

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire de Génie de l'Environnement

## Mémoire

### EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

Mr ISMAIL Walid et Mr CHEURFA Sofiane

*Thème*

**Modélisation par la méthodologie des plans d'expériences de  
l'adsorption d'un mélange de polluants (plomb + jaune brillant) sur  
une hydroxyapatite préparée à partir du phosphate de Djebel Onk**

Soutenu le 29/09/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
H. KHIREDDINE	Professeur	Université de Bejaia	Président
S. YALA	Maitre de Conférence Classe B	Université de Bejaia	Examinateur
S. MESKI	Maitre de Conférence Classe A	Université de Bejaia	Encadrant
O. BIBBA	Doctorante	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022



République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire de Génie de l'Environnement

## Mémoire

### EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

Mr ISMAIL Walid et Mr CHEURFA Sofiane

*Thème*

**Modélisation par la méthodologie des plans d'expériences de  
l'adsorption d'un mélange de polluants (plomb + jaune brillant) sur  
une hydroxyapatite préparée à partir du phosphate de Djebel Onk**

Soutenu le 29/09/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
H. KHIREDDINE	Professeur	Université de Bejaia	Président
S. YALA	Maitre de Conférence Classe B	Université de Bejaia	Examinateur
S. MESKI	Maitre de Conférence Classe A	Université de Bejaia	Encadrant
O. BIBDA	Doctorante	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

## Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Génie de l'environnement, Université

Abderrahmane Mira de Bejaia et dirigé par Mme. **SAMIRA Meski**

Tout d'abord, nous remercions Dieu, le tout puissant de nous avoir

donné le courage et la patience durant toutes ces années,

c'est grâce à lui que ce travail a pu voir le jour.

Nous tenons à présenter nos vifs remerciements à notre promotrice

Mme. **SAMIRA Meski**, de nous avoir accepté au sein

de son équipe de recherche, de nous avoir

encadré, orienté, aidé et conseillé

tout au long de ce projet.

Nous adressons des remerciements spéciaux pour la doctorante

Mme. **BIBBA** et toute l'équipe du laboratoire de recherche

LGE qui nous ont accompagné depuis notre arrivé.

Nous remercierons également les ingénieurs du laboratoire

pour leur aide précieuse, leurs conseils et pour le temps

qu'ils nous ont consacré.

Les derniers mais pas des moindre de nos remerciements

sont attribués aux membres de jury d'avoir accepté

de porter un regard critique sur ce projet

de fin de cycle.

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail : A Mes chers parents, pour leur sacrifice  
leur tendresse, leur amour, leur soutien, et leur prières tout au long  
de mes études, que dieu les préservent en bonne santé  
que je puisse toujours être  
leur fierté.

À mes grands-mères **Fatima** et **Djamila** paix à leurs âmes.

À mes sœurs et frères (**Lynda, Hassiba, Meryem, Ali, Adel et Yasmine**).

À mes belles-sœurs et mon beau-frère (**Hayat, Souhila et Abdou**).

À mes nièces et mes neveux  
(**Rasha, Zakaria, Lisa et Wassim**).

À mon cher ami **Islam** dont le soutien morale et les conseils  
étaient d'une aide précieuse.

À tous mes amis qui ont fait preuve d'amitié sincère.

À mon Binôme et ami **Sofiane** pour sa collaboration,  
sa patience et sa contribution.

À toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci.

**WALID**

## Dédicace

Je tiens à dédier ce travail à :

Ma très chère mère, pour sa tendresse, sa présence, ses sacrifices, son soutien inébranlable et ses conseils qui m'ont aidé à me forger et devenir la personne que je suis aujourd'hui.

À mon cher père que je remercie pour son soutien moral, sa bienveillance, sa compréhension, ses sacrifices et son sens des valeurs comme la patience et l'honnêteté qu'il m'a transmise.

À mon unique sœur **Sara** que j'ai vu grandir et qui embellit mon quotidien de sa joie de vivre.

À mon grand frère **Badreddine** pour sa présence, sa sincérité et pour m'avoir épaulé et servi de modèle tout au long de ma vie.

À ma grand-mère pour son amour, sa gentillesse, qui a toujours été aux petits soins avec moi et qui m'a offert un deuxième foyer.

À mes grands-parents.

À toute ma famille oncles, tantes, cousins, cousines et belle-sœur.

Ainsi qu'à mon collègue et ami **Walid** pour son assiduité, sa discipline et son dévouement pour le travail.

Et enfin à ceux qui me sont chers et qui m'ont offert leur soutien et précieux conseils : **Kamélia** et **Islam**.

Que dieu leur accorde santé, prospérité et les accueille  
dans son vaste paradis.

**SOFIANE**

---

## Sommaire

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

*Liste des abréviations et symboles*

*Liste des annexes*

<i>Introduction Générale</i>	1
<i>Références Bibliographiques</i>	4
<i>Chapitre I : Généralités sur la pollution de l'eau et le procédé d'adsorption</i>	6
<b>I.1. La pollution de l'environnement</b>	6
<b>I.2. La pollution de l'eau</b>	6
<b>I.3. Généralités sur les métaux lourds</b>	7
<b>I.4. Généralités sur le plomb</b>	7
I.4.1. Propriétés physiques et chimiques du plomb	7
I.4.2. Comportement géochimique	8
I.4.3. Utilisation du plomb	9
I.4.4. Toxicité du plomb	9
<b>I.5. Généralités sur les colorants</b>	10
I.5.1. Définition des colorants	10
I.5.2. Utilisation des colorants	10
I.5.3. Classification des colorants	11
I.5.4. Toxicité des colorants	12
<b>I.6. Procédés de traitements des eaux chargées en polluants (organique et inorganique)</b>	13
<b>I.7. Généralités sur l'adsorption</b>	15
I.7.1. Types d'adsorption	15
I.7.2. Les isothermes d'adsorption	15
I.7.3. Facteurs influençant l'adsorption	16
I.7.4. Les différents types d'adsorbants	18
<i>Références Bibliographiques</i>	19
<i>Chapitre II : Généralités sur les apatites</i>	23
<b>II.1. Les phosphates de calcium</b>	23
<b>II.2. Les apatites</b>	24
<b>II.3. Les hydroxyapatites</b>	24
II.3.1. Structure cristalline de l'hydroxyapatite	24
II.3.2. Caractéristiques et propriétés chimiques de l'hydroxyapatite	25
<b>II.4. Origine des apatites</b>	26
<b>II.5. Méthodes de synthèses</b>	27
II.5.1. Synthèse par voie humide	27

---

II.5.2. Synthèse par voie sèche	29
<b>II.6. Mécanismes de rétention des métaux lourds par les apatites</b>	29
<b>Références Bibliographiques</b>	31
<b>Chapitre III : Synthèse et caractérisation de l'hydroxyapatite</b>	34
<b>III.1. Préparation du phosphate naturel</b>	34
<b>III.2. Synthèse de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel</b>	34
<b>III.3. Techniques de caractérisations</b>	35
III.3.1. Diffraction des rayons X	35
III.3.2. Spectroscopie Infrarouge	37
III.3.3. Analyse thermique	38
<b>III.4. Détermination du point de charge nulle de l'hydroxyapatite</b>	40
<b>III.5. Caractérisation physique du matériau préparé</b>	41
III.5.1. Masse volumique réelle	41
III.5.2. Masse volumique apparente	41
III.5.3. Volume poreux total	42
III.5.4. La porosité	42
III.5.5. Le taux d'humidité	42
<b>Références Bibliographiques</b>	43
<b>Chapitre IV : Adsorption du plomb sur l'hydroxyapatite préparée à partir du phosphate naturel</b>	45
<b>IV.1. Procédure expérimentale du processus d'adsorption</b>	45
IV.1.1. Préparation de la solution mère du plomb	45
IV.1.2. Dosage du plomb par la spectroscopie d'adsorption atomique (SAA)	45
IV.1.3. Test d'adsorption	47
IV.1.4. Traitement des données expérimentales	48
<b>IV.2. Effet des conditions opératoires</b>	48
IV.2.1. Effet du temps de contact	48
IV.2.2. Effet du pH de la solution	49
IV.2.3. Effet de la concentration initiale	50
<b>IV.3. Isothermes d'adsorption</b>	51
IV.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	52
<b>IV.4. Cinétique d'adsorption</b>	55
IV.4.1. Cinétique de pseudo-premier ordre	55
IV.4.2. Cinétique de pseudo-second-ordre	56
<b>IV.5. Le mécanisme d'adsorption du plomb sur l'hydroxyapatite</b>	58
<b>Références Bibliographiques</b>	60
<b>Chapitre V : Modélisation par un plan composite de l'adsorption d'un mélange de deux polluants (métal - colorant) sur l'hydroxyapatite</b>	62
<b>V.1. Définition des plans d'expériences</b>	62



---

<b>V.2. Principe des Plans d'expériences</b>	62
<b>V.3. Différents modèles des Plans d'expériences</b>	63
V.3.1. Plans composites centrés	63
V.3.2. Protocole expérimental et préparation du mélange	64
<b>V.4. Domaine d'étude du plan d'expériences</b>	65
V.4.1. Choix des facteurs étudiés	65
V.4.2. Choix de la réponse	67
<b>V.5. Elaboration du modèle du second ordre et calcul des coefficients</b>	67
V.5.1. Estimation des coefficients des modèles	69
<b>V.6. Analyse statistique</b>	71
V.6.1. Signification des coefficients	71
V.6.2. Validation du modèle	73
V.6.3. Coefficients de détermination ( $R^2$ , $R^2$ )	74
V.6.4. Analyse des résidus	75
<b>V.7. Analyse graphique des résultats</b>	77
V.7.1. Effet des interactions ( $X_{13}$ ) : temps – [Pb] et ( $X_{24}$ ) : [JB]-[C <sub>susp</sub> ] sur le taux d'adsorption du plomb	77
V.7.2. Effet des interactions ( $X_{12}$ ) : temps – [JB], ( $X_{23}$ ) : [JB]-[Pb], ( $X_{24}$ ) : [JB]-[C <sub>susp</sub> ] et $X_{34}$ : [Pb]-[C <sub>susp</sub> ] sur le taux d'adsorption du jaune brillant	79
<b>Références Bibliographiques</b>	82
<b>Conclusion générale</b>	84
<b>Perspectives</b>	86
<b>Annexes</b>	87

## Liste des figures

Figure I.1 : Les différentes sources de pollution de l'eau .....	6
Figure I.2 : Espèces dominantes de plomb dans l'eau en fonction du pH (A) à faibles et (B) à fortes concentrations en carbonates totaux dissous. ....	9
Figure I.3 : Les isothermes d'adsorption selon la classification de Gilles et coll. ....	16
Figure II.1 : Structure cristalline de l'hydroxyapatite (HAP) [4] .....	25
Figure II.2 : Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite [6] .....	26
Figure II.3 : Diffractogramme DRX de l'hydroxyapatite [7] .....	26
Figure II.4 : Les principales interactions entre un atome et un solide (Manceau et al. 2002). ....	30
Figure III.1 : Les étapes de synthèse de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel .....	35
Figure III.2 : Diagramme DXR de l'hydroxyapatite (HAP) .....	36
Figure III.3 : Spectromètre IR-Rouge .....	37
Figure III.4 : Spectre infrarouge de la poudre d'hydroxyapatite .....	38
Figure III.5 : Thermogramme de L'hydroxyapatite HAP .....	39
Figure III.6 : Le point de charge nulle de l'hydroxyapatite (pHpzc) .....	40
Figure IV.1 : Représentation d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique (SAA) .....	46
Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage du plomb .....	47
Figure IV.3 : Le dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption .....	47
Figure IV.4 : Evolution de la quantité du plomb adsorbée en fonction du temps .....	49
Figure IV.5 : Evolution de la quantité du Pb adsorbée et du pH <sub>Final</sub> en fonction du pH <sub>Initial</sub> .....	50
Figure IV.6 : Evolution de la quantité de Pb <sup>2+</sup> adsorbée en fonction de la concentration initiale en ions Pb <sup>2+</sup> .....	51
Figure IV.7 : Isotherme d'adsorption des ions Pb <sup>2+</sup> sur l'hydroxyapatite .....	52
Figure IV.8 : Représentations non linéaires des modèles de Langmuir et Freundlich .....	53
Figure IV.9 : Représentations linéaires des modèles de Langmuir et Freundlich .....	54
Figure IV.10 : Représentation linéaire du modèle cinétique du premier ordre .....	56
Figure IV.11 : Représentation linéaire du modèle cinétique du second ordre .....	57
Figure IV.12 : Mécanisme de l'échange ionique .....	58
Figure V.1 : Schéma représentatif du contexte de boîte noire et du principe des plans d'expériences. ....	62
Figure V.2 : Schéma représentatif d'un plan composite pour l'étude de deux facteurs [3]. ....	64
Figure V.3 : Diagramme des résidus des deux réponses .....	76
Figure V.4 : Courbes iso réponses des interactions : (a) : Temps- [Pb] et (b) : [JB]-[C <sub>susp</sub> ] influençant le taux d'adsorption du plomb .....	78
Figure V.5 : Courbes iso réponses des interactions : (c) : [JB]-Temps, (d) : [JB]- [Pb] et (e) : [JB]- [C <sub>susp</sub> ], (f) : [Pb]-[C <sub>susp</sub> ] influençant le taux d'adsorption du jaune brillant .....	80
Figure A.1 : Courbe d'étalonnage du jaune brillant .....	88

## Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales propriétés physico-chimiques du plomb.....	8
Tableau I.2 : Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante [16] .....	10
Tableau I.3 : Les différentes familles de colorants selon la classification chimique .....	11
Tableau I.4 : Différents procédés de traitement des eaux usées [23] .....	14
Tableau II.1 : Divers phosphates calciques .....	23
Tableau III.1 : Caractéristiques physique de l'hydroxyapatite.....	42
Tableau IV.1 : Les formes linéaires et non linéaires des modèles de Langmuir et Freundlich [6] .....	53
Tableau IV.2 : paramètres des modèles Langmuir et Freundlich déterminés à partir des formes linéaires et non linéaire.....	54
Tableau IV.3 : Constantes du modèle pseudo-second-ordre .....	57
Tableau V.1 : Domaine d'étude.....	65
Tableau V.2 : domaine d'étude du plan composite à quatre facteurs.....	66
Tableau V.3 : Matrice des essais et les résultats de chaque essai.....	68
Tableau V.4 : La matrice de dispersion.....	69
Tableau V.5 : Valeurs des coefficients du modèle du second ordre pour les deux réponses .....	70
Tableau V.6 : Valeurs de la variance de reproductibilité ( $S^2_{rep}$ ) pour chaque réponse .....	71
Tableau V.7 : Valeurs des $t_j$ pour chaque réponse .....	72
Tableau V.8 : Valeur de $F_{exp}$ et $F_{\alpha}$ (tabulées) pour les réponses étudiées .....	73
Tableau V.9 : Valeurs du test de Fisher pour les réponses étudiées.....	74
Tableau V.10 : Valeurs de coefficient $R^2$ et $R^2$ .....	75
Tableau A.1 : Caractéristique du jaune brillant.....	88

## Liste des abréviations et symboles

**ATG** : Analyse thermogravimétrique ;

**BET** : BET Théorie Brunauer, Emmett et Teller ;

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale d'adsorbat (mg/L) ;

**C<sub>e</sub>** : Concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L) ;

**C<sub>susp</sub>** : Concentration de la suspension (g/L) ;

**C<sub>t</sub>** : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/L) ;

**DCO** : Demande chimique en oxygène ;

**DCP** : Dicalcium phosphate ;

**DCPD** : Phosphate dicalcique dihydraté ;

**DRX** : Diffraction des rayons X ;

**H(%)** : Taux d'humidité ;

**HA** : Hydroxyapatite ;

**HAP** : Hydroxyapatite Phosphocalcique ;

**IR** : Infrarouge ;

**IUPAC** : l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée ;

**JB** : Jaune brillant ;

**K<sub>1</sub>** : Constante cinétique du premier ordre de la réaction d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

**K<sub>2</sub>** : Constante de vitesse de pseudo second ordre ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

**K<sub>F</sub>** : Constante de Freundlich ;

**K<sub>L</sub>** : Constante de Langmuir (L/mg) ;

**K<sub>s</sub>** : Constante du produit de solubilité ;

**m** : La masse (g) ;

**m<sub>p</sub>** : Masse de phosphate (g) ;

**PZC** : Point de charge zéro ;

**q<sub>e</sub>** : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

**q<sub>m</sub>** : Quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche (mg/g) ;

**q<sub>t</sub>** : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

**S<sup>2</sup><sub>rep</sub>** : Variance de reproductibilité ;

**S<sup>2</sup><sub>rés</sub>** : Variance résiduelle ;

**SAA** : Spectroscopie d'absorption atomique ;

**T** : Température (°C) ;

**t** : Temps (min) ;

**UV** : Ultraviolet ;

**V.P.T** : Volume poreux total ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) ;

**V<sub>app</sub>** : Volume apparent (mL) ;

**V<sub>c</sub>** : Volume réel du phosphate (mL) ;

**V<sub>m</sub>** : Volume de méthanol utilisé (mL) ;

**V<sub>t</sub>** : Volume total (mL) ;

**$\lambda$**  : Longueur d'onde ( $\text{Å}$ ) ;

**$\rho_{\text{app}}$**  : Masse volumique apparente (g/mL) ;

**$\rho_{\text{réelle}}$**  : Masse volumique réelle (g/mL) ;

## **Liste des annexes**

**Annexe A** : Courbe d'étalonnage du jaune et ses caractéristiques

**Annexe B** : Table de Student

**Annexe C** : Table de Fisher

# Introduction générale

## **Introduction Générale**

La rareté de l'eau est un phénomène à la fois naturel et d'origine humaine. Bien qu'il y ait suffisamment d'eau douce sur la planète pour la population mondiale d'environ 7 milliards d'êtres humains, cette ressource est inégalement répartie dans le temps et dans l'espace et une grande partie est gaspillée, polluée et gérée de façon non durable [1].

