



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE A. MIRA BEJAIA

FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

## MEMOIRE DE MASTER

Filière : Physique  
Option : Biophysique et Imagerie

Présenté par

BAKIRI Boubekour et HADJADJ Lehcen

### *Rétention des métaux lourds en milieux aqueux avec des hydroxyapatites*

Soutenu le 30 juin 2015 devant le jury composé de :

- **Président :** M. Ali AKSAS MCA, Université de Béjaïa
- **Examineurs :** M. Chouaib LABIOD MCA, Université de Béjaïa  
M. Hafid MENIGHER MAA, Université de Béjaïa
- **Rapporteur :** M. Mohammed KEMIHA MCA, Université de Béjaïa

ANNEE UNIVERSITAIRE 2014/2015

## **Remerciements**

**Au terme de ce travail nous tenons, tout d'abord à remercier Allah, le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et surtout la santé pour réaliser ce travail.**

**Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements et profonde gratitude à notre promoteur M<sup>r</sup> KEMIHA Mohammed d'avoir accepté de diriger ce travail, pour ses conseils qui ont été très utiles afin de le réaliser.**

**Nous remercions également monsieur le président et messieurs les membres de jury d'avoir accepté de juger notre travail.**

**Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de physique de l'université de Bejaia et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de Notre mémoire de fin de cycle.**

# Dédicaces

Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

Je tiens à dédier ce mémoire:

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

A mes sœurs (Rachida, Saida , Samiha)

A ma sœur Salima et son mari Yazid ainsi que leur belle fille Tilelli

A mon grand-père el-hadje abed kader

A tous mes cousins et cousines (Salah, Smail, Layachi, Kamel,

Taklite, Djamila, Yamina, Zouina, Hassina et Saliha)

A ma petite amie Leila

A tous mes amis (Nassim, Nabil, Lamine, Rachid, Ahmad, Chaban, Mourad , Yanis, Said, Karim, Nadjib )

A tous mes enseignants et toute la promotion de biophysique et imagerie <2015>

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

Boubekeur

# Dédicaces

Je dédie ce travail :

A Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné le courage, la santé, et m'a accordé Son soutien durant les périodes les plus difficiles.

A ma mère qui m'a soutenue durant mes études et ne m'a jamais privée de son Amour, de son attention et de ses encouragements, à toi maman je dédie ce travail.

A mes frères et sœurs, beaux-frères et belles-sœurs

A mes nièces et neveux

A toute ma famille

A tous mes amis.

Et à tous ceux qui m'ont aidé

Tendrement Lehcen

# SOMMAIRE

<b>Introduction Générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités</b> .....	<b>3</b>
<b>I-1. Généralités sur les métaux lourds</b> .....	<b>3</b>
<b>I-1-1. Généralités sur les polluants métalliques</b> .....	<b>3</b>
<b>I-1-2. Les métaux dans l'environnement</b> .....	<b>3</b>
<b>I-1-3. Les sources métalliques de la pollution des eaux de surface</b> .....	<b>4</b>
♦ Le Zinc .....	<b>4</b>
♦ Le plomb .....	<b>4</b>
<b>I-1-4. Toxicité des métaux lourds</b> .....	<b>4</b>
<b>I-1-5. Comportement des métaux dans les solutions aqueuses</b> .....	<b>5</b>
Cas des cations divalents $Pb^{+2}$ et $Zn^{+2}$ .....	<b>5</b>
<b>I-2. Généralités sur les apatites</b> .....	<b>7</b>
<b>I-2-1. Généralités sur la structure de l'apatite</b> .....	<b>7</b>
<b>I-2-2. Substitution dans les apatites</b> .....	<b>8</b>
<b>I-2-3. Propriétés physico-chimiques de L'hydroxyapatite</b> .....	<b>9</b>
➤ Solubilité de l'hydroxyapatite .....	<b>9</b>
➤ Origine de la charge de la surface de l'hydroxyapatite .....	<b>10</b>
➤ Propriétés d'adsorption des apatites .....	<b>11</b>
<b>I-3. Modification et fonctionnalisation de la surface de l'apatite</b> .....	<b>12</b>
Références bibliographiques .....	<b>13</b>
 <b>Chapitre II : Le procédé d'adsorption</b>	
<b>II-1. Introduction</b> .....	<b>15</b>
<b>II-2. Procédés de séparation</b> .....	<b>15</b>
<b>II-2-1. Adsorption</b> .....	<b>15</b>

<b>II-2-2.</b> Séparation par membrane .....	16
<b>II-2-3.</b> Les résines d'échanges .....	16
<b>II-2-4.</b> Electrocoagulation- floculation .....	16
<b>II-2-5.</b> Fixation biologique .....	16
<b>II-2-6.</b> Précipitation chimique .....	17
<b>II-3.</b> Généralité sur l'adsorption .....	17
<b>II-4.</b> Types d'adsorption .....	18
<b>II-4-1.</b> Adsorption physique .....	18
<b>II-4-2.</b> Adsorption chimique .....	19
<b>II-5.</b> Cinétique d'adsorption .....	20
<b>II-6.</b> Mécanisme d'adsorption .....	21
<b>II-7.</b> Les Grands types d'adsorbants .....	22
➤ Le charbon actif .....	22
➤ Les zéolithes .....	22
➤ Les alumines activées .....	22
➤ Les gels de silice .....	22
➤ Les argiles activées .....	23
➤ Les apatites .....	23
<b>II-8.</b> Eléments influant l'adsorption .....	23
<b>II-9.</b> Conclusion .....	24
Références bibliographiques.....	25

**CHAPITRE III : Analyse bibliographique de la rétention des métaux lourds par des matrices d'hydroxyapatites**

<b>III-1.</b> Introduction .....	27
<b>III-2.</b> Présentation des articles sélectionnés .....	28
<b>III-2-1.</b> Article 1 de Lim et al .....	29
<b>III-2-2.</b> Article 2 de Dybowska et al .....	31
<b>III-2-3.</b> Article 3 de Foroughi et al .....	33

<b>III-2-4.</b> Article 4 de Saoiabi et al .....	<b>35</b>
<b>III-2-5.</b> Article 5 d’Olivaa et al .....	<b>37</b>
<b>III-2-6.</b> Article 6 de Yan et al .....	<b>39</b>
<b>III-2-7.</b> Article 7 de Pham Minh et al .....	<b>41</b>
<b>III-3. Influence des différent paramètres sur la rétention .....</b>	<b>43</b>
<b>III-3-1.</b> Influence du pH de solution .....	<b>43</b>
➤ Pour le cas du zinc .....	<b>43</b>
➤ Pour le cas du plomb .....	<b>43</b>
<b>III-3-2.</b> Influence de concentration initiale des métaux .....	<b>45</b>
➤ Pour le cas du zinc .....	<b>45</b>
➤ Pour le cas du plomb .....	<b>46</b>
<b>III-3-3.</b> Influence de la température .....	<b>47</b>
➤ L’effet de l’incinération de la matrice de rétention .....	<b>47</b>
➤ L’influence de la température du milieu sur la cinétique d’adsorption .....	<b>47</b>
<b>III-3-4.</b> La Comparaison de la rétention de métal seul et de multi-métal .....	<b>49</b>
<b>III-3-5.</b> Influence du temps de contact sur la rétention des métaux .....	<b>50</b>
<b>III-3-6.</b> Influence de la nature des matrices .....	<b>51</b>
<b>III-3-6-1.</b> Les matrices synthétiques .....	<b>52</b>
<b>III-3-6-2.</b> Les matrices biologiques .....	<b>52</b>
<b>III-3-6-3.</b> Les matrices modifiées par des matières organiques .....	<b>52</b>
Références bibliographiques .....	<b>55</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>56</b>

## **Annexes**

## Liste des figures

figure	titre	page
<b>Figure I.1</b>	Représentation de la structure cristalline générale d'une apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .	<b>7</b>
<b>Figure II.1</b>	Etapes de la diffusion d'une molécules lors de son adsorption.	<b>21</b>
<b>Figure II.2</b>	Configuration spatiale des différentes interfaces.	<b>21</b>
<b>Figure III -1</b>	Effet de pH de la solution sur compréhension de l'équilibre de $\text{Zn}^{2+}$ avec et sans addition d'os de poisson.	<b>39</b>
<b>Figure III-2</b>	variation de capacité d'adsorption du Pb II en fonction de pH de solution	<b>40</b>
<b>Figure III-3</b>	Changement de pH de l'équilibre dans la présence NTP-Greffé MNP avec l'eau acidifiée.	<b>41</b>
<b>Figure III-4</b>	Taux de piégeage du Zn(II) dans une solution aqueuse pour des différentes concentrations de $\text{Zn}^{+2}$	<b>42</b>
<b>Figure III-5</b>	Isotherme d'adsorption des ions du plomb ( $\text{Pb}^{+2}$ ) sur HAP-O à 25°C	<b>42</b>
<b>Figure III-6</b>	Cinétique d'adsorption du $\text{Pb}^{+2}$ sur HAP-O avec différente température (20 ,30,40°C ).	<b>44</b>
<b>Figure III- 7</b>	Variation de taux de la rétention de zinc en fonction de temps.	<b>46</b>
<b>Figure III-8</b>	Variation de taux de rétention en fonction de temps avec différentes quantités de l'adsorbent.	<b>47</b>
<b>Figure III-9</b>	Variation de la capacité de rétention de Pb II (points noire) et Zn II (point gris) avec différents pourcentage de NTP.	<b>50</b>



# Liste des tableaux

tableau	titre	page
<b>Tableau I-1</b>	Liste non exhaustive des éléments essentiels et non essentiels et exemples de propriétés des éléments connus pour leur essentialité	<b>5</b>
<b>Tableau I-2</b>	Liste non exhaustive des différentes substitutions dans l'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	<b>8</b>
<b>Tableau II-1</b>	Principales différences entre la physisorption et la chimisorption	<b>20</b>
<b>Tableau III-1 à III-7</b>	Résumé des articles 1 à 7.	<b>29-35</b>
<b>Tableau III-8</b>	La variation de temps d'équilibre avec différentes matrices	<b>44</b>
<b>Tableau III-9</b>	La capacité de rétention du Zn et Pb dans une solution au plusieurs métal et métal seul avec différente matrices.	<b>45</b>
<b>TableauxIII-10</b>	la comparaison entre deux différentes matrices HAP	<b>48</b>

### INTRODUCTION GENERALE

Le problème de la pollution des eaux par les substances organiques et inorganiques est aujourd'hui très préoccupant pour les pays émergents, surtout pour certaines espèces toxiques non biodégradables comme les métaux lourds tels que le chrome, le plomb et le zinc.

Ces éléments sont continuellement rajoutés dans les eaux par diverses activités humaines: en agriculture par l'application de boues d'épuration ou dans l'industrie métallurgique. Ces dernières années, le développement de techniques efficaces pour décontaminer les sites pollués est devenu indispensable.

L'utilisation du charbon actif (c'est-à-dire activé) dans les processus d'adsorption est particulièrement prometteuse, mais les procédés associés restent très coûteux . Ce dernier point, qui va très certainement peser lourd dans le choix de la technologie la mieux adaptée, a motivé un nombre important de recherche vers des phases minérales, comme l'hydroxyapatite, qui sont des matrices phosphocalciques accessibles naturellement ou par simples synthèses.

Les effets positifs des apatites sur la rétention de la plupart des métaux divalents ont été déjà largement démontrés. Néanmoins, leur capacité de sorption est limitée par le nombre de sites disponibles pour l'adsorption. Si l'on souhaite augmenter cette capacité, il faut chercher à associer à l'apatite des matrices chimiques présentant de bonnes affinités pour ces métaux. De la même façon, la possibilité de capter des espèces anioniques à l'aide de matériaux à base d'apatite requiert son association avec une phase présentant une bonne affinité pour ces ions chargés négativement.

Dans ce travail, nous intéressons à la rétention des deux métaux le plomb (Pb) et le zinc (Zn) avec des matrices d'hydroxyapatites (HAp) à partir de quelques travaux de recherches récents sélectionnés de la littérature. L'analyse bibliographique de ces articles a permis d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur la rétention des métaux lourds par ces matrices d'apatites. Les conditions opératoires favorisant le phénomène de rétention des métaux lourds sont définies en vu de les prendre en considération dans des futurs travaux de recherche.

## Introduction Générale

---

Le mémoire comporte trois chapitres et une conclusion générale. Le premier chapitre présente des généralités sur: les métaux lourds comme polluants métalliques (sources, toxicité et comportement en solution) et les apatites (structure, propriétés physico-chimiques, et propriétés d'adsorption).

Le deuxième chapitre aborde le phénomène d'adsorption des métaux lourds avec différents types et mécanismes de ce processus.

Le dernier chapitre présente une analyse bibliographique de quelques travaux de recherche concernant la rétention des métaux lourds, plomb (Pb) et zinc (Zn), avec l'hydroxyapatite en milieux aqueux. Les influences de plusieurs paramètres liés au milieu aqueux, à la matrice de rétention et aux conditions opératoires sont considérées.

Enfin, ce mémoire se clôt par une conclusion générale résumant les résultats essentiels de cette étude et ouvrant des perspectives pour le développement et l'application de HAp en milieux aqueux pour la rétention des métaux lourds.

# *Chapitre I : Généralités*

### CHAPITRE I: GENERALITES

#### I.1. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

##### I-1-1. Généralités sur les polluants métalliques

Les métaux lourds représentent un groupe d'éléments qui a simultanément un poids économique considérable et un potentiel polluant indéniable. Parmi ces éléments, on distingue les éléments comme le chrome (Cr), le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le zinc (Zn) et le mercure (Hg). Ces éléments sont naturellement présents en faibles concentrations dans l'environnement (éléments traces) et l'augmentation de leur teneur résulte généralement des activités humaines. La majorité de ces éléments est toxique à forte concentration, mais certains d'entre eux sont très toxiques même s'ils sont en traces tels que les ions  $Pb^{+2}$  et  $Cr^{+6}$ . Ils sont non métabolisables et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire. D'autre part, leur toxicité dépend des formes chimiques sous lesquelles ils se présentent. Afin de protéger la population humaine des effets de la contamination des milieux poreux et aquatiques par les métaux lourds, des seuils critiques à partir desquels des effets dangereux peuvent être observés, ont été définis.

Par conséquent, il est recommandé d'éliminer totalement ou de réduire ces polluants des écosystèmes. 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. Ces minéraux naturels ou synthétiques présentent, en effet, de nombreuses propriétés ayant un intérêt particulier à application environnementale. Ce chapitre donne, un aperçu sur le comportement des ions métalliques dans l'environnement, les mécanismes d'interaction envisageables entre les phases aqueuses et poreuses, les principales propriétés des apatites et les mécanismes d'échange entre une solution d'ions métalliques et certaines formes d'hydroxyapatites. [1-7]

##### I-1-2. Les métaux dans l'environnement

Les polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une réelle toxicité pour l'être humain les organismes vivants (animal et végétal). Pour répondre à ce problème, diverses techniques de dépollution ont été

mises en œuvre. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions et l'adsorption. De nombreux chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds à partir des solutions aqueuses. L'essentiel de cette section vise à définir les principes physico-chimiques déterminant les capacités de fixation des polluants par des matériaux naturels et synthétiques.

