l'hydroxyapatite naturelle et synthétique 1. Nous remarquons que la perte de masse augmente avec l'augmentation de la température de calcination.

La perte au feu de l'hydroxyapatite naturelle calcinée à 200°C a presque doublé pour une calcination à 500 et 800°C, cette perte de masse est due au départ de la matière organique et de l'eau contenue dans la poudre. Quand à la perte de masse de la poudre synthétique, l'élimination d'eau seule explique la valeur relativement faible de celle-ci.

Le passage de la poudre naturelle d'une couleur claire (blanche) à une couleur sombre (brune) indique que la matière organique s'est carbonisée ce qui se traduit par une couleur brunâtre. La couleur de l'hydroxyapatite synthétique reste inchangée après calcination car seules les molécules d'eau sont éliminées aux cours de la calcination.

#### IV.6. Préparation des apatites greffées

Dans le but de modifier l'état de surface de l'hydroxyapatite ainsi que sa porosité, nous avons opéré par des ajouts de chitosane (commercial) à la matrice hydroxyapatite.

### IV.6.1. Détermination du degré de désacétylation du chitosane

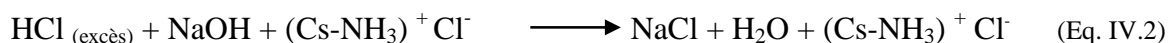
Le degré d'acétylation est le rapport du nombre d'unités N-acétyl-glucosamine sur le nombre de monomères totaux. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la détermination du degré de désacétylation du chitosane tel est cité dans la partie bibliographique (**Chap.III**).

#### IV.6.1.1. La méthode de titrage potentiométrique

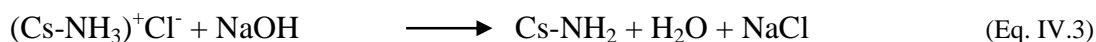
##### a) Principe

Cette méthode consiste à déterminer le degré d'acétylation du chitosane par titrage des groupes amines. Le chitosane est mis en solution dans un milieu acide, les groupements amines (sur les unités de glucosamine non acétylées (G)) sont chargés positivement (HCl en excès) [7].

Dans la première partie de la réaction, nous déterminons la quantité d'HCl en excès :



Ensuite nous déterminons la quantité de groupements amines chargés :



La différence entre les deux volumes de NaOH permet de connaître la quantité d'amines libres.

- **Mode opératoire**

Avant le dosage les échantillons sont préparés suivant le protocole précis décrit ci-après :

Une masse de 0,1 g de chitosane est déposée dans un vase cylindrique auquel nous ajoutons 3 ml d'HCl à 0,3 M et 40 ml d'eau, le tout est laissé sous agitation pendant 12 heures.

Nous maintenons le pH de la solution du chitosane inférieur à 3, en ajoutant HCl à 0,3M, puis HCl en excès est neutralisé à l'aide de NaOH à 0,1M, afin d'obtenir un pH de l'ordre de 4,5. Soit  $V_1$  ml le volume de NaOH versé (Eq.IV.2).

L'addition d'un volume de NaOH pour obtenir un pH de 8,5 est noté  $V_2$  (Eq.IV.3, incluant le premier ajout  $V_1$ ).

Pour plus de précision, nous avons refait l'expérience trois (03) fois.

Nous avons procédé au calcul du degré d'acétylation selon la relation suivante :

$$DA = (1 - 162 * Q) / (1 + 43 * Q).$$

Tel que :

$$Q = (V_{NaOH} * 0,1) / (1000 * M_{cs}).$$

$$V_{NaOH} = V_2 - V_1.$$

Q : est le nombre de moles de la fraction aminée du chitosane pour un échantillon de 1g

M<sub>cs</sub> : masse sèche de chitosane dans la prise d'essai, en g.

Le degré de désacétylation du chitosane est donné selon la formule suivante:

$$DDA = 1 - DA$$

- **Exploitation des résultats**

**Tableau.IV.7.** Résultats de la méthode de titrage

$V_{NaOH}$ (ml)	4,12
DA (%)	23,4
DDA (%)	76,6

Le degré de désacétylation du chitosane est de **76,6 %**

#### IV.6.1.2. Détermination du degré de désacétylation du chitosane par la spectrométrie IR

La spectrométrie IR est la technique la plus répandue pour la détermination du DD. Cette analyse permet d'obtenir les empreintes spectrales vibrationnelles des groupements constituant une molécule.

Il est possible par cette méthode de déterminer le degré de désacétylation par plusieurs formules suivantes:

$$DDA\% = 87.8 - [3 * (A_{1655} / A_{3450})] \quad (A)$$

$$DA\% = (A_{1655} / A_{2870}) * 100 / 1.33 \quad (B)$$

$$DA\% = (A_{1655} / A_{3450}) * 100 / 1.33 \quad (C)$$

$$DA\% = (A_{1320} / A_{1420} - 0.03822) / 0.03133 \quad (D)$$

Où :  $A_{1655}$  = absorbance de la bande 'amide I' de l'amide secondaire.

$A_{3450}$  = absorbance de l'hydroxyle du groupement  $CH_2OH$ .

$A_{1320}$  = absorbance de la bande 'amide III'.

$A_{1420}$  = absorbance du groupement  $\text{CH}_2$ .

$A_{2870}$  = absorbance du groupement CH.

### ➤ Résultats et discussions

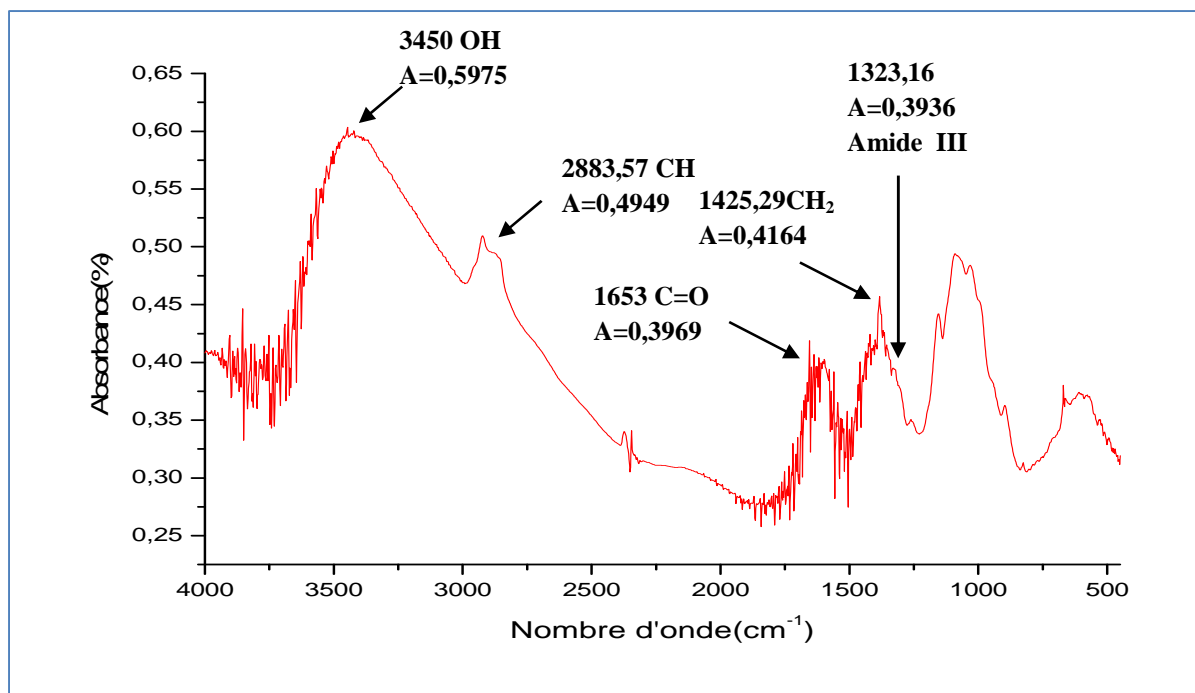
La figure **IV.18** représente le spectre IR de notre Chitosane. Les valeurs des absorbances des bandes les plus caractéristiques, celle de la fonction amide (bande amide I) par rapport à celle de la fonction OH (alcool), sont utilisées pour la détermination du degré de désacétylation DDA, d'après la loi de Fernandez [7], puisqu'elles sont proportionnelles aux concentrations respectives des espèces considérées (loi de Beer-Lambert).

La détermination du DD ou DA ( $\text{DD} = 1 - \text{DA}$ ) a été décrite par plusieurs auteurs. Elle est fondée sur la comparaison entre l'absorbance d'une bande qui est proportionnelle à la désacétylation et à l'absorbance de la seconde bande qui est indépendante de la désacétylation et qui reste constante, du fait que ce groupement fonctionnel, ne subit pas de modification chimique lors de la formation du chitosane. Pour notre étude, nous avons tenté de comparer les différentes formules cités dans l'article de Renata [8], les bandes en question et caractéristiques des deux fonctions de chaque formule, sont légèrement décalées de quelques centimètres. Ces écarts négligeables sont dus aux conditions expérimentales.

Le tableau **IV.8** suivant regroupe les résultats des degrés de désacétylation du chitosane.

**Tableau.IV.8.** Degrés de désacétylation par différentes formules.

La formule utilisée	Le DDA calculé	La référence
(A)	<b>85,8%</b>	[7]
(B)	<b>39,7%</b>	[9]
(C)	<b>50,05%</b>	[9.10]
(D)	<b>71,05%</b>	[10]



**Fig.IV.18.** Spectre IR du chitosane utilise.

#### IV.6.1.3. Détermination de la pureté du chitosane

Une masse de 5 g de chitosane est introduite dans 100 ml d'eau bi-distillée sous agitation pendant 2 minutes. Après filtration sur filtre serré. Le filtrat est évaporé et séché à 100-105 °C [9].

On pèse par la suite la masse récupérée et on calcule le pourcentage de dissolution

$$\text{Le \% de dissolution} = \frac{\text{La masse de la fraction insoluble}}{\text{La masse totale de l'échantillon}}$$

La pureté du chitosane notée P<sub>cs</sub> est donnée par la formule suivante :

$$P_{Cs} = 100 - \% \text{ de dissolution}$$

#### ➤ Résultats et discussions

Nous avons réalisé 02 essais pour plus de précision et nous avons obtenu les résultats suivants :

La masse moyenne récupérée est de 0,305g, et donc la teneur en matières solubles est de 6,11% ce qui donne une pureté de 93,89%.

### **IV.6.2. Préparation du chitosane**

Une quantité de chitosane à différent taux (10 et 20%) est dissoute dans 50 ml de solution aqueuse d'acide acétique à 2 %. Le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant 24 heures pour avoir une bonne suspension.

### **IV.6.3. Greffage de l'hydroxyapatite naturelle**

#### **IV.6.3.1. Mode opératoire**

Une masse de 10 g du phosphate naturel de djebel Onk Tébéssa ( $125 < d_2 < 315 \mu\text{m}$ ) est introduite dans un réacteur batch de 400ml. La réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout d'un volume de 200ml d'une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 1,5M. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue avec une vitesse de 300 tr/min pendant une durée optimale de 2 heures à la température ambiante.

Après dissolution totale du phosphate naturel brut, le mélange obtenu est filtré. On rajoute par la suite la solution de chitosane préparée à différentes concentrations sous agitation forte (les deux solutions sont chauffées à  $50^\circ\text{C}$  avant de les mélanger) et laisser sous agitation pendant 10 heures. Le pH du mélange réactionnel après dissolution est compris entre 0 et 1.

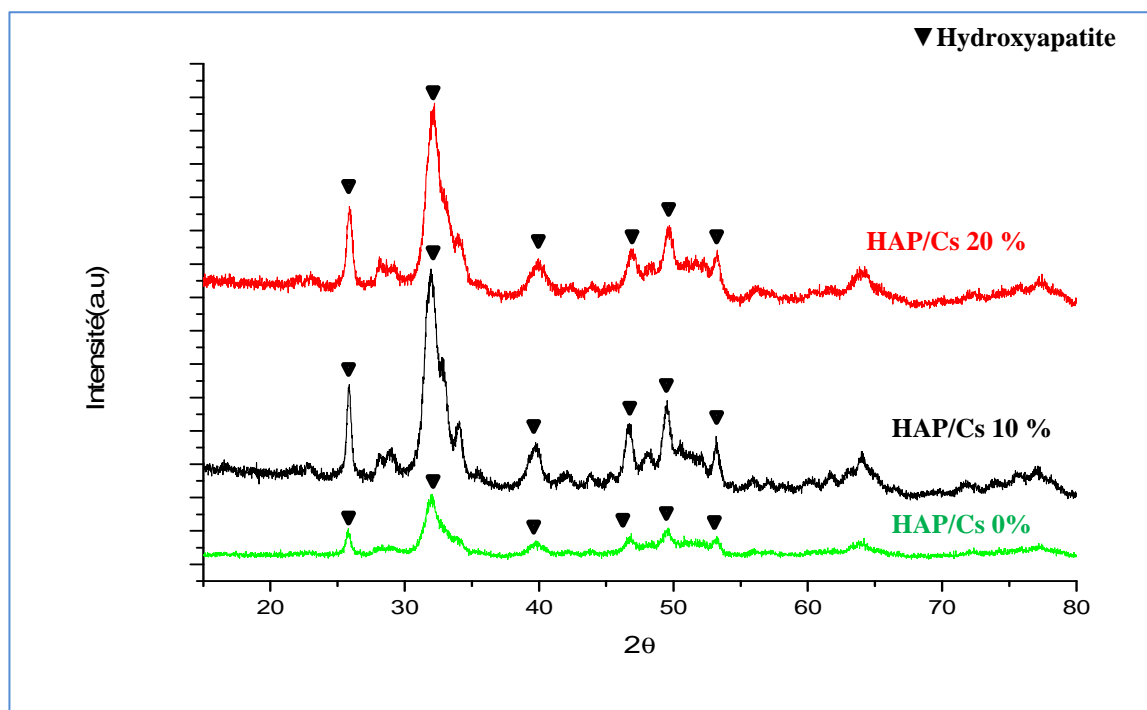
L'ajout de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 25% permet la précipitation de l'hydroxyapatite et d'ajuster le pH du milieu réactionnel à 11 pour éviter la précipitation d'autres formes de phosphates acides. Le mélange réactionnel est laissé jusqu'à maturation pendant 24 heures à la température ambiante sous agitation magnétique continue, puis filtré et lavé à l'eau distillée. Le solide obtenu est broyé puis séché à l'étuve à  $200^\circ\text{C}$  durant 12 heures. Ainsi nous obtenons les deux composites de HAP/Cs à différentes concentrations.

#### **IV.6.3.2. Caractérisation des produits préparés**

La caractérisation des composites HAP/Cs à différents taux de greffage (10 et 20%) est faite par analyse de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), et la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET.

##### **IV.6.3.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X**

L'analyse par diffraction des rayons X des différents échantillons, nous a permis d'obtenir les diagrammes illustrés dans la figure **IV.19**.



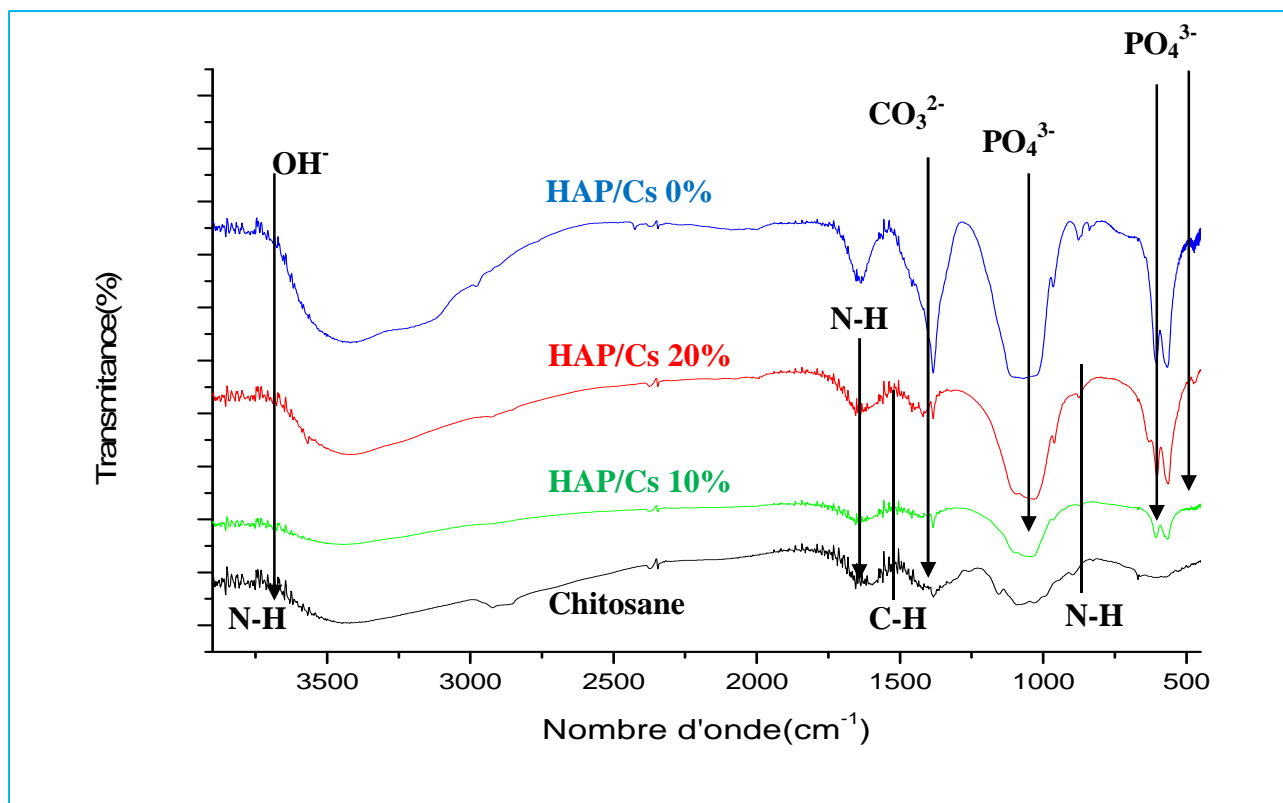
**Fig.IV.19.** Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres préparées en présence de chitosane à différentes concentrations.