Aujourd'hui, les ressources en eau douce sont exposées à diverses pollutions d'origine multiples : industrielle, urbaine et agricole, générant des dommages pour l'homme et pour son environnement (la faune et la flore). Cette menace a déclenché une prise de conscience dans le monde entier, et a poussé les chercheurs à s'intéresser à l'étude de l'état de contamination des milieux aquatiques.

Parmi ces polluants, les métaux lourds, ou « éléments en traces » (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...), qui sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement : l'air, l'eau, et le sol. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration, et leur spéciation par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchets industriels, voitures...), les rendant ainsi potentiellement dangereux [2].

On peut aussi relever les rejets de l'industrie du textile qui constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier, les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrés en colorants dont la faible biodégradabilité et leur stabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnements [3].

Il est donc indispensable de séparer et d'immobiliser les polluants présents dans nos eaux, qu'ils soient organiques (colorants) ou inorganiques (métaux lourds), pour ce faire, plusieurs techniques ont été mises au point, parmi celles-ci on peut citer : la précipitation chimique, la complexation, la flottation, l'extraction liquide-liquide, l'échange ionique, la séparation membranaire et l'adsorption sur des matériaux adsorbants naturels et synthétiques [4].

Cependant la sorption sur des matériaux adsorbant est la technique la plus utilisée, et cela est dû aux divers avantages que nous procure cette méthode comme la possibilité de régénération de la phase solide et la facilité de sa mise en œuvre [5]. A cet effet, plusieurs



matériaux ont été proposés dans la littérature, basés essentiellement sur le charbon actif, l'argile, la biomasse et les phosphates de calcium apatitiques

Depuis plusieurs années, le conditionnement dans les phosphates apatitiques est étudié comme méthode de décontamination des effluents liquides pollués par les éléments traces (usines d'incinération, de tannerie, de peinture). Ces minéraux de formule générale  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ , présentent en effet l'avantage d'être stables thermiquement [6], peu solubles, et acceptent de nombreux ions ou groupements ioniques dans leur structure. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des molécules organiques et inorganiques.

L'objectif de ce travail est multiple. D'une part, il vise la mise au point d'une nouvelle voie simplifiée de synthèse d'hydroxyapatite moins coûteuse à partir du phosphate naturel, provenant du gisement de Kahf Sennoun, Djebel Onk de Tébessa (Algérie), ce phosphate est riche en calcium et en phosphore. D'autre part, il propose une stratégie mathématique pour étudier l'effet de plusieurs facteurs et leurs interactions sur l'affinité du matériau préparé vis-à-vis d'un mélange de polluants (métal + colorant).

Le mémoire comprend après une introduction générale, cinq chapitres, une conclusion générale et une annexe.

- Le premier chapitre constitue un rappel de certaines considérations sur les métaux lourds et les colorants synthétiques, leurs caractéristiques générales et leurs effets sur l'environnement et la santé humaine. Il porte également un aperçu sur les méthodes de traitement les plus utilisées, notamment la technique d'adsorption
- Le deuxième chapitre dresse un aperçu bibliographique portant sur les phosphates et s'étend en particulier sur les hydroxyapatites, leurs différentes classes ; leurs propriétés et leurs modes d'élaboration.
- Le troisième chapitre concerne la préparation du phosphate et son utilisation pour l'élaboration d'une hydroxyapatite naturelle par la méthode de précipitation ainsi que leurs caractérisations par différentes techniques.
- Le quatrième chapitre est dédié aux tests d'adsorption du plomb sur l'hydroxyapatite préparée et également à l'étude de l'effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption de ce matériau. Il présente aussi des résultats concernant les isothermes et les modèles cinétiques qui décrivent bien ce procédé.

- Le cinquième chapitre est consacré à la modélisation de l'adsorption d'un mélange de deux polluants (plomb + jaune brillant basique) sur l'hydroxyapatite en adoptant un modèle mathématique du second ordre « le plan composite ».

Enfin nous avons terminé le mémoire par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et quelques perspectives.

## Références Bibliographiques

- [1] **Futura-sciences : Combien y a-t-il d'eau douce dans le monde** [En ligne]. [Consulté le 22/07/2022]. Disponible sur « <https://www.futura-sciences.com/planete/questions-reponses/eau-y-t-il-eau-douce-monde-805/> »
- [2] **Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé** [En ligne]. [Consulté le 23/07/2022]. Disponible sur « <https://www.senat.fr/rap/100-261/100-26156.html> »
- [3] **N. BOUCHERIT**. *Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme*. 2016. Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri.
- [4] **A. BENDADA**. *Etude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide. Application aux cas de l'aluminium le fer et le cuivre*. 2005. Thèse de Doctorat. Université Constantine.
- [5] **Sha. WANG, LI. Huiting, XIE. Sujuan, et al.** Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment. *Chemosphere*, 2006, vol. 65, no 1, p. 82-87.
- [6] **A. EL YACOUBI**. *Propriétés structurales d'hydroxyapatites silicatées et élaboration des systèmes composites à base d'orthophosphate d'argent/hydroxyapatite en vue d'applications photocatalytiques et antibactériennes*. 2018. Thèse de Doctorat. Université Ibn Tofail, Kénitra, Maroc.

# CHAPITRE I

## Généralités sur la pollution de l'eau et le procédé d'adsorption

## Chapitre I : Généralités sur la pollution de l'eau et le procédé d'adsorption

### I.1. La pollution de l'environnement

La forte croissance de la population mondiale et l'industrialisation accélérée causent plusieurs problèmes environnementaux graves. La pollution de l'environnement est une des principales préoccupations dans tous les pays du monde. La pollution a de nombreuses formes, l'air que nous respirons, l'eau que nous buvons et le terrain que nous cultivons, tout cela contribue aux problèmes de santé et à la dégradation de la qualité de vie. Parmi toutes les pollutions environnementales, la pollution des ressources en eau est un sujet de grande préoccupation [1].

### I.2. La pollution de l'eau

L'eau est considérée comme polluée si des substances ou des éléments sont présents à un niveau tel que l'eau ne peut être utilisée à une fin précise (ne peut plus être utilisée pour boire, se laver, ou cuisiner). Cette pollution est le résultat de déchets industriels et commerciaux, de pratiques agricoles et des activités humaines de tous les jours (Figure I.1) [2]. Dans certaines industries (industrie alimentaire, chimique, textile, ...) on trouve une pollution dissoute, qui peut avoir un caractère biodégradable mais certaines eaux de fabrication contiennent des produits toxiques dont la présence peut masquer la valeur réelle de la pollution biodégradable [3].

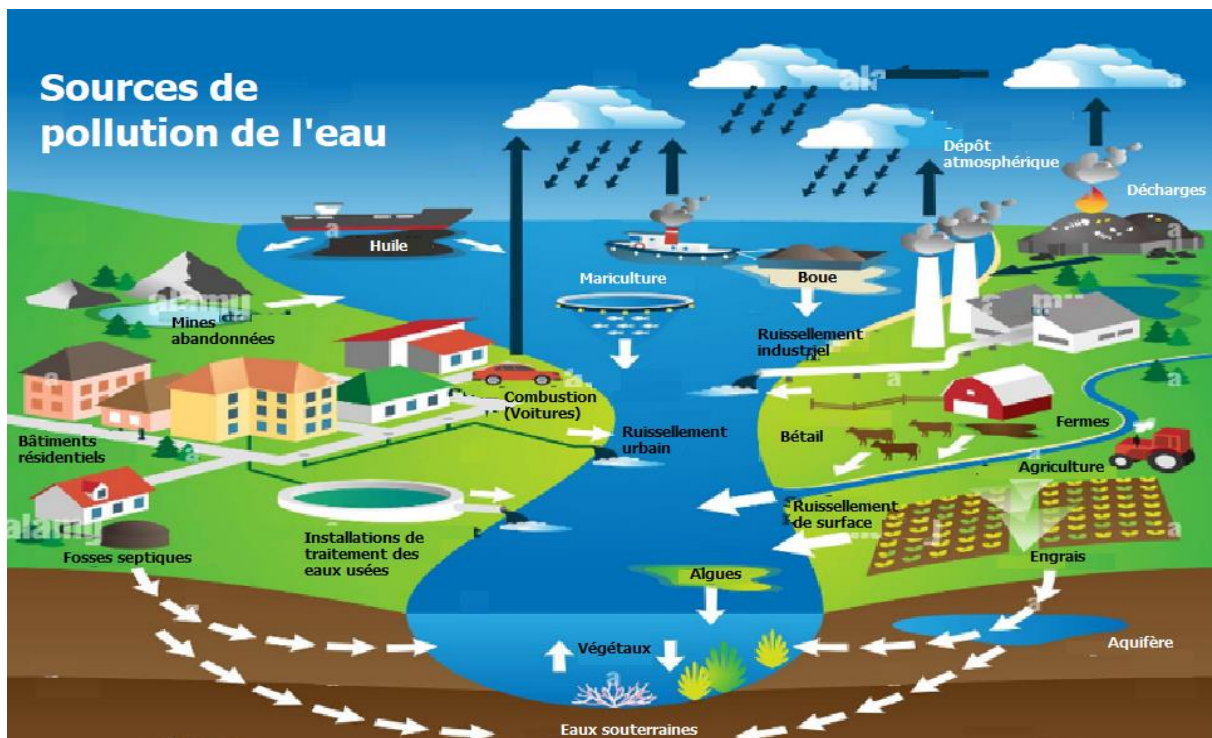


Figure I.1 : Les différentes sources de pollution de l'eau [2]

De nombreuses substances sont considérées comme des polluants actifs de l'eau et sont classées en différents groupes. Les plus communs sont les pathogènes (les bactéries, virus et protozoaires), les polluants inorganiques (les acides, les métaux toxiques, les anions et les cations (nitrate, phosphate, sulfate, et fluorure)), les substances radioactives hydrosolubles, ainsi que les composés organiques (les pesticides, les colorants,) [4]. Dans le cadre de ce travail, l'accent est mis sur les polluants organiques (les colorants) et inorganiques (les métaux lourds)

### **I.3. Généralités sur les métaux lourds**

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse  $5\text{g/cm}^3$ . Ce sont des composants naturels de la croûte terrestre et existent dans les eaux de surface sous forme dissoute (ions, des chélates ou des complexes organométalliques...) ou colloïdale (d'hydroxydes, d'oxydes, de silicates...) [5].

Bien que ces métaux soient présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces, leur solubilité dans les eaux est contrôlée par plusieurs paramètres (tels que le pH de l'eau, le type et la concentration des ligands, l'état d'oxydation...) [6].

### **I.4. Généralités sur le plomb**

#### **I.4.1. Propriétés physiques et chimiques du plomb**

Le plomb est un métal gris bleuâtre malléable. Il en existe quatre isotopes naturels  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ . Leur abondance relative dans la nature est respectivement de 1,48 %, 23,6 %, 22,6 % et 53,6 %, mais leurs proportions dans les matériaux varient, en fonction de la source.

Le plomb a une faible conductivité électrique et sa masse élevée lui confère un important pouvoir d'absorption des rayonnements X, et électromagnétiques. Les principales propriétés physico-chimiques du plomb sont résumées dans le tableau (I.1) ci-dessous [7].

**Tableau I.1 : Principales propriétés physico-chimiques du plomb**

<b>Symbole</b>	Pb
<b>Numéro atomique</b>	82
<b>Masse atomique</b>	207.2 g/mol
<b>Point de fusion</b>	327 °C
<b>Point d'ébullition</b>	1740 °C
<b>Densité</b>	11,35
<b>Configuration électronique</b>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
<b>Valence</b>	0, +2, +4
<b>Rayons ioniques</b>	
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	0,94 à 1.94 Å
<b>Pb<sup>4+</sup></b>	0,78 à 0,94 Å
<b>Isotopes</b>	<sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb et <sup>208</sup> Pb

#### I.4.2. Comportement géochimique

Le plomb est assez abondant dans la croûte terrestre où sa concentration moyenne est comprise entre 10 et 30 mg/kg [8]. Il se présente essentiellement sous forme de sulfure (galène), principal gisement dont il est extrait. Le plomb existe dans deux états d'oxydation : +2 et +4, mais la forme divalente Pb<sup>2+</sup> est l'espèce ionique la plus stable dans la plupart des milieux naturels. La nature des espèces solubles de plomb dans les eaux naturelles est fonction du pH. En l'absence de matière organique dissoute, le Pb<sup>2+</sup> a une forte tendance à former des espèces hydroxylées, telles que le PbOH<sup>+</sup>, Pb(OH)<sub>2aq</sub> et Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> en solution avec un pH plus élevé (Figure I.2) [9]. Pour les eaux de surface et les eaux souterraines communes, le carbonate dissous est généralement d'environ 10<sup>-5</sup>-10<sup>-3</sup> mol/L de carbonate total, et les complexes plomb-carbonate domineront les espèces plomb-hydroxy sur la plage de pH typique des eaux naturelles, soit environ 6,5-9,5 (Figure I.2) [10].

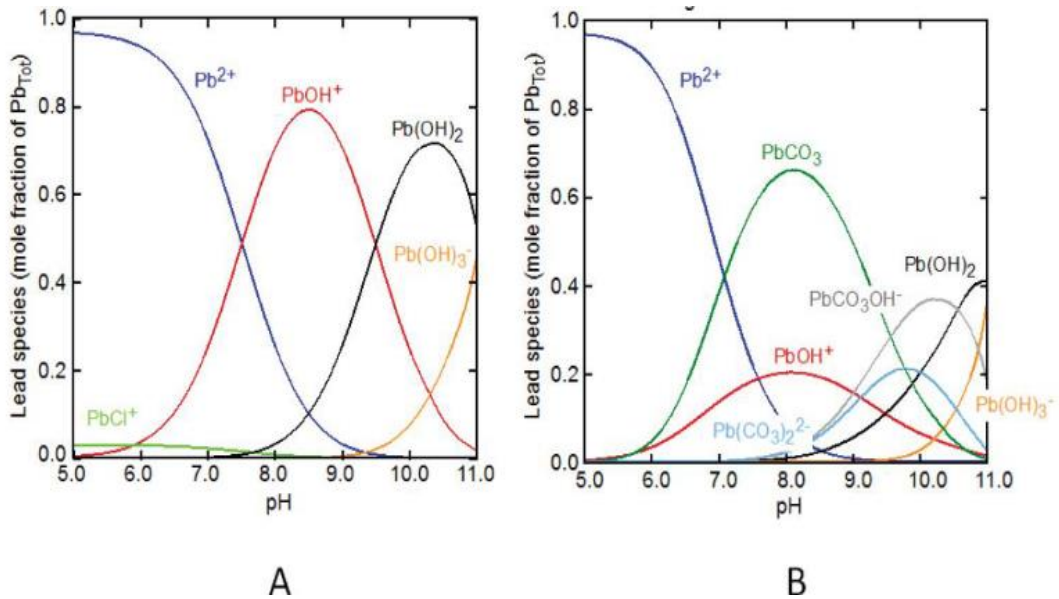


Figure I.2 : Espèces dominantes de plomb dans l'eau en fonction du pH (A) à faibles et (B) à fortes concentrations en carbonates totaux dissous.

#### I.4.3. Utilisation du plomb

Le plomb est l'un des métaux les plus anciennement et les plus largement utilisés par l'homme dans différents domaines à savoir le domaine de fabrication de piles d'accumulateurs, de peintures, de pigments, de matériel photographique, de combustibles, d'allumettes les industries de galvanoplastie, les industries de finissage de métal, et dans les industries métallurgiques, ou l'incinération de déchets de matériaux de restauration des bâtiments anciens, de revêtements résistant aux produits chimiques, de matériaux anti-bruit, d'équipement de véhicules à moteur et d'autres moyens de transport et dans la composition de roulements. Il entre aussi dans des compositions comme les alliages de laiton et de bronze, dans les métaux de fonderie, les verres, les glaçures céramiques, les stabilisants pour plastiques et les peintures.etc...[11]

#### I.4.4. Toxicité du plomb

La toxicité du plomb est connue depuis l'Antiquité et elle est toujours d'actualité : les expositions professionnelles au plomb restent très fréquentes ; la libération d'écaillés ou de poussières par la peinture de revêtements muraux anciens et mal entretenus est la source de nombreux cas de saturnisme infantile, dans divers pays ; dans les zones où l'eau distribuée est faiblement minéralisée, elle peut être agressive pour le système d'adduction et se charger en différents métaux, dont le plomb... Cette mise au point décrit les intoxications par les dérivés inorganiques et organiques du plomb : les sources et les modalités des expositions, la toxicocinétique du plomb, les effets toxiques aigus et chroniques y compris la cancérogénicité



et les effets sur la reproduction, les modalités du dépistage, du diagnostic, du traitement et du suivi du saturnisme infantile, les principes de la surveillance médicale des travailleurs exposés au plomb, du traitement et de l'indemnisation des intoxications professionnelles.[12, 13]

## **I.5. Généralités sur les colorants**

### **I.5.1. Définition des colorants**

On appelle colorant toute substance colorée ou non, capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est caractérisé par un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et des structures aromatiques conjuguées. Ces groupements se caractérisent par leur capacité de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. Le tableau (I-2) présente une liste des principaux groupements chromophores classés par intensité croissante. Les auxochromes sont des groupes d'atomes ionisables capables de changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore. Ils permettent la fixation des colorants sur la substance [14,15].