### **I-1-3. Les sources métalliques de la pollution des eaux de surface**

**Le zinc:** Le zinc est rencontré habituellement en association avec le plomb et le cuivre. Il se présente sous forme de sphalérite (sulfure), smithsonite (carbonate), calamine (silicate), et franklinite (zinc, manganèse, oxyde de fer). La concentration en Zn dans la lithosphère est approximativement de 50 mg/kg. Mais dans certaines zones industrielles (métallurgie), des concentrations de quelques dizaines de mg/L ont été rencontrées dans les effluents industriels. Le Zn est présent dans les eaux naturelles ou des effluents industriels sous sa forme divalente. [8]

**Le plomb:** C'est l'élément métallique le plus répandu à la surface de la terre. Il est concentré dans les gisements de sulfures où il est communément rencontré sous forme de galène (PbS). Il peut être également rencontré sous la forme d'anglésite (PbSO<sub>4</sub>) et de cérusite (PbCO<sub>3</sub>). Les ions Pb<sup>+2</sup> sont généralement considérés comme étant facilement retenus dans les réseaux poreux naturels.

### **I-1-4. Toxicité des métaux lourds**

Le terme de pollution désigne l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère, mais aussi les substances qui, sans être vraiment dangereuses pour les organismes vivants, exercent une influence perturbatrice sur l'environnement. En d'autres termes, la pollution est une modification défavorable du milieu naturel, pouvant affecter l'homme et les végétaux. 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 micro-organismes 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 tableau I-1 propose une liste non-exhaustive de métaux ayant une fonction spécifique pour les organismes vivants. Certains métaux présentent la particularité d'être, pour les organismes vivants, à la fois essentielle mais aussi toxiques au-dessus d'une certaine concentration. Les seuils d'essentialité et de toxicité peuvent être très variables suivant la nature du métal.

	Métal	Propriétés connues
<b>Métaux essentiels</b>	Cr	Impliqué dans le métabolisme du glucose (insuline)
	Cu	Présent dans les cytochromes et l'hémocyanine, des molécules impliquées dans la respiration cellulaire
	Fe	Présent dans l'hémoglobine pour le transport de l'oxygène
	Ni	Composant de l'uréase et fait donc partie du cycle du CO <sub>2</sub>
	Se	Active la glutathion peroxydase pour l'élimination des radicaux libres
	Zn	Nécessaire au fonctionnement des déshydrogénases, aldolases, isoméras, transphosphorylases, ARN et ADN polymérase, anhydrase carbonique, Cu-Zn superoxyde dismutase (et autres)
<b>Métaux non essentiels</b>	Pb; Cd; As, Sb; Ag; As; Sn; Hg;	

**Tableau I-1:** Liste non exhaustive des éléments essentiels et non essentiels et exemples de propriétés des éléments connus pour leur essentialité [9].

### I-1-5. Comportement du métal dans les solutions aqueuses

#### Cas des cations divalents Pb<sup>+2</sup> et Zn<sup>2+</sup>

En milieu aqueux, le plomb et le zinc sont stables sous leur degré d'oxydation (+II), mais leurs cations métalliques existent sous des formes hydratées ou complexées [Me(OH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup>. L'ion Pb<sup>2+</sup> s'hydrolyse très rapidement et aboutit au complexe [Pb(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> de symétrie octaédrique.

Dans les milieux aquatiques, les cations divalents s'hydrolysent aisément pour donner des complexes hydratés qui subissent des transformations chimiques sous des conditions

environnementales. La réaction s'écrit alors pour un cation divalent  $\text{Me}^{2+}$  et du nombre de coordination « n »:



Pour  $n=1$ , la réaction s'écrit plus simplement:



Les réactions de déprotonation s'opèrent successivement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de molécules d'eau dans la sphère d'hydratation. La libération des protons provoque ainsi une diminution de pH de la solution aqueuse dépendant du degré d'hydrolyse du métal. En présence des carbonates, les complexes carbonatés apparaissent prédominants pour des valeurs de pH supérieures à 6. Par contre pour des valeurs de pH inférieures à 6, l'espèce libre  $\text{Pb}^{2+}$  devient dominante et on la retrouve dans la majorité des rejets liquides.

Le pH demeure l'un des facteurs influençant le plus sur le comportement du métal dans les milieux aquatique et poreux. Il joue un rôle très important dans la solubilité des sédiments et favorise la mobilité des ions métalliques dans les cours d'eau. De même, le pH agit en effet très fortement sur la spéciation des métaux dans l'eau, c'est-à-dire sur les proportions de leurs différentes formes chimiques. Dans les conditions acides, les ions métalliques sont présents alors que la formation d'oxydes métalliques est plus favorisée dans le milieu alcalin. Les différentes formes chimiques sous lesquelles peuvent être retrouvées les métaux dépendent plus globalement de la physico-chimie du milieu environnemental.

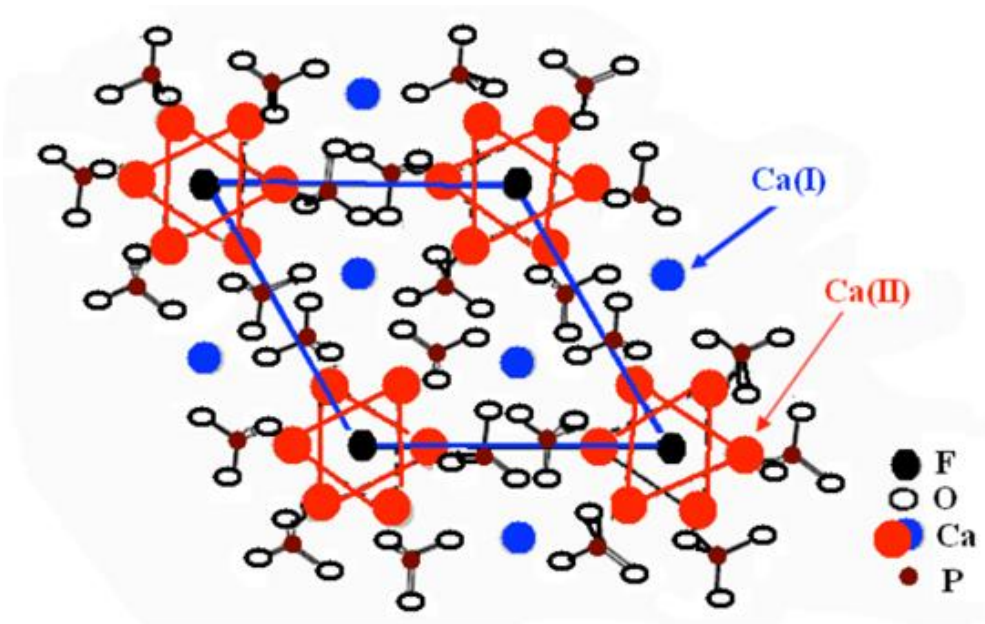
Par exemple, les ions métalliques libres peuvent précipiter en cas de changement de conditions redox. Au contraire, à mesure qu'un cours d'eau grandit, la concentration en carbone organique dissous augmente, ce qui permet la formation de complexes stables entre les métaux et les espèces organiques présentes dans les rejets liquides. Les propriétés d'un métal sont donc conditionnées par sa charge et son électronégativité qui influent sur son association et sa réactivité avec les éléments en contact. Cette remarque s'applique bien évidemment aux interactions avec les systèmes biologiques qui vont dépendre de la forme chimique et des fonctions possibles des complexes formés. [10-12]



### I-2. GENERALITE SUR LES APATITES

#### I-2-1. Généralités sur la structure de l'apatite

L'hydroxyapatite phosphocalcique de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  appartient à la famille cristallographique des apatites de structure hexagonale (groupe spatial  $=P_{63/m}$ ), avec les paramètres cristallographiques suivants:  $a = 9,418 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,881 \text{ \AA}$  et  $\beta = 120^\circ$ , de rapport atomique  $\text{Ca/P} = 1,67$ . Une particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre des substituant anioniques et cationiques. La structure cristalline de l'apatite est représentée sur la Figure I.1. [13]



**Figure I.1:** Représentation de la structure cristalline générale d'une apatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

La stabilité du réseau apatitique est assurée par l'assemblage des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et des anions  $\text{PO}_4^{-3}$  indépendamment des ions localisés dans les canaux. L'arrangement compact des ions tétraédriques  $\text{PO}_4^{-3}$  constitue le squelette de la structure qui fait apparaître deux types de tunnels:

- Le premier tunnel situé sur la position (4f), coïncide avec l'axe ternaire de la maille hexagonale occupée par 4 ions du calcium de type I (noté CaI) en position  $z = 0$  et  $z = 1/2$ . Ces atomes CaI sont entourés de 9 atomes d'oxygène qui forment dans le cas de l'apatite phosphocalcique un tunnel dont le diamètre est d'environ  $2,5 \text{ \AA}$ .

• Le second tunnel situé sur la position (6h), coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, il est occupé par les ions  $\text{OH}^-$  dans le cas de l'hydroxyapatite. Ce type de tunnel est bordé par les oxygènes du tétraèdre  $\text{PO}_4^{3-}$  et 6 ions du calcium de type II (noté CaII), qui se positionnent à  $z = 1/4$  et  $z = 3/4$  en formant deux triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire. Il est de diamètre 3 à 4,5 Å dans l'apatite phosphocalcique.

Le choix de la méthode de préparation des apatites dépend de l'application visée. Dans le cas de la préparation des hydroxyapatites à vocation environnementale, nous recherchons des matériaux à faible impact environnementaux, à bas prix, pouvant être obtenus en grande quantité et ayant une grande porosité. Par conséquent, les réactions en phase aqueuse s'avèrent les mieux adaptées.

### I-2-2. Substitution dans les apatites

La présence des tunnels joue un rôle très important dans les propriétés physico-chimiques des apatites. Par conséquent, les apatites peuvent se comporter soit comme des échangeurs d'ions, soit comme des composés dans lesquels différents ions peuvent se substituer. Une capacité de substitution pour de nombreuses espèces anioniques ou cationiques a été décrite dans la littérature, dont une liste non-exhaustive est donnée dans le tableau.

$\text{Ca}^{2+}$		$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{OH}^-$
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{F}^-$
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{VO}_4^{3-}$	$\text{Cl}^-$
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	$\text{SiO}_4^{4-}$	$\text{Br}^-$
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{La}^{3+}$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{S}^{2-}$
$\text{Ba}^{2+}$		$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{O}^{2-}$
$\text{Sr}^{2+}$			
$\text{Mg}^{2+}$			

**Tableau I-2:** Liste non exhaustive des différentes substitutions dans l'apatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Ces substitutions permettent de comprendre pourquoi les minerais apatitiques naturels peuvent renfermer de nombreuses impuretés en quantités très variables, en fonction de leurs conditions de formation et d'évolution. Cette aptitude aux substitutions est largement mise à profit pour la synthèse d'innombrables apatites artificielles aux propriétés physico-chimiques intéressantes et très variables dépendant beaucoup de leur composition chimique.

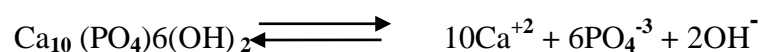
En effet, la solubilité peut varier fortement en fonction de la composition de la solution environnante. Enfin, les phénomènes de surface, qui sont très mal connus, ont une influence importante sur les mécanismes de dissolution surtout en présence des ions métalliques et dans les conditions environnementales. Ainsi, les apatites carbonatées ou organiquement modifiées sont un peu plus réactives car plus solubles en milieu acide et de stabilité thermique moindre. La présence de carbonates ou des modificateurs de surface est aussi une source de réactivité.

### I-2-3. Propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite

Cette partie est dédiée aux propriétés remarquables que développe l'hydroxyapatite au contact d'une solution aqueuse. La solubilité et les groupes fonctionnels de surface de l'hydroxyapatite sont notamment les principaux facteurs de la rétention des ions métalliques.

- **Solubilité de l'hydroxyapatite**

La solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme:



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation, appelée produit de

Solubilité, défini comme suit:

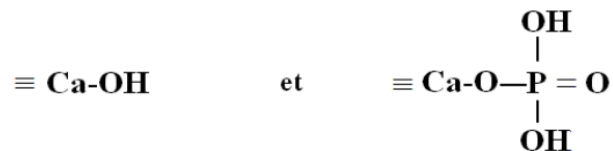
$$K_s = (\text{Ca}^{2+})^{10} (\text{PO}_4^{3-})^6 (\text{OH}^-)^2 = 6,62 \cdot 10^{-126}.$$

La solubilité est contrôlée par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation mais également par les équilibres acido/basiques des ions phosphates et calcium, et par le processus interfacial d'adsorption-désorption. En effet, l'hydroxyapatite placée au contact d'une solution aqueuse est capable de libérer ou de fixer des quantités non négligeables d'ions calcium et phosphates avant d'atteindre l'équilibre de dissolution-précipitation. Il a été montré que ces ions

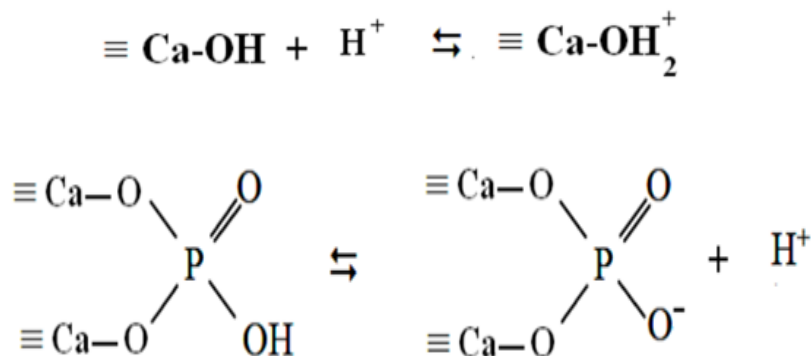
contrôlent en partie l'équilibre de dissolution, et sont à l'origine des dissolutions incongruentes observées par certains auteurs. La solubilité de l'HAp dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité ...). Notons par exemple que la présence de carbonates dans l'HAp augmente sa solubilité tandis que la présence de fluorures la diminue. [10-14]

- **Origine de la charge de la surface de l'hydroxyapatite**

Les apatites possèdent incontestablement une charge de surface puisque cette dernière a été mise en évidence par exemple par des mesures de potentiel zéta. Cependant, quelle est l'origine de cette charge de surface. En se basant sur des considérations d'ordre cristallographique, de la solubilité de l'hydroxyapatite et d'évaluations de la concentration en sites de surface à l'aide de traceurs radioactifs  $^{45}\text{Ca}$  et  $^{32}\text{P}$ , plusieurs auteurs ont supposé l'existence des sites suivants:

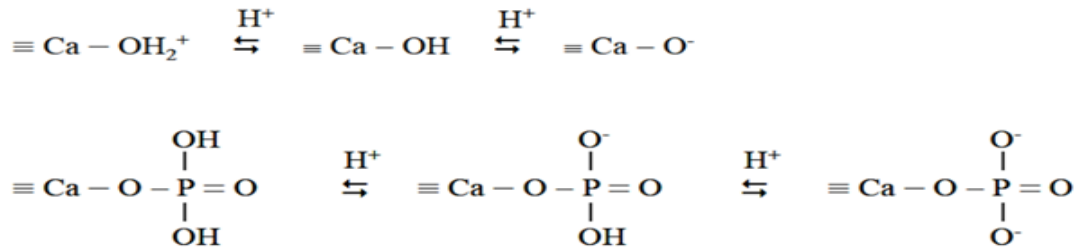


Ces groupements sont susceptibles d'adsorber ou de libérer les ions  $\text{H}^+$  selon les réactions suivantes:



Les groupements  $\text{=PO}^-$  et  $\text{=CaOH}^{+2}$  sont les sites prédominants pour une valeur de pH proche du  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  (charge nulle de la surface). Les sites  $\text{=POH}$  et  $\text{=CaOH}$  deviennent quant à eux significatifs, respectivement pour une valeur de pH inférieure et supérieure au  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ . [15-17]

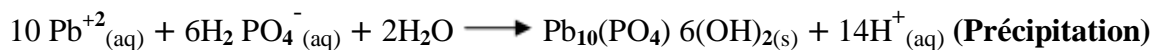
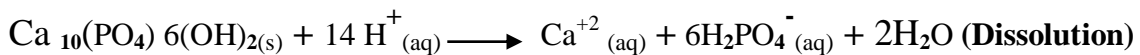
Ces groupements phosphates peuvent être liés à un seul atome de calcium de surface pour assurer l'électro-neutralité de l'interface. Les équilibres de protonation et déprotonation des groupements de surface ont été définis comme suit:



- **Propriétés d'adsorption des apatites**

La compréhension du mécanisme exacte de piégeage des ions métalliques par l'hydroxyapatite est toujours d'actualité. Les mécanismes de piégeage proposés sont différents en fonctions de l'élément considéré et des conditions naturelles. On trouve des échanges d'ions (échanges sur les sites cationiques du  $\text{Ca}^{+2}$ ) associés à une diffusion dans la structure apatitique, des phénomènes de dissolution-précipitation et des adsorptions ou complexations de surface. Parfois, plusieurs phénomènes ont été mentionnés simultanément, reflétant la difficulté à distinguer entre ces différents mécanismes est difficile. En parallèle des phénomènes d'adsorption, nous trouvons, par exemple, dans le cas de piégeage de plomb, deux types de mécanismes [17, 18]

\* Le premier mécanisme est une succession de deux réactions: dissolution de l'HAp puis précipitation de pyromorphite.



\* Le deuxième mécanisme est un échange d'ions ( $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Pb}$ ) [19, 20]. Parfois, ces deux mécanismes sont difficiles à dissocier puisqu'ils peuvent avoir lieu en même temps et que le produit final est similaire. Lorsque la totalité du calcium est remplacée par le plomb, on parle alors de pyromorphite. De nombreux auteurs sont en accord concernant la rapidité de la cinétique de piégeage du plomb par les apatites. [21]

En fonction du pH de la solution, les études révèlent trois points importants influençant sur la capacité de piégeage des ions  $Pb^{+2}$  dans la matrice de l'HAp:

- la solubilité, qui est responsable de l'avancement de la réaction de dissolution et qui par conséquent influence l'immobilisation des ions métalliques (cas des ions  $Pb^{+2}$  par exemple): plus l'HAp est soluble favorisant la libération des phosphates dans la solution, plus la cinétique de piégeage est rapide. [22,23]

- la structure et la porosité: la dimension des grains, la surface spécifique et la cristallinité vont en particulier influencer le processus d'adsorption.

### **I.3. MODIFICATION ET FONCTIONNALISATION DE LA SURFACE DE L'APATITE**

La fonctionnalisation de la surface d'une apatite est réalisée selon des procédés en phase liquide. A partir d'une surface bien ordonnée et structurée, les molécules greffées forment des liaisons covalentes ou pseudo-covalentes avec les ions constitutifs de la surface apatitique. Ce greffage doit être réparti de manière homogène en conservant la structure apatitique.

L'hydroxyapatite possède des charges et des sites actifs hydrogénés à sa surface: il s'agit de sites amphotères  $\equiv Ca-OH$  et/ou  $\equiv P-OH$  capables de réagir avec les additifs organiques pour former des matériaux hybrides organique-inorganique. Le greffage peut être effectué de deux façons: le post-greffage sur une apatite préformée et le greffage in situ par ajout de la fonction organique à la solution de précurseurs minéraux. La première approche a été utilisée pour l'incorporation des organophosphates tels que l'hexylphosphate, le décylphosphate et l'acide pyrophosphorique, et engendre une variation des propriétés de la surface de l'HAp (acidité et basicité, affinité et réactivité vis-à-vis des molécules, mobilité électro phorétique). D'autres travaux ont été menés sur le greffage de l'organophosphonate (acide phosphonique vinyle (APV)) au sein de la matrice de l'HAp préalablement préparée par double décomposition.

Le greffage in situ a pour sa part été étudié pour des phosphonates C-POH et des aminophosphonate N-C-POH en surface des apatites [29]. L'avantage de cette dernière approche est que le greffon peut modifier à la fois la taille et les propriétés de surface des particules d'apatite et donc la porosité du matériau obtenu.[24-26]

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y-M. Xia, Trace Elements in Health and Diseases. Biomed Environ Sci. 1996, 9, 130-136.
- [2] ZL. He, XE. Yang et PJ. Stoffella,. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. J. Trace Elem Med Biol; 2005, 19, 439-448.
- [3] NC. Papanikolaou, EG. Hatzidaki, S. Belivanis, GN. Tzanakakis, A.M. Tsatsakis, Lead toxicity update. A brief review. Med Sci Mon 2005, 11, 329-336.
- [4] J.L. Vasseur, J.L. Morel, conséquences de la contamination de sols par les éléments traces sur les plantes. Comptes rendus de l'académie d'agriculture de France 2000, 86, 39-48.
- [5] P.B. Tchounwou, W.K. Ayensu, N. Ninashvili, D. Sutton, Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health. Environ Toxicol. 2003, 18, 149-175.
- [6] NC. Papanikolaou, EG. Hatzidaki, S. Belivanis, GN. Tzanakakis, A.M. Tsatsakis, Lead toxicity update. A brief review. Med Sci Mon 2005, 11, 329-336.
- [7] J.L. Vasseur, J.L. Morel, conséquences de la contamination de sols par les éléments traces sur les plantes. Comptes rendus de l'académie d'agriculture de France 2000, 86, 39-48.
- [08] O. Jacquat, Long term fate of zinc in contaminated soils: zinc speciation by synchrotron spectroscopy and chemical extractions. Diss. ETH Zurich. 2008, 179-92.
- [09] L. Sigg, P. Berha, W. Stumm, "Chimie des milieux aquatiques, Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement" 1999, 567.
- [10] KS. Kasprzak, FW. Sunderman, K. Salnikow, Nickel carcinogenesis. Mutat. Res. Fund. Mol. Mech. Mutagen. 2003, 533, 67-97.
- [11] JO. Nriagu, The biogeochemistry of lead in the environment, Ed JO Nriagu, Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, 1978.
- [12] H. C. H. Hahne, W. Kroontje, Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutant : mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II), Journal of Environmental Quality 1973, 2, 444-450.
- [13] J. Carpeña, L. Boyer, M. Fialin, et al.,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{-3} = \text{Ln}^{+3}$ ,  $\text{SiO}_4^{-4}$  coupled substitution in the apatite structure: stability of the mono-silicated fluor-britholite, Earth Plan. Sci., 2001, 333, 373-379.

- [14] J. C. Elliot structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphate, studies Inorganic chemistry 18, 1msterdam, London, New York, Tokyo, Elsevier 1994.
- [15] A. N. Smith, A. M. Posner and J. P. Quirk, Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite, Journal of Colloid and Interface Science, 1974, 48, 442-449
- [16] J.M. Cases, P. Jacquier, S. M. Smani, J. E. Poirier, J.Y. Bottero, Propriétés électrochimiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité, Revue de l'Industrie Minérale, Janvier-Février: 1989, 122-133.
- [17] M-V. Ruby. A Davis and A. Nicholson. In Situ Formation of Lead phosphates in Soils as a Method to Immobilize, Environ. Sci. Technol. 1994, 28, 646-654.
- [18] Q.Y Ma, S.J. Trania and T.J. Logan, In situ Lead immobilization by apatite, Environmental Science and Technology 1993, 27, 1803-1810
- [19] T. Suzuki, T. Hatsushika, M. Miyake, Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation-exchangers: Part 2, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (1982), 78, 3605-3611.
- [20] Y. Takeuchi, T. Suzuki, H. Aria, A Study of equilibrium and mass transfer in process for removal of heavy-metal ions by hydroxyapatite, Journal of chemical Engineering Japan 1988, 21, 98-100.
- [21] S. Sugiyama, M. Fujisawa, T. Koizumi, S. Tanimoto, K. Kawashiro, T. Tomida, H. Hayashi, Immobilization of aqueous heavy metal cations with phosphates and sulfates, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003, 76, 2419–2422.
- [22] E. Valsami-Jones, K.V. Radgnarsdottir, A. Putnis , D. Bosbach, A.J. Kemp, G. Cressey, The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7, Chemical Geology ,1998, 151, 215-233.
- [23] H. Tanaka, A.Y asukawa, K. Kandori, T. Ishikawa, Surface modification of calcium hydroxyapatite with hexyl and decyl phosphates, Physicochemical and Engineering Aspects 1997, 125,53.
- [24] H.W. Choi, H. J. Lee , K.J. Kim, H.M Kim, S.C Lee, Surface modification of hydroxyapatite nanocrystals by grafting polymers containing phosphonic acid groups, Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 304, 277.
- [25] S. Saoiabi, S.El Asri, A. Laghzizil, T. Coradin, K. Lahlil, Nanoporous surface of organofunctionalized hydroxyapatite fabricated from natural phosphate rock , Materials Letters 2010, 64, 2679-2681
- [26] I. J. Buerge, S. L. Hug, Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron(II). Environmental Science and Technology. 1997, 31, 1426-1432.



## *Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption*

### CHAPITRE II :

## GENERALITES SUR LE PROCEDE D'ADSORPTION

### II-1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous donnons quelques généralités sur l'adsorption pour : mettre en évidence l'importance de ce processus et les éléments influant l'adsorption, définir ses caractéristiques et sa cinétique.

### II-2. PROCEDES DE SEPARATIONS POUR LA RETENTION DES METAUX LOURDS

Le problème de l'élimination des métaux lourds est autant délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basse. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination de ces métaux, les plus utilisées sont :

- Adsorption ;
- Filtration par membrane ;
- Echange d'ions ;
- Electrocoagulation-floculation ;
- Fixation biologique ;
- Précipitation chimique.

#### II-2-1. Adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. [1]

### II-2-2. Séparation par membrane

Parmi les méthodes développées au cours de ces dernières années, on peut citer les procédés à membranes. Ces derniers ont connu un essor important passant du stade Laboratoire au stade industriel.

Ainsi l'osmose inverse, l'ultrafiltration et, plus récemment la nanofiltration, ont été appliquées à l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques ou minéraux. En plus le procédé de complexation des cations par un polymère hydrosoluble a fait l'objet de nombreuses recherches sur des effluents contenant  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  et  $\text{Pb}^{+2}$ . Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de ce procédé en dépollution des eaux industrielles, mais l'utilisation de ce procédé en dépollution des eaux naturelles est limitée par la présence des ions calcium qui entrent en compétition avec les cations présents. [2,3]

### II-2-3. Les résines d'échanges

Les résines d'échanges sont très populaires, notamment pour épurer les eaux de rinçage en galvanisation. Elles sont relativement peu sélectives et fixent aussi Ca, Mg, Na; elles sont facilement empoisonnées par les matières organiques. Leur principal inconvénient est que leur régénération produit des saumures qui à leur tour nécessitent un traitement.

### II-2-4. Electrocoagulation- floculation

L'électrocoagulation est l'une des techniques utilisant l'énergie électrique. En électrocoagulation, on utilise des anodes de fer dont la solubilisation électrolytique entraîne la coagulation. Les particules colloïdales sont mises en mouvement sous l'action du champ électrique, ce qui augmente et favorise la floculation. En plus de l'effet de la coagulation floculation, l'électrocoagulation peut avoir une action sur les composés oxydables ( $\text{CN}$  ;  $\text{NO}^2$  ; ;  $\text{SO}_3^{-2}$ ; etc.) ou réductibles de certains polluants tels que les métaux lourds. Le principal inconvénient de cette méthode c'est qu'elle coûte actuellement plus chère que la méthode classique. [3]

**II-2-5. Fixation biologique** Les méthodes biologiques de rétention des métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. Des travaux intensifs ont été réalisés en Afrique du sud et notamment en Belgique.

En fait des résultats forts variables ont été enregistrés avec des bactéries, des levures, des moisissures et des algues pour la rétention de plusieurs métaux lourds (Ag ; Cd ; Co ; Cr ; Hg ; Pb ; Zn et Ni). Le pouvoir de rétention est à peu près le même que la biomasse soit qu'elle est vivante ou morte. [4]

### II-2-6. Précipitation chimique

La précipitation est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, le plus souvent minéraux présent dans les eaux. On convertira les impuretés en un composé insoluble par ajout d'un précipitant en veillant à satisfaire les conditions physico-chimique conduisant à une précipitation optimale. On peut alors aboutir à une séparation quasi parfaite de l'eau et des imputés en précipitant un composé possédant un très faible produit de solubilité. De nombreux précipités métalliques sont peu solubles, en particulier les hydroxydes, les carbonates, les sulfures et les phosphates. Le traitement par précipitation chimique devrait s'adresser surtout aux phosphates et aux sulfures, ces derniers sont même capables d'extraire les métaux de leurs complexes. L'utilisation de ces précipitant dépend de quelques facteurs dont on doit tenir compte. Ces facteurs sont:

- Le coût du réactif : sur ce plan les carbonates et les hydroxydes sont imbattables.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inmanquablement dans les eaux ici les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité : elle est généralement médiocre pour tous les procédés et ne peut s'effectuer qu'avec l'aide de polyélectrolytes ; les boues d'hydroxydes sont légères, très hydratées, les boues de sulfure et de phosphate sont très fines ou même colloïdales. La connaissance de la valeur du pH est essentielle pour savoir si les métaux restent en solution aqueux ou s'ils sont précipités sous forme d'hydroxyde. Le pH intervient dans la plupart de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux. [5,6]

### II-3. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité. L'adsorption est la fixation des molécules dissoutes par la phase solide. Cette fixation est due à l'établissement de liaisons secondaires de surface entre l'adsorbant et la molécule adsorbée : liaison dipôle-ion, ou

dipôle-dipôle ou liaison de Van der Waals . Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent à l'état de traces. L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et adsorption chimique. Dans l'adsorption physique, les forces de Van Der Waals agissent entre le composé adsorbé et l'adsorbant. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 KJ/mole. En chimisorption, un lien chimique s'établit entre la substance adsorbée et l'adsorbant ; des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/mole. L'équilibre d'adsorption, entre adsorbant et adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont le pH, la porosité, la température, la concentration, la nature de l'adsorbant (composition, structure, porosité et état granulométrique) et la nature de l'adsorbât. [7-10]

### II-4. TYPES D'ADSORPTION

#### II-4-1. Adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz. Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapide mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz. L'adsorption physique repose sur le potentiel de pair  $U(r)$ , décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non.

Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires, ces forces mises en jeu se résument en :

- a) forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés ;
- b) forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents ;
- c) forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent ;

d) forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules et agissent à courtes distances.

Les interactions de London (Van Der Waals) donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

### II-4-2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- (a) soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur.
- (b) soit une liaison covalente d'accepteur d'électrons.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide. [11]

## Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption

Le tableau (II.1) permet une comparaison rapide entre les deux phénomènes

PROPRIETES	PHYSISORPTION	CHIMISORPTION
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Température du processus</li><li>▪ Liaison entre liquide et solide</li><li>▪ Effet à distance</li><li>▪ Energie</li><li>▪ Désorption</li><li>▪ Cinétique</li></ul>	Relativement basse  Physique, type Van Der Waals  Adsorption en plusieurs couches possible  Faible Facile Très rapide	Plus élevée  Chimique, type covalent plus caractère ionique Adsorption en mono-couche  Plus élevée Difficile Très lente

**Tableau II-1.** Principales différences entre la physisorption et la chimisorption

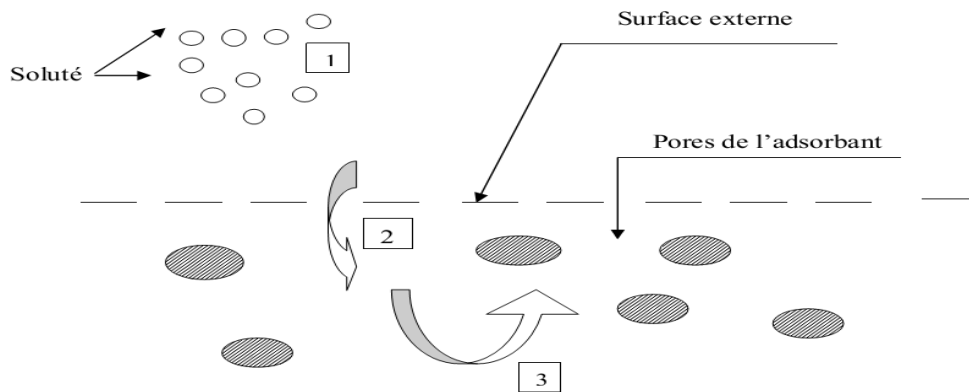
### II-5. CINETIQUE D'ADSORPTION

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en oeuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle. L'équilibre d'adsorption d'un mélange est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. Ce sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption. En effet, il est admis que l'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon un processus comportant trois étapes:

- le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant ;
- le transfert de masse interne, impliquant la diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant, de la surface extérieure vers les sites actifs ;
- L'adsorption proprement dite.

C'est généralement l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption dans le cas d'un solide poreux. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption. [12]

La figure (II.1) schématise les transferts de matière successifs.

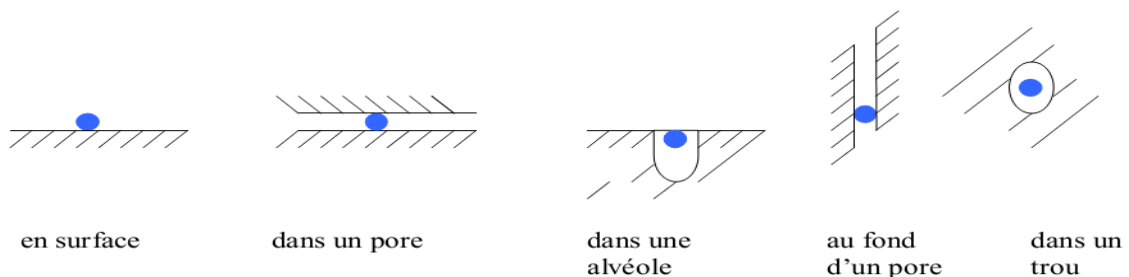


**Figure II.1-** Etapes de la diffusion d'une molécule lors de son adsorption

- (1) : Le soluté diffuse vers l'adsorbant.
- (2) : Le soluté diffuse dans les pores de l'adsorbant.
- (3) : L'adsorption a lieu.

### II-6. MECANISME D'ADSORPTION

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle des liquides et elles sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent. La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface. [13 ,14]



**Figure II.2 :** configuration spatiale des différentes interfaces



### II-7. LES GRANDS TYPES D'ADSORBANTS

On peut citer plusieurs types d'adsorbants: les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées et les apatites.

#### 1- Le charbon actif

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

#### 2- Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale  $(AlO_2)_M (nSiO_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n \geq 1$ . Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de  $10^{10} \text{ V.m}^{-1}$  ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaire.

#### 3- Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  qui conduit à un produit de composition approximative  $Al_2O_3 \cdot 0,5 H_2O$ , possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles.

#### 4- Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de  $Si(OH)_4$  en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que

l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

### 5- Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés sur tout pour le séchage.

### 6- Les apatites

L'hydroxyapatite phosphocalcique de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  appartient à la famille cristallographique des apatites de structure hexagonale (groupe spatial  $=P_{63/m}$ ), avec les paramètres cristallographiques suivants :  $a = 9,418\text{\AA}$ ,  $c = 6,881\text{\AA}$  et  $\beta = 120^\circ$ , de rapport atomique  $\text{Ca/P} = 1,67$ . Une particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre des substituants anioniques et cationiques.

**II-8. ELEMENTS INFLUENTS L'ADSORPTION** L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Température: l'adsorption physique est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température.
- Concentration : l'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.
- Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.
- Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures au diamètre des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface d'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.[15]

## Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption

---

- Surface spécifique : par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $m^2/g$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbât donné . [16]

### II-9. CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et d'aborder ses différents types à savoir la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents paramètres qui peuvent influencer le procédé d'adsorption. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus réponsus, on trouve les charbons actifs, les bentonites ; les alumines activées et les apatites.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. C. H. Hahne, W. Kroontje, Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutant : mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II), *Journal of Environmental Quality*; 1973, 2, 444-450.
- [2] W.M. Latimer, *The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution*. Prentice-hall, Engle-wood Cliffs, NJ, USA, 1952, 281.
- [3] D. Rai, B.M. Sass, D.A. Moore, Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 345-349.
- [4] R. Lyva-ramos, L. Fuentes-Rubio, R.M. Guerrero-coronado, J. Mendoza-Barron, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1995, 62, 64-67.
- [5] E. Nieboer, A. Jusys, *A Biologic chemistry of chromium*. *Advances in environmental Sciences and Technology* 1988, 20, 21-81.
- [6] V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of coordination compound*. Academic Press London; 1970.
- [7] W.J. MASSCHELEIN, *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*, Edition CEBEDOC, Liège ; 1996.
- [8] J.C. KRUIHOF et al, *Drinking waters production from surface water in the 1990s*, *Jwater SRT-Aqua*, vol 43, 2 47-57, 1994.
- [9] Y. RICHARD, *Les traitements d'oxydation et d'adsorption pour la production d'eau*, conférence université de Limoges, 1980.
- [10] F. EDLINE, *L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie*, Edition CEBEDOC, 2ème Edition, Liège, 1992, p.252.
- [11] F. AHMED CHEKKAT. *Utilisation des adjuvants minéraux en traitement des eaux de surface usées*. Thèse de magister, Université d'Annaba, 2002.
- [12] F. THOMAS, *propriétés structurales, texturales et superficielles des alumines*, Rapport intermédiaire, octobre 1984.

## Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption

---

[13] K. FURU SAWA. and K Anzaic, colloid and surfaces vol 63, p 111, 1992.

[14] TECHNIQUE DE L'INGENIEUR, Traité de génie des procédés, adsorption, aspect théorique J2730-4.

[15] J.P. BELLE, C. JERSALE, Elimination des fluorures par adsorption sur alumina active, TC. A.S.M, p 87-93, 1984

[16] P. LAFRANCE, M. MAZET, Représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir, Wat. Res, vol 20, p 123-129, 1986.

# *Chapitre III*

*Analyse bibliographique de la rétention des  
métaux lourds par des matrices  
d'hydroxyapatites*

## CHAPITRE III : Analyse bibliographique de la rétention des métaux lourds par des matrices d'hydroxyapatites

### III-1. INTRODUCTION

Dans le but de mettre en évidence les principaux paramètres influençant la rétention de métaux lourds en milieux aqueux par des matrices d'apatites. Ces paramètres concernent d'une part la nature et les caractéristiques physico-chimiques de la matrice (type de matrices, forme, surface spécifique, ...) et du milieu rétention (le métal lourd, pH, température, concentration...) et d'autre part les conditions opératoires qui constituent l'interaction entre la matrice et le milieu chargé de métaux lourds (temps de rétention,...). Pour ce, nous avons choisi de suivre deux métaux lourds à savoir le plomb (Pb) et le zinc (Zn) et sélectionné les sept articles suivants pour cette analyse bibliographique.

Dans un premier temps, on présente ces différents articles sélectionnés dans des tableaux récapitulatifs donnant ainsi les informations essentielles de chaque article pour réaliser les comparaisons et l'analyse bibliographique, en particulier, la démarche expérimentale et paramètres principaux des expériences, les méthodes d'analyses et les résultats obtenus.

Par la suite, on aborde l'analyse paramétrique des influences en présentant les résultats en fonction des paramètres étudiés. Chaque paramètre fera l'objet d'une comparaison entre deux ou plusieurs articles afin de ressortir l'effet de premier sur la rétention de métaux lourds par la matrice apatitique. Ceci conduira à définir les conditions maximisant la rétention des métaux lourds par ces matrices pour chaque paramètre.

Les articles sélectionnés pour l'analyse bibliographe sont :

- **Article N° 1:** Adsorption and Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution Using powder fish Bones: H.K Lim, T. Tow Teng, M.H. Ibrahim, A. Ahmed and H.T. Chee. APCBEE Procedia, 1, 96-102. (2012)

- **Article N° 2:** An evaluation of the reactivity of synthetic and natural apatites in the presence of aqueous metals. A. Dybowska<sup>a</sup>, David A.C. Manning<sup>b</sup>, Matthew J. Collins, T. Wess<sup>d</sup>, S.Woodgate<sup>c</sup>, E. Valsami-Jones<sup>a</sup>. *Science of the total environment* 407 2953–2965. (2009)
- **Article N°3:** A designed magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–hydroxyapatite core–shell nanocomposite for Zn (II) removal with high efficiency. F. Foroughi<sup>a</sup>, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi<sup>b</sup>; J. Amighian<sup>a</sup>, A. Saffar-Telur<sup>c</sup>. *Ceramics International* 41 6844–6850. (2015)
- **Article N°4:** Lead and zinc removal from aqueous solutions by aminotriphosphonate-modified converted natural phosphates. S. Saoiabi<sup>a</sup>, S. El Asri<sup>a</sup>, A. Laghzizil<sup>a</sup>, A. Saoiabi<sup>a</sup>, J.L. Ackerman<sup>b</sup>, T. Coradin<sup>c</sup>. *Chemical Engineering Journal* 211–212 233–239. (2012)
- **Article N°5 :** Biogenic hydroxyapatite (Apatite II<sup>TM</sup>) dissolution kinetics and metal removal from acid mine drainage. J. Oliva<sup>a</sup>, J. Cama<sup>b</sup>, J.L. Cortina<sup>c</sup>, C. Ayora<sup>b</sup>; J. De Pablo<sup>c</sup>. *Journal of Hazardous Materials* 213–214 7– 18. (2012)
- **Article N°6 :** Optimizing production of hydroxyapatite from alkaline residue for removal of Pb<sup>2+</sup> from wastewater. Y. Yan, Y.P Wang, X. Sun, J. Li, J. Shen, W. Han, X. Liu, L. Wang. *Applied Surface Science*; 317, 946- 954. (2014)
- **Article N°7:** Hydroxyapatite gel for the improved removal of Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solution. D.P Minh, N.D Tran, A. Nzihou, P. Sharrock. . *Chemical Engineering Journal* 232 128–138. (2013)

#### III-2. PRESENTATION DES ARTICLES SELECTIONNES

Les sept articles sélectionnés sont présentés dans les tableaux récapitulatifs suivants :



### III-2-1. Article 1 de Lim et al.

Le tableau 1 de l'article N°1 (Lim et al. [1]) traite l'adsorption du zinc par une matrice phosphocalcique (os du poisson) en milieu aqueux. Les ions métalliques à piéger sont obtenus

par la dissolution de nitrate de zinc dans l'eau ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). Plusieurs paramètres sont variés, en particulier :

- la concentration initiale de la solution.
- le PH du milieu d'adsorption.
- le temps de contact (de rétention).

**Tableau de l'article N° 1 : Lim et al. (2012) [1]**

Thème / année / Auteur	Conditions des expériences	Méthodes d'analyses et de calculs								
<p><b>Titre</b> Adsorption and Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution using powdered Fish Bone</p> <p><b>Année: 2012</b></p> <p><b>Auteurs :</b> Han Khim Lim, Tjoon Tow Teng, Mahamad Hakimi Ibrahim, Anees Ahmad and Hui Teng Chee</p>	<p><b>Démarches expérimentales</b> La capacité de Sorption d'une matrice à base d'os de poisson a été déterminée. En mettant en contacte 1 g d'os du poisson et 100 ml de solution de Zn<sup>+2</sup> d'une concentration connue (20-100 mgL<sup>-1</sup>) dans les flacons Erlenmeyer de 250 ml. Le mélange a subit une agitation à 125 tr/min, une filtration et la mesure de concentration par l'adsorption atomique.</p>	<p><u>Méthode d'analyse :</u></p> <p>MEB, FTIR</p> <p>Spectrophotomètre de l'absorption atomique</p>								
<p><b>Matrice d'adsorption :</b> os de poisson (HAP).</p> <p><b>Métal :</b> Zinc (Zn)</p> <p><b>Variation des paramètres:</b> 1- Le pH 2- t<sub>c</sub>: le temps de rétention</p> <p><b>Nomenclature :</b> R : l'efficacité de rétention q<sub>t</sub> : la capacité d'adsorption FTIR : infra-rouge a transformé de fourrier</p>	<p><b>Expériences avec le Zinc (Zn)</b></p> <table border="0"> <tr> <td><u>Condition</u> (condition optimal)</td> <td><u>Résultat</u></td> </tr> <tr> <td>pH=2-10</td> <td>pH= 5</td> </tr> <tr> <td>t<sub>c</sub> = 720min</td> <td>t<sub>c</sub> = 12h</td> </tr> <tr> <td>T=25°C</td> <td>R = 98%</td> </tr> </table>	<u>Condition</u> (condition optimal)	<u>Résultat</u>	pH=2-10	pH= 5	t <sub>c</sub> = 720min	t <sub>c</sub> = 12h	T=25°C	R = 98%	<p><u>Formule de calcul</u></p> <p><b>Capacité de rétention</b></p> $q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{M}$ <p><b>L'efficacité d'adsorption</b></p> $R = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100$
<u>Condition</u> (condition optimal)	<u>Résultat</u>									
pH=2-10	pH= 5									
t <sub>c</sub> = 720min	t <sub>c</sub> = 12h									
T=25°C	R = 98%									

### III-2-2. Article 2 de Dybowska et al.

Le tableau III.2 de l'article N°2 (Dybowska et al. [2]), expose la sorption des deux métaux (Pb et Zn) par les hydroxyapatites. Deux cas différents sont considérés, celui d'un métal seul (Pb ou Zn) dans la solution et celui du mélange des deux métaux dans la solution. Les ions des solutions sont obtenus à partir de la dissolution de sel du nitrate. Aussi, différentes types d'apatites sont utilisées :

- Synthétique (HAp) (Hydroxyapatites)
- Biologique (MBM) (matrice biologique composée de viande et d'os)
- Géologique (RP) (pierre de phosphate)

L'étude a considéré aussi l'effet d'incinération de la température sur la réactivité et la capacité d'adsorption.