L'analyse de ces diagrammes montre que les matériaux préparés ont la même structure apatitique quel que soit le taux de greffage. Dans ce cas la structure de l'hydroxyapatite n'a pas changé. La cristallinité de ces produits diminue légèrement en fonction de l'accroissement du taux de greffage du chitosane. Ce qui révèle la présence des nanoparticules et un désordre des cristallites dans la matrice apatitique. La présence du chitosane à des concentrations élevées crée un désordre structural et inhibe la cristallisation de l'apatite. Cette inhibition est due à la complexation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par les fonctions amines présentes dans le chitosane.

#### IV.6.3.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'identification de ces spectres a été faite par rapport aux spectres effectués par M. Miya [11].

Les spectres d'absorption infrarouge du Chitosane et des Hydroxyapatites préparés en présence du chitosane à différents taux de greffage sont représentés sur la figure **IV.20**.



**Fig.IV.20.** Spectres IR du Chitosane et des poudres préparées à différentes concentrations.

La comparaison des spectres IR du composite HAP/Cs avec celui du chitosane et de l'hydroxyapatite pure, nous permet de détecter les groupements du composite, de nouvelles bandes de vibration apparaissent sans pour autant toucher à sa structure cristallographique.

Le groupement  $\text{NH}_2$  du chitosane associé à la bande  $1570 \text{ cm}^{-1}$  peut être confondu avec l' $\text{OH}^-$  de la molécule d'eau. Le mode de vibration d'étirement du groupe  $-\text{NH}-$  du chitosane est survenu à  $3570 \text{ cm}^{-1}$ , qui a coïncidé avec la bande de groupes O-H de l'hydroxyapatite, le pic à  $1421 \text{ cm}^{-1}$  du chitosane pur, attribué au groupement  $-\text{CH}-$ . La bande d'adsorption à  $896 \text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement  $-\text{NH}-$ .

#### IV.6.3.2.3. Mesure de la surface spécifique

Le tableau **IV.9** donne les valeurs des surfaces spécifiques des matériaux greffés à différentes concentrations.

**Tableau.IV.9.** Surface spécifique en fonction du taux de greffage.

C en chitosane%	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
0%	120,655
10%	134,543
20%	125,734



D'après les résultats nous remarquons que la surface spécifique est arrivée à une valeur maximale de 134,543 m<sup>2</sup>/g, pour un taux de greffage de 10% (il est arrivé à saturation), le matériau s'est densifié, puis nous observons une diminution de la surface spécifique, pour un taux de greffage de 20%, donc la surface spécifique s'est rétrogradé en fonction du taux de greffage.

---

*Références bibliographiques*

---

- [1] **S. El Asri**, « A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock », *Journal of Colloid and Interface Science*, 350 pp 73–78, (2009).
- [2] **D. Merabet, N. Benabdeslam, N. Bezzi, T. Ikhlef and H. Arkoub**, « Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir du gisement de Djebel Onk (Tébessa) sur le procédé de traitement », *Ann. Chim. Mat*, 29 (5) pp. 69-85, (2004).
- [3] **N. Benabdeslam**, « Influence de la matière organique de phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa-Algérie) sur le procédé de traitement », Thèse de doctorat, Université de Bejaia, (2007).
- [4] IUPAC, types d'isothermes de physisorption, (1985).
- [5] **J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-Garcia and C. Moreno-Castilla**, « Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption », *J. Chem, Technol, Biotechnol*, 76 (12) pp 1209-1215, (2001).
- [6] **L. C. Bell, A. M. Posner and J. P. Quirk**, « The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions », *Journal of Colloid and Interface Science*, 42 pp 250-261, (1973).
- [7] **C.M. Fernandez, J. Heinamaki, M. Rasanen, S.L. Maunu, M. Karjalainen, O.M. Nieto Acosta, A. Iraizoz Colarte and J. Yliruusi**, « Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin ». *Carbohydrate Polymers*, 58 pp 401–408, (2004).
- [8] **C. B. Renata, D. Jarosińska, B. Rokita, P. Ulański and J. M. Rosiak** « Determination of degree of deacetylation of chitosan - comparison of methods » *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its ...*, volume XVII, (2012).
- [9] **A. Domard and M. Rinaudo**, « Preparation and characterization of fully deacetylated chitosane », *Int J Biol Macromol* 5 pp 49-52, (1983).
- [10] **M. Lavertu, Z. Xia, A. Serreji, M. Berrada, A. Rodrrigues, D. Wang, M. Buschmann and A. Gupta**, « A validated <sup>1</sup>H NMR method for the determination of the degree of désacétylation of chitosan », *J Pharm Biomed Anal*, 32 pp 1149–1158, (2003).
- [11] **M. Miya, R. Iwamoto and S. Mima**, « FT-IR study of intermolecular interactions in polymer blends », *J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed*, 22 pp 1149, (1984).

---

*Chapitre. V*  
*Adsorption du phénol sur les matériaux*  
*apatitiques : Cinétiques et isothermes*

---



## V.1. Introduction

L'efficacité de l'adsorption pour l'élimination du phénol et ses dérivés a fait de cette technique une alternative attractive par rapport aux autres méthodes classiques.

Elle est d'autant plus intéressante lorsque l'adsorbant est abondant et peu coûteux (argile, sous-produits industriels, chitine...). Malgré son prix relativement élevé, le charbon actif demeure depuis longtemps le solide qui a été le plus sollicité en vue de ses capacités d'adsorption très importantes. Plusieurs équipes de recherche ont testé un certain nombre d'adsorbants naturels et synthétiques dans l'élimination du phénol et ses dérivés.

Après avoir étudié la synthèse des poudres et leurs caractérisations, cette partie est consacrée à l'étude des interactions entre le phénol et les poudres d'apatites synthétisées.

## V.2. Etude des processus de rétention des phénols

### V.2.1. Description des essais d'adsorption

L'étude des processus d'adsorption par la technique des réacteurs fermes est simple, la démarche utilisée pour mettre en évidence les interactions entre l'adsorbant et le phénol repose sur une analyse des solutions issues des essais en batch.

Ces essais sont basés sur la mise en contact d'une suspension d'une poudre apatitique à l'équilibre thermodynamique et d'une solution aqueuse du phénol. Cette méthode présente avant tout l'intérêt d'être simple et rapide à mettre en œuvre.

La solution mère du polluant organique est préparée à raison de 500 mg/L du phénol (99% de pureté), on fait dissoudre 0,5g du phénol dans un litre d'eau.

À partir de cette solution mère des solutions filles de concentration allant de 6 mg/L à 150 mg/L sont obtenues suite à des dilutions successives.

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en phénol a été obtenue en employant les solutions du phénol de concentrations comprises entre 1 et 20 mg/L<sup>-1</sup> (voir Annexe B). Les données expérimentales rapportées indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ( $R = 0,9995$ ).

### V.2.2. Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV visible

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche

UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

- **Loi de Beer-Lambert**

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon(\lambda)C_i l \quad (\text{V.1})$$

Où :

A : désigne l'absorbance ;

$I_0$  : l'intensité du rayon incident ;

I : l'intensité du rayon transmis ;

l : l'épaisseur de la solution traversée (cm) ;

$C_i$  : la concentration molaire du composé i ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;

$\varepsilon(\lambda)$  : le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ( $\text{L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance.

Le coefficient  $\varepsilon(\lambda)$  est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

### **V.3. Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption**

Afin de déterminer les paramètres opératoires susceptibles d'avoir une influence sur l'élimination de phénol, nous avons réalisés des essais d'adsorption dans un réacteur agité ferme contenant 100 ml de solution de concentration connue en phénol. Un point sensible de cette méthode est la dispersion de la phase solide dans la solution par agitation. Celle-ci peut entraîner une abrasion des surfaces et une modification des propriétés surfaciques. Pour cette raison, le contact solide-liquide est maintenu sous agitation continue à 240 tr/ min dans un agitateur mécanique rotatif. Une fois la température désirée atteinte, on y introduit 200 mg d'hydroxyapatite naturelle (calcine à 200°C, (HAPc)).

On ajuste le pH avec l'eau acidifiée pour avoir une solution à  $\text{pH}_0 = 6,4$ . L'agitation est maintenue pendant 4 heures. La solution est filtrée pour se rassurer de l'inexistence des

particules solides de l'adsorbant. Le pH final de la phase liquide est mesuré. Les cinétiques d'adsorption sont suivies pour une concentration initiale du phénol constante de 10 mg/L. Le temps d'équilibre est déterminé à partir du moment où la concentration du phénol adsorbée reste constante et au-delà duquel un palier de saturation est observé.

Des échantillons de solution sont prélevés à des intervalles de temps réguliers et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de 269 nm.

La quantité de phénol fixée par gramme d'apatite,  $q_t$  (mg/g), et le pourcentage (R %) sont calculés selon les formules suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{V.2})$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t) * 100}{C_0} \quad (\text{V.3})$$

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

$C_0$  : concentration initiale de la solution (mg/L) ;

$C_t$  : concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg/L) ;

### V.3.1. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbé

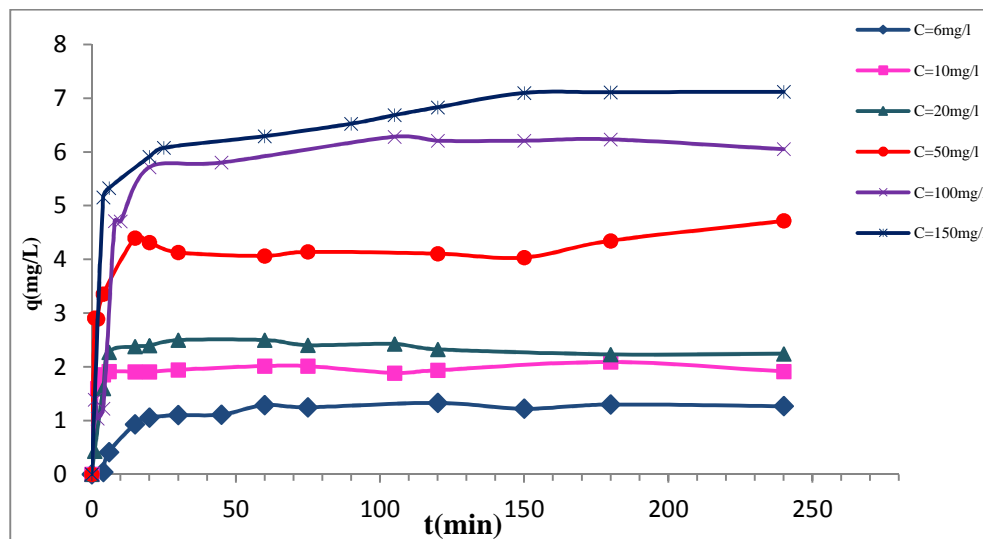
L'un des facteurs connus pour son influence sur la quantité de soluté éliminé par adsorption est le temps de contact adsorbant-adsorbé. Nous avons donc suivi la quantité de phénol adsorbée sur une durée de 4 heures pour différentes concentrations initiales de polluant pour l'adsorbant (HAPc) à 25°C dans les conditions optimales.

La figure (V.1) indique que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 2 heures pour l'HAPc. Elle montre également que l'adsorption se fait en deux étapes. Au début de l'expérience, l'adsorption est rapide, ce qui est dû à la grande disponibilité de sites actifs vacants sur la surface des adsorbants. Cette étape est suivie d'une seconde étape plus lente car il y a de moins en moins de sites actifs sur lesquels le phénol se fixe.

La quantité de phénol qui s'adsorbe tend à se stabiliser ce qui est mis en évidence par l'apparition d'un palier. Cependant, pour les expériences ultérieures, les échantillons ont été laissés pendant 4 heures afin de garantir l'équilibre d'adsorption, des résultats similaires ont



été obtenus par Bouyarmane et al. [1] Pour l'adsorption de phénol sur l'hydroxyapatite synthétique et naturelle.



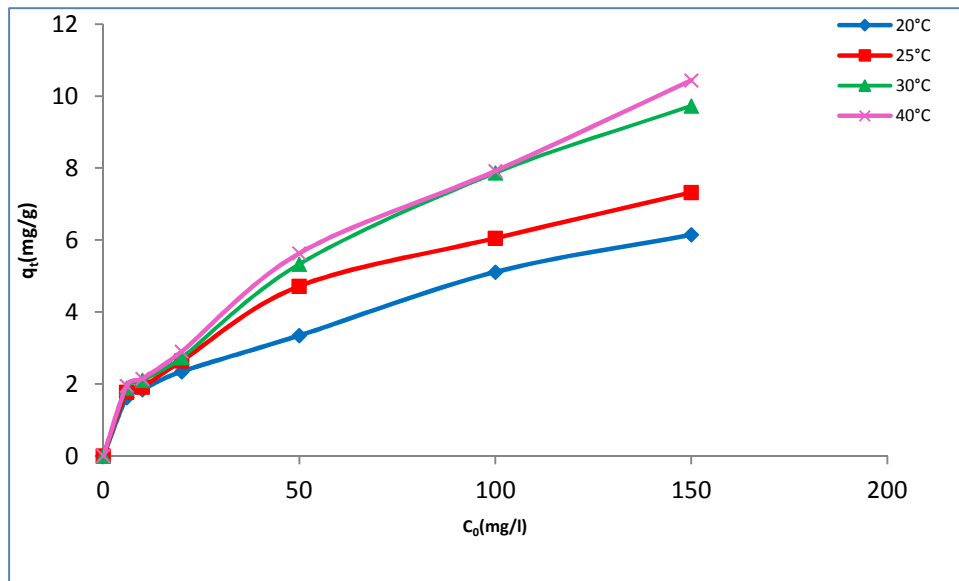
**Fig.V.1.** Evolution de la quantité du phénol adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations. Conditions : pH=6,4,  $w = 240$ tr/min et  $25^{\circ}\text{C}$ .

### V.3.2. Influence de la concentration initiale de l'adsorbant

La figure V.2 donnant la quantité adsorbée du phénol en fonction de  $C_0$ , pour différentes températures du mélange réactionnel, montre que la quantité du phénol fixée sur l'hydroxyapatite naturelle calcinée à  $200^{\circ}\text{C}$  (HAPc) à la fin de l'expérience est indépendante du paramètre température dans l'intervalle de  $20$ - $40^{\circ}\text{C}$ .

On constate que lorsque la température augmente, la quantité maximale adsorbée augmente aussi, en effet, pour une solution à  $50$  mg du phénol par litre, la quantité absorbée passe de  $3,346$  à  $5,631$  mg/g lorsque la température est variée de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $40^{\circ}\text{C}$  respectivement.

La figure V.2 montre également que la quantité du phénol adsorbée après  $240$  minute de contact adsorbant-adsorbant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol de la solution traitée. Cette augmentation est attribuée à l'augmentation de gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du HAPc. Le transfert du soluté se fait d'autant mieux que la concentration des solutions est élevée.



**Fig.V.2.** Evolution de la quantité du phénol adsorbée en fonction de la concentration initiale pour différentes températures (pH=6,4, m= 2g, w=240 t/min,  $C_0=10$ mg/l).

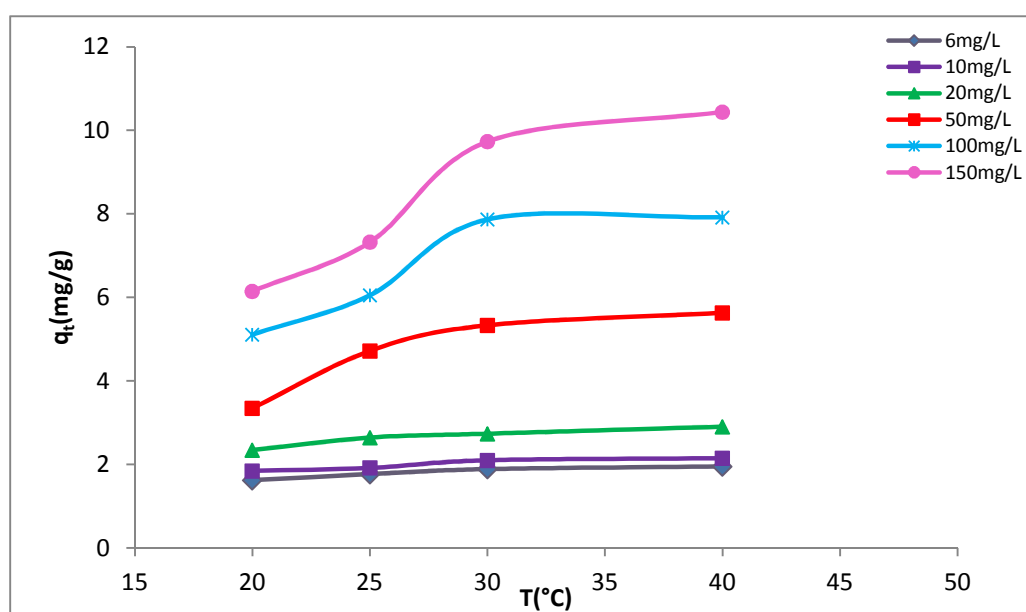
### V.3.3. Influence de la température sur la quantité de soluté adsorbée

L'influence de ce paramètre est étudiée dans un domaine de température allant de 20 à 40 °C. En se référant au tableau (V.1) donnant la quantité du phénol adsorbée en fonction de la température et pour différentes concentrations initiales, nous pouvons dire que la quantité adsorbée à l'équilibre ne varie pas beaucoup avec la température. Concernant l'adsorption du phénol sur HAPc, la quantité adsorbée pour des concentrations initiales en phénol compris entre 6 et 20 mg/L est pratiquement constante.

Pour des concentrations initiales en phénol supérieures à 20 mg/L, une légère augmentation de la quantité adsorbée est observée avec l'augmentation de la température. Cette augmentation est probablement due à la diminution de la viscosité de la solution ce qui a pour conséquence une augmentation de la vitesse de diffusion du phénol dans les pores de l'apatite HAPc. Ce type de comportement est caractéristique d'un processus endothermique.

**Tableau.V.1.** Evolution de la quantité du phénol adsorbée en fonction des concentrations initiales pour différentes températures.