Tableau I.2 : Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante [16]

<b>Groupes chromophores</b>	<b>Groupes auxochromes</b>
Azo(-N=N-)	Amino(-NH <sub>2</sub> )
Nitroso(NO- ou -N-OH)	Méthylamino(-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino(-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl(-C=C-)	Hydroxyl (HO-)
Nitro(-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### **I.5.2. Utilisation des colorants**

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tan<sup>-1</sup> et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 % [17]

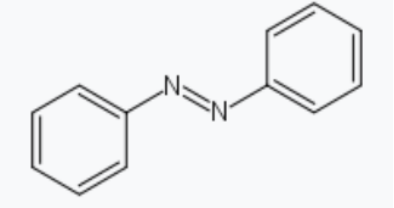
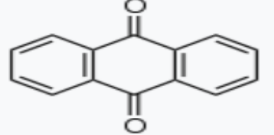
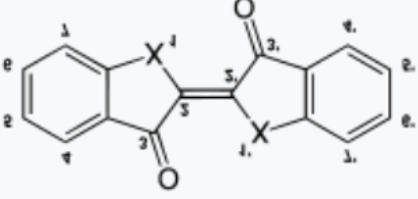
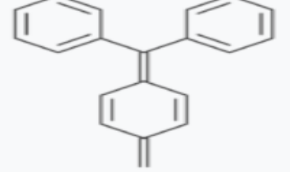
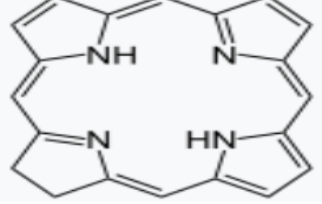
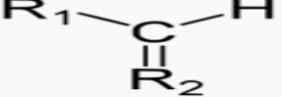
### I.5.3. Classification des colorants

Il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique et une classification tinctoriale.

#### I.5.3.1. Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique se base sur la nature du chromophore. Les différentes familles de colorants sont rassemblées dans le tableau (I.3) ci-dessous [18]:

Tableau I.3 : Les différentes familles de colorants selon la classification chimique

<p>Colorants azoïques : ils sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque également appelé groupement azo. Bien qu'incolore du fait de l'absence de d'auxochrome et d'une séquence de doubles liaisons conjuguées trop courtes, l'azobenzène est la plus petite molécule de cette famille.</p>	
<p>Colorants anthraquinoniques : ils sont dérivés de l'anthraquinone.</p>	
<p>Colorants indigoïques : ils sont dérivés de l'indigo.</p>	
<p>Colorant de triarylméthane comme le vert malachite.</p>	
<p>Colorant de chlorine comme la chlorophylle.</p>	
<p>Colorant polyméthine, issu du groupement méthine comme l'anthocyanine.</p>	

### **I.5.3.2. Classification tinctoriale**

Ce type de classification se repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...). Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles. On distingue des colorants anionique (acide), cationique (basique), réactifs, de cuve, mordants et directs [19].

### **I.5.4. Toxicité des colorants**

Le rejet de des effluents chargés en colorants dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation. [20]

#### **I.5.4.1. Effet sur l'environnement**

- **Eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur absorption par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [21].
- **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al [21] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g. L<sup>-1</sup>. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. [21]
- **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. MANAHAN (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau. [21]

#### **I.5.4.2. Effet sur la santé humaine**

Les colorants peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante. Des réactions cutanées allergiques, asthme ou rhinite d'origine professionnelle sont fréquemment observés. De leur part, les dérivés de ces colorants présentent un risque aussi important que celui du colorant lui-même. Il entrain l'eczéma et des troubles gastriques. Leur injection répétée peut provoquer même des effets cancérrogènes [22].

#### **I.6. Procédés de traitements des eaux chargées en polluants (organique et inorganique)**

L'application par les industriels des restrictions fixant des teneurs limites pour les métaux lourds et les colorants, dans les effluents liquides, a encouragé le développement de diverses techniques et méthodes pour pouvoir respecter ces limites imposées. Les méthodes de dépollution des eaux usées les plus utilisées ainsi que leur avantages et inconvénients sont rassemblés dans le tableau (I.4) ci-dessous :

Tableau I.4 : Différents procédés de traitement des eaux usées [23]

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
<b>Coagulation-floculation</b>	Alun : $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{FeCl}_3$ Polyélectrolytes	Equipement simple Décoloration rapide Réduction significative de la DCO	Formation de boues Coagulants non réutilisables Fonctionnement onéreux
<b>Oxydation chimique</b>	Réactif de Fenton	Traitement de gros volume Opération simple Oxydant puissant Décoloration rapide et efficace	Coûts élevés Efficacité limitée pour certains colorants Formation de sous-produits inconnus
<b>Réduction chimique</b>	Chlorure d'étain Hydrosulfite de Sodium	Décoloration rapide et efficace des azoïques	Formation d'amines aromatique toxiques Dégradation incomplète
<b>Filtration sur membranes</b>	Osmose inverse Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration	Simple et rapide Pas d'addition de produit chimiques -traitement de grand volume	Investissement important Encrassement rapide et colmatage -prêt et post-traitements nécessaire
<b>Adsorption</b>	Charbon actif Hydroxyapatite	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible cout d'utilisation pour certains adsorbants	Régénération onéreuse du charbon Affinité spécifique a certains adsorbats

Le choix parmi ces différentes méthodes dépend à la fois du type d'eau traitée, de son utilisation ultérieure, des volumes attendus, de critères financiers, de la présence éventuelle de traitements en amont etc. Le procédé qui nous intéresse est celui de l'adsorption vue son faible

cout et sa facilité de mise en œuvre. De ce fait nous allons présenter dans ce qui suit quelques éléments concernant cette méthode de traitement

### **I.7. Généralités sur l'adsorption**

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté. L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physique et on parle alors de chimisorption ou de physisorption [24]

#### **I.7.1. Types d'adsorption**

- **Adsorption physique** : L'adsorption physique se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible ( $<10$  kcal/mol ; la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) ; elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [25]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface absorbante peut-être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé. [26]
- **Adsorption chimique** : L'adsorption chimique par laquelle une molécule adhère à une surface par l'intermédiaire de formation d'une liaison chimique [27]. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface absorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [25]. Ce type d'adsorption est caractérisée par une énergie d'adsorption élevée (supérieure à 10 Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée.

#### **I.7.2. Les isothermes d'adsorption**

La capacité d'adsorption est souvent représentée par des courbes isothermes qui peuvent également renseigner sur le mécanisme d'adsorption. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (I.3) illustre la forme de chaque type d'isothermes [28]:

### I.7.2.1. Les courbes de type S

Les isothermes de type S sont obtenus lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption de ces molécules se fait verticalement.

### I.7.2.2. Les courbes de type L

Cette forme, courante, présente un palier indiquant que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Elle est caractéristique de l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.

### I.7.2.3. Les courbes de type H

Ce type de courbes s'observe lorsque les micelles adsorbées sur la surface de l'adsorbant sont en opposition de signe avec celles se trouvant en solution. Ainsi, une fois qu'il y a formation d'une première couche adsorbée, une seconde trouve des difficultés à se réaliser. Ces isothermes ne commencent pas à zéro mais à une valeur positive, ce qui indique une grande affinité de l'adsorbât pour l'adsorbant.

### I.7.2.4. Les courbes de type C

Ce type de courbes indique qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption mais avec toujours le même coefficient de partage. Dans ce cas, les molécules flexibles de soluté peuvent pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

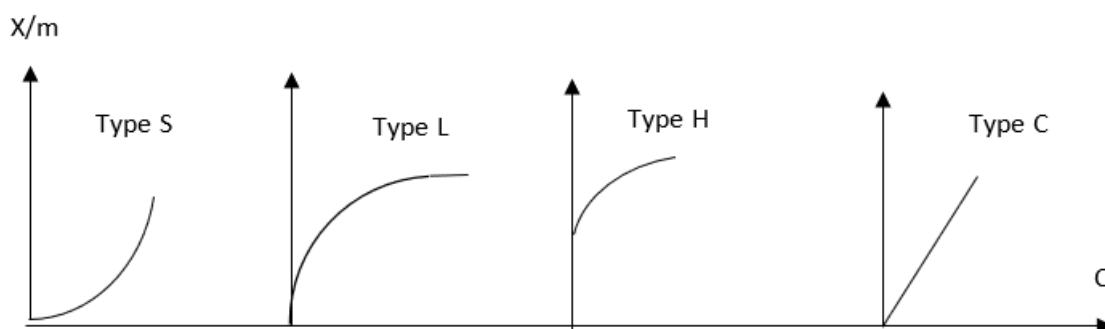


Figure I.3 : Les isothermes d'adsorption selon la classification de Gilles et coll.

### I.7.3. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : les facteurs liés à l'adsorbant, à la nature de l'adsorbât, ainsi aux conditions opératoires. :

### **I.7.3.1. Facteurs liés à l'adsorbant**

*a) Surface spécifique* : La surface spécifique (en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant, toute la surface des particules d'adsorbant est considérée. La surface spécifique cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbable est importante [29].

*b) La porosité* : la porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [15]. Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes [29] :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans les phénomènes d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du solide. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un matériau.

### **I.7.3.2. Facteurs liés à la nature de l'adsorbat**

*a) La solubilité* : La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption [30].

*b) La polarité* : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [31].

### **I.7.3.3. Facteurs liés aux conditions opératoires**

*a) La température* : L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique.



b) **Le pH** : le pH a un effet non négligeable sur le mécanisme d'adsorption, car il peut influencer les caractéristiques de surface de l'adsorbant ainsi que la structure moléculaire de l'adsorbat.

#### **I.7.4. Les différents types d'adsorbants**

D'une manière générale, tous les solides sont des adsorbants. Néanmoins, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m<sup>2</sup> /g. Les adsorbants peuvent être classés en deux types selon leur capacité d'adsorption

**Adsorbant à faible Capacité** : On peut citer la scorie, les cendres ainsi que les argiles. Ces solides ne sont pas régénérables [16]. L'adsorbant le plus utilisé dans cette classe est l'argile [17]

**Adsorbants à haute Capacités** : Dans cette classe, on distingue les différentes marques de charbon actif, les gels de silice, les résines synthétiques macroporeuses et autre solide [16].

- Le choix d'un bon adsorbant dépend de plusieurs critères à savoir :
- Une haute capacité d'adsorption,
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations,
- Être régénérable
- Un faible coût.

Dans ce travail notre choix s'est porté sur l'hydroxyapatite. De ce fait le chapitre suivant sera consacré à la description des propriétés des apatites, leur méthode de synthèse et également leur utilisation dans le domaine de traitement des eaux usées.

## Références Bibliographiques

- [1] **S. ZGHEIB.** *Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire.* 2009. Thèse de Doctorat. Ecole des Ponts Paris Tech
- [2] **N. ILDEPHONSE.** *Adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements,* Thèse de Doctorat, Université du Québec à Montréal, 2010.
- [3] **R. GARNIER.** Toxicité du plomb et de ses dérivés. *EMC-Toxicologie-pathologie*, 2005, vol. 2, no 2, p. 67-88.
- [4] **A. ASSAAD.** *Pollution anthropique de cours d'eau : caractérisation spatio-temporelle et estimation des flux.* 2014. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine.
- [5] **Cl. BLIEFERT et R. PERRAUD** *Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets.* De Boeck Supérieur, 2007.
- [6] **J. B. SIRVEN.** *Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS).* 2006. Thèse de Doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [7] **T. SUZUKI, K. ISHIGAKI, M. MIYAKE.** Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 3. —Exchange characteristics of lead ions (Pb 2+). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1984, vol. 80, no 11, p. 3157-3165.
- [8] **D. BAIZE et M. TERCÉ.** *Les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales.* Editions Quae, 2002.
- [9] **V. LAPERCHE, M. C. DICTOR, B. CLOZEL-LELOUP et al.** Guide méthodologique du plomb, appliqué à la gestion des sites et sols pollués, 2004, France : BRGM.
- [10] **S. MESKI,** *Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences,* 2012. Thèse de Doctorat, Université de Bejaia,
- [11] **P. HAEFLIGER, M. MATHIEU-NOLF, S. LOCICIRO et al.** *International Lead Zinc Study Group End uses of lead.* 2009.

- [12] **S. LORANGER** . Cours d'Analyse de risque toxicologique et établissement de normes, DESS-Toxicologie de l'Environnement, *Sciences Biologiques*, Université du Québec à Montréal, année 2008-2009.
- [13] **Y.LI, Loretta** Retention capacity and environmental mobility of Pb in soils along highway corridor. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, vol. 170, no 1, p. 211-227.
- [14] **Th. MAIBECHE, N. BEZZI, A. HAMMAR et al.** *Adsorption de colorants et de métaux lourds par des bioadsorbants Etude bibliographique*. 2020. Thèse de Doctorat. Université de Bejaia.
- [15] **F. BOUAZZA**. Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. 2012., *Mémoire de Magister*, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [16] **N. BARKA**. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. 2008. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- [17] **A. BENAÏSSA**. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. 2012. Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen.
- [18] **A. GÜRSES, M.A ÇIKYILDIZ, K. GÜNEŞ et al.** Dyes and pigments: their structure and properties. In "Dyes and Pigments", 2016, (pp. 13-29). Springer, Cham
- [19] **E. G. SOLOZHENKO, N. M SOBOLEVA, et V. V. GONCHARUK**, Decolourization of azo dye solutions by Fenton's oxidation. *Water Research*, 1995, vol. 29, no 9, p. 2206-2210.
- [20] **H. MANSOUR, Ou. BOUGHZALA, D. BARILLIER et al.** Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2011, vol. 24, no 3, p. 209- 238.
- [21] **K. HADJ DJILANI, KH. BEDRAOUI et A. SAHMI**. *Étude paramétrique de l'électro-photo-fenton pour le traitement des rejets liquides, application industrielle*. 2021., Mémoire de master, Université De Khemis Miliana.
- [22] **S. ALIOUCHE**, *Etude d'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aquatique* . 2017. Mémoire de Master, Université De Constantine.

- [23] **M. S.OULI**. cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux, office des publications universitaire, 2008.
- [24] **L. TAOUZINET, Ch. MERZOUK, F. BOUDRAHEM et al.** *Valorisation de bouteilles de PET en charbon et en composites en vue de l'épuration des eaux chargées en métaux lourds.* 2017. Thèse de doctorat. Université De Bejaia.
- [25] **S. MOUMENINE**, *Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant.* 2011. Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université Abou Bekr Belkaid.
- [26] **N. NAIT-MERZOUG**, *Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques.*2014. Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras,.
- [27] **H. O. KEBAILI, O. BABAHANI, et F. KHELFAOUI**. Simulation par la dynamique moléculaire de l'interaction plasma-surface lors de la croissance de couches minces a-Si: H par procédés PECVD. *Annales des Sciences et Technologie*, 2014, vol. 6, p. 165-171.
- [28] **N. BOUZIANE**. *Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre.* 2007. Mémoire de Magister, Université De Constantine.
- [29] **S. E. CHITOUR**, *Chimie des Surfaces ; Introduction à la Catalyse.* Edition OPU Alger, 1981.
- [30] **C.TRAIKI, A. MOHAMMED YAHIAOUI, M.ASSASSI**. *Elimination d'un colorant par adsorption sur l'amidon.* 2021. Thèse de doctorat. Université de Bordj Bou Arreridj.
- [31] **R.CALVET,M.TERCE, JC.ARVIEU, et al.** *Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants* , In : conséquences des phénomènes d'adsorption. 1980. VOL. 31; NO 4; PP. 385-411

# CHAPITRE II

## Généralités sur les apatites

## Chapitre II : Généralités sur les apatites

### II.1. Les phosphates de calcium

Les phosphates de calcium constituent la phase minérale majeure des tissus durs des vertébrés. En effet, leurs compositions chimiques sont proches de celle du tissu dur des os et des dents, leurs propriétés de biocompatibilité et de bioactivité les rendent utilisables comme substitut osseux permettant un comblement lors de défaut et une libération de principe actif.