**Tableau de l'article N° 2 : Dybowska et al. (2009) [2]**

Thème / année / Auteur	Conditions des expériences	Méthodes d'analyses et de calculs																																			
<p><b>Titre</b>  <b>An evaluation of the reactivity of synthetic and natural apatites in the presence of aqueous metals</b></p> <p><b>Année: 2009</b></p> <p><b>Auteurs :</b>                      Agnieszka Dybowska ;                      David A.C. Manning                      Matthew J ; Collins,                      Timothy Wess                      Stephen Woodgate                      Eugenia Valsami-Jones</p>	<p><b><u>Démarches expérimentales</u></b>                      Les expériences de Sorption sont menés dan du polypropylène à 25°C où un mélange de solution métal seul ou plusieurs métaux (multi métaux) avec 0,5g de la matrice absorbante a testé. Toutes les matrices sont réagi avec le métal seul de 1000 mg /L ont préparé en dissolvant le sel du nitrate appropriés de métaux dans NaNO<sub>3</sub> de 0.01 M. Tel haut les concentrations du métal ont été choisies de fournir assez de métal dans solution pour tester la capacité du sorption maximale du les matières ont étudié. Le pH initial de ces solutions était s'ajusté à 3. Dans un ensemble séparé d'extractions de la fournée, une solution avec espèce du métal mélangée aux concentrations de 100 mg/L pour chaque métal a été réagi avec toutes les matières testées utilisant 0.5 g solide et 50ml de solution. Tout le sorption expérimente été mené à 25 °C.</p>	<p><b>Méthode d'analyse :</b></p> <p align="center">ICP-OES                      MEB                      FTIR                      DRX</p>																																			
<p>Matrice d'adsorption :                      MBM ; R P ; HAP</p> <p><b>Métaux :</b> zinc + plomb</p>	<p><b><u>Expériences avec le zinc (Zn)</u></b></p> <table border="1" data-bbox="384 1061 1262 1196"> <thead> <tr> <th></th> <th>MBM</th> <th>MBM90</th> <th>MBM750</th> <th>MBM850</th> <th>RP</th> <th>HAP</th> <th>HAP750</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>(R%)</b></td> <td>56</td> <td>63</td> <td>9,2</td> <td>9,7</td> <td>18,3</td> <td>83</td> <td>56</td> </tr> <tr> <td><b>(q mg/g)</b></td> <td>56</td> <td>63</td> <td>9,2</td> <td>9,7</td> <td>18,3</td> <td>426</td> <td>286</td> </tr> </tbody> </table>		MBM	MBM90	MBM750	MBM850	RP	HAP	HAP750	<b>(R%)</b>	56	63	9,2	9,7	18,3	83	56	<b>(q mg/g)</b>	56	63	9,2	9,7	18,3	426	286	<p><b><u>Formule de calcul</u></b></p> <p>La capacité de la rétention</p> $q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V$ <p>C<sub>0</sub> et C<sub>t</sub> sont la concentration de l'ion du métal ( mg L<sup>-1</sup>) dans la phase liquide initiale et à l'instant t respectivement, le m est la masse de l'adsorbant (g) dans la</p>											
	MBM	MBM90	MBM750	MBM850	RP	HAP	HAP750																														
<b>(R%)</b>	56	63	9,2	9,7	18,3	83	56																														
<b>(q mg/g)</b>	56	63	9,2	9,7	18,3	426	286																														
<p><b><u>Variation des paramètres :</u></b></p> <p>la nature de la matrice</p>	<p><b><u>Expériences ave le plomb ( Pb )</u></b></p> <table border="1" data-bbox="384 1285 1262 1491"> <thead> <tr> <th></th> <th>MBM</th> <th>MBM90</th> <th>MBM750</th> <th>MBM850</th> <th>RP</th> <th>HAP</th> <th>HAP750</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>(R%)</b></td> <td>100</td> <td>100</td> <td>99</td> <td>99</td> <td>74</td> <td>100</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td><b>q (mg/g)</b></td> <td>103</td> <td>102</td> <td>102</td> <td>102</td> <td>76</td> <td>563</td> <td>566</td> </tr> </tbody> </table>		MBM	MBM90	MBM750	MBM850	RP	HAP	HAP750	<b>(R%)</b>	100	100	99	99	74	100	100	<b>q (mg/g)</b>	103	102	102	102	76	563	566	<p>C<sub>0</sub> et C<sub>t</sub> sont la concentration de l'ion du métal ( mg L<sup>-1</sup>) dans la phase liquide initiale et à l'instant t respectivement, le m est la masse de l'adsorbant (g) dans la</p>											
	MBM	MBM90	MBM750	MBM850	RP	HAP	HAP750																														
<b>(R%)</b>	100	100	99	99	74	100	100																														
<b>q (mg/g)</b>	103	102	102	102	76	563	566																														
<p><b><u>Nomenclature :</u></b>                      MBM : Mammalian meat and bone meal                      RP: rock phosphate                      HAP : hydroxyapatite</p>	<p><b><u>Expériences avec le mélange du zinc et plomb (Zn+Pb)</u></b></p> <table border="1" data-bbox="384 1581 1262 2024"> <thead> <tr> <th></th> <th>MBM</th> <th>MBM90</th> <th>MBM750</th> <th>MBM850</th> <th>RP</th> <th>HAP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>(R% pb)</b></td> <td>100</td> <td>100</td> <td>93</td> <td>97</td> <td>99</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td><b>(R% Zn)</b></td> <td>83</td> <td>68</td> <td>5,6</td> <td>21</td> <td>10,1</td> <td>28</td> </tr> <tr> <td><b>(q mg/g) Pb</b></td> <td>10,8</td> <td>10,8</td> <td>10</td> <td>10,4</td> <td>10,7</td> <td>54</td> </tr> <tr> <td><b>(q mg/g) Zn</b></td> <td>8,6</td> <td>7</td> <td>0,6</td> <td>2,2</td> <td>1</td> <td>14,4</td> </tr> </tbody> </table>		MBM	MBM90	MBM750	MBM850	RP	HAP	<b>(R% pb)</b>	100	100	93	97	99	100	<b>(R% Zn)</b>	83	68	5,6	21	10,1	28	<b>(q mg/g) Pb</b>	10,8	10,8	10	10,4	10,7	54	<b>(q mg/g) Zn</b>	8,6	7	0,6	2,2	1	14,4	<p>la solution, et V est le volume de la solution (dans L).</p>
	MBM	MBM90	MBM750	MBM850	RP	HAP																															
<b>(R% pb)</b>	100	100	93	97	99	100																															
<b>(R% Zn)</b>	83	68	5,6	21	10,1	28																															
<b>(q mg/g) Pb</b>	10,8	10,8	10	10,4	10,7	54																															
<b>(q mg/g) Zn</b>	8,6	7	0,6	2,2	1	14,4																															

### III-2-3. Article 3 de Foroughi et al.

Dans le tableau III.3 de l'article N°3 (Foroughi et al. [3]), est présenté le cas d'adsorption de zinc par les nanoparticules  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  avec l'hydroxyapatite. Les ions de  $\text{Zn}^{+2}$  sont obtenus par la dissolution de nitrate de Zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Le travail a considéré plusieurs paramètres différents :

- la variation de concentration initiale.
- le temps de contact.
- la quantité de l'adsorption.

Tableau de l'article N° 3 : Foroughi et al. (2015) [3]

Thème / année / Auteur	Conditions des expériences	Méthodes d'analyses et de calculs								
<p><b>Titre</b> A designed magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-hydroxyapatite core-shell nanocomposite for Zn(II) removal with high efficiency</p> <p><b>Année: 2015</b></p> <p><b>Auteurs :</b> Firoozeh Foroughi, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, Jamshid Amighian, Ali Saffar-Teluri</p>	<p><b>Démarches expérimentales</b> Toutes les solutions métalliques ont été préparés en diluant la solution Zn(II) a (1000+1mg/L) a obtenu en dissolvant Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dans eau à température de pièce. les expériences de l'adsorption de la fournée étaient porté dehors avec un montant adéquat de nanoparticules CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-HAp et 10 ml de concentration différente de solutions Zn(II). À la fin du processus de l'adsorption, l'adsorbent a été séparé de la solution à travers séparation aimantée.</p>	<p><b>Méthode d'analyse :</b> DRX, MET, VSM  Micromeritics. Spectrophotomètre de l'absorption atomique.</p>								
<p><b>Matrice d'adsorption :</b> nanoparticules de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-hydroxyapatite</p> <p><b>Métal: Zinc (Zn)</b></p> <p><b>Variation des paramètres :</b> 1- la concentration initiale de Zn<sup>+2</sup> 2- le temps de contact</p> <p><b>Nomenclature :</b> <b>t<sub>c</sub></b> : temps de contacte optimal <b>R</b> : L'efficacité d'adsorption <b>MET</b> : microscope électronique a transmission.</p>	<p><b>Expériences avec le Zinc (Zn)</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Condition</th> <th>Résultat (optimal)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>T = 25°C ; pH = 7</td> <td>C<sub>Zn</sub>=16 a 32 mg/l</td> </tr> <tr> <td>C<sub>Zn</sub>= 16 a 131mg/l</td> <td>t<sub>opt</sub> = 60 min</td> </tr> <tr> <td>t = 0 a 120min</td> <td>R = 76%</td> </tr> </tbody> </table>	Condition	Résultat (optimal)	T = 25°C ; pH = 7	C <sub>Zn</sub> =16 a 32 mg/l	C <sub>Zn</sub> = 16 a 131mg/l	t <sub>opt</sub> = 60 min	t = 0 a 120min	R = 76%	<p><b>Formule de calcul</b> L'efficacité de rétention (R) de Zn(II) a été calculée de l'équation suivante :</p> $R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$
Condition	Résultat (optimal)									
T = 25°C ; pH = 7	C <sub>Zn</sub> =16 a 32 mg/l									
C <sub>Zn</sub> = 16 a 131mg/l	t <sub>opt</sub> = 60 min									
t = 0 a 120min	R = 76%									

### III-2-4. Article 4 de Saoiabi et al.

Le tableau III.4 de l'article N°4 (Saoiabi et al. [4]) résume la rétention de zinc et plomb dans des solutions aqueux préparé par la nitration du zinc et plomb dans l'eau distillée. L'adsorbent utilisé est composé de particules de pierre de phosphate naturelle qui sont greffées avec nitrilotris (methylene) triphosphonate (NTP).

L'évolution de la sorption de  $Zn^{+2}$  et  $Pb^{+2}$  est étudiée en variant la capacité d'adsorption.

**Tableau de l'article N°4 : Saoiabi et al. (2012) [4]**

<b>Thème / année / Auteur</b>	<b>Conditions des expériences</b>	<b>Méthodes d'analyses et de calculs</b>										
<p><b>Titre</b></p> <p>Lead and zinc removal from aqueous solutions by aminotriphosphonate-modified converted natural phosphates</p> <p><b>Année: 2012</b></p> <p><b>Auteurs :</b> S. Saoiabi, S. El Asri, A. Laghzizil , A. Saoiabi ,J.L. Ackerman, T. Coradin</p>	<p><b><u>Démarches expérimentales</u></b></p> <p>Les Solutions aqueuses qui contiennent les ions <math>Pb^{2+}</math> et <math>Zn^{2+}</math> à plusieurs concentrations ont été préparés par des nitrate de métal dans l'eau distillé. en mélangeant 100 ml de solution métal-contenant avec 0.2 g d'adsorbent à 25C. Le mélange a été agité à 400 tr/min pendant 3 h. La concentration initiale été varié de 10 à de 2000 mg/L . Le pH initial a été ajusté à 5. la même procédure à temps prédéfini, mais en utilisant 200 ml de solution de <math>Pb^{2+}</math> avec 0.4 g d'adsorbent.</p>	<p><b><u>Méthode d'analyse :</u></b></p> <p>DRX, FTIR, ICP – AES</p> <p>Analyse chimique</p>										
<p><b><u>Matrice d'adsorption :</u></b> Matrice naturelle modifié par NTP</p> <p><b><u>Métaux :</u></b> Zinc (Zn), plomb (Pb)</p>	<p><b><u>Expériences avec le Zinc (Zn)</u></b></p> <table border="0"> <tr> <td><u>Condition</u></td> <td><u>Résultat</u></td> </tr> <tr> <td>Apatite pure</td> <td><math>q_0 = 2,3</math> mmol/g</td> </tr> <tr> <td>10% NTP-MNP</td> <td><math>q_0 = 4,6</math> mmol/g</td> </tr> </table>	<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>	Apatite pure	$q_0 = 2,3$ mmol/g	10% NTP-MNP	$q_0 = 4,6$ mmol/g					
<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>											
Apatite pure	$q_0 = 2,3$ mmol/g											
10% NTP-MNP	$q_0 = 4,6$ mmol/g											
<p><b><u>Variation des paramètres :</u></b> La nature de la matrice:</p> <p>1- 2,5% NTP-MNP 2- 5% NTP-MNP 3- 10% NTP-MNP</p>	<p><b><u>Expériences avec le plomb (Pb)</u></b></p> <table border="0"> <tr> <td><u>Condition</u></td> <td><u>Résultat</u></td> </tr> <tr> <td>apatite pure</td> <td><math>q_0 = 1,6</math> mmol/g</td> </tr> <tr> <td>10%NTP-MNP</td> <td><math>q_0 = 3,1</math> mmol/g</td> </tr> <tr> <td>PH=5</td> <td>pH= 7.6</td> </tr> <tr> <td>Es = 8Kj/mol</td> <td>Es= 4 kj/mol</td> </tr> </table>	<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>	apatite pure	$q_0 = 1,6$ mmol/g	10%NTP-MNP	$q_0 = 3,1$ mmol/g	PH=5	pH= 7.6	Es = 8Kj/mol	Es= 4 kj/mol	<p><b><u>Formule de calcul</u></b></p> $q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V$ <p>où <math>C_0</math> et <math>C_t</math> sont la concentration de l'ion du métal ( mg L<sup>-1</sup>) dans la phase liquide initiale à l'instant t respectivement, le m est la masse d'adsorbent (dans g) dans la solution, et V est le volume de la solution (dans L).</p>
<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>											
apatite pure	$q_0 = 1,6$ mmol/g											
10%NTP-MNP	$q_0 = 3,1$ mmol/g											
PH=5	pH= 7.6											
Es = 8Kj/mol	Es= 4 kj/mol											
<p><b><u>Nomenclature :</u></b> NTP : nitrilotris(methylene)triphosphonate MNP: phosphate naturelle modifié <math>q_0</math> : la capacité maximale Es : énergie de sorption</p>	<p><b><u>Expériences avec le mélange de Zinc et Plomb (Zn et Pb)</u></b></p> <table border="0"> <tr> <td><u>Condition</u></td> <td><u>Résultat</u></td> </tr> <tr> <td>C= 10 à 2000mg/l</td> <td>NTP augmente</td> </tr> <tr> <td>pH =5</td> <td><b>l'affinité</b></td> </tr> <tr> <td>T = 25°C</td> <td>pour Pb et Zn</td> </tr> <tr> <td>t = 3 h</td> <td></td> </tr> </table>	<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>	C= 10 à 2000mg/l	NTP augmente	pH =5	<b>l'affinité</b>	T = 25°C	pour Pb et Zn	t = 3 h		
<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>											
C= 10 à 2000mg/l	NTP augmente											
pH =5	<b>l'affinité</b>											
T = 25°C	pour Pb et Zn											
t = 3 h												