C (mg/L)	20°C		25°C		30°C		40°C	
	q <sub>e</sub> (mg/g)	R%	q <sub>e</sub> (mg/g)	R%	q <sub>e</sub> (mg/g)	R%	q <sub>e</sub> (mg/g)	R%
6	1,622	48,41	1,7675	58,893	1,8875	58,984	1,952	61,015
10	1,845	37,379	1,916	37,581	2,099	39,797	2,149	40,659
20	2,342	23,0502	2,6425	25,262	2,7355	27,464	2,902	27,747
50	3,346	13,49	4,717	19,018	5,331	21,217	5,631	21,704
100	5,11	10,22	6,051	12,102	7,866	13,32	7,916	15,673
150	6,145	7,982	6,55	10,849	8,989	13,12	10,439	13,779

**Fig.V.3.** Effet de la température sur la quantité du phénol adsorbée sur l'apatite HAPc (pH=6,4, m= 2g, w=240 t/min, C<sub>0</sub>=10mg/l).

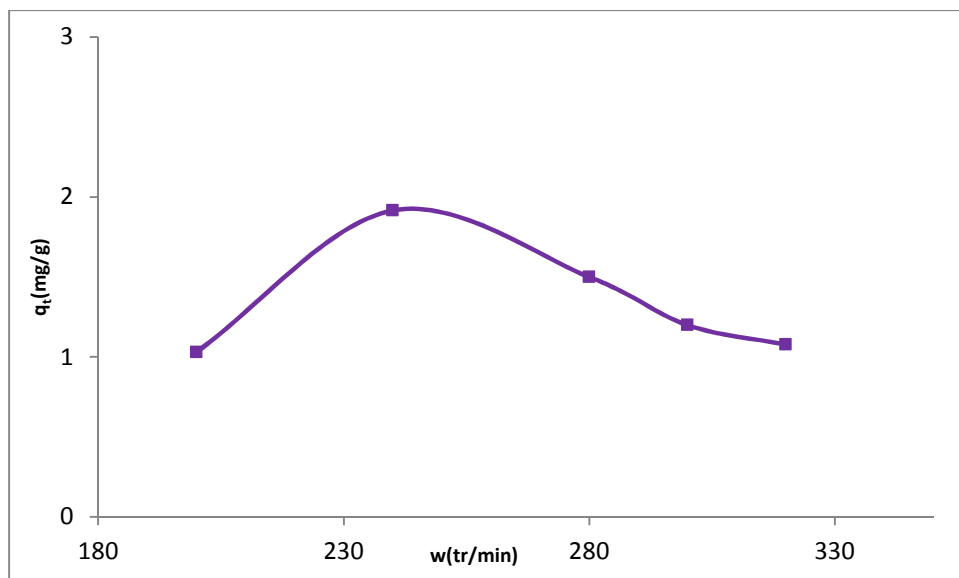
D'après les figures V (2– 3), la température n'a pas d'influence significative pour les concentrations de 6-20 mg/L. En revanche, la quantité adsorbée augmente de manière significative pour des solutions dont la concentration en phénol est supérieure à 50 mg/L. Ce résultat est très intéressant puisque les solutions peuvent être traitées à n'importe quelle température.

Les mêmes observations ont été rapportés par Lin et al. [2] qui a étudié l'adsorption de phénol sur l'hydroxyapatite synthétique.

#### V.3.4. Influence de l'agitation sur la quantité de phénol adsorbée

Le degré de dispersion du solide dans un processus d'adsorption, réalisé dans un réacteur batch, est un paramètre important comme dans tout processus mettant en jeu un transfert de matière. L'agitation a pour effet d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, favorisant ainsi l'adsorption du polluant.

Les expériences réalisées avec 2 g d'apatite HAPc par un litre de la solution, une concentration initiale du phénol de 10 mg/L, une température de 25°C et pour une gamme de vitesses d'agitation comprises entre 200 et 320 tr/min, ont conduit à la figure (V.4) qui donne la quantité du phénol adsorbée au bout de 4 heures de temps de contact en fonction de la vitesse d'agitation. Un optimum correspondant à un rendement de l'ordre de 40 % est observé pour une vitesse d'agitation de 240tr/min.



**Fig.V.4.** Evolution de la quantité du phénol adsorbée en fonction de l'agitation (pH=6,4, m= 2g, T=25°C, t=240min, C<sub>0</sub>=10mg/l).

### V.3.5. Influence de la concentration de la suspension sur le rendement de l'adsorption

La surface d'échange et la distribution des particules de l'adsorbant dans la solution sont intimement liées à la capacité d'adsorption des adsorbants. Les dimensions et la forme des agglomérats des particules de l'adsorbant influent sur l'accessibilité du phénol mis en jeu dans le processus d'adsorption.

Pour étudier l'influence de la concentration de la suspension, nous avons suivie l'évolution du rendement du processus d'adsorption du phénol et la quantité adsorbée sur l'hydroxyapatite préparée en fonction de la concentration de la suspension (figure V.5).

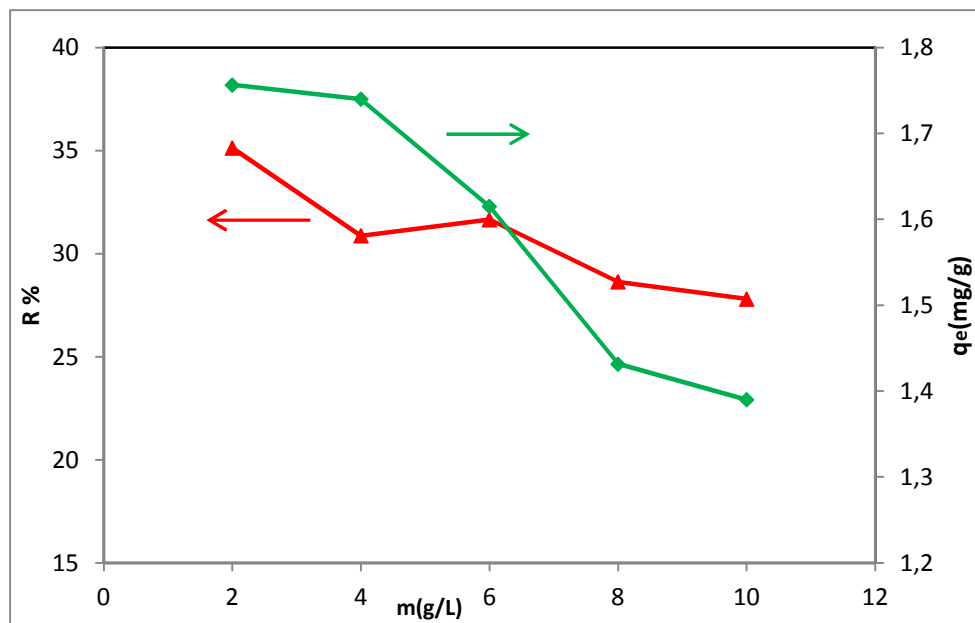
Le taux d'adsorption enregistré au bout de 4 heures passe 37,58 à 27,8% quand la quantité de l'hydroxyapatite naturelle et calcinée à 200°C en suspension est augmenté de 2 g/L à 10g /L.

**Tableau.V.2.** Rendement maximal en fonction de la concentration en hydroxyapatite.

Concentration en hydroxyapatite préparée (g/L)	2	4	6	8	10
<b>Rendement(%)</b>	37,581	30,8676	31,654	28,63	27,8

La figure (V.5) montre que la quantité du phénol adsorbée diminue lorsqu'on augmente la concentration de la suspension. Cette diminution de la quantité adsorbée peut être due à la mauvaise dispersion des particules de l'adsorbant (formation d'agglomérats de particules) et par conséquent, à la diminution de la surface totale d'échange entre l'adsorbant et l'adsorbat.

L'optimum pour éliminer le phénol, est obtenu pour une concentration de la suspension de 2 g/L de solution. Cette masse sera utilisée pour la suite de nos expériences.



**Fig.V.5.** Evolution de la concentration de la suspension en fonction du taux d'adsorption et la quantité du phénol adsorbée. (pH=6,4,  $w=240$  t/min,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $t=240$ min,  $C_0=10$ mg/l).

### V. 3.6. Influence du pH initial de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat.

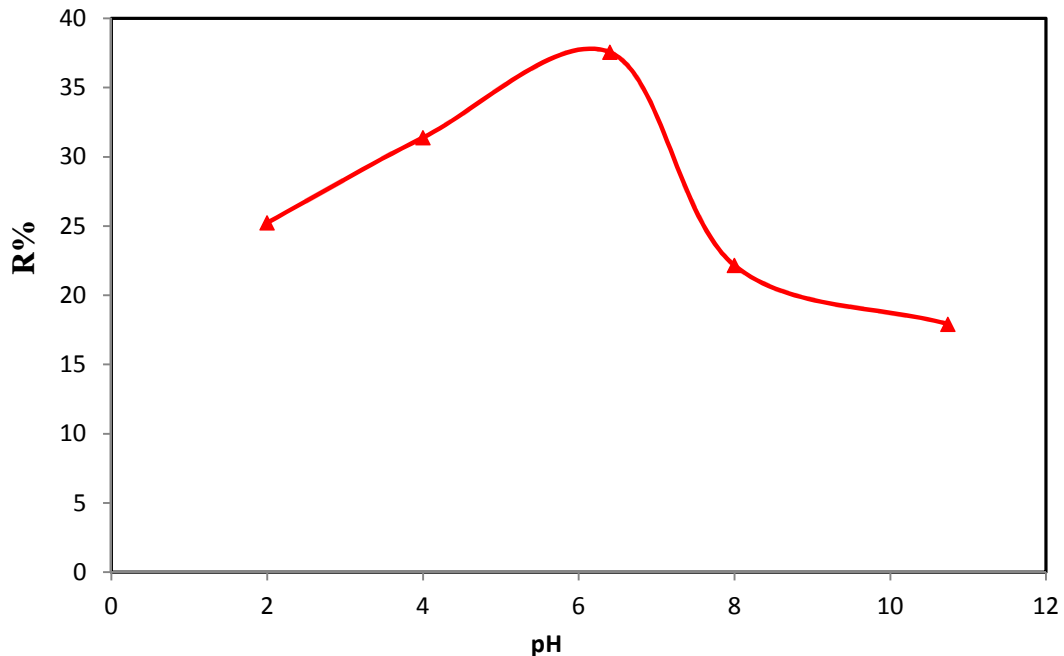
Les résultats cinétiques de l'adsorption du phénol ont montré que le pH étudié dans l'intervalle 2-12, est un facteur critique. D'après la figure (V.6), il apparaît que l'élimination de phénol est meilleure à (pH=6,4). La quantité adsorbée diminue graduellement lorsque le pH augmente. Il atteint son minimum à pH basique (pH=11).

Cette variation du pH peut être expliquée par la charge développée à la surface de l'adsorbant, car d'après la littérature [3] pour des  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , l'espèce dominante à la surface de l'hydroxyapatite est le (P)-OH, pour des  $\text{pH}=\text{pH}_{\text{PZC}}$ , (P)-O- est le plus dominant et enfin pour des  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ , c'est les groupements (Ca)-OH qui domine.

Dans cette étude nous avons suivi l'évolution du pH de la solution phénol-apatite durant le processus d'adsorption. Nous constatons que le contact des molécules du phénol avec les particules de l'apatite HAPc est maximal à pH=6,4.

Pour les  $\text{pH} < 6,4$ , c'est-à-dire en milieu acide, l'adsorption de phénol est faible et en progression du fait de la compétition avec les protons de  $\text{H}^+$  sur les sites actifs. En effet, les sites de la surface étant chargés négativement, les molécules à charge positive sont les plus

adsorbées. Pour un  $\text{pH} > 6.4$ , c'est-à-dire en milieu basique, le phénol se transforme en ion phénolate, charge négative son adsorption sur l'apatite est défavorable. Les mêmes observations ont été rapportées par A. Bahdod et al [4].



**Fig.V.6.** Evolution de la variation du taux d'adsorption du phénol en fonction du pH ( $w=240$  t/min,  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $t=240$ min,  $C_0=10$ mg/l).

#### V.4. Adsorption du phénol sur l'apatite

##### V.4.1. Les isothermes d'adsorption

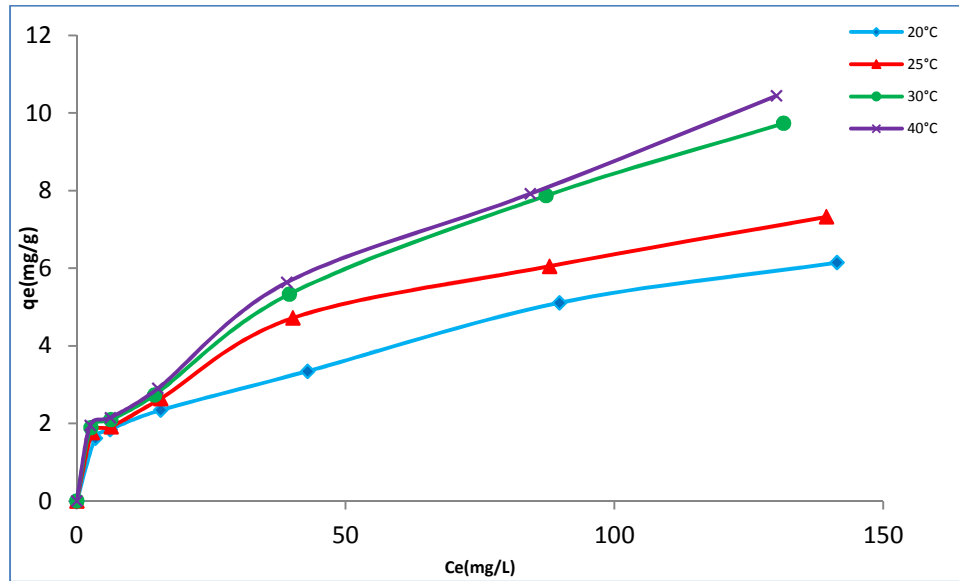
Les cinétiques d'adsorption du phénol sur l'apatite naturelle calcinée à  $200^{\circ}\text{C}$  ont été réalisées à  $\text{pH}_0 = 6,4$ , pour une concentration de  $10$  mg/L de phénol et  $2$  g/L de l'apatite HAPc à des températures variables de  $20-40^{\circ}\text{C}$ .

La figure **V.7** représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. Les cinétiques de cette adsorption présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du phénol sur l'HAPc dès les premières minutes de contact phénol-apatite, suivie d'un processus lent jusqu'à l'état d'équilibre.

La cinétique d'adsorption est rapide pendant les premières minutes de la réaction est certainement due au fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant est beaucoup plus important que celui restant après un certain temps.

A l'état d'équilibre, Les courbes obtenues sont de type Langmuir, plus précisément, d'après la classification de Gilles et Coll. (**Voir chap. I**) l'isotherme trace pour le phénol est de type L4, dans le premier cas la surface disponible de HAPc semble ne pas être encore

entièrement recouverte car la quantité adsorbée continue d'augmenter avec la concentration à l'équilibre. L'absence d'un palier aux fortes concentrations, indique que l'apatite présente une large distribution de la microporosité.



**Fig.V.7.** Isothermes d'adsorption de l'apatite HAPc.

Ce type d'isothermes, peut être décrit par les modèles de Langmuir et de Freundlich.

#### V.4.2. Etude des isothermes obtenues

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour décrire l'interaction entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. A cet effet, nous avons fait appel à différents modèles décrits dans la littérature théorique pour différentes concentrations utilisées à différentes températures 20-40 °C (tableau V.3) [5,6].

**Tableau.V.3.** Equations des différents modèles testés.

Modèles	Equations
Langmuir	$q_e = \left[ \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right]$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$



<b>Temkin</b>	$q_e = \frac{RT}{b} * \ln ACe$
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$q_e = q_m \exp (-B_{D-R} \varepsilon^2)$

### a) Transformées de Langmuir

Pour déterminer les constantes de ces isothermes (voir tableau V. 4), il suffit de tracer  $(1/q_e)$  en fonction de  $(1/C_e)$  ;

**Tableau.V.4.** Constantes des isothermes de Langmuir à différentes températures.

HAPc			
Température (°C)	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (1/mg)	$R^2$
20	6,53	0,034	0,94
25	6,75	0,058	0,94
30	9,09	0,044	0,91
40	10,63	0,04	0,9

Les valeurs des coefficients de corrélation nous permettent de conclure que l'équilibre d'adsorption de l'HAPc pour les différentes températures obéit au modèle de Langmuir dans le domaine des concentrations choisies pour les différentes températures. En outre, il semble que la capacité d'adsorption est maximale est réalisée à 40°C.

Une autre caractéristique, appelée paramètre d'équilibre ou facteur de séparation ( $R_L$ ), permet de confirmer si le processus d'adsorption se déroule selon le modèle de Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Si :  $R_L > 1$ , l'adsorption est non favorable ;

Si :  $0 < R_L < 1$ , l'adsorption est favorable et suit le modèle de Langmuir ;

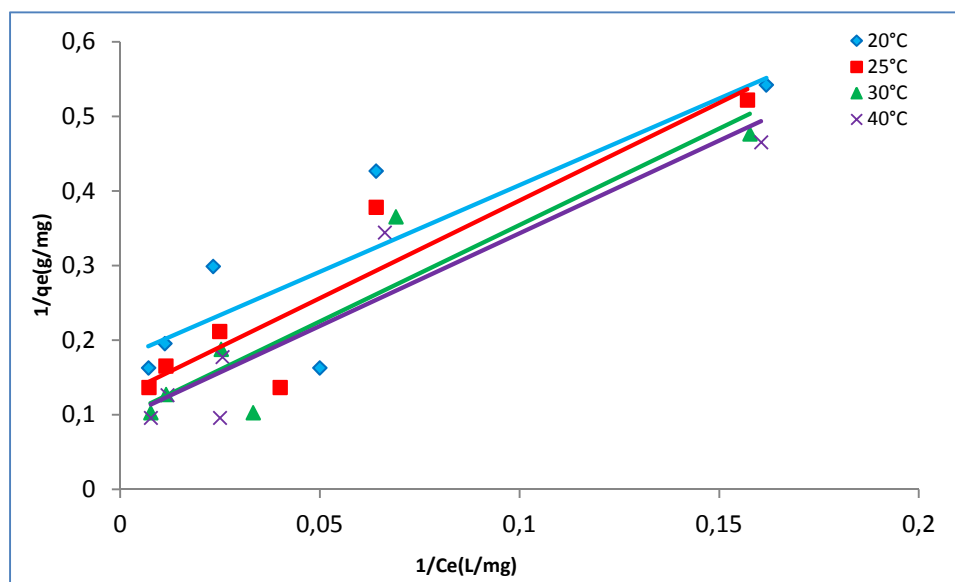
Si :  $R_L = 0$ , l'adsorption est irréversible ;

Si :  $R_L = 1$ , l'adsorption est linéaire.