Les phosphates de calcium sont également utilisés dans la fabrication d'engrais dans l'industrie agroalimentaire en tant qu'additif. [1]

En fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'ortho phosphate de calcium dans le tableau (II.1) ci-dessous

Tableau II.1 : Divers phosphates calciques [2]

Nom chimique	Symbol	Formule Chimique	Nom minéral	Rapport Atomique	Groupe d'espace	Solubilité
Phosphate monocalcique	MCP	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		0,50		$1,10^{-3}$
Phosphate dicalcique dihydraté	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Brushite	1,00	2/m	$1,87 \cdot 10^{-7}$
Dicalcium Phosphate	DCP	$\text{CaH}(\text{PO}_4)$	Monetite	1,00	P1	$1,26 \cdot 10^{-7}$
Phosphate octocalcique	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		1,33		$5,01 \cdot 10^{-15}$
Phosphate tétracalcique	TB-TCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$		2,00	P21	
Hydroxyapatite	HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hydroxyapatite	1,67	P63/m	$2,35 \cdot 10^{-59}$

## II.2. Les apatites

Les apatites constituent une famille de composés ioniques décrite par la formule chimique  $Me_{10}(XO_4)6(Y)_2$ . Cette formule est stœchiométrique, les différents sites Me,  $XO_4$  et Y de la structure sont totalement remplis. Me représente, le plus souvent, un cation divalent,  $XO_4$  un anion moléculaire trivalent, et Y un anion monovalent. Les apatites naturelles les plus courantes que l'on trouve sous forme de minéraux sont des phosphates de calcium :  $Ca_{10}(PO_4)6(OH, F, Cl)_2$ . Elles sont nommées respectivement hydroxyapatite, fluorapatite ou chlorapatite phosphocalcique. Les apatites cristallisent généralement dans le système hexagonal. Une particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substituants anioniques et cationiques. Elles sont également caractérisées par leur stabilité thermique et leur insolubilité [3].

## II.3. Les hydroxyapatites

Les hydroxyapatites phosphocalciques de formule  $Ca_{10}(PO_4)6(OH)_2$  appartiennent à la grande famille des apatites. Leurs compositions chimiques sont déterminées par le rapport atomique Ca/P ; celui-ci est de 10/6 (1,67) pour une hydroxyapatite stœchiométrique. Elles ne sont généralement pas toujours stœchiométriques ( $Ca/P < 1,67$ ) : elles peuvent être déficientes en calcium. [4].

### II.3.1. Structure cristalline de l'hydroxyapatite

La structure cristallographique d'hydroxyapatite est en générale hexagonale (P63/m), de paramètres de maille :  $a = b = 9,432 \text{ \AA}$  et  $c = 6,881 \text{ \AA}$  [4]. Sa structure consiste en un empilement de groupements phosphate qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c (Figure II.1).

Le premier tunnel de diamètre égal à environ  $2,5 \text{ \AA}$ , coïncide avec l'axe ternaire de la maille hexagonale, est occupé par 4 ions du métal (Ca (I)) en position  $z = 0$  et  $z = 1/2$ . Le second type de tunnel, de diamètre plus grand, compris entre 3 et  $3,5 \text{ \AA}$ , dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, est bordé par des atomes d'oxygène du tétraèdre  $PO_4^{3-}$  et 6 ions du métal (Ca (II)) qui se positionnent à  $z = 1/4$  et  $z = 3/4$ .

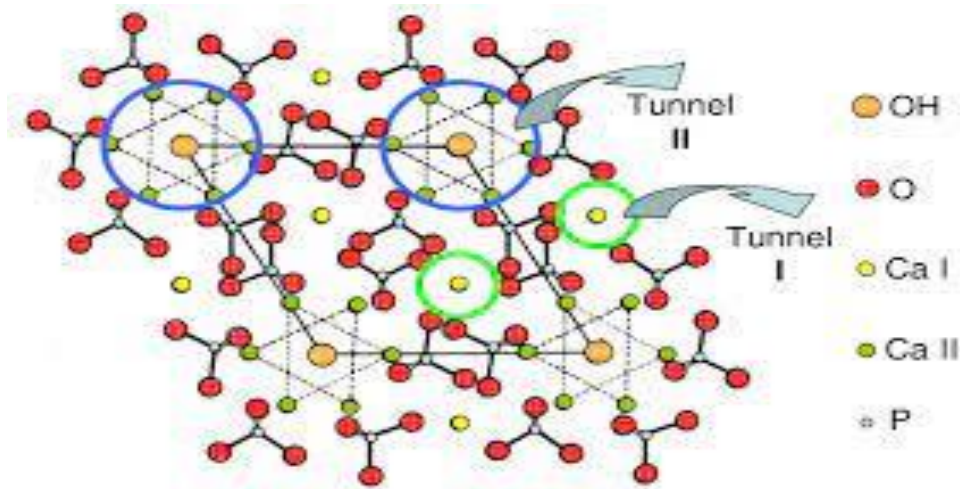


Figure II.1 : Structure cristalline de l'hydroxyapatite [5]

## II.3.2. Caractéristiques et propriétés chimiques de l'hydroxyapatite

### II.3.2.1. Substitutions

La structure apatite étant relativement « souple », elle peut accepter de nombreux ions en substitution sur les trois sites. Il existe deux types de substitutions possibles [6] :

- Les substitutions d'ions de même charge et de tailles différentes sur les trois sites Me,  $XO_4$  et Y de la structure de l'apatite. Ces apatites restent stœchiométriques et seule une légère déformation de la maille est observée.
- Les substitutions par des ions de charges et de tailles différentes qui nécessitent une compensation de charge pour assurer l'électroneutralité de la maille cristalline.

### II.3.2.2. Stabilité de l'hydroxyapatite

Parmi les facteurs qui influent sur la stabilité des apatites, nous citons en particulier la température, la pression et la composition chimique. Beaucoup d'auteurs relatent de la stabilité de l'hydroxyapatite à haute température en fonction de sa stœchiométrie initiale. En fonction de sa composition chimique initiale, elle commence à se décomposer avant 1550 °C et donne des composés différents. Ils ont aussi constaté que la dimension du cation joue un rôle important sur la formation et la dissociation de ces apatites. Les résultats obtenus par calorimétrie montrent donc que les fluorapatites sont en général stables.

### II.3.2.3. Spectroscopie IR

L'absorption du rayonnement infrarouge par l'hydroxyapatite est attribuable aux vibrations de groupements phosphates et des ions hydroxydes. Le spectre IR (Figure II.2) d'une poudre d'hydroxyapatite est caractérisé par des bandes de groupements  $(OH^-)$  et  $t(PO_4^{3-})$  [7].



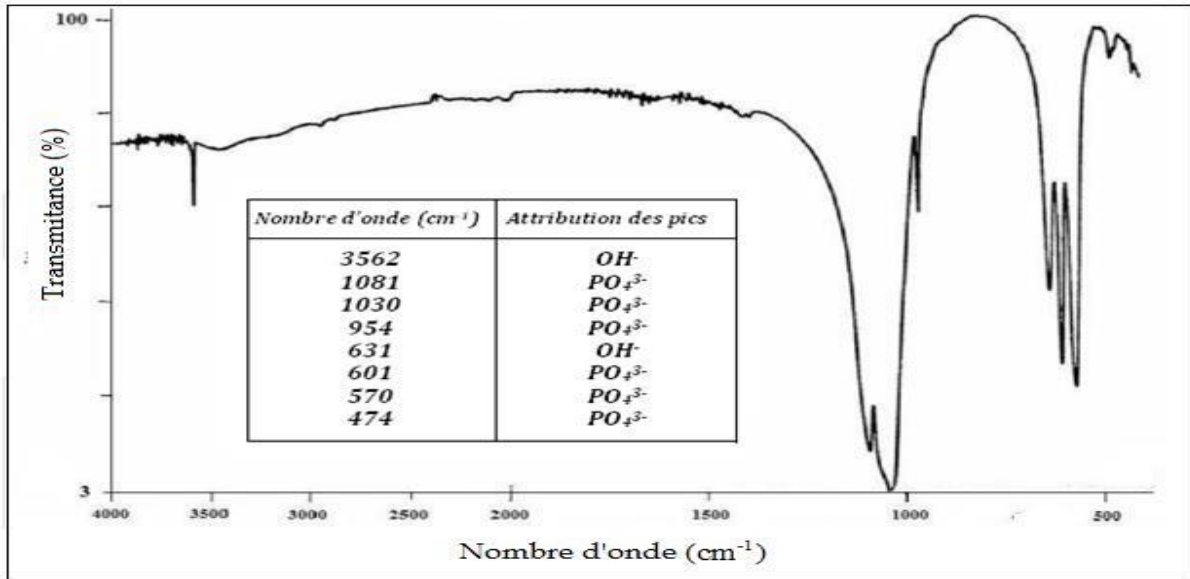


Figure II.2 : Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite [7]

### II.3.2.4. Diffraction des rayons X (DRX) :

Le diffractogramme DRX d'une hydroxyapatite est présenté sur la Figure II.3. L'indexation des raies ainsi que leur intensité sont également indiquées sur cette figure

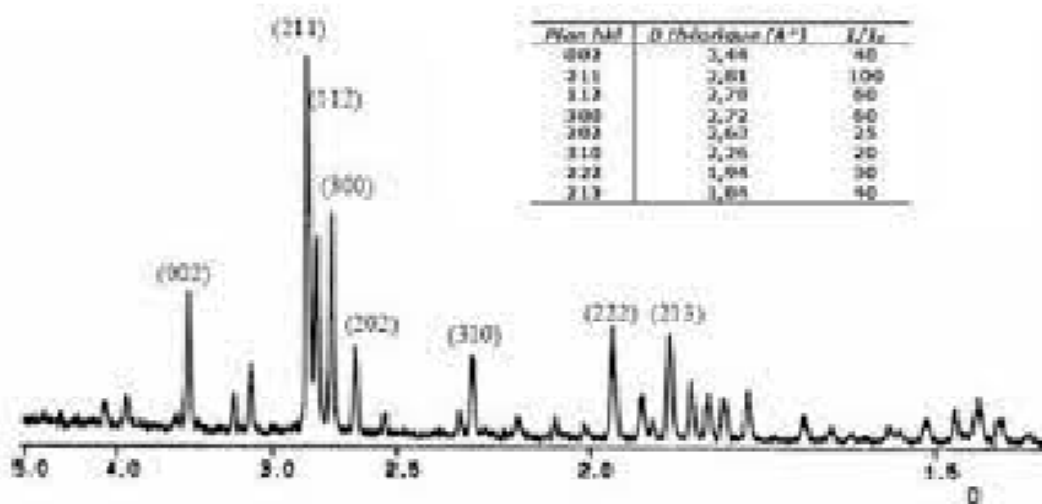


Figure II.3 : Diffractogramme DRX de l'hydroxyapatite [8]

## II.4. Origine des apatites

Ayant des aspects et des couleurs variés l'apatite fut longtemps confondue avec des minéraux très divers, sa composition chimique ne fut déterminée que vers la fin de XVIIIe siècle. C'est pour cette raison que le minéralogiste allemand Abraham Gottlob Werner lui a donné en 1786 ce nom qui est inspiré du grec apatan « tromper » [9].

Les apatites sédimentaires ont une origine chimique et/ou organique (biochimique) : la matière première « brute » pour l'industrie du phosphore est la phosphorite, une roche sédimentaire phosphoreuse dont le composant principal est la carbonato-fluorapatite. La partie inorganique des squelettes des vertébrés est essentiellement carbonato-hydroxyapatite et ces squelettes forment des sédiments à phosphates. Il existe deux sortes de sources d'apatites: l'une biologique et l'autre obtenue par les gisements minéraux tels que les roches phosphatées. Dans le cas de la source biologique nous avons l'os naturel ainsi que la dent, quant à la source naturelle généralement on la rencontre dans les dépôts secondaires ou dans les roches magmatiques, on peut également en extraire des coquillages.etc [10]

## **II.5. Méthodes de synthèses**

En raison de nombreuses applications de l'hydroxyapatite dans le domaine médical comme substitut osseux ou dans le domaine environnemental comme adsorbant de métaux toxiques et radioactifs, plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre. On cite deux voies principales d'élaboration des poudres d'HA, à savoir : les synthèses par voie humide et les réactions à l'état solide. Parmi les techniques les plus couramment utilisées, on peut citer la synthèse hydrothermale, la méthode sol-gel, et la précipitation [11].

### **II.5.1. Synthèse par voie humide**

La synthèse par voie humide permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres avec un avantage de production de matériaux homogènes avec une forme des particules uniforme. Plusieurs méthodes ont été suivies pour la préparation de HAP par voie humide, telles que [12]:

- Synthèse par précipitation.
- Synthèse par voie hydrothermale.
- Synthèse par voie sol-gel.

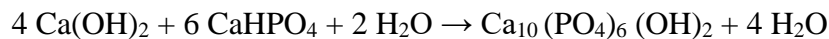
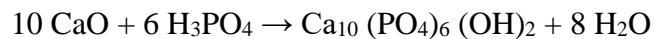
#### **II.5.1.1. Synthèse par précipitation**

Cette voie de synthèse est souvent utilisée en mélangeant des sels de calcium et des composés à base de phosphate dans l'eau. Parmi les sels utilisés, les nitrates de calcium, l'hydroxyde de calcium et l'acétate de calcium tandis que les solutions de phosphore utilisées sont l'hydrogénophosphate de diammonium et l'acide phosphorique [13]. Les synthèses en phase aqueuse se font selon deux procédés différents : la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation.

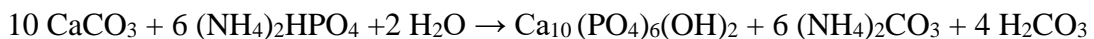
- La méthode par double décomposition : Le principe général de cette méthode consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation  $Me^{2+}$  dans une solution du sel de l'anion  $XO_4^{3-}$  à une température comprise entre 20 et 100 °C de telle façon que le pH du mélange reste entre 9 et 10 et cela pendant un temps variant de 5h à 24h, le précipité est ensuite lavé et séché [14].
- La méthode par neutralisation : cette méthode consiste à neutraliser une solution de lait de chaux en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique [15].

### II.5.1.2. Synthèse par voie hydrothermale

Le principe de la méthode consiste à travailler sous des pressions et à des températures suffisamment élevées ( $P > 1 \text{ atm}$  et  $T > 100^\circ\text{C}$ ) tout en conservant l'eau à l'état liquide. On peut citer quelques exemples de réactions de synthèse de HAP par la méthode hydrothermale [16]:



Au début, la méthode hydrothermale est utilisée pour préparer de l'hydroxyapatite directement à partir du corail qui est un matériau contenant de l'aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ) suivant la réaction [17, 18] :



Cette méthode a pour avantage d'être simple à mettre en place mais nécessite des temps de synthèse assez longs (plusieurs jours) pour obtenir des HAP pures. Cependant elle permet d'obtenir de manière assez reproductible des particules de formes relativement homogènes. Toutefois, même si certains reportent pouvoir contrôler le rapport Ca/P via cette méthode, la plupart des articles ne mentionnent pas ce paramètre.

### II.5.1.3. Synthèse par voie sol-gel

La désignation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Au cours de cette synthèse on utilise des alkoxydes de phosphore et de calcium dans des conditions de pH et de température adéquates. L'avantage de cette méthode, c'est qu'elle permet d'avoir un produit très pur à une température basse. En plus, elle permet une forte homogénéisation de la composition. Cependant, l'application de cette technique est limitée, car ces réactifs ne sont pas

souvent disponibles (ils coutent chère) et donne lieu parfois à un mélange de phases après le traitement thermique du précipité à 900 °C.

### II.5.2. Synthèse par voie sèche

Par cette voie, les méthodes de préparations font généralement appel au chauffage. Le principe repose sur la calcination, généralement entre 900°C et 1100°C des réactifs solides en quantités stœchiométriques.

La synthèse par voie sèche possède l'avantage de former des produits de composition stœchiométrique, elle permet ainsi d'obtenir des matériaux d'une grande pureté. Elle nécessite peu de matériel en la comparant aux méthodes réalisées par voie humide, cependant, son coût énergétique reste élevé (synthèse à des températures élevées) [17].

### II.6. Mécanismes de rétention des métaux lourds par les apatites

Beaucoup d'études ont été réalisées pour évaluer la capacité de rétention des phosphates naturels et synthétiques en ce qui concerne les métaux lourds présents dans les sols et les eaux (Figure II.4). Le processus de rétention du métal est en grande partie en fonction des caractéristiques physicochimiques de ces phosphates de calcium, en particulier leurs surfaces spécifiques et le rapport molaire Ca/P. Les mécanismes à l'aide desquels les métaux lourds sont retenus par les phosphates naturels et synthétiques sont principalement :

- **La Précipitation** : C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (Ks) [18] :

$$K_s = (A)^x \cdot (B)^y \text{ (eq1)}$$

Où (A) et (B) représentent les activités des espèces dans le liquide et x et y leurs stœchiométries respectives. Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé.

- **Substitution dans le réseau cristallin** : Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin ; sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est, par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide [19].

- **Inclusion (piégeage mécanique)** : Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide [20].
- **Echange d'ion** : L'échange d'ions est une phase particulière après l'adsorption. Elle permet la substitution d'un ion absorbé par un ion de la solution, c'est un phénomène de surface qui est par nature stœchiométrique, isoionique ou hétéro-ionique, et pouvant impliquer des réactions de physisorption mais également de chimisorption. Ce processus est largement rencontré lors la rétention des métaux lourds par les apatites qu'elles soient naturelles ou synthétiques. En effet, la libération des ions  $\text{Ca}^{2+}$  de la surface de l'apatite vers la solution et la fixation du métal nocif indique la contribution des réactions d'échanges ioniques [21, 22].