### III-2-5. Article 5 d'Olivaa et al.

Le tableau III.5 de l'article N°5 (Oliva et al. [5]) aborde des expériences de rétention des métaux lourds (Zn et Pb) avec HAP-biogène (apatite II<sup>TM</sup>). La matrice d'adsorption apatite II est dérivée d'os de poisson et les ions sont obtenus de sel du nitrate pour Pb<sup>+2</sup> et de sel du chlorure pour Zn<sup>+2</sup>. L'étude de cinétique de l'adsorption a consigné la variation des paramètres tels que :

- la constante de la solubilité
- la proportion molaire
- le pH du milieu

**Tableau d'article N° 5 : Olivaa et al. (2012) [5]**

<b>Thème / année / Auteur</b>	<b>Conditions des expériences</b>	<b>Méthodes d'analyses et de calculs</b>								
<p><b>Titre</b> Biogenic hydroxyapatite (ApatiteII™) dissolution by kinetics and metal removal from acid mine drainage</p> <p><b>Année: 2012</b></p> <p><b>Auteurs :</b> J. Olivaa, J. Cama, J.L. Cortina C. Ayora, J. De Pablo</p>	<p><b>Démarches expérimentales</b> Les expériences ont été menées à 25°C avec des valeurs de pH initial de 3 et 5; 2 g d'ApatiteII™ sont mélangés dans 1 L de solution de 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-5</sup>M du NaClO<sub>4</sub>, respectivement. Pendant les expériences, le mélange est agité en permanence par une barre aimantée. 5 ml de la solution sont prélevés et analysés pour déterminer pH, Ca et P. Pour les solutions de l'entrée, ces solutions sont préparées en diluant du HCl de (1 M) avec l'eau ionisée, en ajoutant du NaCl et du NaClO<sub>4</sub>. En ajoutant HCl de (pH 4) ou NaOH (pH 5). Dans les solutions d'entrée qui contiennent un métal lourd, la concentration du métal était autour de 0.003 M: pH de solutions de l'entrée est varié de 2 à 9.</p>	<p><u>Méthode d'analyse :</u> DRX, SEM ; ICP- AES</p>								
<p><b>Matrice d'adsorption :</b> ApatiteII™ (os de Poisson)</p> <p><b>Métaux : Zinc et Plomb</b></p>	<p><b>Expériences avec le mélange Zinc et plomb (Zn+Pb)</b></p> <table border="0"> <tr> <td><u>Condition</u></td> <td><u>Résultat</u></td> </tr> <tr> <td>1<sup>er</sup> expérience</td> <td><b>K<sub>s</sub> = -50.2</b></td> </tr> <tr> <td>M<sub>matrice</sub> = 2g, pH= 3</td> <td>pH = 6.3</td> </tr> <tr> <td>V<sub>NaClO3</sub> = 1 L C<sub>NaClO3</sub> = 10<sup>-3</sup> M</td> <td>Ca/p = 1.7</td> </tr> </table>	<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>	1 <sup>er</sup> expérience	<b>K<sub>s</sub> = -50.2</b>	M <sub>matrice</sub> = 2g, pH= 3	pH = 6.3	V <sub>NaClO3</sub> = 1 L C <sub>NaClO3</sub> = 10 <sup>-3</sup> M	Ca/p = 1.7	<p><b>Formule de calcul</b> la réaction de la dissolution</p> $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \Leftrightarrow 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$ <p>Le produit de solubilité</p>
<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>									
1 <sup>er</sup> expérience	<b>K<sub>s</sub> = -50.2</b>									
M <sub>matrice</sub> = 2g, pH= 3	pH = 6.3									
V <sub>NaClO3</sub> = 1 L C <sub>NaClO3</sub> = 10 <sup>-3</sup> M	Ca/p = 1.7									
<p><b>Variation des paramètres :</b> 1 le produit de solubilité 2-PH 3- le rapport molaire Ca/P</p>	<p>2<sup>eme</sup> expérience</p> <table border="0"> <tr> <td><b>K<sub>s</sub> = -51.4</b></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Condition</td> <td>résultats</td> </tr> <tr> <td>pH= 5</td> <td>pH=7,6</td> </tr> <tr> <td>C<sub>NaClO3</sub>= 10<sup>-5</sup>M Ca/P = 1.51</td> <td></td> </tr> </table>	<b>K<sub>s</sub> = -51.4</b>		Condition	résultats	pH= 5	pH=7,6	C <sub>NaClO3</sub> = 10 <sup>-5</sup> M Ca/P = 1.51		$K_s = \frac{\gamma_{\text{Ca}}^5 C_{\text{Ca}^{2+}}^5 \gamma_{\text{PO}_4^{3-}}^3 C_{\text{PO}_4^{3-}}^3}{\gamma_{\text{OH}^-} C_{\text{OH}^-}}$
<b>K<sub>s</sub> = -51.4</b>										
Condition	résultats									
pH= 5	pH=7,6									
C <sub>NaClO3</sub> = 10 <sup>-5</sup> M Ca/P = 1.51										
<p><b>Nomenclature :</b> K<sub>s</sub> : le produit de solubilité Ca/P : rapport molaire DRX : diffraction des rayons X</p>										

**III-2-6. Article 6 de Yan et al.**

Le tableau III.6 de l'article N°2 (Yan et al. [6]) expose le piégeage de  $Pb^{+2}$  avec HAP, les auteurs ont utilisé des résidus alcalins comme la source unique de Ca pour la production de HAp. Les ions de plomb ( $Pb^{+2}$ ) ont été préparés par la dissolution de nitrate de Plomb  $Pb(NO_3)_2$  dans l'eau.

Plusieurs paramètres ont été variés en particulier :

- la température de la réaction.
- le pH de milieu d'adsorption.



**III-2-7. Article 7 de Pham Minh et al. (2013) [7]**

Dans le tableau III.7 de l'article N°7 (Phin Minh et al. [7]), les auteurs de cet article présente la rétention du plomb par de l'hydroxyapatite synthétisée à base de carbonate Ca-CO<sub>3</sub> sous forme d'un gel et poudre.

Les paramètres variés dans ces expériences sont :

- la nature de la matrice
- la température

**Tableau de l'article N°7 : Minh et al. (2013) [7]**

<b>Thème / année / Auteur</b>	<b>Conditions des expériences</b>		<b>Méthodes d'analyses et de calculs</b>
<p><b>Titre</b> Hydroxyapatite gel for the improved removal of Pb 2+ ions from aqueuse solution.</p> <p><b>Auteurs :</b> Doan Pham Minh ,Ngoc Dung Tran, Ange Nzihou, Patrick Sharrock</p> <p><b>Année: 2013</b></p>	<p>Des échantillons préparés de HAp sous forme de gel et séparés en trois parties :</p> <p>1- Hap gel (Gel) 2- Hap gel filtrée/séchée à 25°C (Poudre 25) 3- Hap gel filtrée/séchée à 105°C (Poudre 105)</p> <p>L'expérience a commencée par addition du Ca-HAP dans la solution de nitrate du plomb agitée 350tr/min à température ambiante.</p>		<p>FTIR : détermine les groupes. MEB : la morphologie Observation a l'extérieur (taille du grains) observation a l'intérieur du grains (préciser les pores)</p> <p>ICP : la concentration</p>
<b>Matrice d'adsorption</b>	<b>Expériences avec le Métal Pb</b>		<b>Formule de calcul</b>
HAP synthétique a base de carbonate H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub> :	Concentration initiales		résultat
	[Adsorbent], g L <sup>-1</sup>	[Pb <sup>+2</sup> ], mg L <sup>-1</sup>	Capacité mg/g
1-Sous forme gel.	8.0	6000	≥ 750
2-Poudre 25°C.	8.0	6000	≥ 750
3-Poudre séché à 105°C	8.0	6000	≥ 750
HAP synthétisé de Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> et NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8.0	5200	620
HAP synthétisé de Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> et (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .	2.5	581-1770	470
HAP synthétisé de Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> et NaHCO <sub>3</sub> .	0.2-4.0	100-400	430-700
HAP synthétisé de Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> et NaHCO <sub>3</sub> .	0.25	2600	1823

$$Q = \frac{m_{pb}(mg)}{m_{HAP}(g)}$$

### III-3. Influence des différents paramètres sur la rétention de zinc et de plomb

#### III-3-1. Influence du PH de solution

Pour mettre en évidence l'influence du pH de la solution contenant le métal nous avons comparé les tableaux des articles 1, 4, 5 et 6 où les expériences sont réalisées pour des valeurs différentes du pH et ce pour la rétention du Zinc et du Plomb.

##### Pour le cas du Zinc

Les résultats du tableau III.1 montrent que pour des pH inférieurs à 6 l'efficacité de la rétention est très faible et inférieure à 10%. Cette efficacité augmente brusquement de pH =6 à 7 pour atteindre une efficacité de 80% à pH =7. Cette dernière est maximale à 100 % entre PH= 9 et 10 ; comme c'est présenté dans la figure III-1.

La faible rétention à des PH inférieur à 6 est due à la présence des protons ( $H^+$ ) dans la solution qui inhibe la rétention de Zinc. Ainsi le proton est plutôt fixé facilement sur la matrice d'adsorption au contraire du zinc.

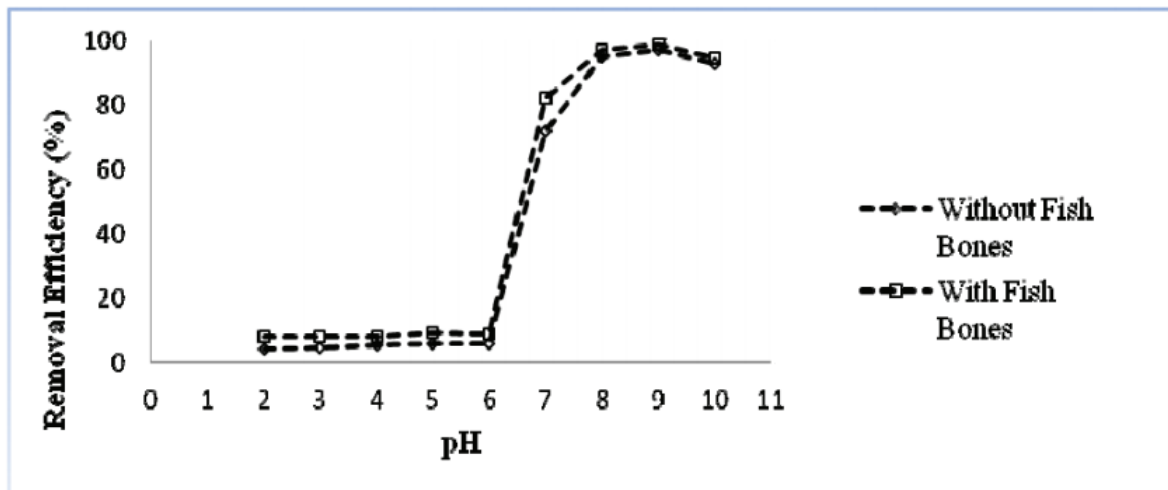


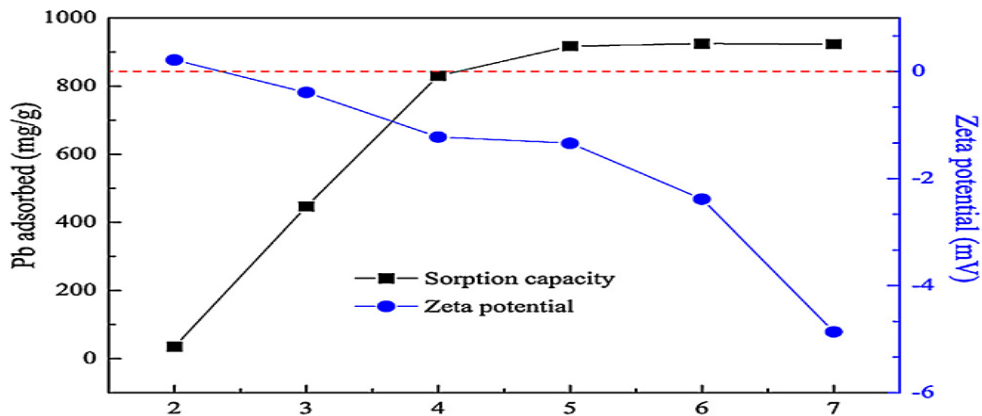
Figure III -1. Effet de pH de la solution sur compréhension de l'équilibre de  $Zn^{2+}$  avec et sans addition d'os de poisson [1]

##### Pour le Cas du Plomb

Les expériences de tableau III.6 (Article N°6) montre que la capacité de la rétention de Pb augmente rapidement de PH= 2 à PH =4 ou elle passe de 0 à 800mg/g au-delà de PH=5. La capacité de la rétention est quasi constante (valeur maximale) 900mg/g comme est présenté dans

la (figure III-2) Pour les faible PH= 2 la rétention est très faible (voir négligeable) ; cela pourrait être attribué à :

- Le milieu acide fort réduit l'activité de l'HAP.
- HAP-O est chargé positivement ce qui diminue les sites d'adsorption de  $Pb^{+2}$  disponible.
- Compétition entre  $H^+$  et  $Pb^{+2}$  à surface de l'apatite, les protons sont plus facilement attaqués



**Figure III-2.** La variation de capacité d'adsorption du Pb II en fonction de pH de solution [6]

Pour le tableau III.4 (de l'article N°4), la figure III-2 montre l'augmentation rapide de pH de la solution avec l'apatite pure de 5 à 7,9 (0% NTP-H<sub>2</sub>O) dû à la protonation du groupe phosphate

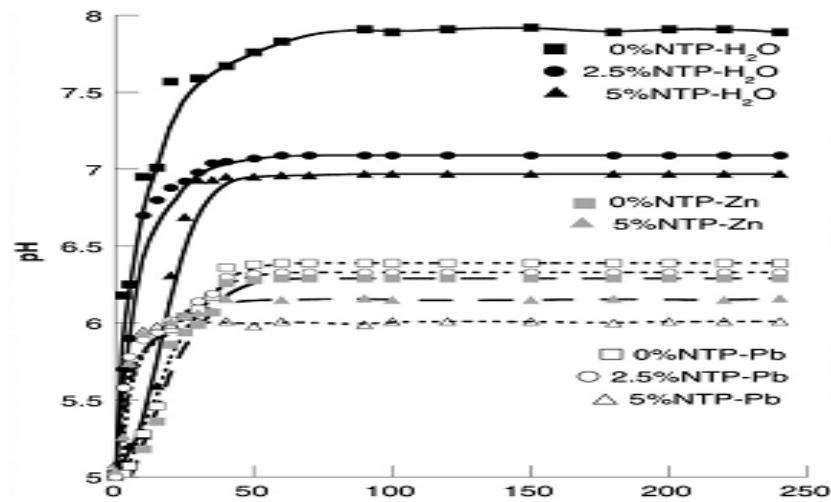
La présence d'un agent (nitrilotris (methylene) triphosphonate ) NTP avec l'apatite modifié considérablement le pH du milieu d'adsorption et peut être son efficacité

La figure III-3 montre que une solution d'apatite présente un pH de milieu avec l'ajout de l'agent NTP ce paramètre change où le pH diminue en fonction de pourcentage de cet agent pour devenir neutre autour de 7 pour 2,5% et 5%de NTP dans le milieu.