**Tableau .V.5.** Valeurs de  $R_L$  pour l'HAPc à différents températures en fonction des concentrations initiales du phénol.

T = 20 °C		T = 25 °C		T=30°C		T = 40°C	
$C_0$ (mg/L)	$R_L$ (HAP)	$C_0$ (mg/L)	$R_L$ (HAP)	$C_0$ (mg/L)	$R_L$ (HAP)	$C_0$ (mg/L)	$R_L$ (HAP)
6	0,556	6	0,502	6	0,504	6	0,490
10	0,429	10	0,377	10	0,504	10	0,366
20	0,273	20	0,232	20	0,378	20	0,224
50	0,1307	50	0,108	50	0,233	50	0,103
100	0,069	100	0,057	100	0,108	100	0,054
150	0,047	150	0,038	150	0,057	150	0,037

Nous remarquons que toutes les valeurs de  $R_L$  dressées sur le tableau **V.5** sont comprises entre 0 et 1, ce qui confirme encore une fois que les isothermes tracées sont de type Langmuir.



**Fig.V.8.** Représentations linéaires du modèle Langmuir de l'adsorption du phénol sur HAPc.

#### a) Transformées de Freundlich

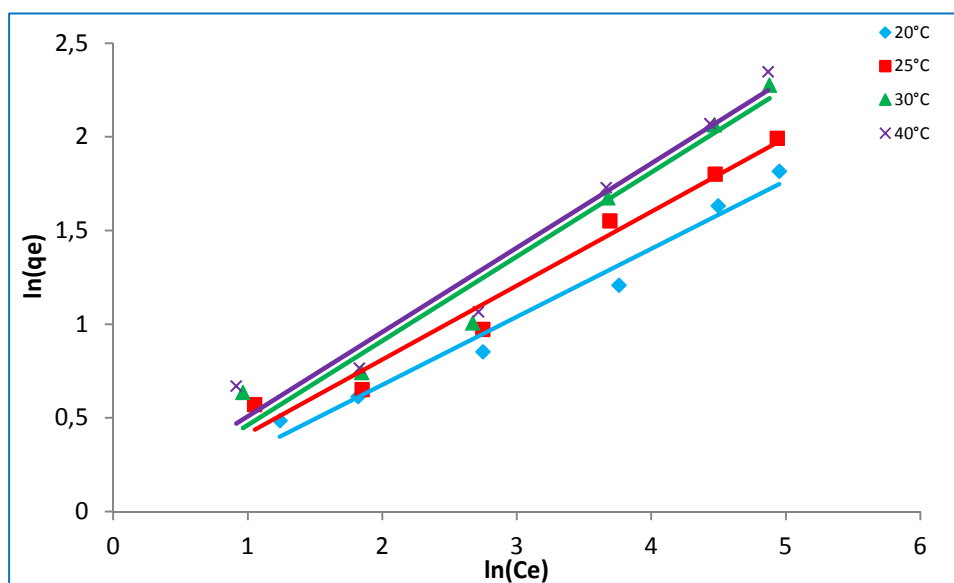
Comme cité dans le chapitre I, le modèle de Freundlich est bien adapté pour décrire l'équilibre dans le domaine des concentrations moyennes. Le tracé de l'équation de ce modèle

sous sa forme linéaire, c'est-à-dire en portant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , permet de déterminer les constantes de Freundlich  $K_F$  et  $1/n$  (tableau V.6).

**Tableau.V.6.** Constantes des isothermes de Freundlich de l' HAPc.

HAPc				
Température (°C)	$K_F$	n	1/n	$R^2$
20	0,951	2,754	0,363	0,976
25	1,06	2,538	0,394	0,971
30	1,013	2,225	0,4493	0,96
40	1,021	2,223	0,4498	0,956

La surface de l'HAP naturelle calcinée à 200°C pour ( $T = 20, 25, 30$  et  $40^\circ\text{C}$ ) peut être considérée moyennement hétérogène car la valeur de  $n$  vérifie l'hypothèse de Freundlich  $0 < 1/n < 1$ .



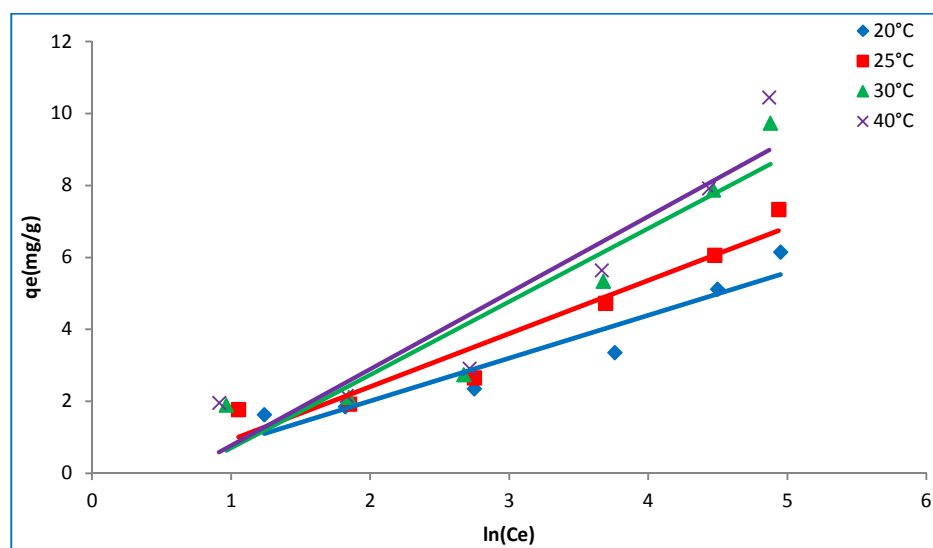
**Fig.V. 9.** Représentations linéaires du modèle Freundlich de l'adsorption du phénol sur l'HAPc.

#### b) Transformées de Temkin

Les paramètres de ce modèle (tableau V.7) sont déterminés à partir du tracé de la quantité adsorbée ( $q_e$ ) en fonction de ( $\ln(C_e)$ ) (figure V.10).

**Tableau.V.7.** Constantes des isothermes de Temkin sur l' HAPc.

HAPc			
Température (°C)	A	B	R <sup>2</sup>
20	0,731	1,19	0,909
25	0,687	1,478	0,933
30	0,518	2,035	0,897
40	0,527	2,124	0,882

**Fig.V.10.** Représentations linéaires du modèle de Temkin de l'adsorption du phénol sur l'HAPc.

Les valeurs des coefficients de corrélation obtenues pour le HAPc et à différentes températures nous permettent de conclure que l'équilibre d'adsorption de phénol obéit au modèle de Temkin dans le domaine des concentrations choisies et la constante liée à la chaleur d'adsorption (B) augmente avec l'augmentation de la température.

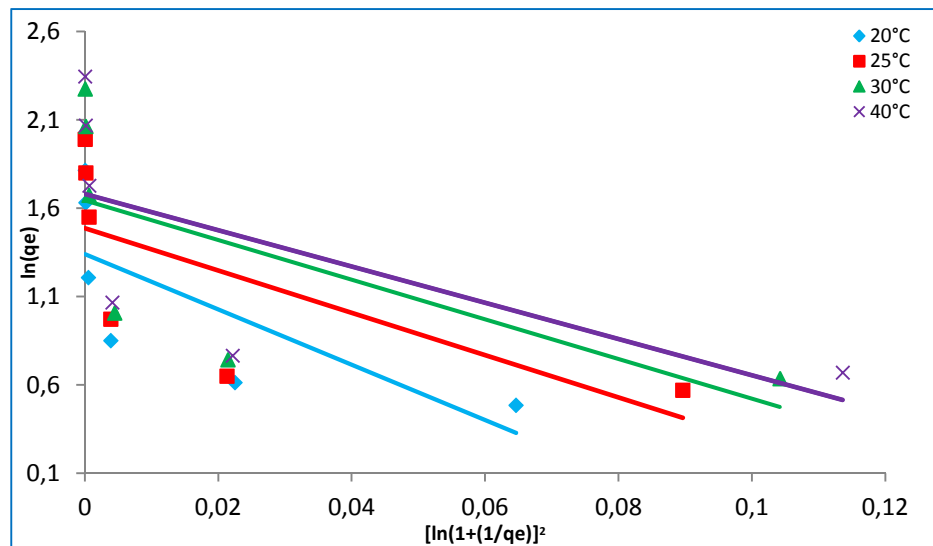
### c) Transformées de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich peut être appliqué pour modéliser nos isothermes. La détermination de la constante B nous permet de connaître l'énergie d'adsorption mise en jeu. Les paramètres de ce modèle (tableau V.8), sont obtenus par le tracé de  $\ln(q_e)$  en fonction de  $[\ln(1 + (1/C_e))]^2$  (figure V.11).

**Tableau.V.8.** Constantes des isothermes de Dubinin-Radushkevich sur l' HAPc.

HAPc				
Température (°C)	$q_m$ (mg/g)	$B$ ( $\text{mol}^2/\text{j}^2$ )	$R^2$	$E$ (j/mole)
20	3,815	2,634.E-06	0,544	435,6339
25	4,419	1,953.E-06	0,488	505,953
30	5,17	1,769.E-06	0,435	531,5828
40	5,37	1,516.E-06	0,428	574,1075

Nous constatons que ce modèle n'est pas bien adapté à l'adsorption du phénol sur l'HAPc à différentes températures, car la valeur des coefficients de corrélation est relativement inférieure à ceux que l'on a obtenu avec les droites de Freundlich, Langmuir et Temkin.

**Fig.V.11.** Représentations linéaires du modèle de Dubinin-Radushkevich de l'adsorption du phénol sur HAPc.

#### V.4.3. Cinétique d'adsorption

Nous avons testé les modèles cinétiques de pseudo-premier et second ordre ainsi que le modèle de diffusion intra particulaire pour différentes concentrations utilisées à différentes températures 20-40°C.

##### a) Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Les résultats obtenus en utilisant le modèle de pseudo-premier ordre pour les différentes concentrations initiales en phénol sont regroupés dans le tableau **V.9**.

Les faibles coefficients de corrélation des droites de lissage des points expérimentaux ainsi que l'écart important entre les quantités adsorbées expérimentale ( $q_e^{\text{exp}}$ ) et théorique ( $q_e^{\text{th}}$ ) (tableaux V.9) permettent de conclure que la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre.

A titre d'exemple, nous avons présenté quatre figures (Fig.V.12- 15) dont chacune est tracée pour les conditions optimales du système adsorbat-adsorbant considéré.

**Tableau .V.9.** Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour le système apatite/phénol.

		20°C				25°C			
$C_0$ (mg/L)	$q_e^{\text{exp}}$ (mg/g)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e^{\text{th}}$ (mg/g)	$q_e^{\text{exp}}$ (mg/g)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e^{\text{th}}$ (mg/g)	
6	1,6225	0,0286	0,922	0,562	1,7675	0,055	0,965	0,676	
10	1,845	0,0065	0,8103	0,438	1,916	0,0042	0,8016	0,423	
20	2,3425	0,0098	0,944	0,237	2,6425	0,0077	0,8633	1,353	
50	3,346	0,0129	0,96	1,02	4,717	0,416	0,878	2,358	
100	5,11	0,0073	0,9187	0,474	6,051	0,011	0,915	1,629	
150	6,145	0,119	0,761	24,21	7,323	0,0357	0,993	1,956	
		30°C				40°C			
$C_0$ (mg/L)	$q_e^{\text{exp}}$ (mg/g)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e^{\text{th}}$ (mg/g)	$q_e^{\text{exp}}$ (mg/g)	$K_1$ (min-1)	$R^2$	$q_e^{\text{th}}$ (mg/g)	
6	1,8875	0,0434	0,945	1,416	1,9525	0,0382	0,931	0,263	
10	2,099	0,0185	0,921	1,268	2,149	0,0154	0,966	0,984	

20	2,7355	0,0218	0,959	1,64	2,9025	0,009	0,92	1,956
50	5,331	0,0125	0,932	4,205	5,631	0,0097	0,959	4,209
100	7,866	0,016	0,971	5,612	7,916	0,0099	0,975	5,677
150	9,729	0,0142	0,989	6,601	10,439	0,0133	0,99	7,134

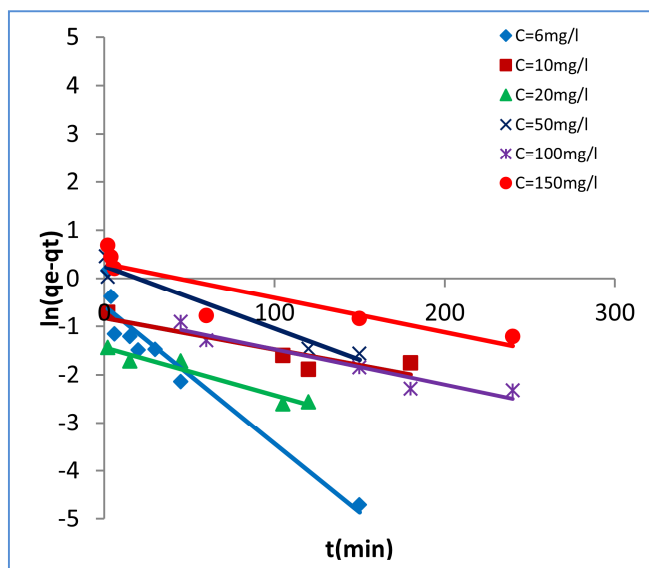


Fig.V.12. Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour différents couples apatite/phénol à T=20°C.

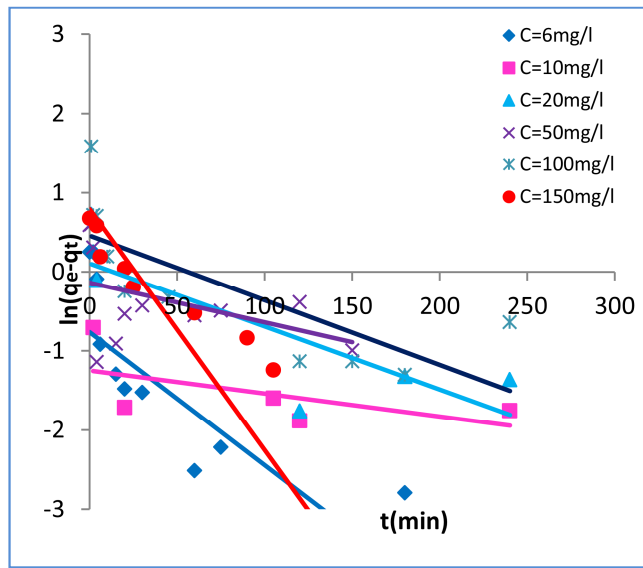


Fig.V.13. Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour différents couples apatite/phénol à T=25°C.

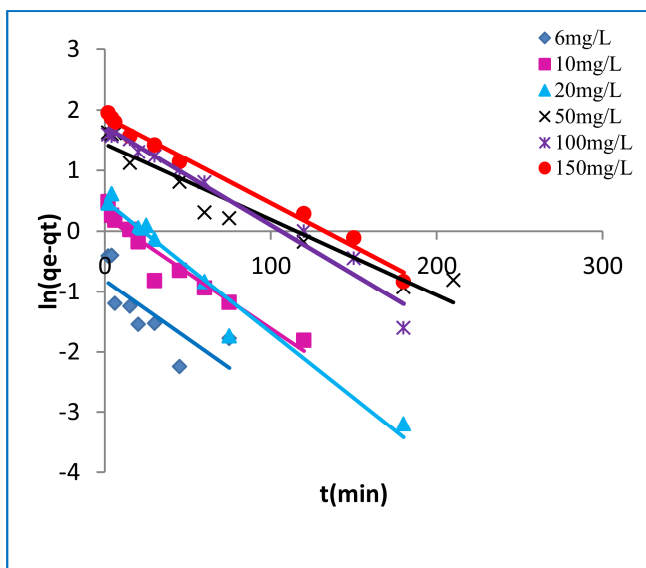


Fig.V.14. Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour différents couples apatite/phénol à T=30°C.

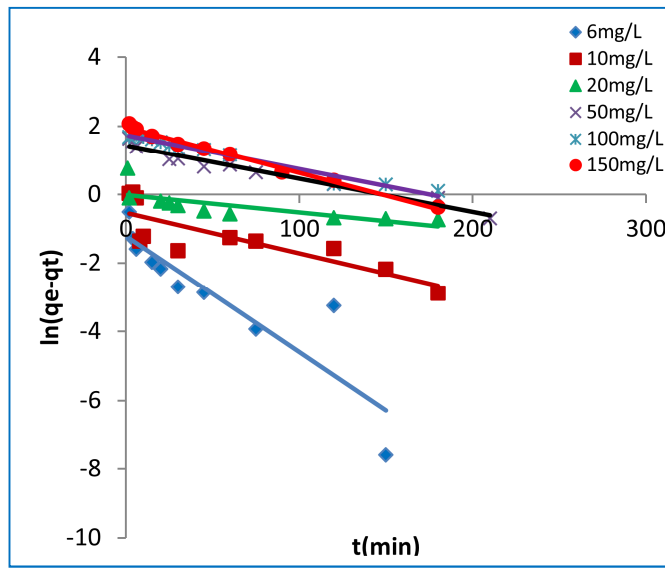
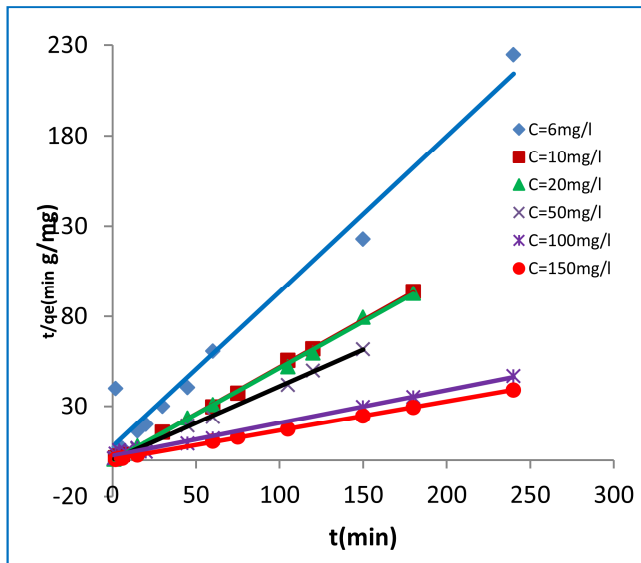


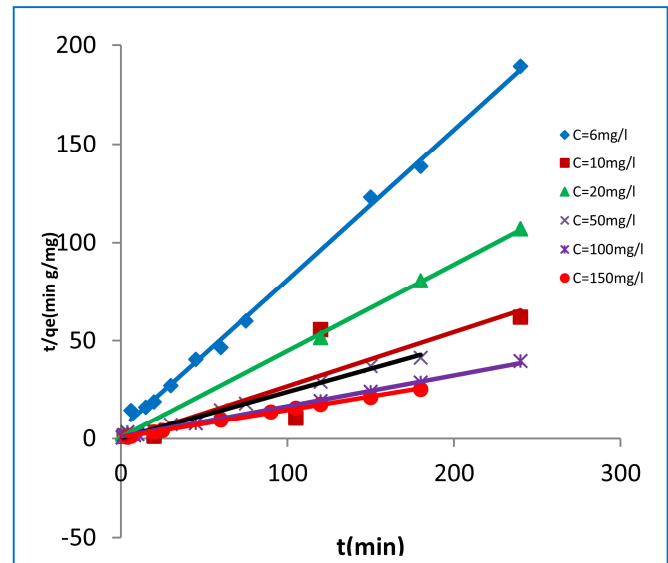
Fig.V.15. Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour différents couples apatite/phénol à T=40°C.