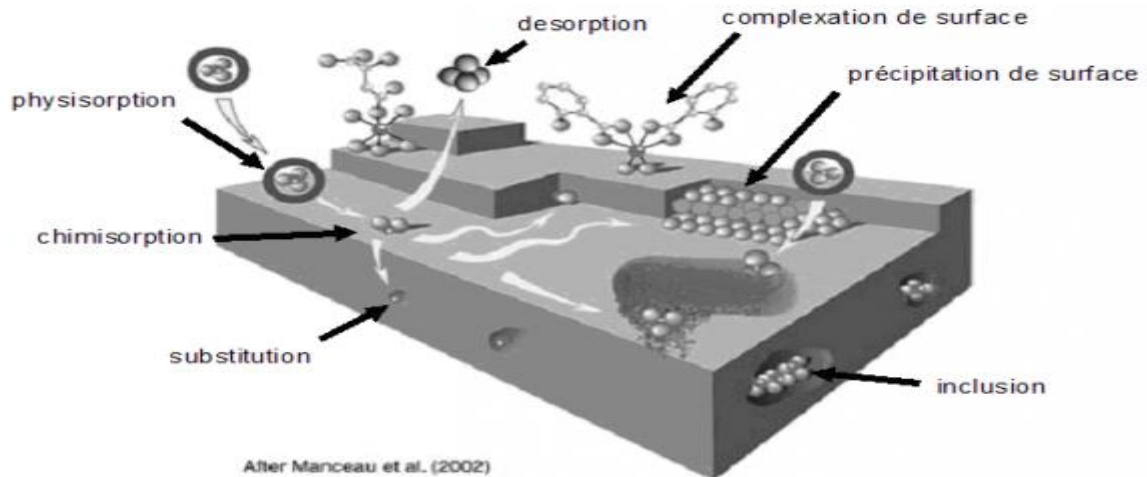


Figure II.4 Les principales interactions entre un atome et un solide (Manceau et al. 2002).

## Références Bibliographiques

- [1] **J. PERRONE.** *Etude des propriétés de rétention des carbonate fluoroapatites vis-à-vis de Ni (II), Am (III) et Th (IV).* 1999. Thèse de Doctorat. Paris 11.
- [2] **CAUSERET, Jean et HUGOT, Denise.** Influence du taux calcique du régime alimentaire sur l'utilisation physiologique du calcium de divers sels. ii.-étude comparative du carbonate de calcium et du phosphate tricalcique. In : *Annales de zootechnie.* 1958. p. 79-87.
- [3] **M. BEMBLI, KH. BOUGHZALA.** Structure des apatites, méthodes de synthèse et domaines d'application. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, 2022, vol. 15, p. 66-70.
- [4] **P. LAYROLLE, A. ITO, et T. TATEISHI.** Sol-gel synthesis of amorphous calcium phosphate and sintering into microporous hydroxyapatite bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, vol. 81, no 6, p. 1421-1428.
- [5] **N. KADIM.** *Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnementale.* 2014. Mémoire de Magister. Université de Bejaia.
- [6] **J. S. PRENER,** Nonstoichiometry in calcium chlorapatite. *Journal of Solid State Chemistry*, 1971, vol. 4, no 1, p. 49-55.
- [7] **E. BOUYER.** *Etude de la préparation de poudres et de dépôts à partir de suspension par plasma inductif : le cas de l'hydroxyapatite phosphocalcique.* 2000. National Library of Canada, Ottawa.
- [8] **Me I. KAY, R.A. YOUNG, A.S. POSNER.** Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature*, 1964, vol. 204, no 4963, p. 1050-1052.
- [9] **P. ROYCROFT, M. CUYPERS.** The etymology of the mineral name 'apatite': A clarification. *Irish Journal of Earth Sciences*, 2015, vol. 33, p. 71-75.
- [10] **F. C. M. DRIESSENS.** The mineral in bone, dentin and tooth enamel. *Bulletin des sociétés chimiques belges*, 1980, vol. 89, no 8, p. 663-689.
- [11] **S. RAYNAUD, E. CHAMPION, D. BERNACHE-ASSOLLANT, et al.** Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders. *Biomaterials*, 2002, vol. 23, no 4, p. 1065-1072.

- [12] **KH. BOUAZIZI, Z. Ben Aoun.** *Préparation et caractérisation chimique de l'hydroxyapatite par différentes méthodes.*2021
- [13] **E. BOUYER, F. GITZHOFER, et M. I. BOULOS,** Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2000, vol. 11, no 8, p. 523-531.
- [14] **F. Z. MEZAH.** *Caractérisations physico-chimiques et cinétique de bioactivité des biomatériaux.* 1955. Thèse de Doctorat. Université de Constantine.
- [15] **J. GÓMEZ-MORALES, J.TORRENT-BURGUES, T. BOIX, et al.** Precipitation of stoichiometric hydroxyapatite by a continuous method. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2001, vol. 36, no 1, p. 15-26.
- [16] **N. YAHIAOUI.** *Etude de l'absorption des composés phénologiques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif.* 2012. Thèse de Doctorat. Université de Tizi Ouzou.
- [17] **S. EL ASRI.** *Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales,* 2009.Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL.
- [18] **HE, Li-HONG, STANDARD, C. OWEN, TY TIFFANY, et al.** Mechanical behaviour of porous hydroxyapatite. *Acta Biomaterialia*, 2008, vol. 4, no 3, p. 577-586.
- [19] **G. MACCHI, D. MARANI, M. PAGANO, et al.** A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation. *Water Research*, 1996, vol. 30, no 12, p. 3032-3036.
- [20] **Th. DESCHAMPS, M. BENZAAZOUA, B. BUSSIÈRE et al.** Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. 2006.*VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement*, , vol. 7, no 2.
- [21] **S. SAOIAI.** *Matériaux fonctionnels à base de phosphate de calcium à applications environnementales.* 2011., Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL., Rabat.
- [22] **CAO, XINDE, MA, Q. LENA, D.R. RHUE, et al.** Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environmental pollution*, 2004, vol. 131, no 3, p. 435-444.

**CHAPITRE III**  
**Synthèse et caractérisation de**  
**l'hydroxyapatite**



## Chapitre III : Synthèse et caractérisation de l'hydroxyapatite

Ce chapitre est subdivisé en deux parties. Une première partie sera consacré à la description détaillée de la méthode de synthèse par voie aqueuse de l'hydroxyapatite phosphocalcique à partir du phosphate naturel de Djebel Onk de Tébessa. La deuxième partie sera dédiée à la présentation des différentes méthodes utilisées pour la caractérisation de la poudre préparée et également à l'interprétation des résultats obtenus.

### III.1. Préparation du phosphate naturel

Le phosphate naturel utilisé dans cette étude est issu du gisement de Kahf Sennoun. Ce gisement se localise dans les gisements de Djebel Onk de Tébessa en Algérie. Avant d'être utilisé comme adsorbant, ce dernier a subi un broyage ainsi qu'un lavage avec l'eau distillée suivi d'un tamisage pour obtenir plusieurs fractions. La fraction choisie est celle qui est riche en phosphate, dont la granulométrie est comprise entre 100 et 400  $\mu\text{m}$ .

### III.2. Synthèse de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel

La méthode de synthèse de l'apatite à partir du phosphate naturel que nous avons adopté est basée sur la dissolution d'une quantité de phosphate dans l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  à 65%) de concentration 1M afin de libérer les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ . Le mélange obtenu est agité à la température ambiante pendant 2 heures avec un agitateur magnétique afin d'assurer la dissolution totale du phosphate. Le mélange est ensuite filtré en utilisant un papier filtre. Le filtrat obtenu est neutralisé par l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium concentré ( $\text{NH}_4\text{OH}$  à 28%). Le pH du mélange est ajusté à une valeur comprise entre 10 et 11 (milieu basique). Le précipité formé est laissé sous agitation pendant 24 heures à la température ambiante puis filtré, lavé avec l'eau distillée et séché à 80°C pendant 24 heures. Enfin le solide obtenu est broyé, tamisé et conservé dans un flacon bien fermé (Figure III.1).

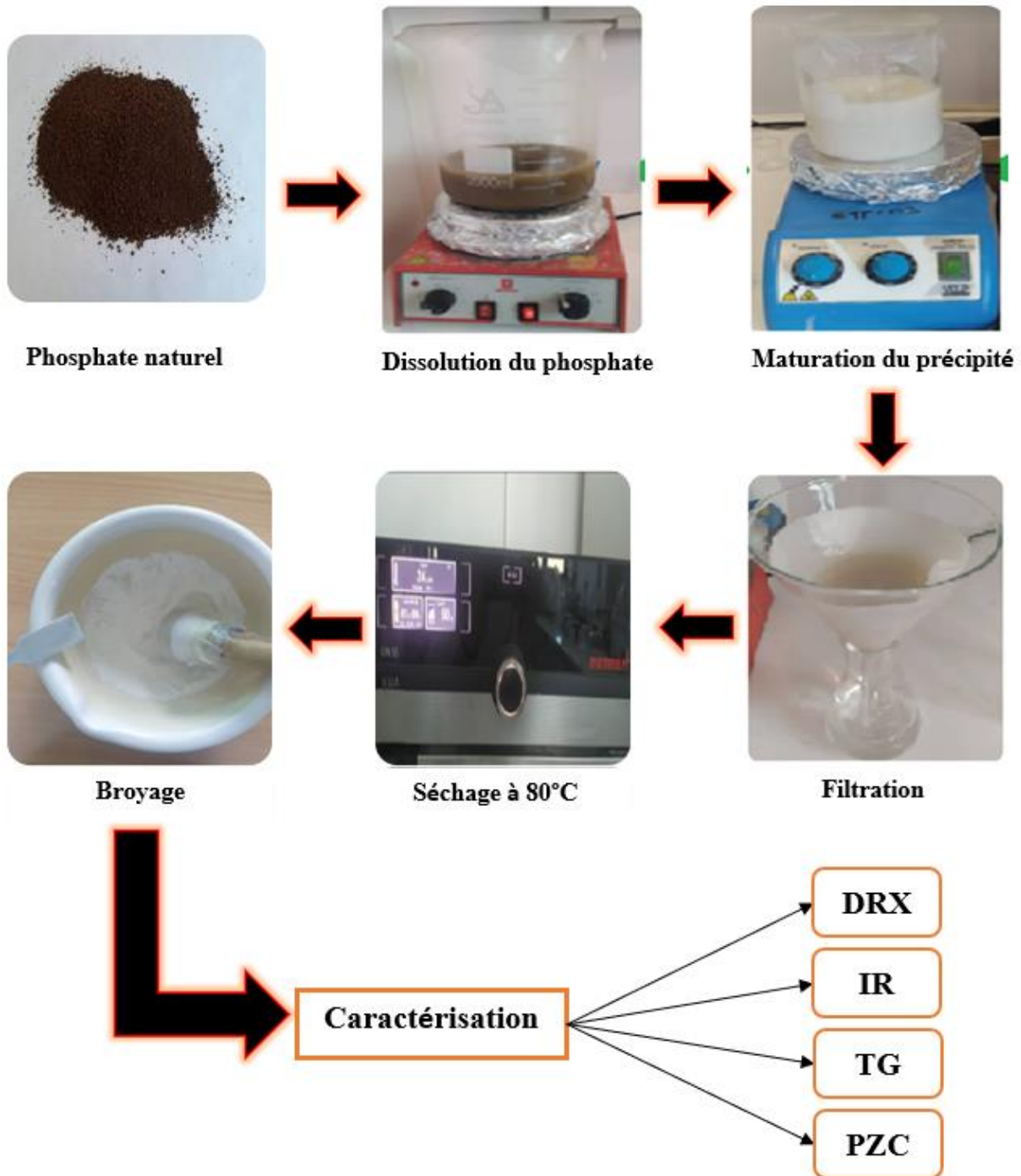


Figure III.1 Les étapes de synthèse de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel

### III.3. Techniques de caractérisations

#### III.3.1. Diffraction des rayons X

##### III.3.1.1. Principe de la méthode et conditions d'analyse

La diffraction par rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de

longueur d'onde  $\lambda$  donnée et les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espèce du réseau cristallin observé. Les rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle  $\theta$  [1].

La poudre d'hydroxyapatite préparée, finement broyée et compressée manuellement entre deux supports a été analysée à l'aide d'un diffractomètre RX de marque (PHILLIPS X pert proof) fonctionnant avec une anticathode de cuivre à la longueur d'onde  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . La vitesse de balayage était de  $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$  dans l'intervalle  $(2\theta)$  de  $10$  à  $80^\circ$

### III.3.1.2. Résultats et discussions

Le diffractogramme des rayons X relatif à la poudre d'hydroxyapatite est représenté sur la figure (III.2).

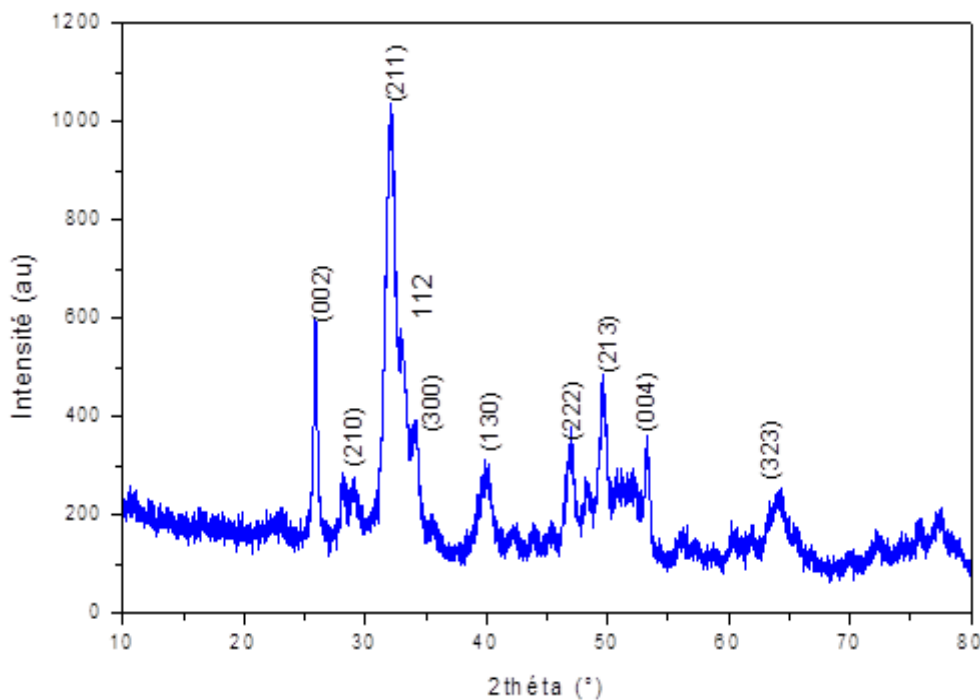


Figure III.2 Diagramme DRX de l'hydroxyapatite

L'analyse de ce diagramme DRX indique que la poudre préparée est composée d'une phase unique de structure apatitique moyennement cristallisée. Nous remarquons également l'existence de tous les pics observés habituellement sur le diffractogramme d'hydroxyapatite à savoir les trois raies principales d'indice de Miller 211-112-300 observées entre  $35^\circ$  et  $40^\circ$ . D'autres part, l'absence des pics séparés avec une intensité plus faible indique un bas degré de cristallinité [2].

### III.3.2. Spectroscopie Infrarouge

#### III.3.2.1. Principe de la méthode et conditions d'analyse

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau. Le domaine infrarouge est caractérisé par des radiations dont le nombre d'onde est compris entre 10 et 12500  $\text{cm}^{-1}$ . Il peut être divisé en trois régions [3] :

- Proche infrarouge : 12500  $\text{cm}^{-1}$ - 4000  $\text{cm}^{-1}$
- Infrarouge moyen : 4000  $\text{cm}^{-1}$ - 400  $\text{cm}^{-1}$
- Infrarouge lointain : 10  $\text{cm}^{-1}$ - 400  $\text{cm}^{-1}$

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre marque (IRAffinity-1 Shimadzu) piloté par un micro-ordinateur (Figure III.3). Le domaine spectral étudié s'étend de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les mesures sont réalisées sur des pastilles de mélange (KBr-poudres à analyser). Pour la préparation des pastilles nous avons pris une masse de 1,7 mg de la poudre, préalablement broyée dans un mortier en agate, est intimement mélangée à 80 mg de KBr. La pastille est formée en pressant ce mélange.



Figure III.3 Spectromètre IR-Rouge

### III.3.2.2. Résultats et discussions

Sur la figure (III.4) est représenté le spectre infrarouge de la poudre d'hydroxyapatite préparée :

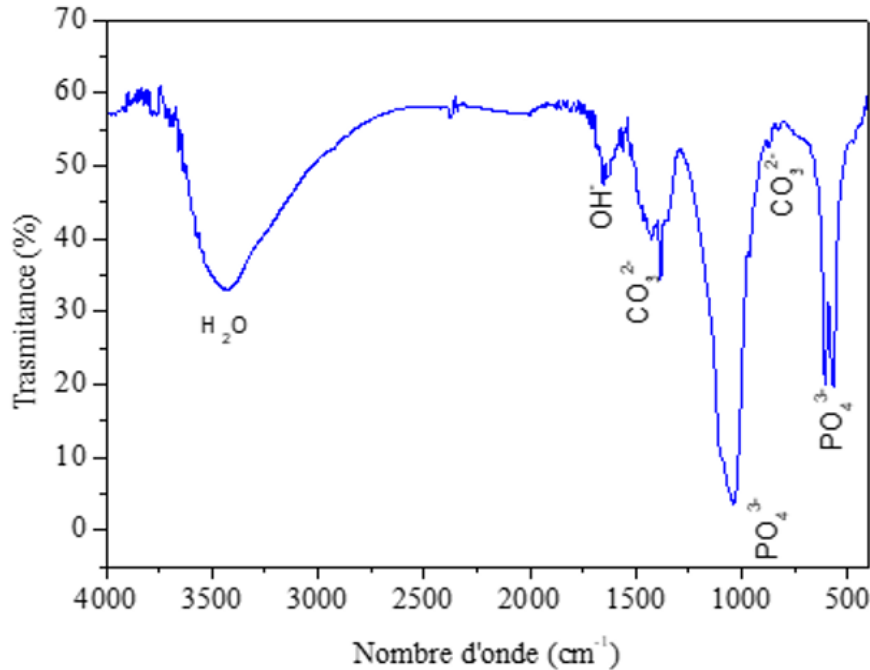


Figure III.4 spectre infrarouge de la poudre d'hydroxyapatite

L'analyse par spectroscopie IR de la poudre préparée met en évidence plusieurs bandes en particulier celles attribuables aux ions  $\text{PO}_4^{3-}$ . Les bandes d'absorption symétrique et antisymétrique des groupements  $\text{PO}_4$  se situent dans le domaine compris entre 1100 et 950  $\text{cm}^{-1}$  et celles de déformation entre 571 et 601  $\text{cm}^{-1}$  [4]. Nous avons identifié aussi les bandes d'adsorption caractéristiques des carbonates à 1430 et 871  $\text{cm}^{-1}$ . Nous remarquons également des bandes correspondantes à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles à 3456 et 1630  $\text{cm}^{-1}$ .