L'adsorption du zinc par l'apatite seul se fait dans un milieu d'équilibre a pH=6,3 et 6,4 pour le plomb.

L'ajout de l'agent NTP diminue légèrement le pH du milieu mais il reste au-dessus de pH=6.





**Figure III-3.** Changement de PH de l'équilibre dans la présence NTP-Greffé MNP avec l'eau acidifiée [4]

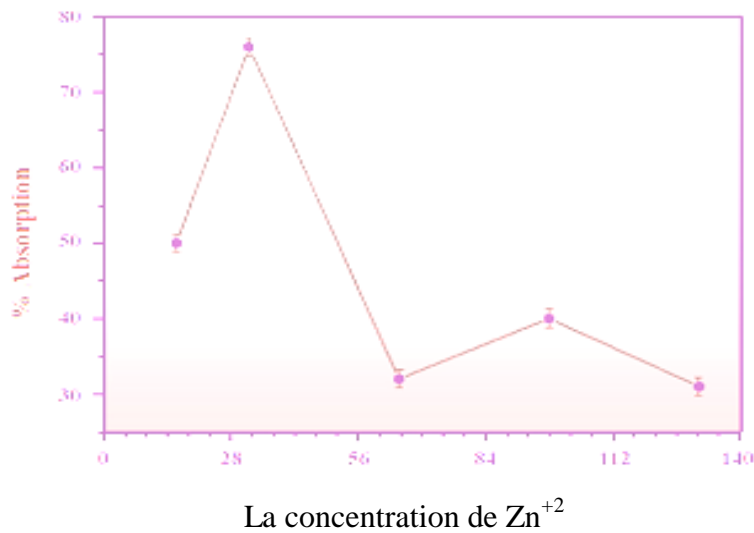
### III-3-2. Influence de concentration initiale des métaux

La concentration initiale de la solution métallique est un paramètre qui affecte l'adsorption de ce dernier. Pour faire connaître clairement l'influence de la concentration initiale de la solution métallique nous avons comparé les tableaux III.3 et III.6 où les expériences ont considéré l'effet de ce paramètre sur l'adsorption de Zinc et de Plomb.

#### Pour le cas du Zinc

Dans le tableau III.3 (de l'article 3), l'expérience a montré la variation de la concentration initiale des ions de Zn(II) comme il est présenté dans la figure III-5 ils ont observé que le pourcentage de l'adsorption de Zinc a augmenté de 50% à 76% avec l'augmentation dans la concentration initial de cet ion à savoir de 16 a 32mg/L. Cependant, il ya une baisse dans l'efficacité de rétention avec l'augmentation supplémentaire de la concentration initiale.

Ceci peut être expliqué par la réduction dans les sites actifs sur la surface d'adsorption ce qui mène une baisse dans le pourcentage de rétention de l'ion du métal.

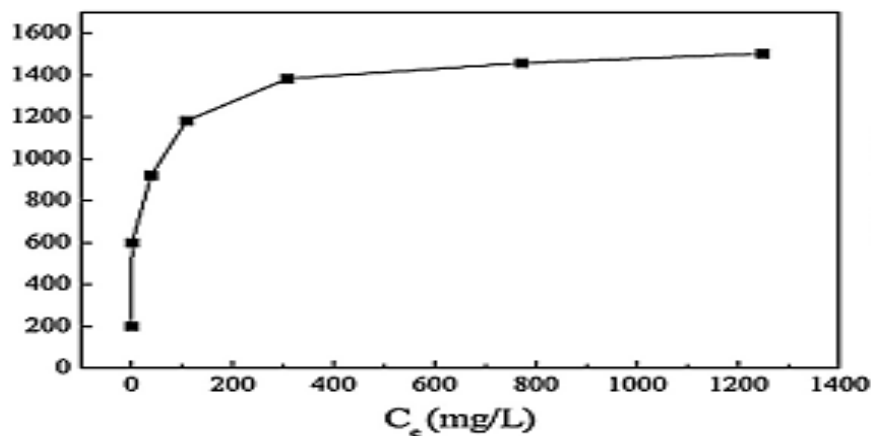


**Figure III-4.** Taux de piégeage du Zn(II) dans une solution aqueuse pour des différentes concentrations de Zn<sup>2+</sup>. [3]

#### Pour le cas du Plomb

A partir du tableau III.6 (de l'article 6), dont les expériences traitent la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale comme il est montré dans la figure III-6. On remarque que la capacité de la rétention augmente proportionnellement avec la concentration initiale de Plomb d'une manière exponentielle.

À 300mg/l la capacité est maximale  $q_e = 1400\text{mg/g}$ . après 300mg/l ; l'augmentation supplémentaire de la concentration initiale n'a aucun effet sur la capacité à cause de la saturation des sites actifs sur la surface de rétention.



**Figure III-5 :** Isotherme d'adsorption des ions du plomb (Pb<sup>2+</sup>) sur HAP-O à 25°C [6]

### III-3-3. Influence de la température

La température est un paramètre très important pour l'évaluation de l'adsorption des métaux lourds au milieu aqueux. Elle augmente la cinétique de l'adsorption et module la matrice (incinération). On peut considérer l'effet de la température d'une part sur la matrice où elle subit une calcination (incinération) et d'autre part sur le milieu de l'adsorption c'est-à-dire la température de l'expérience.

#### ✓ L'effet de l'incinération de la matrice de rétention (calcination)

Dans le tableau III.2 (de l'article 2), les expériences de rétention de Plomb et de zinc séparément ont montré l'effet de l'incinération de la matrice sur la capacité et l'efficacité de rétention ce qui permet de comparer les différentes matrices incinérées.

La comparaison s'est portée sur plusieurs matrices d'apatite, une synthétique non calcinée (HAP) et deux autres calcinées (incinérée) à deux températures différentes 750°C et 850°C. Notées HAP750 et HAP850. Entre une apatite HAP et HAP750, l'efficacité de rétention est diminuée pour le zinc (Zn) mais pas pour la rétention du plomb.

Entre les deux apatites calcinées MBM 750°C et 850°C, la capacité de rétention pour Zinc est diminué de 56mg/g à 9mg/g de 47% par contre pour le plomb, pas de nouvelle diminution

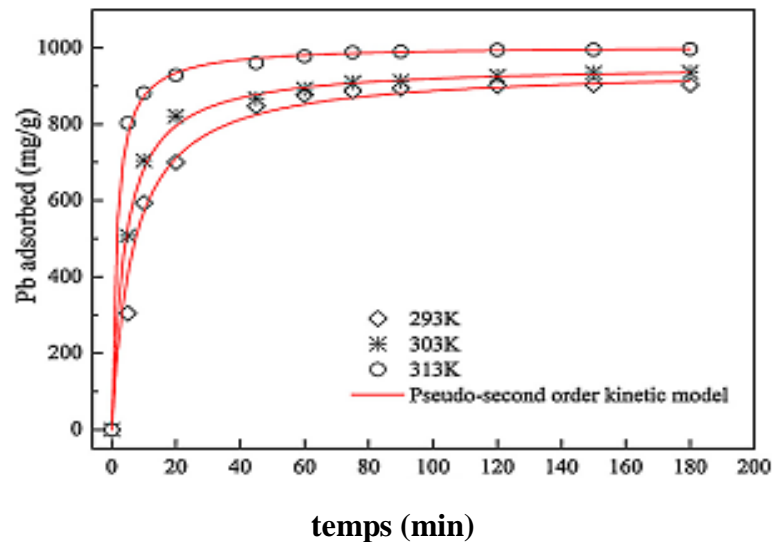
L'effet de l'incinération augmente la cristallinité de cette matière et donc diminué la surface spécifique de l'échantillon calcinés ; et de même la capacité de rétention est diminué.

#### ✓ L'influence de la température du milieu sur la cinétique d'adsorption

L'article N°6 (Tableau III.6), a abordé l'effet de la température sur l'adsorption du plomb par l'apatite d'hydroxyde apatite obtenu par les résidus alcalins. La figure III-6, résume les résultats en trois courbes correspond à trois température (20,30 et 40°C). Ainsi, les courbes ont les même allurés, mais le taux de rétention est élevés pour la température 40°C par rapport à 30°C et 20°C, et de même pour 30°C ils plus élevés que celui de 20°C. Des valeurs maximal de ces taux de rétention sont : 903,8 ; 936,1 ; 996,5 mg/g pour les températures 20°C, 30°C et 40°C respectivement.

- La température favorise l'adsorption du plomb.
- La rétention de Plomb par HAP-O était effective pour les 3 températures.

- Cette rétention est d'autant plus importante pour la température le plus élevé (40°C) .



**Figure III-6.** Cinétique d'adsorption du  $Pb^{+2}$  sur HAp-O à différentes températures [6]

Pour comprendre mieux l'effet de la température sur la cinétique de la rétention du plomb ; le tableau III.7 (de l'article N°7) traite les matrices exposées aux métaux lourds à des températures différentes. Les résultats sont résumés dans le tableau III-8 suivant :

Matrice	Capacité (mg/g)	Temps d'équilibre
Gel à 25°C	750	300 min
Poudre à 25°C	750	300 min
Poudre séché à 105°C	750	1100 min

**Tableau III-8.** La variation de temps d'équilibre avec différentes matrices

Le séchage à 105°C provoque une baisse dans la cinétique c'est -à- dire il augmente le temps d'équilibre et donc le temps nécessaire pour piéger tous les ions de  $Pb^{+2}$ .

**III-3-4. La comparaison de la rétention d'un métal seul et plusieurs métaux**

La présence de plusieurs métaux lourds dans solution peut affecter le taux de la rétention de ces derniers par exemple, dû aux effets de la compétition et de la sélectivité de la rétention à certains métaux par rapport aux autres.

Pour comprendre l'effet de la présence de plusieurs métaux lourd sur la rétention, une matrice phosphocalcique a été exposée des milieux aqueux avec différents métaux lourds en particuliers le plomb et le zinc avec des concentrations de 100 mg/l. Comme le cas d'article N°2 du tableau III.2. Les quantités des métaux lourds retenus, obtenus dans ce travail sont présentées dans le tableau III-9.

Le tableau III-9 comparé les différentes quantités retenues par des matrices phosphocalcique, pour le zinc et pour le plomb dans deux cas d'exposition : métal seul et métal dans le mélange des deux métaux étudiés.

les matrices	q <sub>e</sub> (mg/g) de Zn		q <sub>e</sub> (mg/g) de Pb	
	Métal seul	Métal dans le mélange	Métal seul	Métal dans le mélange
MBM	56	8,6	103	10,8
MBM90	63	7	102	10,8
MBM750	9,2	0,6	102	10
MBM850	9,7	2,2	102	10,4
RP	18,3	1	76	10,7
HAP	426	14,4	563	54

**Tableau III-9.** La capacité de rétention du Zn et Pb par différente matrices dans des solutions contenant un métal seul ou plusieurs métaux

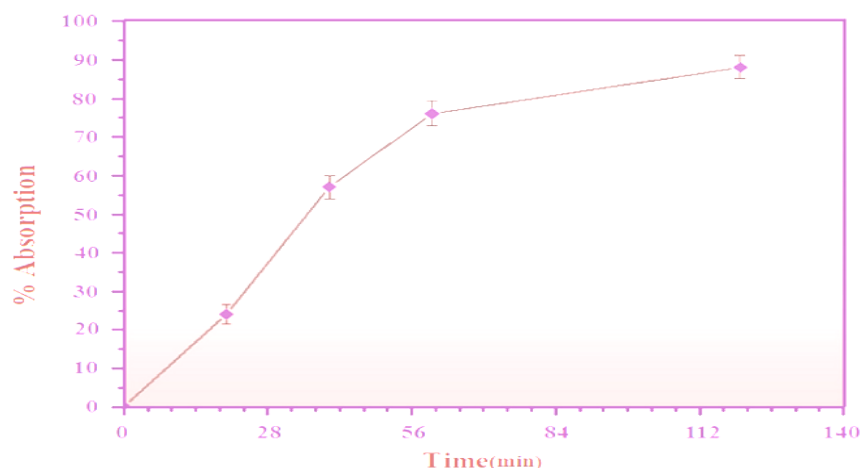
Pour toutes les matrices, l'adsorption du plomb est plus importante que celle du zinc. Soit lorsque le métal est seul dans les solutions ou lorsqu'il est en présence dans le mélange plomb et zinc. En présence des deux métaux (Pb+Zn), le taux de rétention est diminué par rapport à celui

Du cas où le métal est seul. On constate des valeurs maximales pour le cas de hydroxyapatite dans ce dernier cas (métal seul).

#### III-3-5. Influence du temps de contact sur la rétention des métaux

Le temps de contact ou de rétention est un paramètre important pour contrôler la cinétique d'adsorption des métaux lourds dans les solutions aqueuses.