### b) Modèle cinétique de pseudo-second ordre

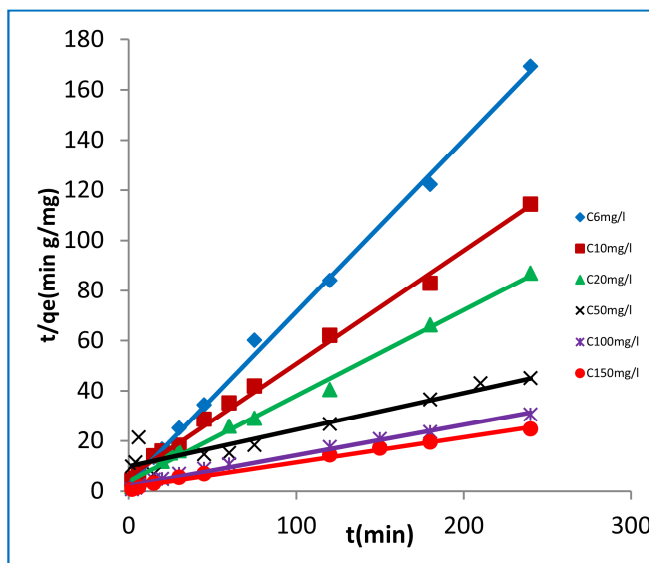
Pour tester la validité du modèle de pseudo-second-ordre il suffit de porter  $t/q_t$  en fonction de  $t$ . Si les tracés obtenus sont des droites, alors l'adsorption de phénol sur les adsorbants préparés est décrite par le modèle de pseudo-second-ordre. Les figures V. (16– 19) obtenues en portant  $t/q_t$  en fonction de  $t$  sont des droites. Ces dernières nous ont permis de calculer les valeurs de  $k_2$ ,  $q_{e\text{ cal}}$ , le % APE et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ).



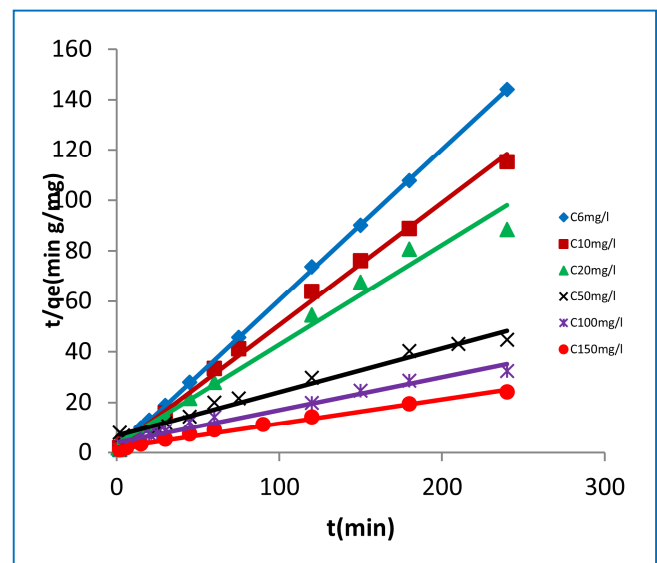
**Fig.V.16.** Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour différents couples apatite/phénol à  $T=20^{\circ}\text{C}$ .



**Fig.V.17.** Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour différents couples apatite/phénol à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .



**Fig.V.18.** Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour différents couples apatite/phénol à  $T=30^{\circ}\text{C}$ .



**Fig.V.19.** Représentations linéaires du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour différents couples apatite/phénol à  $T=40^{\circ}\text{C}$ .



**Tableau.V.10.** Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour le système apatite / phénol.

T (°C)	C <sub>0</sub> (mg/L)	k <sub>2</sub> (g/mg min)	q <sub>e</sub> <sup>cal</sup> (mg/g)	q <sub>e</sub> <sup>exp</sup> (mg/g)	R <sup>2</sup>	APE(%)
20°C	6	0,05	1,368	1,6225	0,902	0,15
	10	0,948	1,923	1,845	0,999	0,04
	20	0,459	2,026	2,3425	0,999	0,13
	50	0,33	2,439	3,346	1	0,27
	100	0,056	5,208	5,11	1	0,019
	150	0,077	6,211	6,145	0,999	0,01
25°C	6	0,086	1,369	1,7675	0,997	0,22
	10	0,013	4,329	1,916	0,9327	1,25
	20	0,221	2,273	2,6425	0,999	0,13
	50	0,286	4,219	4,717	0,997	0,105
	100	0,027	6,369	6,051	0,996	0,05
	150	0,03	7,194	7,323	0,997	0,017
30°C	6	0,047	1,964	1,8875	0,994	0,04
	10	0,035	2,217	2,099	0,995	0,05
	20	0,03	2,898	2,7355	0,993	0,06
	50	0,2 10 <sup>-2</sup>	6,849	5,331	0,905	0,28
	100	0,6 10 <sup>-2</sup>	8,264	7,866	0,989	0,05
	150	0,6 10 <sup>-2</sup>	10	9,729	0,993	0,02
40°C	6	0,341	2,824	1,9525	0,999	0,44
	10	0,048	4,546	2,149	0,996	1,1
	20	0,0299	6,781	2,9025	0,978	1,33
	50	0,3 10 <sup>-2</sup>	36,73	5,631	0,976	5,52
	100	0,2 10 <sup>-2</sup>	75,22	7,916	0,983	8,50
	150	0,3 10 <sup>-2</sup>	120,7	10,439	0,994	10,56

Les figures V. (16 – 19) obtenues en portant  $t/q_t$  en fonction de  $t$  sont des droites. Ces dernières nous ont permis de calculer les valeurs de  $k_2$ ,  $q_e^{cal}$ , le % APE et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ). Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux (V.10). Nous remarquons que le modèle de pseudo-second-ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de phénol sur HAPc. En effet, les coefficients de corrélation sont très élevés (proches de 1), les erreurs moyennes (APE (%)) sont très faibles et pour finir, les valeurs de  $q_e^{cal}$  sont très proches de celles déterminées expérimentalement.

### c) Influence de la résistance à la diffusion

La diffusion intra particulaire est un mécanisme qui peut intervenir lors du processus d'adsorption. La constante de la réaction de diffusion est déterminée à partir de l'équation suivante [7] :

$$q = K_i t^{1/2} + C \quad (\text{V.4})$$

Avec

$K_i$  : la constante de diffusion intra-particulaire ;

$C$  : est une concentration (mg/g).

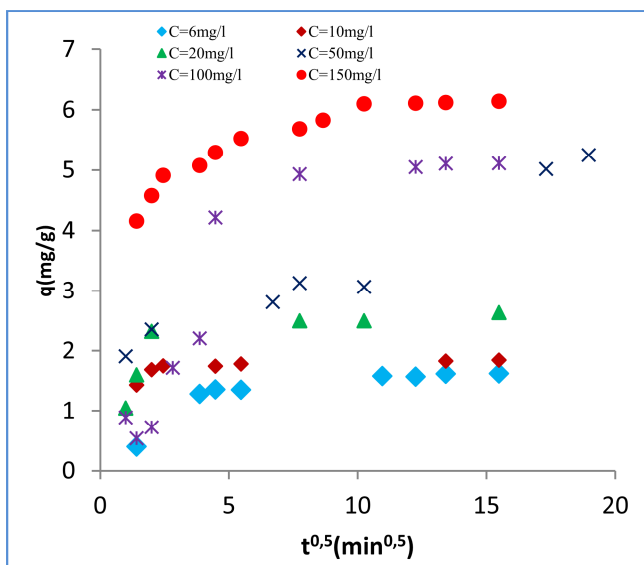
Selon le modèle de diffusion intra-particulaire, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intra-particulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption. La déviation des droites obtenues est par rapport à l'origine, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules de l'adsorbant testé. Plus la déviation est grande, plus important sera l'effet du transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus [8].

Nous avons présentées les figures **V. (20-23)** obtenues à différentes températures, pour différentes concentrations initiales et les constantes de vitesse sont représentées dans le tableau **(V.11)**.

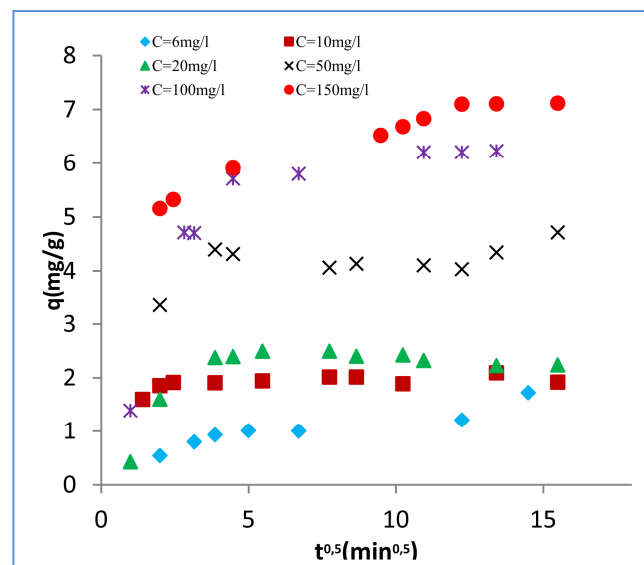
**Tableau.V.11.** Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour le système apatite/phénol.

T (°C)	$C_0$ (mg/L)	$K_{d1}$ (g/mg min)	$R^2$	$K_{d2}$ (g/mg min)	$R^2$
20°C	6	0,316	0,993	0,0285	0,909
	10	0,748	0,939	0,0065	0,99
	20	1,16	0,99	0,02	0,96
	30	0,571	0,314	0,181	0,93
	50	0,823	0,838	0,024	0,94
	100	0,812	0,649	0,0557	0,73
25°C	150	0,316	0,993	0,0285	0,909
	6	0,228	0,987	0,057	0,802
	10	0,819	0,932	0,004	0,05
	20	0,488	0,914	-0,033	0,853
	50	0,965	0,892	0,098	0,813
	100	1,358	0,963	0,067	0,91
30°C	150	1,309	0,7631	0,042	0,709
	6	0,276	0,97	0,062	0,7
	10	0,276	0,96	22,96	0,989
	20	0,329	0,978	0,046	0,78
	50	0,169	0,981	0,1588	0,9015
	100	0,822	0,972	0,298	0,956

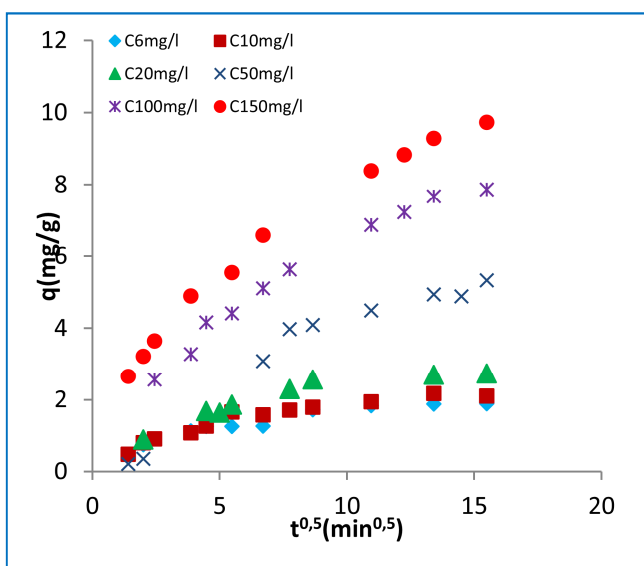
	150	1,245	0,951	0,367	0,984
40°C	6	0,6255	0,96	0,03	0,5708
	10	0,3524	0,952	22,96	0,989
	20	0,4121	0,9763	20,641	0,983
	50	0,2779	0,9	0,274	0,96
	100	0,614	0,99	0,447	0,97
	150	1,268	0,955	0,438	0,98



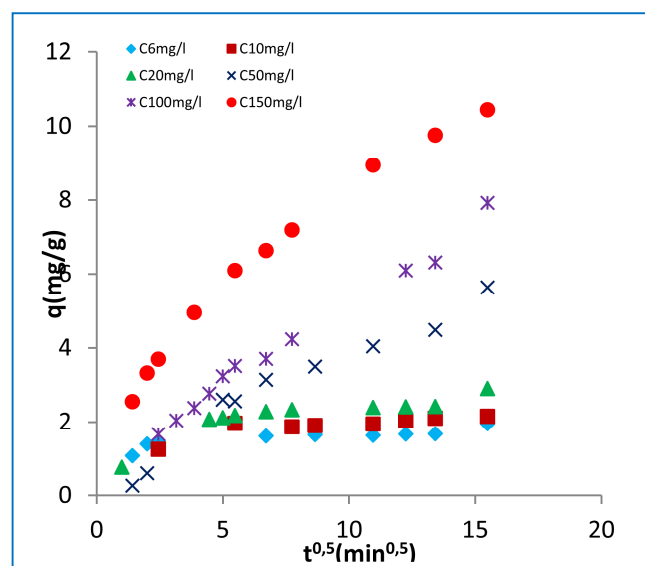
**Fig.V.20.** Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour différents couples apatite/phénol à T=20°C.



**Fig.V.21.** Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour différents couples apatite/phénol à T=25°C.



**Fig.V.22.** Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour différents couples apatite/phénol à T=30°C.



**Fig.V.23.** Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour différents couples apatite/phénol à T=40°C.

Les courbes obtenues présentent deux segments de droite avec des pentes  $K_{d1}$  et  $K_{d2}$ . Le premier segment est relatif à la diffusion du soluté tandis que le second correspond à l'établissement d'un équilibre. Nous constatons que la majorité des droites ne passent pas par l'origine et que les coefficients de corrélation sont trop faibles. A ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas affirmer de manière définitive que la diffusion intra-particulaire est le processus limitant.

#### d) Paramètres thermodynamiques de l'adsorption

Cette présente étude est effectuée dans le but d'approfondir notre étude d'un point de vue thermodynamique. Cette dernière permet de déterminer la quantité de chaleur échangée durant le processus d'adsorption et de préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané du processus. Pour cela, les propriétés thermodynamiques (l'enthalpie échangée, l'énergie libre et l'entropie) du système apatite/phénol ont été calculées à partir des relations suivantes :

$$\Delta G = -RT \ln K_F \quad (\text{V.5})$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (\text{V.6})$$

La constante d'équilibre ( $K$ ) du processus d'adsorption est égale  $K_F$  [2].

L'enthalpie échangée ( $\Delta H$ ) est déterminée à partir de la pente de la droite de régression obtenue en portant  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  (Annexe D).  $\Delta G$  et  $\Delta S$  sont déterminés à partir des équations ci-dessus. Les valeurs de toutes ces grandeurs sont rassemblées dans le tableau (V.12).

**Tableau.V.12.** Récapitulation des valeurs d'enthalpie, d'entropie, et d'énergie libre calculées dans l'intervalle de température étudiée

Concentration (mg/L)	T (°C)	$K_L$ (L/g)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)
HAPc	20	0,951	-6,708	3,65	35,374
	25	1,021	-6,288		33,369
	30	1,013	-5,605		30,564
	40	1,06	-5,784		30,162

L'enthalpie échangée ( $\Delta H$ ) est égale à  $3,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ . D'après ce résultat, nous constatons que le signe de ( $\Delta H$ ) obtenu dans l'intervalle de température examiné est positif,

ce qui signifie que nous sommes bien en présence d'un phénomène endothermique. Mais ( $\Delta H$ ) obtenu inférieures à  $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [9], on peut alors confirmer qu'il s'agit d'une physisorption.

Les valeurs négatives de  $\Delta G$  pour les différentes températures étudiées confirment la nature spontanée du processus d'adsorption. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés dans la littérature [10,11]. Par ailleurs, les valeurs positives de  $\Delta S$  suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

### V.5. Effet du greffage des apatites sur l'élimination du phénol

Afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques de l'HAP préparée à partir du phosphate naturel et augmenter les performances d'adsorption de ce substrat, nous l'avons fait subir un traitement par greffage de chitosane selon la procédure décrite dans le chapitre IV.

L'étude des isothermes d'adsorption sur les matériaux greffés a été réalisée à pH initial égal à 6,4 à température ambiante  $T=25^\circ\text{C}$ , selon le même protocole expérimental effectué dans le cas de l'hydroxyapatite calcinée à  $200^\circ\text{C}$  (HAPc).

Dans cette section, notre étude est sur l'élimination du phénol de la solution aqueuse par son adsorption sur les apatites greffées HAP+C<sub>s</sub>10%, HAP+C<sub>s</sub>20% et l'apatite synthétisée chimiquement (HAP1). Les résultats obtenus sont comparés (HAPc).

Dans le cas des apatites greffées, les capacités d'adsorption sont supérieures à celle de l'apatite non greffée et calcinée (HAPc) et HAP1. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau V.13.

**Tableau.V.13.** Capacités d'adsorptions de HAP1 et des matériaux greffés à différents taux de Greffage vis-à-vis du phénol.