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus pour d'autres apatites phosphocalciques synthétiques [5,6].

### III.3.3. Analyse thermique

#### III.3.3.1. Principe de la méthode et conditions d'analyse

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique de caractérisation destinée à déterminer les transformations d'un échantillon par le suivi de la variation de masse en fonction de la température. Cette analyse repose sur un haut degré de précision pour trois types de mesures : la masse, la température et la variation de température [7]

Une courbe thermogravimétrique est enregistrée en fonction de la température, des variations de masse du composé étudié au cours du programme thermique de chauffage ou de refroidissement. Les courbes enregistrées en thermogravimétrie sont relatives à des réactions de décomposition produisant des phases hétérogènes permettant ainsi des variations de masse plus ou moins importantes.

### III.3.3.2. Résultats et discussions

Le comportement thermique de la poudre préparée a été étudié par analyse thermogravimétrique ATG (Figure III.5). L'analyse du thermogramme montre trois principales pertes de masses :

La première perte de 6,4 % observée entre la température ambiante et 300°C correspond à la désorption physique de l'eau.

La seconde perte est de 4,26 %, située entre 300°C et 450°C est attribuable à la désorption de l'eau de structure.

La dernière perte de masse de 4,71 % se situant entre 450°C et 1000°C correspond principalement à la décomposition des carbonates, qui ont été déjà détectés par spectroscopie IR.

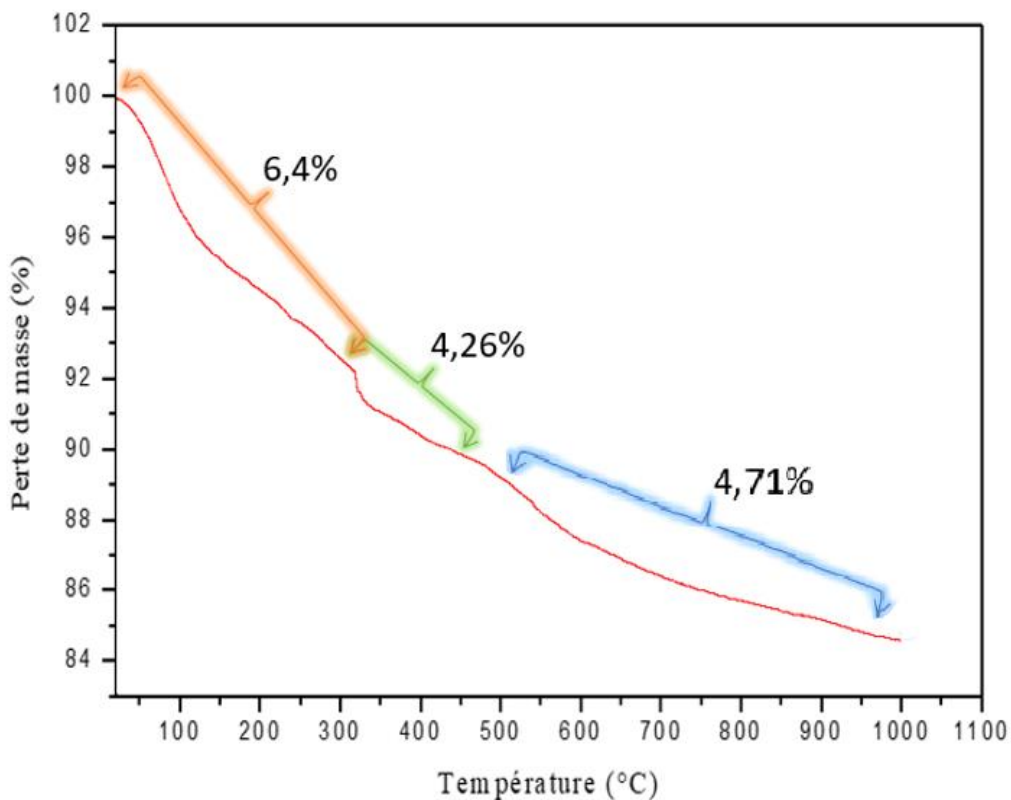


Figure III.5 Thermogramme de L'hydroxyapatite

### III.4. Détermination du point de charge nulle de l'hydroxyapatite

Le  $pH_{PZC}$  correspond au point de la solution pour lequel la charge de surface nette de solide est nulle, c'est à dire que la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives [8].

Afin de déterminer le  $pH_{PZC}$  de l'hydroxyapatite préparée, des volumes de 20 mL d'une solution de  $KNO_3$  (0,01 M) sont placés dans des erlenmeyers, le pH est ajusté de 2 à 11 en ajoutant l'hydroxyde de sodium (NaOH 1N) ou l'acide chlorhydrique (HCl 1N). 0,1 g de notre adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de  $KNO_3$ . Après 24 heures d'agitation, on mesure le  $pH_{Final}$  puis on trace ce dernier en fonction du  $pH_{Initial}$ . Le point d'intersection de la courbe  $pH_{Final}$  en fonction du  $pH_{Initial}$  avec la bissectrice représente le point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III.6) ci-dessous :

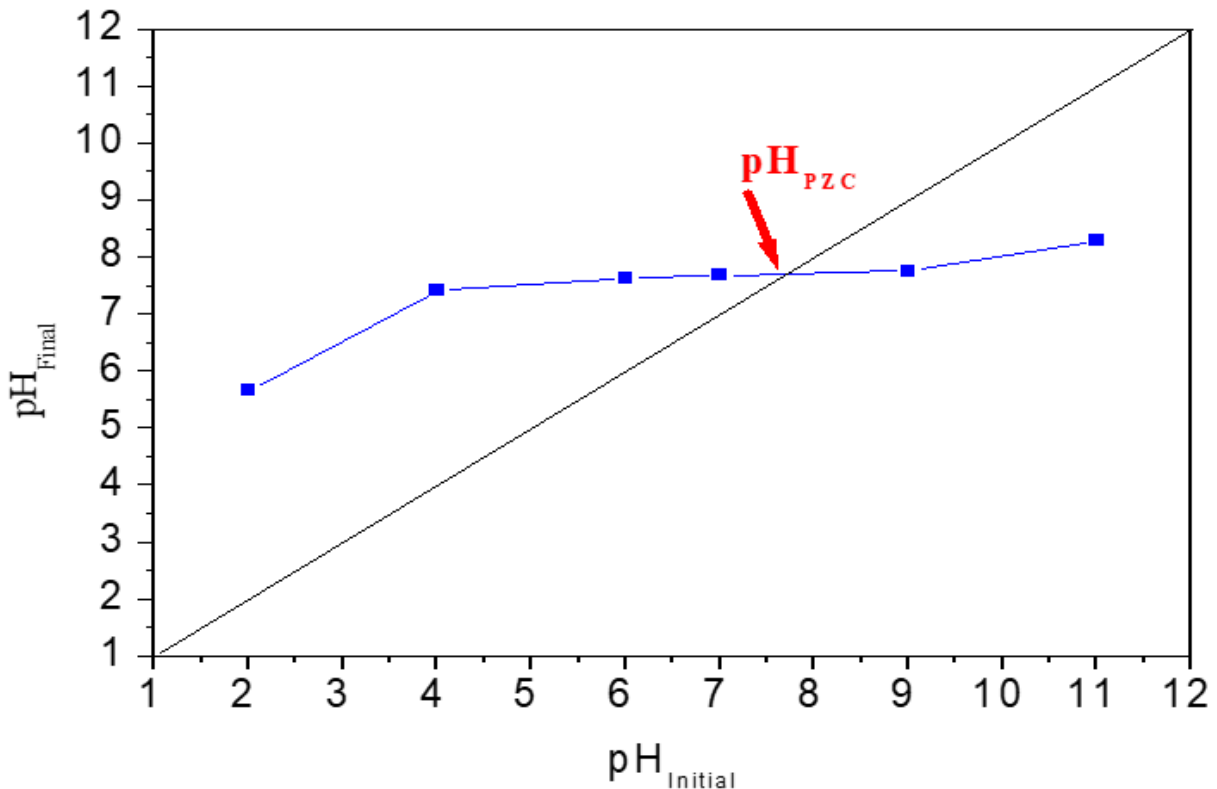


Figure III.6 Le point de charge nulle de l'hydroxyapatite

L'analyse de cette figure, indique que le  $pH_{PZC} = 7,5$ , ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement. Alors que pour des pH inférieurs à 7,5, la surface est chargée positivement.

### III.5. Caractérisation physique du matériau préparé

#### III.5.1. Masse volumique réelle

On place un échantillon de l'hydroxyapatite dans une étuve à 100°C afin de le déshydrater. Une petite quantité de masse connue est prélevée dans un pycnomètre taré et rempli avec du méthanol. L'ensemble est ensuite pesé. La connaissance de la tare, des masses d'hydroxyapatite et du méthanol utilisés ainsi que la masse volumique du méthanol, nous a permis de calculer la masse volumique réelle de l'hydroxyapatite.

Soit :

$$V_m = \frac{m_2}{\rho_m} \quad V_c = V_t - V_m \quad \rho_{réelle} = \frac{m_1}{V_c} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$m_1$  = masse du phosphate ;

$m_2$  = masse de méthanol ;

$m_t$  = masse totale du pycnomètre ;

$V_t$  = volume total (phosphate + méthanol = volume du pycnomètre);

$V_m$  = volume de méthanol utilisé ;

$V_c$  = volume réel du phosphate.

#### III.5.2. Masse volumique apparente

La méthode utilisée pour le calcul de la masse volumique apparente consiste à introduire dans une éprouvette préalablement lavée et séchée une quantité d'hydroxyapatite correspondant à un volume apparent quelconque. Afin de bien tasser les grains et éviter leur adhésion sur les parois de l'éprouvette, il est recommandé de secouer l'ensemble éprouvette plus échantillon.

La connaissance de la masse de l'échantillon  $m_e$  et du volume apparent ( $V_{app}$ ) permet d'accéder à la masse volumique apparente ( $\rho_{app}$ ) de l'hydroxyapatite.

$$\rho_{app} = \frac{m_p}{V_{app}} \quad .(\text{III.2})$$

Soit :

$m_p$  : masse de phosphate

$V_{app}$  : volume apparent.



### III.5.3. Volume poreux total

Le volume poreux total (V<sub>pt</sub>) s'exprime par :

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réel}} \quad (III.3)$$

### III.5.4. La porosité

La porosité représente l'ensemble des vides (ou pores) d'un échantillon de matériau solide donné, la porosité peut être calculée à partir de cette équation.

$$Porosité = 1 - \left(\frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}}\right) \quad (III.4)$$

### III.5.5. Le taux d'humidité

Dans le but de déterminer le taux d'humidité de l'hydroxyapatite, un échantillon de 2 à 3 grammes (à 0,1 mg près) est introduit dans un creuset taré préalablement séché (à 100°C), refroidi et pesé (m<sub>1</sub>).

La poudre répartie uniformément dans le creuset, est placée dans l'étuve chauffée à 100°C pendant 24 heures. A la sortie, l'ensemble est placé dans un dessiccateur pendant 30 minutes puis pesé à 0,1 mg près (m<sub>2</sub>). Deux déterminations sont effectuées sur chaque échantillon.

Le taux d'humidité de l'hydroxyapatite, exprimé en pourcentage massique, est donné par la formule :

$$H(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (III.5)$$

Avec

m<sub>1</sub> : masse en g du creuset vide et sec ;

m<sub>2</sub> : masse en g du creuset + masse de l'échantillon de l'hydroxyapatite avant étuvage ;

m<sub>3</sub> : masse en g du creuset + masse de l'échantillon après étuvage et refroidissement.

Les résultats obtenus par ces différentes méthodes sont rassemblés dans le tableau (III.1) suivant :

Tableau III.1 Caractéristiques physique de l'hydroxyapatite

Caractéristiques	%H	$\rho_{app}(g/mL)$	$\rho_{réelle}(g/mL)$	V.P.T (cm <sup>3</sup> /g)	La porosité
Hydroxyapatite	4,27	0,761	1,523	0,656	0,500

## Références Bibliographiques

- [1] **C. VERWILGHEN.** *Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères.* 2006. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse 3.
- [2] **F. YATAGHANE et N. FERGUENE.** *Préparation de l'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs : Application pour l'adsorption du plomb* 2009. Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université de Bejaia.
- [3] **M. HADIOUI.** *Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse.* 2007. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse 3.
- [4] **F. KHETAL et S. KHLIFI.** *Etude de la Cinétique d'adsorption du zinc sur une hydroxyapatite naturelle et synthétique.* 2008. Mémoire d'Ingénieur d'Etat. Université de Bejaia.
- [5] **S. EL ASRI.** *Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales.* 2009. Thèse de Doctorat, Université de Maroc
- [6] **N. BEZZI, T. AIFA, S. HAMOUDI et al.** Trace elements of Kef Es Sennoun natural Phosphate (Djebel Onk, Algeria) and how they affect the various Mineralurgic modes of treatment. *Procedia Engineering*, 2012, vol. 42, p. 1915-1927.
- [7] **H. SEBEI.** *Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices phosphocalciques.* 2013. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse.
- [8] **O. BIBBA, S. MESKI, H. KHIRDDINE.** Removal of a basic textile dye by releases of djebel Onk phosphates. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*, 2022, vol. 67, no 2.

# CHAPITRE IV

Adsorption du plomb sur  
l'hydroxyapatite préparée à  
partir du phosphate naturel

## **Chapitre IV : Adsorption du plomb sur l'hydroxyapatite préparée à partir du phosphate naturel**

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de la capacité de l'hydroxyapatite préparée à partir du phosphate naturel à piéger le plomb (Pb). Cet élément chimique constitue un danger majeur pour l'environnement et pour la santé humaine. C'est ainsi que de nombreux chercheurs ont porté un intérêt particulier à la mise en œuvre des méthodes permettant son élimination complète ou partielle des solutions aqueuses. Comme il a été indiqué dans le premier chapitre de ce travail, l'adsorption est l'une des méthodes les plus sollicitées par excellence. Les essais d'adsorption du plomb sur la poudre préparée ont été réalisés selon la méthode du réacteur fermé « batch ».

Dans le but de mettre en évidence l'effet des conditions opératoires sur le taux d'adsorption du plomb sur la poudre préparée ainsi que les mécanismes gouvernant sa rétention, nous avons subdivisé cette section en trois sous parties :

La première sous partie étudie l'influence des conditions opératoires (le pH, la concentration initiale en plomb et le temps de contact) sur la capacité d'adsorption de l'hydroxyapatite préparée

La deuxième est consacrée à l'étude des isothermes de fixation, et leur confrontation avec les modèles non linéaires les plus utilisés dans la littérature.

La troisième, détaille les modèles cinétiques (premier et second ordre) appliqués aux poudres étudiées.

### **IV.1. Procédure expérimentale du processus d'adsorption**

#### **IV.1.1. Préparation de la solution mère du plomb**

La solution mère du plomb employée (1000 mg/L) dans les expériences d'adsorption a été préparée par dissolution d'une masse connue du sel  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (319,5 mg) dans un 1L d'eau distillée. Les solutions filles pour les faibles et les fortes concentrations étudiées (10- 500 mg/L), sont obtenues par dilution de la solution mère.

#### **IV.1.2. Dosage du plomb par la spectroscopie d'adsorption atomique (SAA)**

Pour le dosage des solutions du plomb préparées, nous avons utilisé la méthode d'étalonnage qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous avons préparé, par dilution successive, une série de solutions de concentrations diluées allant de 1 mg/L à 30 mg/L. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie

d'absorption atomique (de marque Thermo Scientific ICE 3000 SEIES AA Spectromètre piloté par un ordinateur) (Figure IV.1) à la longueur d'onde  $\lambda = 228,8$  nm correspondants au maximum d'absorption des ions  $Pb^{2+}$ .

Nous avons établi ainsi la droite d'étalonnage qui représente l'absorbance en fonction de la concentration, dont les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine des faibles concentrations et obéissent à la relation de Beer Lambert donné par cette équation [1]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (IV.1)$$

Avec :

$I_0$  : Intensité de la radiation incidente ;

$I$  : intensité de la radiation après absorption ;

$\varepsilon$  : coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser ;

$C$  : concentration de l'élément à doser ;

$L$  : longueur du trajet dans la flamme contenant l'élément à doser.