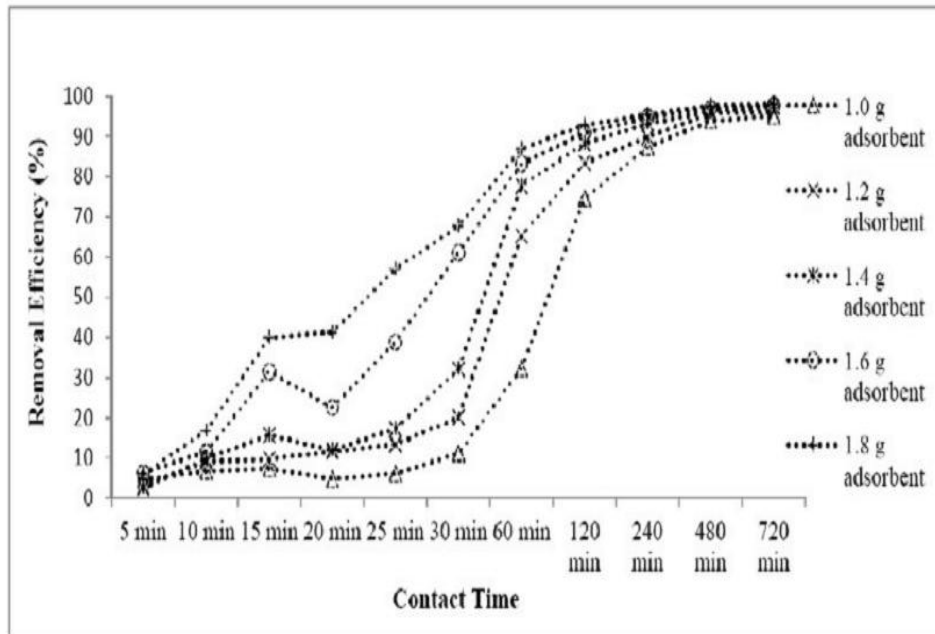
Le tableau III.3 (de l'article N°3) présente les expériences de rétention par des matrices d'apatites des ions de zinc Zn(II) en variant le temps de rétention (de contact). Les résultats obtenus de ces expériences ont montré que des concentrations élevées de Zn(II) ont été retenues dans les premières 30 min avant d'atteindre l'équilibre progressivement. A l'équilibre, l'efficacité de l'adsorption n'a pas augmenté considérablement, elle restée quasi constante. Le temps du contact optimal, donc le temps minimal pour une efficacité maximale, est de 60min. L'adsorption est rapide au début du contact de la matrice et les ions métalliques grâce à la disponibilité abondante de sites actifs sur la surface composée. Avec un temps du contact plus long, ces sites sont occupés progressivement, par conséquent l'adsorption devient moins lente à cause de la saturation progressive des sites.



**Figure III- 7** : la variation de taux de la rétention de zinc en fonction de temps [3]

Les expériences de l'article N°1 (tableau III.1) ont abordé l'effet de temps de contact sur l'efficacité de l'adsorption. Une série d'expériences avec plusieurs temps du contact est illustrée dans Figure III-8. La capacité de l'adsorption maximale des ions de zinc Zn<sup>2+</sup> sur des adsorbants

à base de d'os de poisson est observée à partir de 12 h. Le plus long temps du contact fournit correspond à la durée suffisante pour que le processus de l'adsorption avoir lieu et donc l'augmentation de la rétention des ions du métal dans la solution sur les sites disponibles de l'adsorbent.



**Figure III-8 :** La variation de taux de rétention en fonction de temps avec différentes quantités de l'adsorbent. [1]

#### III-3-6. Influence de la nature de matrice

Pour mettre en évidence l'influence de la matrice (adsorbent sur adsorbât) nous avons comparé les tableaux qui contiennent plusieurs matrices différentes dont on les a classés en quatre catégories :

- Les matrices Synthétique
- Les matrices biologiques
- Les matrices naturelles modifiées
- Les matrices minérales

**III-3-6-1. Les matrices synthétiques**

Les matrices synthétiques concernent les tableaux des articles 2 ; 3 et 6 où les expériences de rétention des métaux lourds sont réalisées avec ces matrices. Pour le tableau 2, l'adsorbent est une matrice synthétisé HAP ; la capacité et l'efficacité de rétention sont 426mg/g et 83% pour Zinc et pour Plomb 563mg/g et 100% ce dernière a été disparu complètement de la solution. Pour la matrice HAP incinéré la capacité de la rétention est diminuée pour Zinc et pas pour le Plomb ceci est dû à la cristallisation de la matrice.

Dans les expériences du tableau 3 les auteurs de l'article ont utilisé des nanoparticules CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-HAP pour le piégeage de Zinc dans une solution aqueuse. Le pourcentage de l'efficacité de rétention de Zinc à l'approche de l'équilibre est de 76% ce qui est dû à la large surface disponible de l'adsorbent qui augmente ainsi le nombre des sites actifs.

Dans le tableau 6 où la matrice d'HAP est produite par des résidus alcalin ; une haute capacité est observée. Elle est de l'ordre de 1429mg/g pour Pb II et ce grâce a l'affinité entre ce dernier et la matrice utilisée. Ainsi, l'article 7 montre l'effet de la matrice HAP synthétique de Ca (Ca-HAP). Le tableau III-10 compare les deux matrices.

La matrice	La capacité maximale de Pb <sup>+2</sup> (mg/g)	Explications
Ca-HAP synthétiser de Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , NaHCO <sub>3</sub>	1823 mg/g	L'effet des anions du carbonate CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> a la surface qui attire les cations Pb <sup>+2</sup>
HAP-O synthétiser a base du résidu alcalin	1429 mg/g	Ca/p= 1,29 ; HAP-O possède une mal stabilité par le manque des ions Ca <sup>+2</sup> qui mène aux ions de Pb <sup>+2</sup> d'occuper la places de Ca <sup>+2</sup> facilement

**Tableau III-10** : la comparaison entre deux différentes matrices HAP.

Vu le coût bas de la matrice HAP-O, elle est plus utilisée par rapport à celle de Ca-HAP dont le coût est plus cher.



### III-3-6-2. Les matrices biologiques

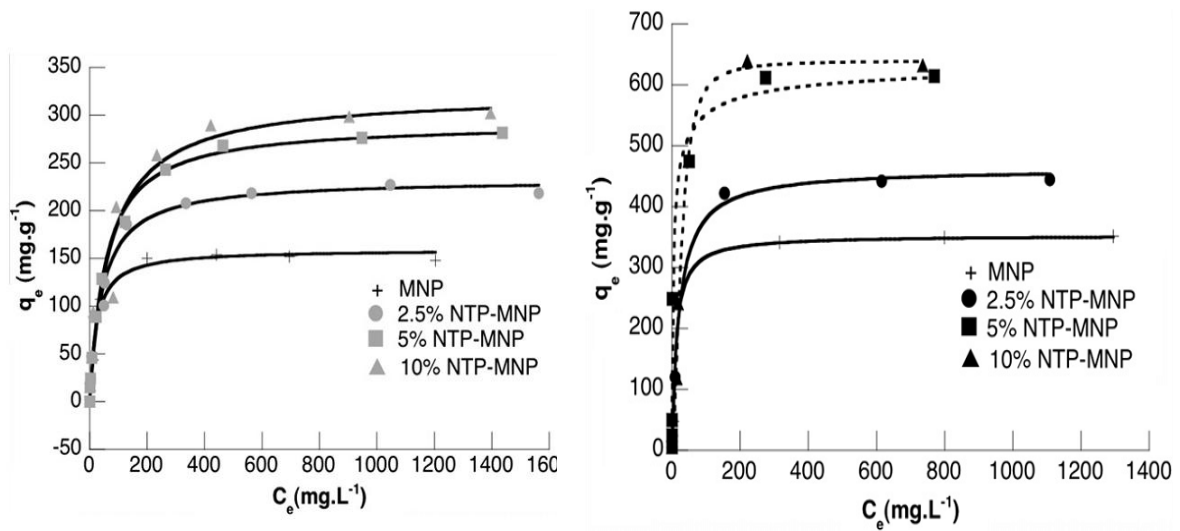
Les matrices biologiques sont des matrices naturelles utilisées pour le piégeage des métaux lourds comme c'est montré dans les tableaux III.1 ; III.2 et III.5. Le tableau III.2 (de l'article N°2) aborde des expériences d'adsorption avec la matrice MBM, une matrice biologique à base de viande et d'os et qui contient 25% de HAP et 75% de la matière organique. Concernant, ses capacités de rétention pour le zinc et le plomb, elles sont plus faibles par rapport à celles de l'HAP synthétisée (56 mg/g pour le zinc et 103 mg/g pour le Plomb), mais avec le piégeage de la totalité des ions du plomb.

Dans les tableaux III.1 et III.5, les auteurs des articles ont utilisé les os de poisson comme matrices phosphocalciques de rétention. L'efficacité de rétention de zinc (Zn) dans le tableau III.1 est très élevée et atteint 98%. Concernant le tableau III.5, où l'apatite II<sup>TM</sup> est un hydroxy-apatite biogénie dérivée d'os de poisson, les expériences réalisées ont montré que la solubilité de cette apatite organique est élevée par rapport à celle de hydroxyapatite. La dissolution de cette apatite a diminué avec l'augmentation de piégeage de cation divalent. Ceci est dû à la perte de surface réactive dans cette apatite.

### III-3-6-3. Les matrices modifiées par des matières organiques

Dans cas des articles résumés dans les tableaux III.2 et III.4 ; les matrices d'adsorption sont modifiées notamment dans leurs tailles et les propriétés de la surface des particules.

Les travaux du tableau III.4 ont été menés sur le greffage de pierre du phosphate naturelle avec nitrilotris (methylene) triphosphonate (NTP). La figure III-9 montre l'augmentation de la capacité du sorption avec l'augmentation du nitrilotris (methylene) triphosphonate (NTP) ceci est dû a l'introduction des sites supplémentaires pour les ions et aussi présence des molécules NTP en introduit quelques hétérogénéité dans le processus du sorption Zn, l'incorporation de NTP dans l'apatite augmente son affinité pour Plomb et Zinc.



**Figure III-9 :** La variation de la capacité de rétention de Pb II (points noire) et Zn II (point gris) avec différents pourcentage de NTP [4]

Pour les expériences de l'article N°2 dans le tableau III.2 ; elles sont réalisées avec des matrices MBM calcinée à 750°C et 850°C. Une réduction considérable de la capacité de la rétention du zinc a été constatée, en comparaison à celle de la matrice MBM naturelle (non calcinée). Ceci est dû à la modification de la structure de la matière après la calcination tel que :

- L'élimination de la matière organique
- La cristallisation de la matière augmente

### Références bibliographiques

- [1] H.K Lim<sup>a</sup>, T.Tow Teng<sup>a\*</sup>, M.H Ibrahim<sup>a</sup>, A. Ahmad<sup>b</sup> and H.T Chee<sup>a</sup>. Adsorption and Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution Using Powdered Fish Bones. APCBEE Procedia 1 96 – 102 ( 2012 )
- [2] A. Dybowska<sup>a</sup>, David A.C. Manning<sup>b</sup>, Matthew J. Collins<sup>c</sup>, T. Wess<sup>d</sup>, S.Woodgate<sup>e</sup>, E. Valsami-Jones<sup>a</sup>. An evaluation of the reactivity of synthetic and natural apatites in the presence of aqueous metals. Science of the total environment 407 2953–2965. (2009)
- [3] F. Foroughi<sup>a</sup>, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi<sup>b</sup>; J. Amighian<sup>a</sup>, A. Saffar-Telur<sup>c</sup>. A designed magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-hydroxyapatite core-shell nanocomposite for Zn(II) removal with high efficiency. Ceramics International 41 6844–6850. (2015)
- [4] S. Saoiabi<sup>a</sup>, S. El Asri<sup>a</sup>, A. Laghzizil<sup>a</sup>, A. Saoiabi<sup>a</sup>, J.L. Ackerman<sup>b</sup>, T. Coradin<sup>c</sup>. Lead and zinc removal from aqueous solutions by aminotriphosphonate-modified converted natural phosphates. Chemical Engineering Journal 211–212 233–239. (2012)
- [5] J. Oliva<sup>a</sup>, J. Cama<sup>b</sup>, J.L. Cortina<sup>c</sup>, C. Ayora<sup>b</sup>; J. De Pablo<sup>c</sup>. Biogenic hydroxyapatite (Apatite II<sup>TM</sup>) dissolution kinetics and metal removal from acid mine drainage. Journal of Hazardous Materials 213–214 7– 18. (2012)
- [6] Y. Yan, Y.P Wang, X. Sun, J. Li, J. Shen, W. Han, X. Liu, L. Wang\*. Optimizing production of hydroxyapatite from alkaline residue for removal of Pb<sup>2+</sup> from wastewater. Applied Surface Science 317 946-954. (2014)
- [7] D.P Minh, N.D Tran, A. Nzihou, P. Sharrock. Hydroxyapatite gel for the improved removal of Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solution. Chemical Engineering Journal 232 128–138. (2013)

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de mémoire nous nous sommes intéressés à l'analyse bibliographique de certains articles scientifiques sur la rétention des métaux lourds par des apatites (matrices phosphocalciques). Nous avons choisi de suivre deux métaux lourds à savoir le plomb (Pb) et le zinc (Zn). L'intérêt de la rétention des métaux lourds avec des matrices phosphocalciques a été mis en évidence à travers la recherche bibliographique.

L'analyse de sept articles scientifiques sélectionnés a permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux liés à la matrice (nature) et au milieu de rétention (pH, concentration en métal, température...), et ce dans le but d'identifier les conditions favorisant le phénomène, pour des futures expériences dans le domaine.

L'étude de l'effet du pH de milieu a montré que la rétention en milieu acide est plus favorisée notamment dans la gamme de pH allant de 4 à 6. Aussi, le taux de rétention des deux métaux lourds par ces matrices augmente avec l'augmentation de la concentration du milieu en ions métalliques jusqu'à la saturation des sites actifs de la matrice dans une valeur maximale.

Le temps de contact élevé des ions métalliques avec la matrice d'apatite augmente le taux de rétention, malgré, la rétention se fait généralement dans les premiers temps, soit dans les premières minutes ou la première heure, tout dépend de la cinétique de rétention rapide ou lente.

La rétention des métaux lourds varie proportionnellement avec la température du milieu. Pour des matrices calcinées (750°C à 850°C) leurs capacités de rétention sont réduites par rapport à des apatites non calcinées. La capacité de rétention pour le zinc diminue de 56mg/g à 9mg/g, soit de 47%.

Concernant la présence d'un ou de plusieurs métaux lourds (les deux métaux simultanément dans la solution), le taux de rétention est plus élevé pour le cas de métal seul (métal unique dans la solution) par rapport à des solutions avec plusieurs métaux. La capacité de rétention de zinc dans la solution avec un seul métal est de 426 mg/g par contre pour la solution avec plusieurs métaux la capacité de rétention est de 14,4 mg/g avec la matrice HAp.

L'effet de plusieurs matrices de nature différentes : synthétique (HAp), biologique (MBM) et minérale (RP) sur la rétention des métaux lourds a été considéré. Nous avons constaté que les matrices synthétiques sont plus favorables pour la rétention des deux métaux lourds par

rapport aux autres matrices. La matrice biologique est plus avantageuse que la matrice minérale (RP) pour le piégeage des métaux. Ceci dû aux surfaces spécifiques élevées qui augmentent la réactivité de la rétention (synthétique (HAp) > biologique (MBM) > minérale (RP)).

En fin, d'après les différentes comparaisons des rétentions des deux métaux plomb et zinc (Pb et Zn) on conclue que le taux de rétention du plomb est plus élevé par rapport à celui du zinc pour toutes les matrices dans les mêmes conditions.

Pour améliorer le présent travail d'analyse bibliographique, nous proposons pour les perspectives de considérer :

- Plusieurs articles dans la comparaison et l'analyse du phénomène de rétention des métaux lourds par les matrices d'apatites
- D'autres conditions expérimentales (paramètres) en particuliers avec des milieux basiques ayant des pH >7,5
- d'autres métaux lourds plus nocifs tels que : le cadmium, le mercure ...etc,
- d'autres matrices phosphocalciques, issues de déchets ou réactivées (modifiées) avec des espèces naturelles.