Conc. initiale (mg/L)	Capacité d'adsorption (mg/g) en fonction du taux de greffage		Capacité d'adsorption (mg/g)	
	10,0%	20,0%	HAPc	HAP1
<b>6</b>	2,2675	2,445	1,76	1,36
<b>10</b>	2,7	2,825	1,91	2,41
<b>20</b>	3,235	3,25	2,64	2,69
<b>50</b>	6,0965	6,2	4,71	4,59
<b>100</b>	10,61	10,7	6,05	5,6
<b>150</b>	11,33	11,83	7,32	5,98

### V.5.1. Les isothermes d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption du phénol sur les matériaux (HAPc, HAP1, HAP+Cs10% et HAP+Cs20%) a été réalisées à  $pH_0 = 6,4$  et pour une concentration de 10 mg/L du phénol et 2 g/L du matériau à température ambiante  $T=25^{\circ}C$ .

La figure V.4 représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. Les cinétiques de cette adsorption présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du phénol sur les trois matériaux dès les premières minutes de contact phénol-apatite, suivie d'un processus lent jusqu'à l'état d'équilibre.

Les courbes obtenues sont de type Langmuir, plus précisément, d'après la classification de Gilles et Coll. (Voir chap. I) l'isotherme trace pour le phénol est de type L4.

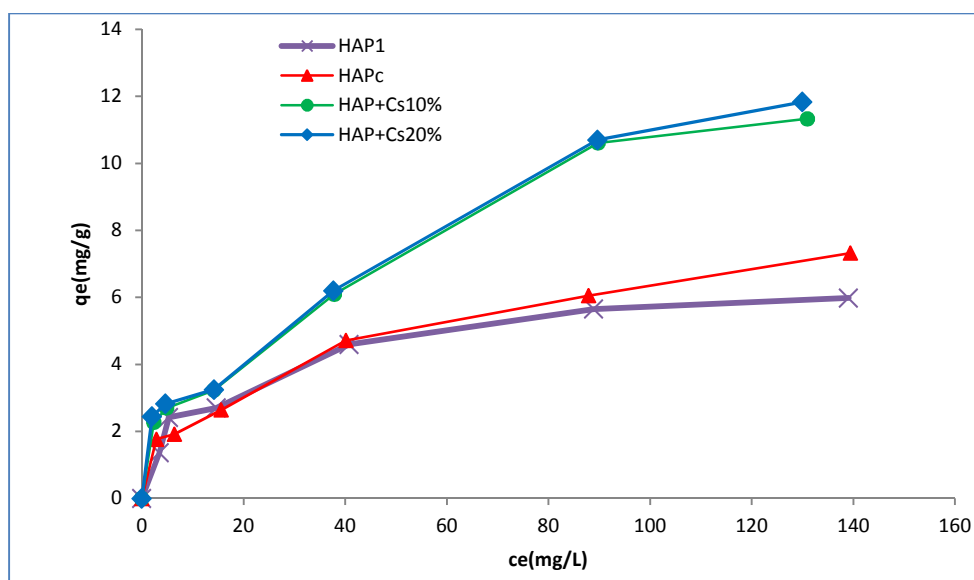


Fig.V.24. Isothermes d'adsorption (HAP1, HAPc, HAP+Cs10% et HAP+Cs20%).

Ce type d'isothermes, peut être décrit par les modèles de Langmuir et de Freundlich.

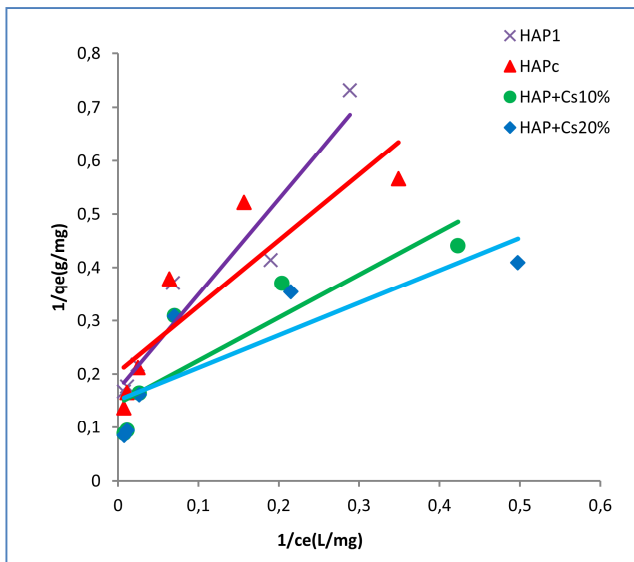
### V.5.2. Etude des isothermes obtenues

Nous avons testé trois modèles cinétiques décrits dans la partie théorique pour différentes concentrations utilisées sur les matériaux (HAPc, HAP1, HAP+Cs10% et HAP+Cs20% à la température de 25 °C. Voir le tableau(V.14).

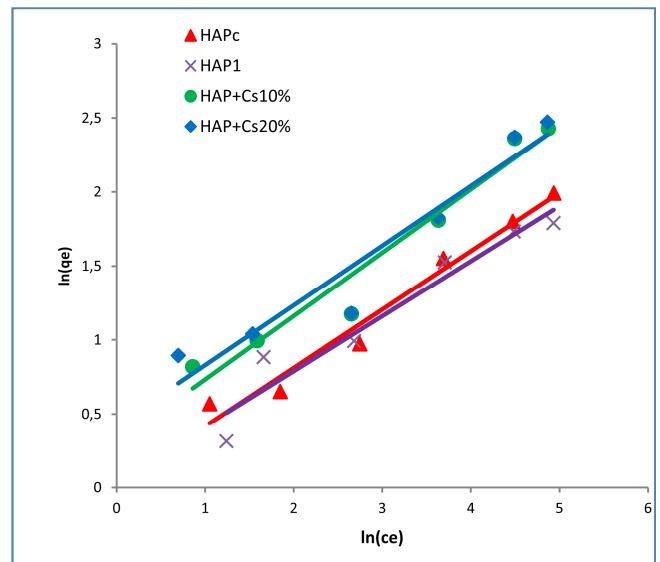
**Tableau.V.14.** Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin Radushkevich pour le système apatite/phénol.

25°C (Langmuir)					
	C (mg/L)	R <sub>L</sub>	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (1/mg)	R <sup>2</sup>
HAPc	6	0,502	6,75	0,058	0,94
	10	0,377			
	20	0,232			
	50	0,108			
	100	0,057			
	150	0,038			
HAP1	6	0,64	6,09	0,09	0,92
	10	0,52			
	20	0,35			
	50	0,18			
	100	0,1			
	150	0,06			
HAP+Cs10%	6	0,48	11,834	0,078	0,928
	10	0,35			
	20	0,21			
	50	0,101			
	100	0,053			
	150	0,03			
HAP+Cs20%	6	0,287	12,22	0,0487	0,925
	10	0,167			
	20	0,074			
	50	0,03			
	100	0,02			
	150	1			
25°C(Freundlich)					

	$K_F$	n	1/n	$R^2$
HAPc	1,021	2,518	0,397	0,97
HAP1	1,05	2,69	0,37	0,99
HAP+Cs10%	1,356	2,336	0,428	0,973
HAP+Cs20%	1,533	2,481	0,403	0,971
25°C(Temkin)				
	A	B	$R^2$	
HAPc	0,687	1,478	0,933	
HAP1	0,945	1,23	0,97	
HAP+Cs10%	0,618	2,37	0,88	
HAP+Cs20%	0,618	2,37	0,861	
25°C(Dubinin-Radushkevich)				
	$q_m$ (mg/g)	B ( $\text{mol}^2/\text{j}^2$ )	$R^2$	E (j/mole)
HAPc	4,419	1,95 E-06	0,488	506,12
HAP1	4,64	3,24E-06	0,809	392,73
HAP+Cs10%	6,455	1,59 E-06	0,4736	559,64
HAP+Cs20%	6,423	1,54 E-06	0,458	569,621

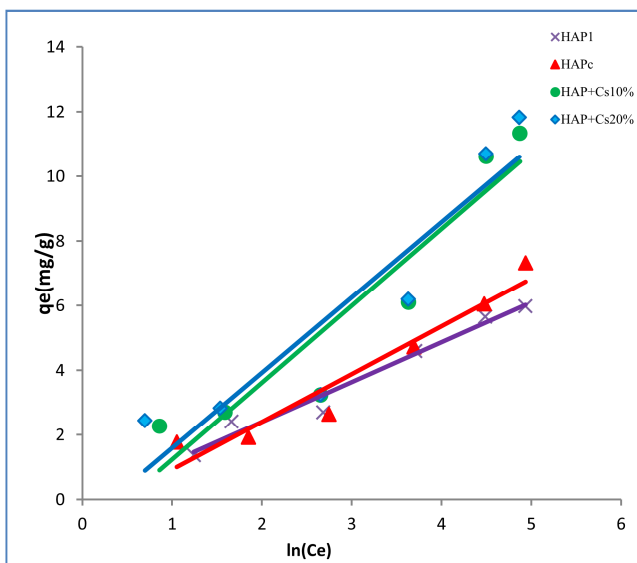


**Fig.V.25.** Représentations linéaires du modèle de Langmuir de l'adsorption du phénol sur les quatre adsorbants utilisés à 25°C.



**Fig.V.26.** Représentations linéaires du modèle de Freundlich de l'adsorption du phénol sur les trois adsorbants utilisés à 25°C.





**Fig.V.27.** Représentations linéaires du modèle de Temkin de l'adsorption du phénol sur les quatre adsorbant utilisé à 25°C.

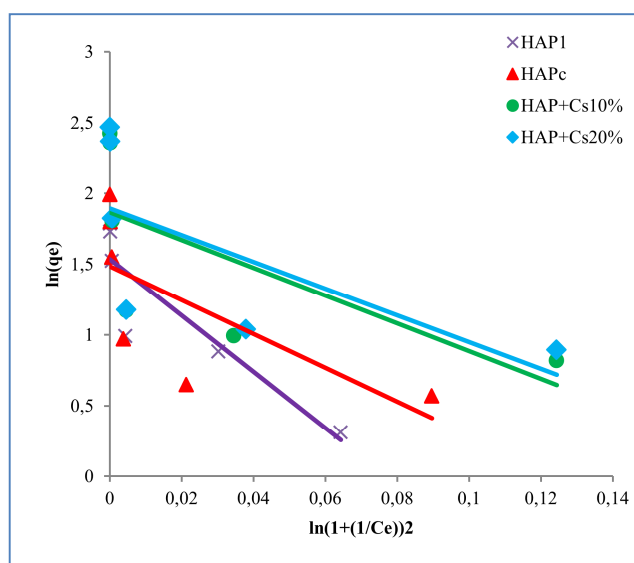
Concernant les isothermes d'adsorption, celles-ci sont de type Langmuir quel que soit l'adsorbant utilisé.

La valeur de  $R_L$  étant tout inférieur à 1 ce qui confirme encore une fois que les isothermes tracées sont de type Langmuir (tableau V.14) sauf pour HAP+Cs20% à 150 mg/L  $R_L=1$ , le type d'adsorption est linéaire.

C'est le modèle de Freundlich qui décrit le mieux le processus d'adsorption pour les quatre adsorbant utilisé.

#### V.4. 3. Cinétique d'adsorption

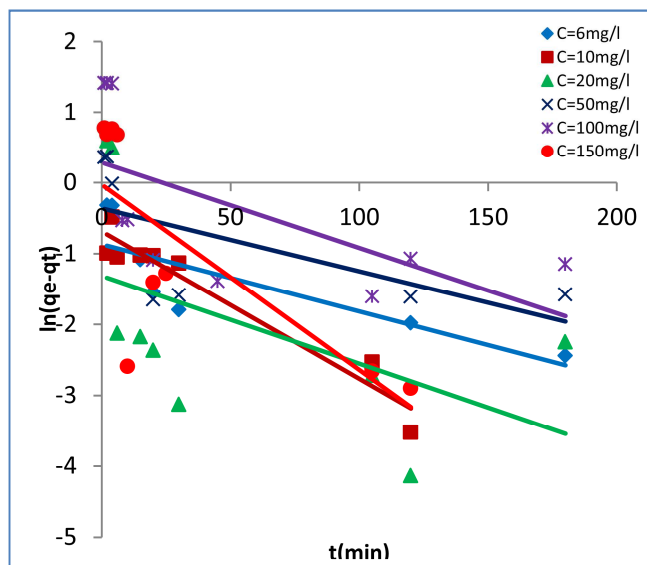
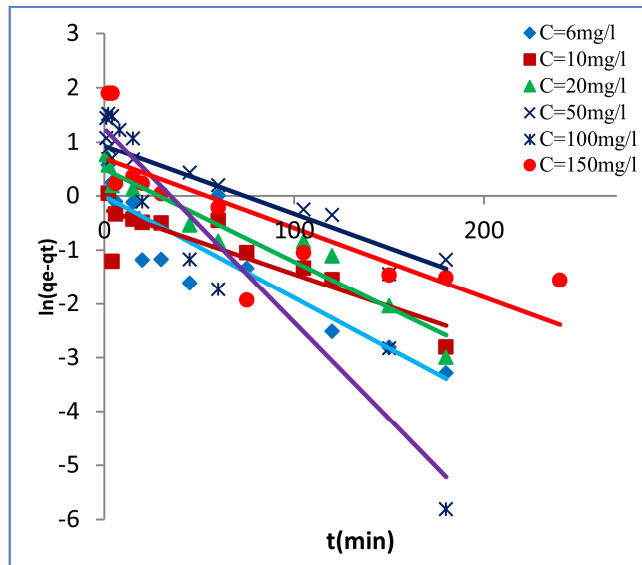
Nous avons testé les modèles cinétiques de pseudo-premier (figures (V.29-31), tableau(V.15)) et second ordre (figures (V.32-34), tableau(V.16)) ainsi que le modèle de diffusion intra particulaire (figures (V.35-37), tableau(V.17)) pour différentes concentrations utilisées pour les trois adsorbants à 25°C.

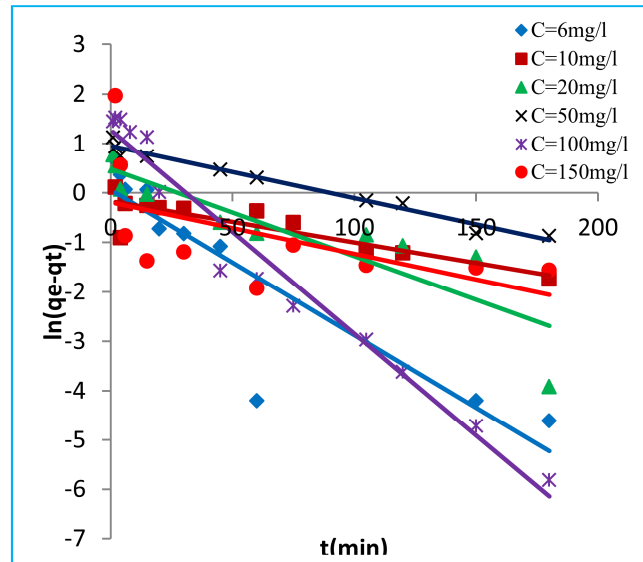


**Fig.V.28.** Représentations linéaires du modèle de Dubinin-Radushkevich de l'adsorption du phénol sur les quatre adsorbant utilisé à 25°C.

**Tableau.V.15.** Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour les matériaux préparées à 25°C.

	C (mg/L)	$q_e^{exp}$ (mg/g)	$K_1$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$q_e^{th}$ (mg/g)
<b>HAP1</b>	6	1,36	0,009	0,6877	0,38
	10	2,41	0,02	0,93	0,504
	20	2,69	0,012	0,26	0,26
	50	4,59	0,008	0,397	0,69
	100	5,65	0,012	0,39	0,75
	150	5,98	0,026	0,55	0,97
<b>HAP+Cs10%</b>	6	2,26	0,018	0,805	0,99
	10	2,7	0,012	0,773	0,78
	20	3,23	0,017	0,927	1,63
	50	6,09	0,012	0,939	2,53
	100	10,61	0,035	0,918	3,45
	150	11,33	0,012	0,615	1,97
<b>HAP+Cs20%</b>	6	2,44	0,029	0,803	1,05
	10	2,82	0,008	0,756	0,84
	20	3,25	0,017	0,791	1,61
	50	6,2	0,01	0,975	2,58
	100	10,7	0,041	0,968	3,56
	150	11,83	0,01	0,309	1,209

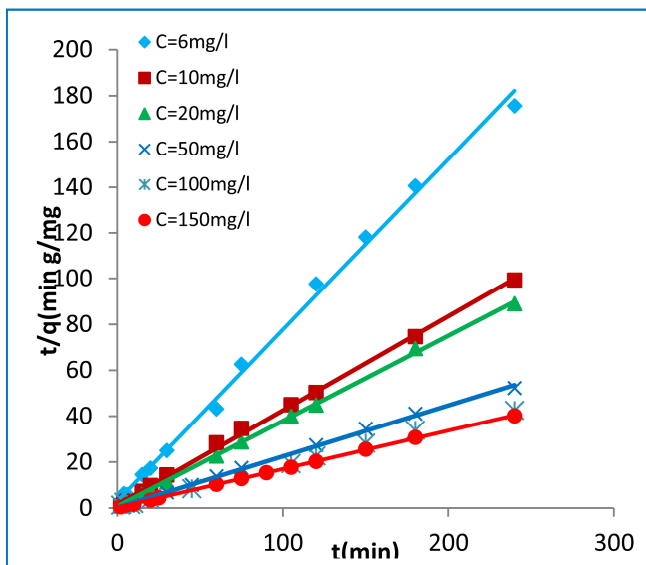
**Fig.V.29.** Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le couple apatite-phénol (HAP1)) à T=25°C.**Fig.V.30.** Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le couple apatite-phénol (HAP+Cs10%) à T=25°C.