*Figure IV.1 Représentation d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique SAA*

Une courbe d'étalonnage du plomb (Figure IV.2) a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles en ions  $Pb^{2+}$ .

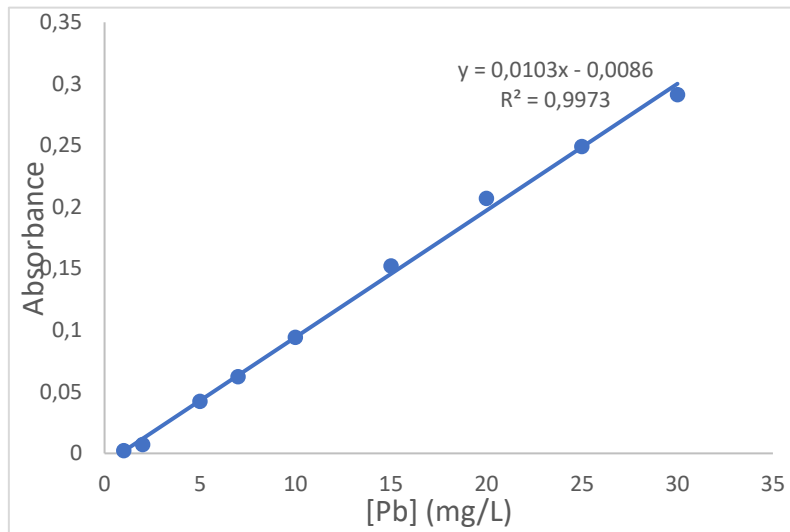


Figure IV.2 Courbe d'étalonnage du plomb

#### IV.1.3. Test d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur agité fermé (batch) (figure IV.3) à température ambiante. Une quantité donnée d'hydroxyapatite préparée a été mise en contact avec 250 ml de solution contenant le plomb à une concentration connue. La suspension a été agitée pendant 2 heures à l'aide d'un agitateur magnétique avec une vitesse de 300 tours par minute. Le pH de la suspension a été ajusté soit par l'acide chlorhydrique (HCl, 1N) soit par l'hydroxyde de sodium (NaOH, 1N). A la fin de l'adsorption, la suspension a été filtrée avec un papier filtre. Le filtrat obtenu est analysé par la spectroscopie d'absorption atomique SAA à la longueur d'onde  $\lambda = 228,8$  nm correspondant au maximum d'absorption des ions  $Pb^{2+}$ .

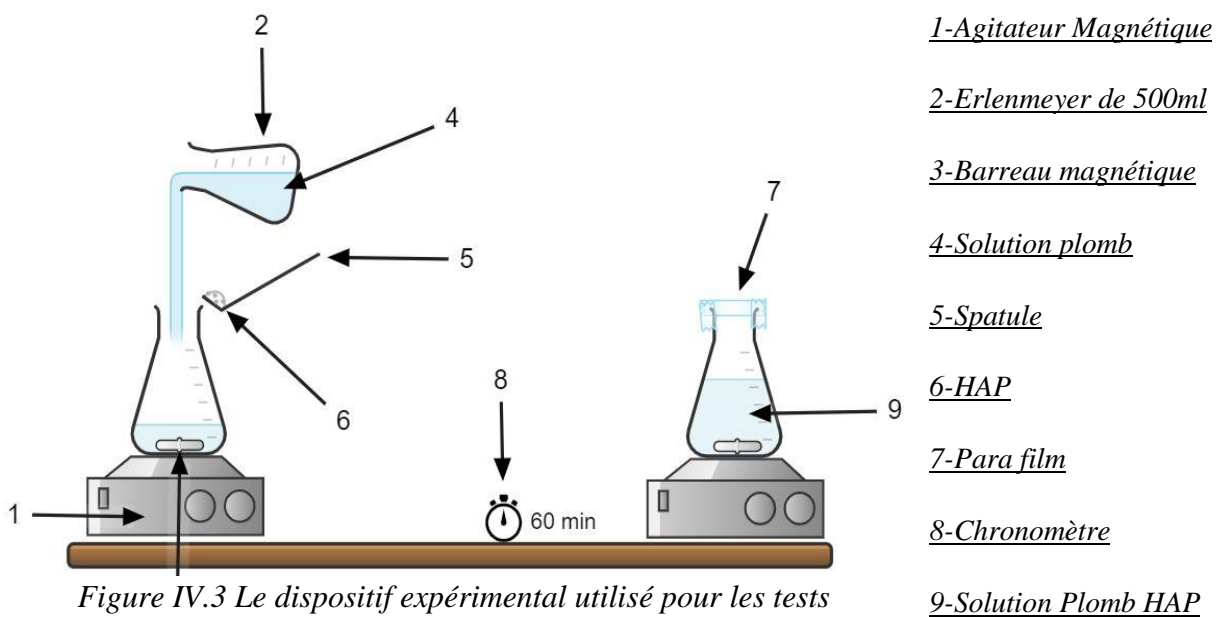


Figure IV.3 Le dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption

#### IV.1.4. Traitement des données expérimentales

##### IV.1.4.1. Calcul de la quantité adsorbée

Afin de calculer la quantité adsorbée à un instant  $t$ , nous avons utilisé l'équation suivante

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

$q_t$  : quantité adsorbée (mg/g) à l'instant  $t$  ;

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

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

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

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

##### IV.1.4.2. Calcul du taux d'adsorption

L'estimation du pourcentage d'adsorption s'est faite en utilisant l'équation suivante :

$$Y(\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100 \quad (IV.3)$$

#### IV.2. Effet des conditions opératoires

##### IV.2.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact adsorbat-adsorbant est l'un des facteurs qui influence le plus la quantité de soluté éliminée par adsorption. A cet effet, nous avons suivi l'évolution de la quantité du plomb adsorbée en fonction du temps à la température ambiante ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ) toute en fixant la concentration initiale en plomb à 200 mg/L et la concentration de la suspension à 4 g/L. La variation de la quantité adsorbée en fonction du temps est rapportée sur la figure (IV.4).

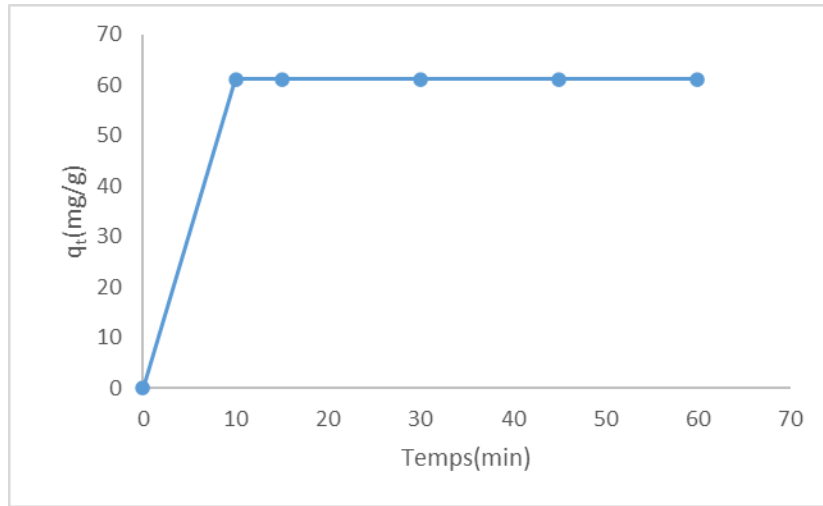


Figure IV.4 Evolution de la quantité du plomb adsorbée en fonction du temps

$$[\text{Pb}^{2+}] = 200 \text{ mg/L}, C_{\text{susp}} = 4 \text{ g/L et } T = 25 \pm 3^\circ\text{C}, W = 300 \text{ tr/min.}$$

D'après l'allure de la courbe obtenue, nous pouvons dire qu'il y a une forte affinité entre les ions  $\text{Pb}^{2+}$  et l'hydroxyapatite préparée. Cette courbe montre également que le processus d'adsorption se déroule en deux étapes bien distinctes :

Une première étape traduite par une évolution rapide de la quantité adsorbée dès les premières minutes. Ceci correspondrait à l'existence d'un grand nombre de sites vacants (libres) sur la surface de l'apatite permettant une rétention rapide des ions  $\text{Pb}^{2+}$ .

Une deuxième étape moins rapide et cinétiquement contrôlée, atteinte après 10 minutes de contact, qui indique une augmentation lente de la quantité adsorbée jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption ou presque tous les sites seront occupés.

#### IV.2.2. Effet du pH de la solution

Le pH joue un rôle très important sur le phénomène d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme de sorption. Ainsi, l'étude de l'adsorption à différent pH a été effectuées pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 7 en utilisant 1 g de l'hydroxyapatite dans un volume de 250 mL d'une solution de concentration 100 mg/L. L'évolution de la quantité de plomb adsorbée en fonction du pH est présentée dans la figure IV.5. Nous avons également suivi l'évolution du  $\text{pH}_{\text{final}}$  déterminé à l'équilibre en fonction du  $\text{pH}_{\text{initial}}$  et la courbe obtenue est dressée sur la même figure.



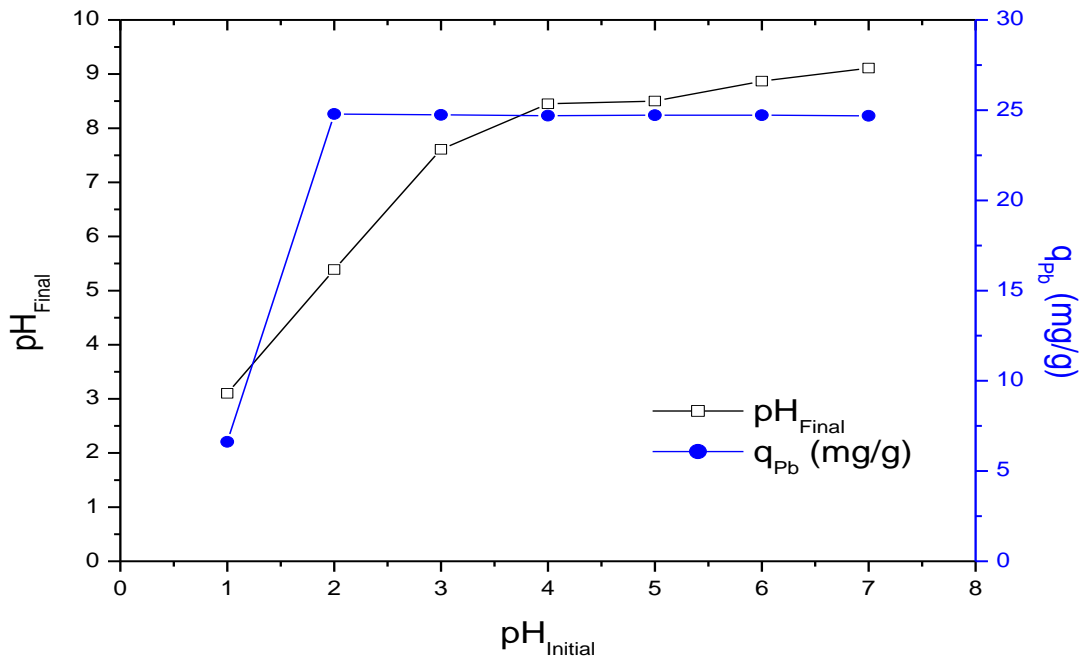


Figure IV.5 Evolution de la quantité du Pb adsorbée et du pH<sub>Final</sub> en fonction du pH<sub>Initial</sub>

(C<sub>susp</sub> = 4g/L, [Pb<sup>2+</sup>] = 100 mg/L et T= 25 ± 3°C, W =300 tr/min)

Les résultats présentés sur les figures IV.5 indiquent d'une part que tous les pH (pH ≥ 2) favorisent le processus d'adsorption du plomb sur l'hydroxyapatite préparée et d'autre part montre que pour des pH initiaux supérieurs à 2 les pH finaux sont supérieurs à 7. D'après le diagramme de phase du plomb cité dans le chapitre I (Figure I.2), indiquant que selon la concentration de la solution et le pH du milieu, le plomb peut former des complexes différents à savoir PbOH<sup>+</sup>, Pb(OH)<sub>2(aq)</sub> et Pb(OH)<sub>3</sub> à pH élevé qui se déposent ensuite sur la surface de l'hydroxyapatite. Ce qui laisse présager la contribution d'un autre phénomène en concurrence avec l'adsorption [2]. De ce fait pour la suite de notre étude, nous avons choisie de travailler à pH égal à 2. Ce dernier est choisi d'une part, pour éviter la complexation des ions Pb<sup>2+</sup> sous forme d'espèce hydroxylées et d'autre part pour maximiser l'adsorption.

Le faible taux d'adsorption a pH 1 peut être attribué à la compétition entre les ions H<sup>+</sup> et les ions Pb<sup>2+</sup> pour l'occupation des sites actifs.

#### IV.2.3. Effet de la concentration initiale

L'influence de la concentration initiale en ions Pb<sup>2+</sup> sur l'efficacité d'adsorption est un facteur très important. Pour démontrer l'effet de ce paramètre sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations initiales en Pb<sup>2+</sup>. Une masse égale à 1g

d'adsorbant est mise en contact avec 250 mL d'une solution de concentration variant de 10 à 500 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.6

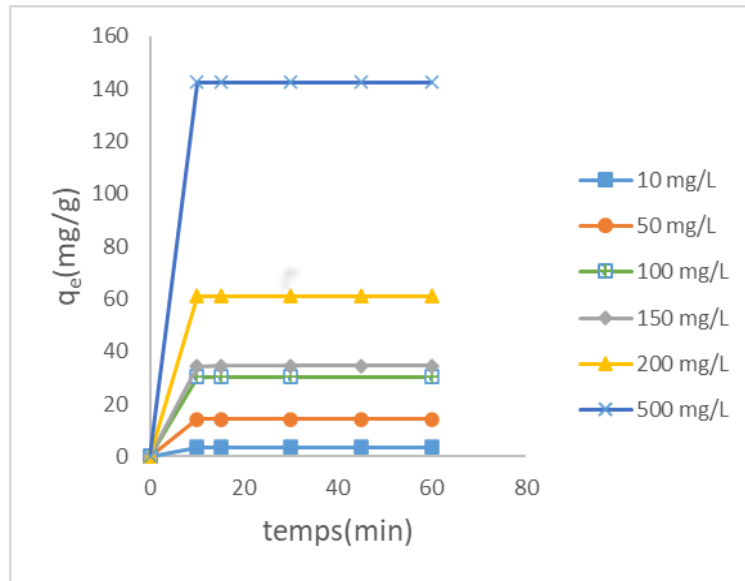


Figure IV.6 Evolution de la quantité de  $Pb^{2+}$  adsorbée en fonction de la concentration initiale en ions  $Pb^{2+}$

( $W=300$  tr/min,  $T=25\pm 3^\circ C$ ,  $C_{susp} = 4g/L$ ,  $pH=2$ ,

La figure (IV.6) montre que la quantité du plomb adsorbée augmente proportionnellement avec la concentration initiale. En effet, lorsque la concentration initiale augmente de 10 à 500 mg/L, la quantité du plomb adsorbée passe de 2,5 mg/g à 142,8 mg/g, ceci est dû aux forces d'attraction fortes entre les ions  $Pb^{2+}$  et l'hydroxyapatite préparée.

Notons également que l'adsorption totale respectif à chacune des différentes concentrations se fait dans le même laps de temps soit aux environs de 10 min. Ces Résultats démontrent la bonne affinité qui existe entre l'adsorbant et l'adsorbant choisis soit le plomb et l'HAP respectivement.

### IV.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour décrire la relation entre la concentration dans une solution aqueuse et la quantité d'adsorbant lié à l'équilibre biphasique [3]. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. Il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, il permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérale entre molécules ou non.

L'isotherme d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur l'hydroxyapatite préparée à partir du phosphate naturel est présentée sur la figure (IV.7) ci-dessous :

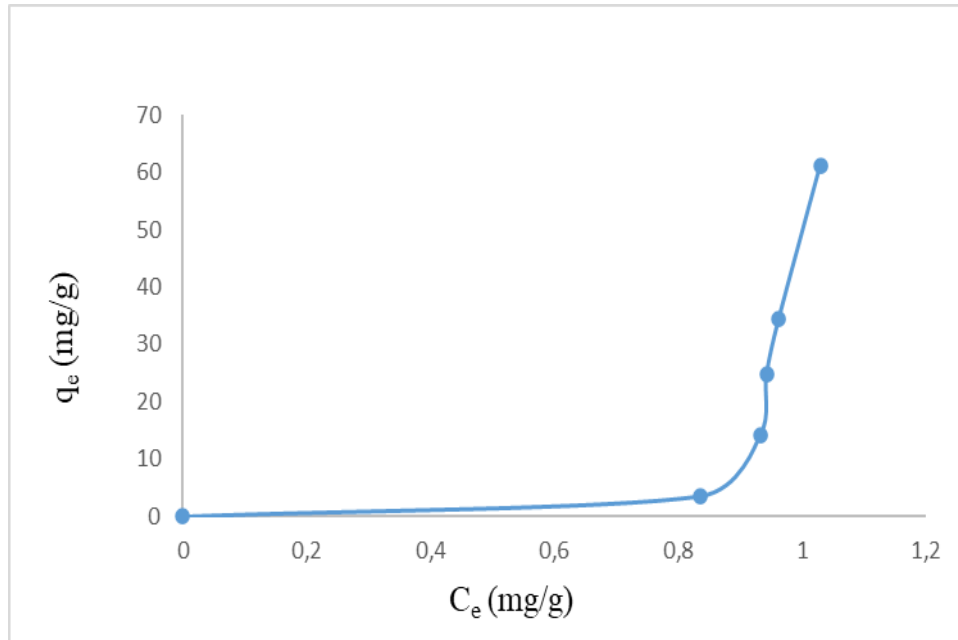


Figure IV.7 Isotherme d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur l'hydroxyapatite

( $C_{susp} = 4g/L$ ,  $[Pb^{2+}] = 10-200 mg/L$  et  $T = 25 \pm 3^\circ C$ ,  $W = 300 tr/min$ )

D'après la classification de Giles et al., [4], l'isotherme est de type S. Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Cette forme d'isotherme indique que les ions adsorbés favorisent l'adsorption ultérieure d'autres ions (adsorption coopérative), Ceci est dû aux ions qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels ils se tassent les uns contre les autres. [5].