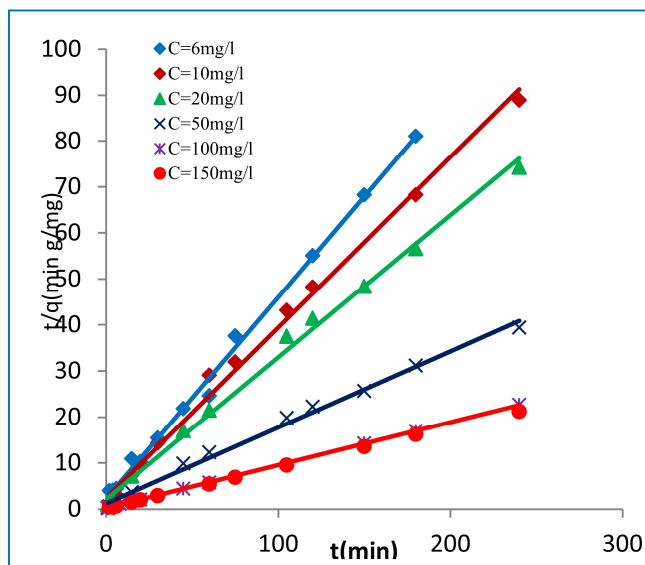
**Fig.V.31.** Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le couple phénol-apatite (HAP+Cs20%) à T=25°C.

**Tableau.V.16.** Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour les matériaux préparées à 25°C.

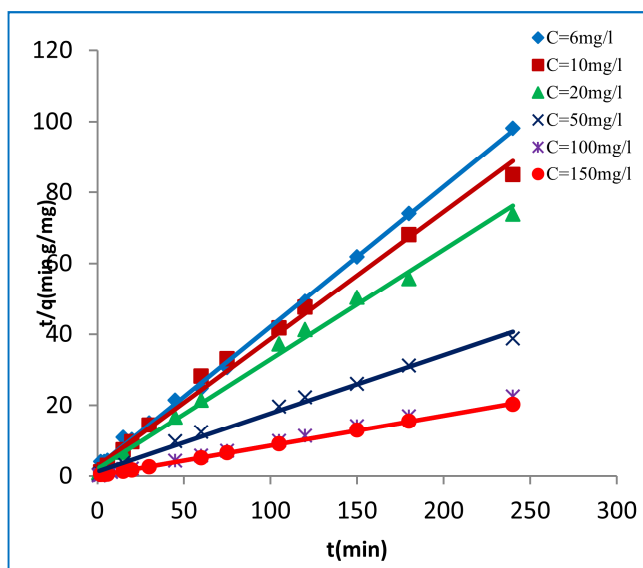
	$C_0$ (mg/L)	$k_2$ (g/mg min)	$q_e$ cal (mg/g)	$q_e$ exp (mg/g)	$R^2$	APE(%)
<b>HAP 1</b>	6	0,18	1,79	1,36	0,996	0,31
	10	0,11	5,94	2,41	0,998	1,46
	20	0,17	7,26	2,69	0,999	1,69
	50	0,15	20,29	4,59	0,998	3,42
	100	0,109	35,85	5,65	0,999	5,34
	150	0,109	35,85	5,98	0,999	4,99
<b>HAP+Cs10%</b>	6	0,082	2,28	2,26	0,996	0,55
	10	0,056	2,702	2,7	0,994	0,074
	20	0,04	3,246	3,23	0,995	0,34
	50	0,022	6,06	6,09	0,993	0,59
	100	0,035	10,74	10,61	0,999	1,22
	150	0,035	10,74	11,33	0,999	5,2
<b>HAP+Cs20%</b>	6	0,05	2,53	2,44	0,998	3,47
	10	0,046	2,793	2,82	0,992	1,13
	20	0,047	3,23	3,25	0,994	0,61
	50	0,02	6,097	6,2	0,992	1,66
	100	0,07	11,9	10,7	0,999	11,2
	150	0,07	11,904	11,83	0,99	0,62



**Fig.V.32.** Représentations linéaires du modèle cinétique du seconde ordre pour le couple phénol-apatite (HAP1) à T=25°C.



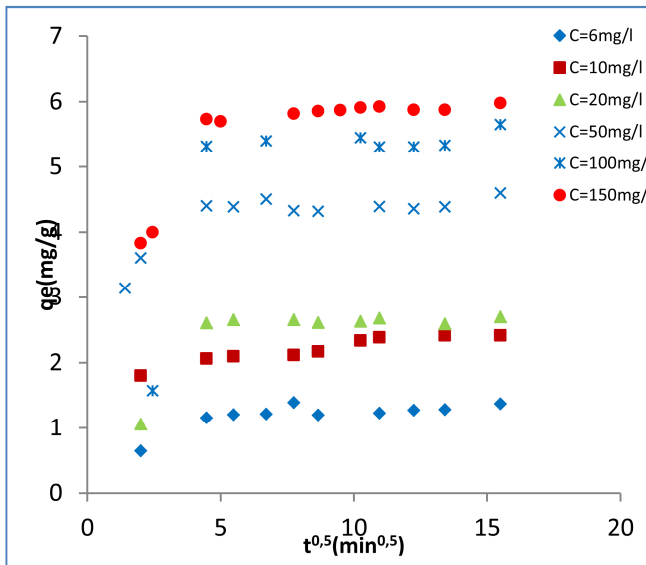
**Fig.V.33.** Représentations linéaires du modèle cinétique du seconde ordre pour le couple phénol-apatite (HAP+C10%) à T=25°C.



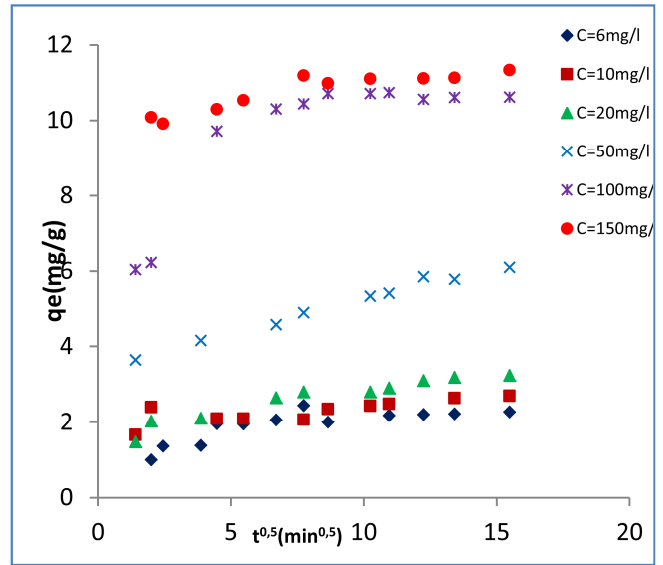
**Fig.V.34.** Représentations linéaires du modèle cinétique du seconde ordre pour le couple phénol-apatite (HAP+C20%) à T=25°C.

**Tableau.V.17.** Constantes du modèle intra-particulaire pour les matériaux préparées à 25°C.

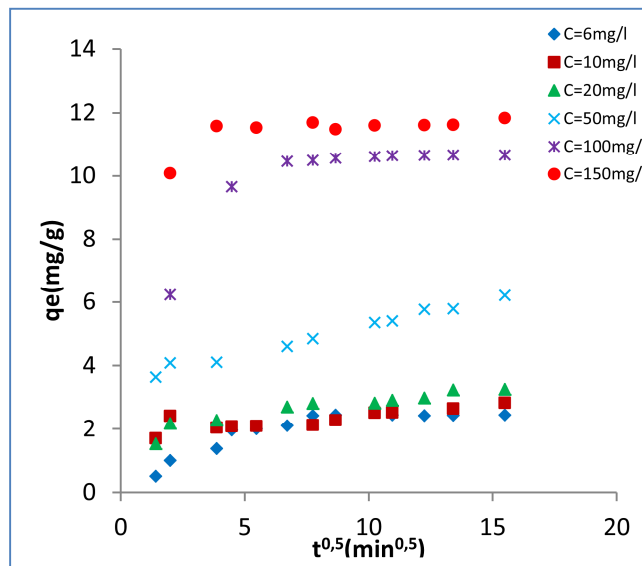
T (°C)	C <sub>0</sub> (mg/L)	K <sub>d1</sub> (g/mg min)	R <sup>2</sup>	K <sub>d2</sub> (g/mg min)	R <sup>2</sup>
<b>HAP1</b>	6	0,452	1	0,022	0,829
	10	1,446	1	0,034	0,88
	20	0,669	0,99	0,004	0,94
	30	2,22	1	0,036	0,95
	50	1,79	0,95	0,028	0,97
	100	3,806	1	0,02	0,804
	150	0,452	1	0,0221	0,829
<b>HAP+Cs10%</b>	6	0,954	0,994	0,077	0,88
	10	0,832	0,92	0,059	0,98
	20	1,013	0,99	0,091	0,92
	30	2,68	0,97	0,16	0,97
	50	2,65	0,97	0,195	0,637
	100	4,37	0,93	0,12	0,91
	150	0,954	0,994	0,077	0,88
<b>HAP+Cs20%</b>	6	0,544	0,948	0,044	0,6321
	10	0,84	0,91	0,07	0,94
	20	1,084	0,99	0,078	0,918
	50	2,67	0,97	1,61	0,981
	100	2,58	0,87	0,013	0,703
	150	4,71	0,924	0,045	0,968



**Fig.V.35.** Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour le couple phénol-apatite (HAP 1) à T=25°C.



**Fig.V.36.** Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour le couple phénol-apatite (HAP+Cs 10%) à T=25°C.



**Fig.V.37.** Représentations linéaires du modèle intra-particulaire pour le couple apatite-phénol (HAP+Cs 20%) à T=25°C.

L'étude cinétique a montré que c'est le modèle de pseudo-second ordre qui décrit le mieux le processus d'adsorption pour le (HAP1, HAP+Cs20% et HAP+Cs10%) avec ( $K_{2HAP1} > K_{2HAP+Cs20\%} > K_{2HAP+Cs10\%}$ ).

---

*Références bibliographiques*

---

- [1] **H. Bouyarmane, S.El Asri, A. Rami, C. Roux, M.A. Mahly, A. Saoiabi, T. Coradin and A. Laghzizil**, «Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatites as low cost sorbents: Influence of porosity and surface interactions», *Journal of Hazardous Materials*, 181pp736–741, (2010).
- [2] **K.Lin, J.Pan, Y.Chen, R.Cheng and X.Xu**, «Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders», *Journal of Hazardous Materials*, 161 pp 231-240(2009).
- [3] **E.Deydier, R.Guilet, S.Sarda and P.Sharrok**, « Physical and chemical characterisation of crude meat and bone meal combustion residue: waste or raw material », *Journal of Hazardous Materials*, B121pp141-148, (2005).
- [4] **A. Bahdod, S. El Asri, A. Saoiabi, T. Coradin and A. Laghzizil**, « Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties», *water research*, 43, pp 313-318, (2009).
- [5] **M. A. SLASLI**, «modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale». Thèse doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
- [6] **G. Couderc**, «Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux ». Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
- [7] **S. J. Allen, G. Mckay and K. Y. H. Khader**, « Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat », *Environmental Pollution*, 56 (1) pp 39–50, (1989).
- [8] **W.J. Weber**, « Morriss, Kinetics of adsorption on carbon from solution», *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89 pp 31–60, (1963).
- [9] **M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah and M.S. Celik**, «Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite», *Water Res.*, 37 pp 224–232, (2003).
- [12] **A. Özcan, A. S. Özcan, S. Tunali, T. Akar and I. Kiran**, « Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of capsicum annum», *Journal of hazardous materials*, B124, pp 200-208, (2005).
- [13] **S. L.C. Ferreira, H. M.C. Andrade and H. C. dos Santos**, « Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of the adsorption of the molybdenum (VI) - calmagite complex onto active carbon», *Journal of colloid and interface science*, 270 pp 276-280, (2004).



---

## *Conclusion Générale*

---

### **Conclusion Générale**

Les travaux décrits dans ce mémoire, sont réalisés au laboratoire de Génie de l'Environnement, ils apportent une nouvelle contribution à la recherche concernant la préparation des biomatériaux apatitiques, particulièrement les hydroxyapatites et leurs applications dans la décontamination des eaux usées par les effluents organiques.

Nous rappelons que l'objectif de ce mémoire consiste à préparer un bioadsorbant (hydroxyapatite) par dissolution de phosphate noir, suivie d'un greffage par du chitosane. L'ensemble sera ensuite testé dans l'adsorption du phénol dans une cuve agitée.

Une hydroxyapatite synthétique a été utilisée en guise de référence pour l'ensemble des résultats obtenus avec ce bio adsorbant, de même nos résultats sont comparés par rapport à ceux trouvés dans la littérature. Le choix de l'hydroxyapatite est motivé par ses bonnes propriétés physico-chimiques, sa stabilité et son abondance dans la nature.

Afin d'élaborer notre hydroxyapatite naturelle nous avons eu recours au phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa), comme précurseur naturel. L'étude par la diffraction de rayons X du précurseur naturel utilisé, selon une granulométrie différente, donne une composition minéralogique, principalement constitué de l'hydroxyapatite (81,66%), en plus de quelques raies représentatives de la dolomite (15%), du nitrite de potassium (1,66%) et du carbonate de calcium (1,66%).

La dissolution du phosphate noir pour différents diamètres, par l'acide nitrique à différentes concentrations, montre que, le pH final des solutions augmente en fonction du temps pour les faibles concentrations tandis que pour les fortes concentrations nous avons une augmentation brusque suivie d'une lente diminution.

L'analyse DRX des résidus (rejet) de dissolution du phosphate noir par l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , montre que pour tous les échantillons, à faibles concentrations (0,01 ; 0,1 ; 0,5M), la majorité d'hydroxyapatite n'a pas réagi avec l'acide  $\text{HNO}_3$ , cependant pour de forte concentration et pour les échantillons de  $D < 125\mu\text{m}$  et  $1400 < D < 4000\mu\text{m}$ , une faible quantité de l'hydroxyapatite a été détectée, contrairement à l'échantillon de  $125 < D < 315\mu\text{m}$ , où aucune raie représentative de l'hydroxyapatite n'a été détectée. Au même temps nous avons calculé le pourcentage de dissolution du phosphate noir, le maximum a été atteint pour le diamètre situé entre 125 et  $315\mu\text{m}$  à une concentration de 1,5M en  $\text{HNO}_3$ .

C'est ainsi que l'échantillon choisi pour élaborer nos poudres d'hydroxyapatite est celui présentant un diamètre intermédiaire ( $125 < D < 315$ ).

Les résultats de la caractérisation, par plusieurs techniques d'analyses, des poudres synthétisées à partir de différents précurseurs (phosphate noir,  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ ] calcinées à différentes températures nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) montre que l'échantillon non calciné à  $100^\circ\text{C}$  présente une phase continue parsemée de petits micropores et l'échantillon calciné à  $800^\circ\text{C}$  semble réparti de manière homogène.
- Le rapport molaire Ca/P est de 1.61, c'est un rapport proche de celui de l'apatite stœchiométrique.
- L'analyse par la DRX a montré que : Tous les spectres de ces poudres sont relatifs à l'hydroxyapatite et que l'augmentation de la température de calcination améliore la cristallinité des poudres.
- La caractérisation par IR a montré que, toutes les bandes observées sont attribuées à des groupements de l'hydroxyapatite et cela quel que soit la température de calcination.
- La surface spécifique diminue lorsque la température de calcination augmente. Ceci est la conséquence des particules qui grossissent de plus en plus.

La deuxième partie de ce manuscrit est consacrée au composite HAP/Chitosane. Nous avons calculé le degré de désacétylation du chitosane avec différentes méthodes. Le DDA est de l'ordre de 77% alors que la pureté est d'environ 94%.

Pour la formation du complexe HAP/Cs nous avons greffé sur l'HAP naturelle du chitosane à différentes concentrations, les résultats obtenus sont comme suit :

L'analyse par la DRX a montré que : le chitosane n'a en aucun cas modifié la structure cristalline des hydroxyapatites.

L'analyse IR a montré que le chitosane s'est bien greffé à l'hydroxyapatite.

La mesure de la surface spécifique par la méthode BET a montré que la surface spécifique de l'hydroxyapatite diminue avec l'incorporation du chitosane à partir 20%. Il semblerait qu'au-delà de 10 %, l'hydroxyapatite est saturée par le chitosane.

L'étude relative à la rétention du phénol en régime statique sur l'apatite naturelle préparée à partir de phosphate noir et calciné à  $200^\circ\text{C}$  a été aussi entreprise. L'influence de certains paramètres (pH, masse de l'adsorbant, concentration initiale du phénol) sur la capacité de rétention du phénol a retenu notre attention. Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- ✓ L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 120 minutes ;

- ✓ L'augmentation de la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale en phénol de la solution aqueuse ;
- ✓ La vitesse d'agitation du mélange réactionnel est de 200 tr/min ;
- ✓ L'adsorption est nettement meilleure en milieu légèrement acide (pH=6,4) ;
- ✓ La température n'influe pas de manière significative sur l'élimination du phénol.

Concernant l'étude de la cinétique d'adsorption du phénol sur les quatre apatites préparées en utilisant les modèles de pseudo-premier-ordre, de pseudo-second-ordre et de diffusion intra particulaire, il a été montré que c'est le modèle de pseudo- second- ordre qui décrit correctement le phénomène d'adsorption. Quant à l'étude du modèle de diffusion intra particulaire, il s'avère que celle-ci n'est pas le processus limitant et que la contribution de la diffusion à travers la couche limite, qui entoure l'adsorbant, n'est pas négligeable.

Les isothermes d'adsorption ont également été déterminées pour quatre apatites préparées. Celles-ci sont de type Langmuir quelle que soit l'origine de l'adsorbant.

Afin de déterminer le ou les modèles qui décrivent les résultats expérimentaux, nous avons testé les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. Les modèles de Langmuir et Freundlich sont ceux qui décrivent le mieux les isothermes d'adsorption du phénol sur les quatre apatites préparées.

Le processus d'adsorption du phénol est endothermique ( $\Delta H > 0$ ) pour hydroxyapatite naturelle et calciné à 200°C. Les valeurs de l'enthalpie libre ( $\Delta G$  négatives) confirment la nature spontanée du processus d'adsorption, comme d'ailleurs l'ont souligné plusieurs auteurs.

En se référant à ces résultats, les capacités d'adsorption obtenues avec les apatites modifiées étant meilleures que celles obtenues avec les apatites naturelle (HAPc) et synthétique.

### **Perspectives :**

Pour la suite de ce travail nous proposons de :

- ✓ Faire des analyses par fluorescence x sur les poudres initiales afin de s'assurer de la composition de chacune des fractions ;
- ✓ Utiliser d'autres acides pour la dissolution de l'argile utilisée tel que l'acide oxalique;
- ✓ Etudier l'adsorption de métaux lourds sur la présente hydroxyapatite ;

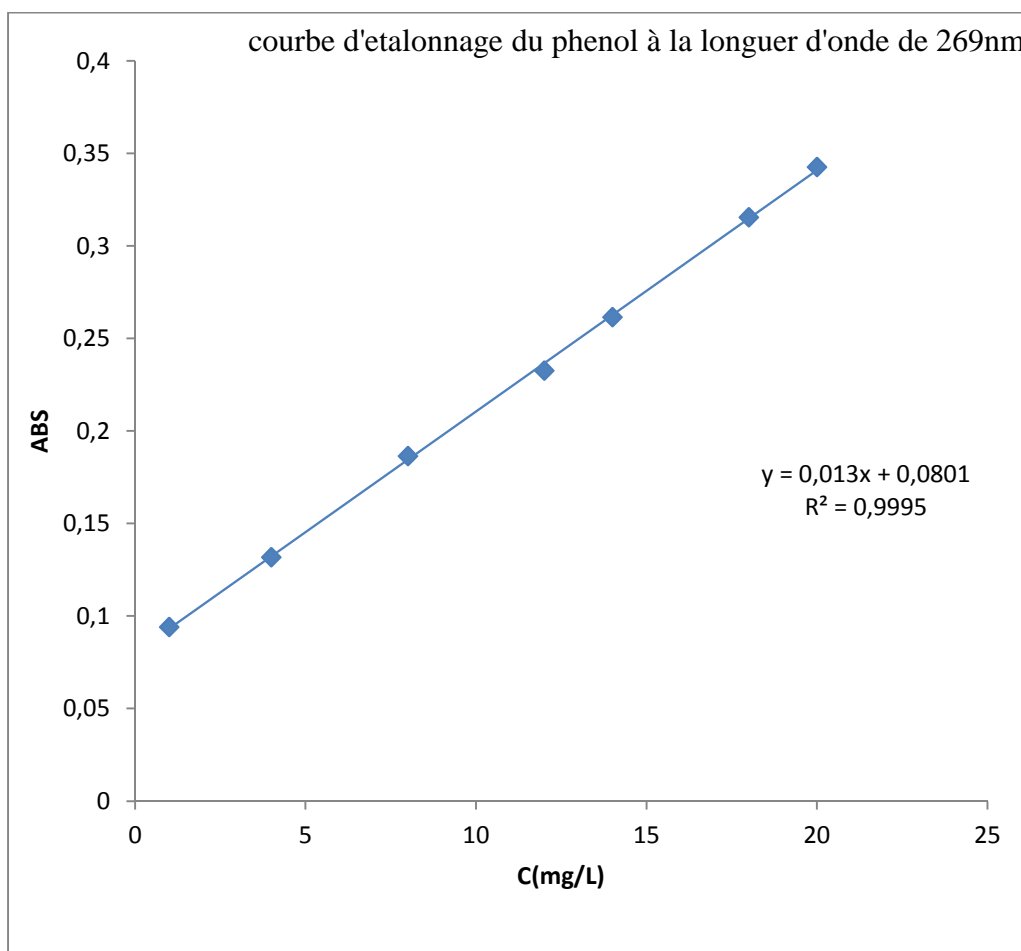
- ✓ Incorporer d'autres polymères à l'hydroxyapatite, spécifique à la molécule à adsorber; afin de procéder à des rétentions sélectives ;
- ✓ Mise en œuvre d'un modèle mathématique permettant d'optimiser les différents paramètres entrant en jeu dans cette brique technologique.

## Annexe A

**Tableau .**Analyses chimiques du phosphate noir de Djebel Onk faite par N. Benabdeslam.  
(Réf [3], Chap. IV)

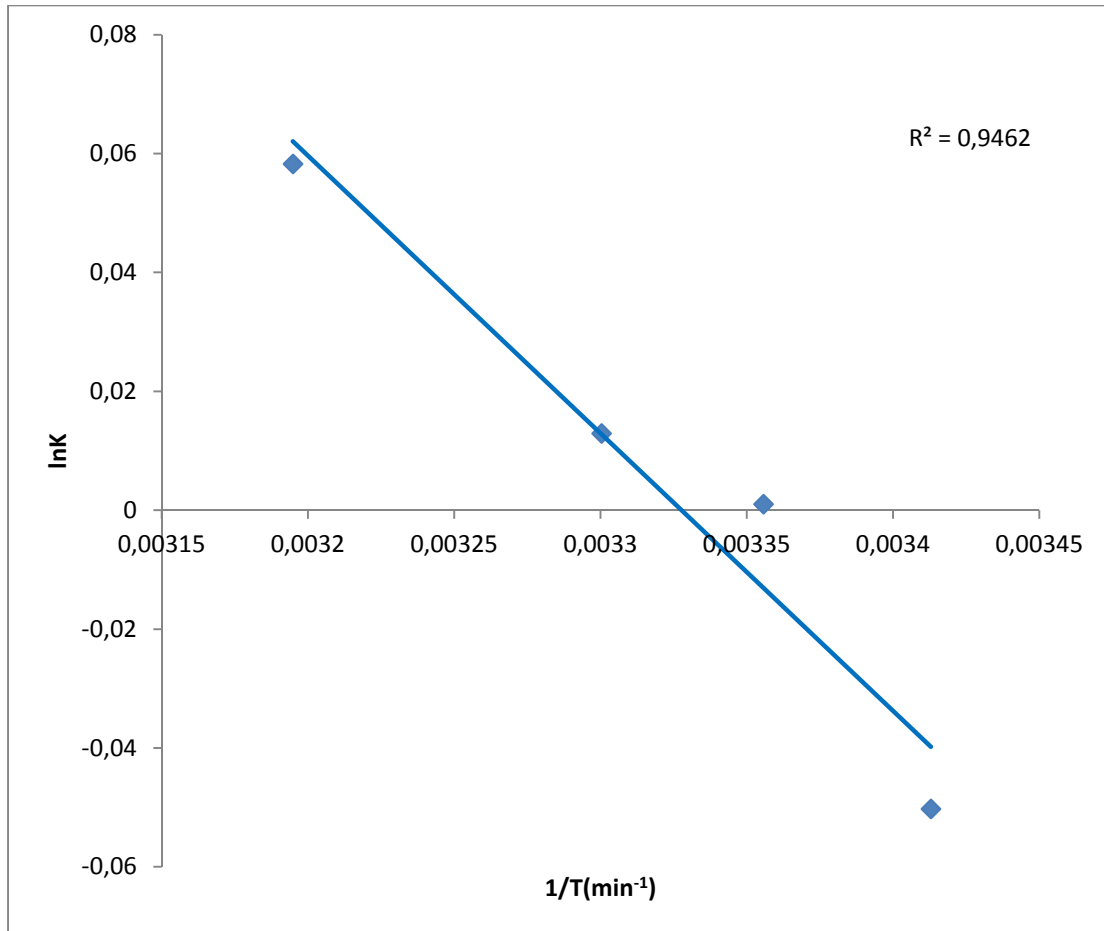
<b>Classes (mm)</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> %</b>	<b>MgO %</b>	<b>CaO %</b>	<b>SiO<sub>2</sub> %</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %</b>	<b>Na<sub>2</sub>O %</b>	<b>K<sub>2</sub>O %</b>	<b>P.F %</b>	<b>Total %</b>
<b>&lt; 0,04</b>	20,44	7,43	43,01	6,29	1,27	0,45	0,89	0,32	19,90	100
<b>0,04-0,063</b>	21,55	7,11	44,11	5,61	1,13	0,43	0,52	0,21	16,32	100
<b>0,063-0,09</b>	22,44	6,10	44,57	4,90	1,12	0,41	1,72	0,91	17,84	100
<b>0,09-0,125</b>	27,58	3,57	47,68	4,70	0,99	0,36	0,79	0,22	14,11	100
<b>0,125-0,18</b>	30,89	1,68	50,13	3,77	0,96	0,32	0,76	0,21	11,28	100
<b>0,18-0,250</b>	30,26	1,95	49,88	3,92	0,86	0,36	0,55	0,22	11,99	100
<b>0,25-0,355</b>	27,83	3,30	48,24	4,42	0,79	0,44	0,95	0,23	13,79	100
<b>0,355-0,50</b>	29,45	2,57	49,34	3,85	0,75	0,52	1,04	0,27	12,20	100
<b>0,50-0,71</b>	29,62	2,36	49,64	3,92	0,89	0,45	0,67	0,21	12,25	100
<b>0,71-1,0</b>	28,93	3,00	49,04	3,91	0,76	0,43	0,69	0,22	13,02	100
<b>1,0-1,4</b>	27,05	3,88	47,94	4,39	1,02	0,45	0,39	0,19	14,69	100
<b>1,4-2,0</b>	24,95	4,92	46,37	5,11	1,27	0,48	0,71	0,23	15,97	100
<b>2,0-2,8</b>	24,18	5,25	45,71	5,41	1,14	0,48	0,92	0,23	16,68	100
<b>2,8-4,0</b>	24,15	5,02	45,70	6,00	1,17	0,47	0,93	0,21	16,36	100
<b>Globale</b>	28,39	3,05	48,99	4,13	1,00	0,39	1,24	0,33	12,48	100

## Annexe B



## Annexe C

➤ Variation de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  de HAPc.





## ***Techniques de caractérisation***

### **a) La diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines X à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque Expert prof analytical type MPD / système vertical  $\theta / \theta$ . Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

Dans notre étude, les échantillons sont tout d'abord broyés dans un mortier en agate puis déposés en couche sur un porte échantillon.

Lors de nos analyses, l'ouverture du détecteur était de  $4^\circ$ . Les diagrammes présentés dans notre étude ont été collectés sur un intervalle angulaire compris entre  $0$  et  $80^\circ$  et avec un temps d'acquisition de 5 s par point. Le pas choisi est de  $0,0167113^\circ$ .

Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  donnée et les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espèce du réseau cristallin observé.

Les rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle  $\theta$ .

$$n \lambda = 2d_{hk} \sin (\theta) \quad (\text{Eq.1})$$

Avec :

$n$  : nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée ;

$\lambda$  : longueur d'onde du rayon X ;

$2d_{hk}$ : Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en A ;

$\theta$  : angle entre le rayon X et le plan réflecteur.

### **b) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier**

La spectroscopie Infrarouge est l'une des méthodes d'analyse les plus utilisées pour caractériser un échantillon, plus précisément, elle permet d'identifier les fonctions superficielles du matériau et de connaître les différents groupements fonctionnels présents dans une molécule. Cette technique d'analyse est basée sur l'étude de l'absorption des radiations électromagnétiques par l'échantillon.

Nous préparons le mélange de poudre à analyser en le broyant finement avec du KBr (2 mg de la poudre avec 300 mg de KBr) dans un mortier en agate. La pastille est préparée en comprimant le mélange dans une matrice en acier. Les spectres IRTF sont enregistrés dans l'intervalle du nombre d'onde compris entre (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF (Shimadzu-8300) piloté par un microordinateur.

### **c) La surface spécifique par la théorie de BET**

La surface développée par unité de masse du solide, qui tient compte de toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire, est l'une des caractérisations les plus importantes de ses propriétés physico-chimiques. La mesure de la surface spécifique des matériaux étudiés a été réalisée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) avec un Quantachrome Nova 1000 qui utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz d'azote à 77,3 K. Elle repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche mono moléculaire à la surface du solide. La connaissance du volume de ce gaz fixé, nous permet de déterminer la surface recouverte et donc l'aire spécifique du matériau étudié.

L'échantillon à analyser doit être évacué de toutes molécules d'eau ou de  $\text{CO}_2$ , qui peuvent être déposées sur la surface de l'échantillon. Pour ce faire, nous procédons à un dégazage de l'échantillon sous vide (à pression réduite  $< 10^{-4}$  Torr) et à une température de 200°C (en prenant soin de respecter les propriétés physiques de l'échantillon). La masse de l'échantillon dégazé est notée afin d'en tenir compte lors du calcul final de la surface spécifique. L'isotherme d'adsorption est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption (l'azote) dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que le gaz adsorbé et le gaz restant soient en équilibre.

### **d) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La morphologie de nos échantillons a été analysée par microscope électronique à balayage (MEB) de type FEI Quanta 200 équipé d'une énergie dispersive X-ray(EDX). La microscopie électronique à balayage repose sur le principe de l'émission d'un faisceau

d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des photons. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface et de la microstructure d'un échantillon. Ainsi un faisceau d'électrons primaires frappe la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X.

Ces particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière observée comme son relief ainsi que son homogénéité chimique. Couplée à la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie de dispersion d'énergie est une méthode qui permet d'accéder à la composition chimique du matériau étudié. Cette analyse qui utilise les électrons rétrodiffusés est moins précise que l'analyse élémentaire cependant, elle a l'avantage d'être très rapide.

#### **e) Analyses thermiques**

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Pour comprendre le comportement d'une hydroxyapatite et pour la caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres.

La thermobalance (Setaram TG-DTA92) mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé ainsi que les pertes ou gains de masse associés à des phénomènes thermiques pour un échantillon soumis à un traitement thermique (chauffe ou refroidissement).

L'analyse thermique simultanée mesure à la fois les flux de chaleur et la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée. Le solide à analyser est placé dans le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1000°C suivant une rampe de 10 °C/min. Cette technique permet de détecter les phénomènes thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10 °C.

## RESUME

Le rejet de polluants organiques dans l'environnement pose des problèmes majeurs pour les écosystèmes et la santé humaine. Parmi les solutions proposées, les techniques d'adsorption semblent particulièrement prometteuses.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. Il s'agit de la préparation de poudres d'hydroxyapatites par la méthode de précipitation pour différents précurseurs naturels (phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa)) ou chimiques ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ ), suivis d'un greffage par le chitosane. Puis, elles ont été utilisées pour l'élimination par adsorption du phénol.

Les poudres préparées ont été caractérisées par plusieurs techniques (ATD/ATG, BET, FTIR, MEB...). Les résultats obtenus sont identiques à ceux rapportés dans la littérature. Les spectres de DRX montrent une phase majoritaire de l'hydroxyapatite, et la surface spécifique est de l'ordre de  $120\text{m}^2/\text{g}$ . Les composites obtenus par greffage de chitosane révèlent que le chitosane n'a pas modifié la structure cristalline d'hydroxyapatite, par contre les analyses par FTIR révèlent de nouvelles bandes caractéristiques du chitosane.

Les essais d'adsorption ont été effectués en régime discontinu, ont permis d'optimiser un certain nombre de paramètres opératoire ayant une influence sur le processus d'adsorption.

La modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur les adsorbants préparés est parfaitement décrite par un modèle de pseudo-second-ordre avec une contribution importante de la diffusion intra-particulaire.

Les isothermes d'adsorption du phénol sur les adsorbants préparés sont de type L. L'application des modèles de Dubinin-Radushkevich, Temkin, Langmuir et Freundlich montre que c'est ce dernier qui décrit le mieux le processus d'adsorption du phénol sur les adsorbants étudiés.

**Mots clés :** Adsorption, hydroxyapatite, greffage, chitosane, phénol.

## ABSTRACT

The presence of organic pollutants in the environment is a major issue for ecosystems and human health. Among possible remediation strategies, adsorption techniques appear as most promising.

It is within this context that this work. It's about the preparation of hydroxyapatite powders by precipitation method for different natural precursors (black phosphate, provided from Djebel Onk (Tebessa)) or chemical ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ ), followed a grafting chitosan, they are used to eliminate by adsorption of phenol.

The prepared powders were characterized by (ATD/ATG, BET, FTIR, MEB...). The results are identical to those reported in the literature. XRD spectra show a predominant phase of hydroxyapatite and a specific surface area about  $120\text{m}^2/\text{g}$ . The composites obtained by grafting chitosan did not alter the hydroxyapatite crystal structure, against the FTIR analyzes reveal new characteristic bands of chitosan.

The adsorption tests were carried out in static regime by studying phenol adsorption on these adsorbents and the effects of various parameters were examined.

The modelling of the adsorption kinetic of phenol into the prepared adsorbents is fitted adequately by the pseudo second-order with an important contribution of the intra-particle diffusion.

The adsorption isotherms of phenol on the powders prepared are L-shaped. Dubinin-Radushkevich, Temkin Freundlich and Langmuir equations are tested for modelling the phenol adsorption isotherms at equilibrium and it is concluded that Freundlich model fitted the experimental data of phenol onto the prepared adsorbents.

**Keywords:** Adsorption, hydroxyapatite, grafting, chitosan, phenol.

## المخلص

يشكل إطلاق الملوثات العضوية في البيئة مشاكل كبيرة للأنظمة الإيكولوجية وصحة الإنسان. ومن بين الحلول المقترحة، تبدو تقنيات الامتزاز واعدة.

وفي هذا السياق انجز هذا العمل. وهو تحضير مساحيق هيدروكسي ابيثيت باستخدام طريقة الترسيب لمختلف السلائف الطبيعية (فوسفات اسود من جبل عونق(تيسة)) أو كيميائية ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ )، وايضا يتبعه التطعيم بالشيتوزان. ثم تستخدم لإزالة الفينول بتقنية الامتزاز.

المساحيق المحضرت من قبل تم تميزها بعدة تقنيات (ATD/ATG, BET, FTIR, MEB...). النتائج التي تم الحصول عليها هي مماثلة لتلك المذكورة في الأدب. أطيف ال DRX تظهر مرحلة رئيسية من هيدروكسي ابيثيت، والمساحة المحددة حوالي  $120\text{م}^2/\text{غ}$ . المركب الذي تم الحصول عليه عن طريق التطعيم بالشيتوزان يكشف عن أن الشيتوزان لم يغير من البنية البلورية للهيدروكسي ابيثيت، ولكن من خلال تحليل ال FTIR يظهر شريط جديد مميز من الشيتوزان.

أجريت اختبارات الامتزاز بنظام متقاطع، سمح لنا بتحسين عدد معين من معاملات التشغيل التي لها تأثير على عملية الامتزاز. نمذجة حركية امتصاص الفينول على الممتزات المعدة موصف بنموذج شبه الدرجة الثانية مع مساهمة كبيرة من الانتشار داخل الجسيمات. التحاورات الامتزازية للفينول على الممتزات المعدة هي من نوع L. تطبيق نماذج دوبينين-رادوشكفيتش، تمكين، لانغموير و فريوندليتش يدل على أن هذا الأخير هو أحسن نموذج يصف عملية امتزاز الفينول على الممتزات المدروسة.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، هيدروكسي ابيثيت، التطعيم، الشيتوزان، الفينول.