#### IV.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'approche la plus exploitée pour évaluer l'élimination du plomb sur l'apatite préparée, est l'établissement d'une isotherme de sorption. Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration résiduelle ( $C_e$ ). Dans ce travail on va se contenter à l'étude de deux modèles mathématiques à savoir celui de Langmuir et Freundlich.

Bien que la régression linéaire soit une méthode qui est largement utilisée pour déterminer les paramètres des isothermes, cependant au cours des dernières années, plusieurs chercheurs suggèrent la méthode non linéaire comme la meilleure pour déterminer les isothermes

d'adsorption, en raison de sa minimisation d'erreur entre les résultats expérimentaux et calculés [5]. En fait, la linéarisation des équations des isothermes non- linéaires change leurs formes primitives, ce qui peut changer la structure de distribution d'erreur et par conséquent produire des résultats différents.

Le tableau (IV.1) résume les formes linéaire et non linéaire des modèles utilisés dans cette étude.

Tableau IV.1 Les formes linéaires et non linéaires des modèles de Langmuir et Freundlich [6]

Isothermes	Non linéaire	Linéaire	Tracé
Langmuir	$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{q_e}{C_e} = K_L \cdot q_e - K_L \cdot q_m$	$\frac{q_z}{C_e} = f(q_e)$
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$\text{Ln}q_e = \frac{1}{n} \text{Ln}C_e + \text{Ln}K_F$	$\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$

La représentation graphique des équation linéaire et non linéaire des deux modèles sont présentés sur les figures (IV.8) et (IV.9).

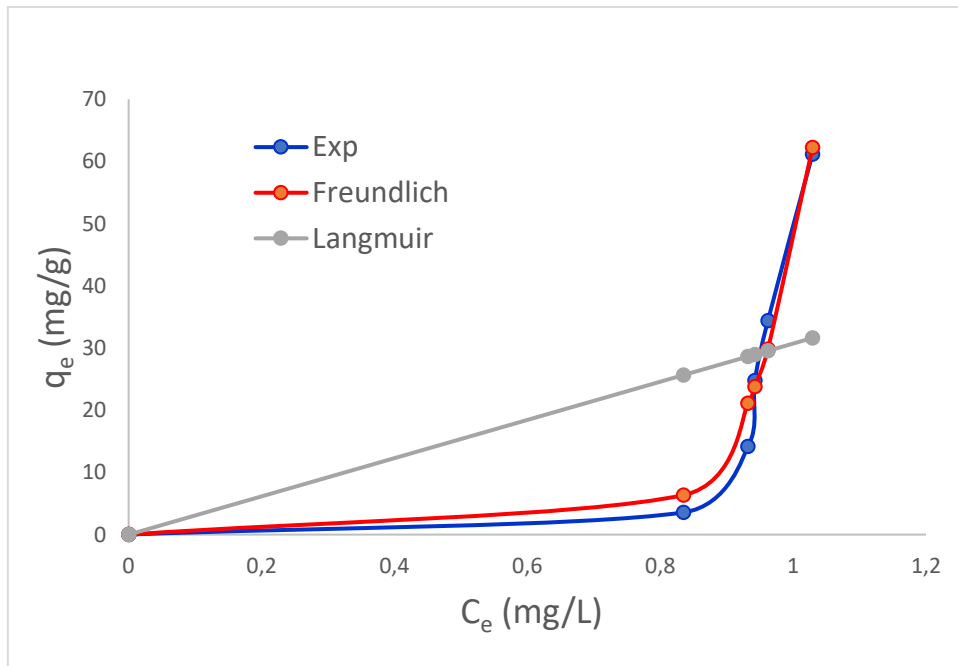


Figure IV.8 Représentations non linéaires des modèles de Langmuir et Freundlich

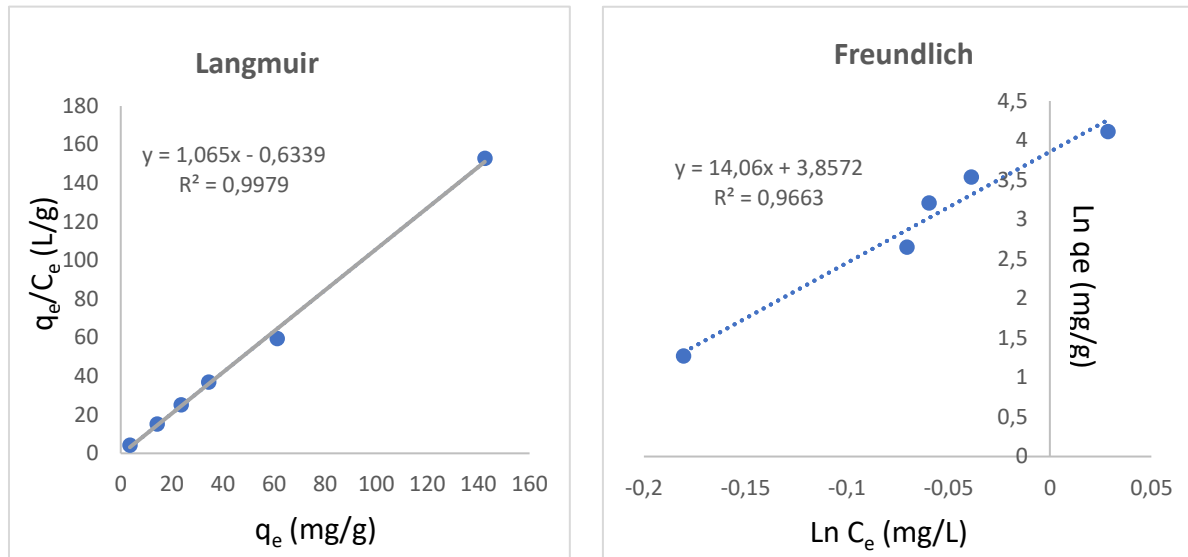


Figure IV.9 Représentations linéaires des modèles de Langmuir et Freundlich

W=300 tr/min, T=25±3°C, C<sub>susp</sub>= 4g/L, pH=2

A partir des équations des droites des formes linéaires, nous avons calculé les valeurs des constantes de Freundlich ( $K_F$  et  $1/n$ ) et de Langmuir ( $q_m$  et  $K_L$ ) et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.2.

Les valeurs de ces paramètres déterminées à partir des formes non linéaires sont calculées en utilisant l'outil d'optimisation Solveur d'Excel

Tableau IV.2 paramètres des modèles Langmuir et Freundlich déterminés à partir des formes linéaires et non linéaire.

Forme linéaire			Forme non linéaire		
<b>Langmuir</b>					
$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
0,664	1,065	0,997	$2,45 \cdot 10^3$	0,0012	0,877
<b>Freundlich</b>					
$1/n$	$K_F$	$R^2$	$1/n$	$K_F$	$R^2$
14 ,06	46,992	0,966	10,91	45 ,498	0,964

L'analyse des résultats dressés dans ce tableau (IV.2) indique que le modèle de Freundlich est le plus adapté pour décrire l'adsorption du plomb sur l'hydroxyapatite préparée. La valeur de la constante de Freundlich  $K_F$  montre la Grande capacité de sorption de HAP vis-à-vis du plomb avec une valeur de  $K_F$  très grande.

La représentation satisfaisante de la courbe de sorption par l'équation de Langmuir ( $q_e/C_e = f(q_e), R^2$ ), ne signifie pas forcément que le phénomène décrit obéit à ce modèle, car l'écart important entre les quantités maximales ( $q_m$ ) déterminées par les formes linéaire et non linéaire et les quantités adsorbées déterminées expérimentalement confirme la non-conformité de ce modèle. Ces résultats sont logiques, car le modèle de Langmuir suppose la formation d'une monocouche (isotherme L) et l'absence d'interactions entre les molécules d'adsorbat, ce qui contredit les hypothèses de l'isotherme de type S obtenu dans notre cas.

#### **IV.4. Cinétique d'adsorption**

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbée en fonction du temps et fournit également des informations sur le mécanisme d'adsorption ainsi que sur la manière dont le soluté est transféré de la phase liquide à la phase solide.

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour modéliser la cinétique d'adsorption d'un matériau. Dans ce travail, nous avons utilisé deux modèles cinétiques pour identifier le mécanisme du procédé d'adsorption, pour quantifier les variations de la quantité adsorbée avec le temps et également pour évaluer les paramètres de la cinétique.

##### **IV.4.1. Cinétique de pseudo-premier ordre**

Le modèle de pseudo-premier ordre a été appliqué pour les différentes concentrations initiales en plomb, l'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme [7] :

$$\ln(q_e - qt) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (IV.5)$$

Avec  $q_e$  et  $q_t$  (mg/g) sont respectivement les quantités du plomb adsorbées à l'équilibre et à un temps  $t$ ,  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante cinétique de la réaction d'adsorption.

Les tracés  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps sont représentés sur la figure suivante :

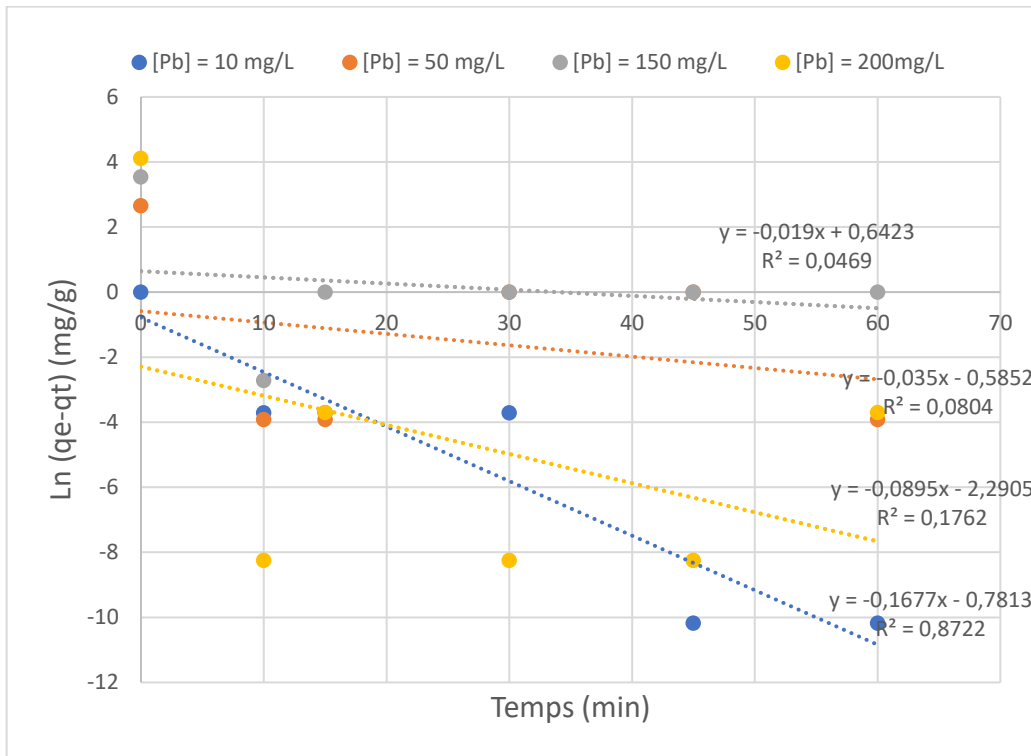


Figure IV.10 Représentation linéaire du modèle cinétique du premier ordre

$$w = 300 \text{ t } C_{\text{susp}} = 4\text{g/L}$$

Les paramètres cinétiques et les valeurs des coefficients déterminés à partir de la forme linéaire du modèle pseudo premier ordre en fonction de la concentration du plomb (résultats non présentés), indiquent que les faibles valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  et l'écart important entre les quantités adsorbées déterminées expérimentalement ( $q_{e(\text{exp})}$ ) et calculées à partir du modèle ( $q_{e(\text{cal})}$ ) révèlent que la cinétique du premier ordre ne décrit pas l'adsorption du plomb sur la poudre préparée.

#### IV.4.2. Cinétique de pseudo-second-ordre

Nous avons également testé le modèle cinétique de pseudo-second ordre sous sa forme linéarisée donnée par l'équation IV.6 pour l'étude de l'adsorption du plomb sur l'hydroxyapatite, c'est-à-dire en portant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ . [7]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{IV.6})$$

Où  $K_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second-ordre.

Les tracés obtenus sont présentés sur la Figure (IV.11).

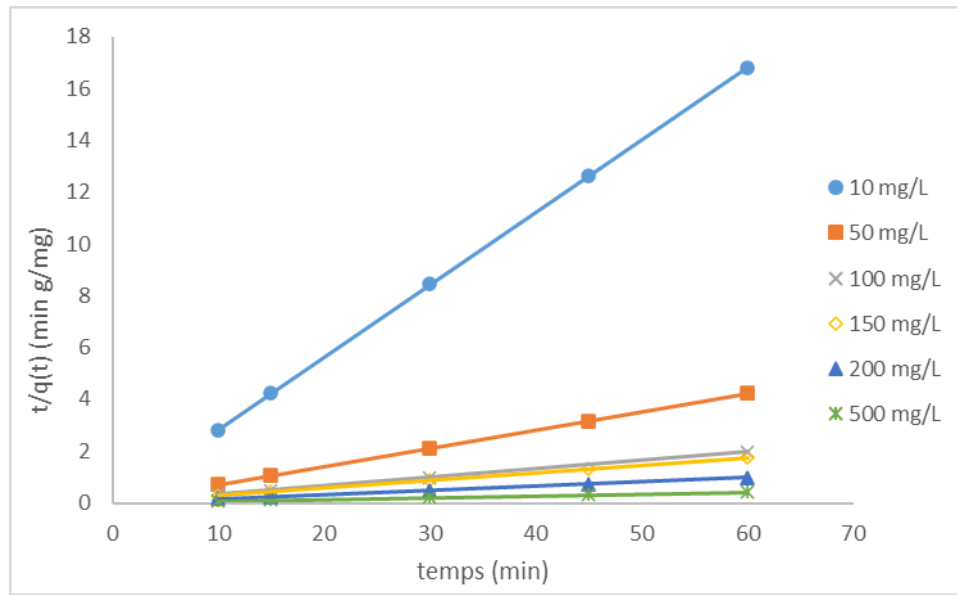


Figure IV.11 Représentation linéaire du modèle cinétique du second ordre.

$$w = 300 t C_{susp} = 4g/L$$

Les courbes obtenues en portant  $t/qt$  en fonction du temps sont des droites de la forme  $y = ax + b$ . Ces dernières nous ont permis de calculer les valeurs de  $k_2$ ,  $q_e$  cal, et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ). Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau (IV.3).

Tableau IV.3 Constantes du modèle pseudo-second-ordre

C (mg/L)	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R_2$	$q_e^{ca}$ (mg/g)	$q_e^{exp}$ (mg/g)
10	1,950	1	3,575	3,567
50	-8,307	1	14,164	14,160
150	2,102	1	34,482	34,426
200	3,842	1	61,975	61,1504
500	4,900	1	142,857	142,48

En se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  ( $R^2$  proche de 1) relatifs à la linéarité des droites, nous constatons que la cinétique pseudo-seconde ordre est le meilleur modèle qui présente les résultats expérimentaux. Nous remarquons également que les quantités adsorbées calculées à partir du modèle pseudo second ordre, sont très proches des quantités adsorbées déterminées expérimentalement.



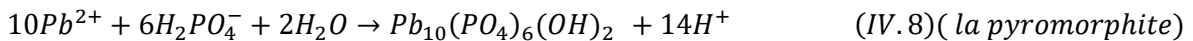
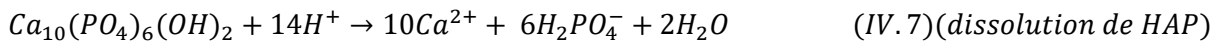
#### IV.5. Le mécanisme d'adsorption du plomb sur l'hydroxyapatite

Comme nous l'avons déjà constaté dans les précédents chapitres, le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres à savoir les conditions opératoires, la surface spécifique et par conséquent du nombre de sites actifs présents sur la surface de l'adsorbant.

L'étude que nous avons menée relative à l'adsorption du plomb sur l'hydroxyapatite préparée révèle que le mécanisme d'adsorption des ions plomb  $Pb^{2+}$  sur la poudre synthétisée pourrait être une combinaison de plusieurs mécanismes de piégeage :

- Le premier mécanisme est une succession de deux réactions :

Dissolution de l'HAP puis précipitation de la pyromorphite. Cette étape peut être justifiée par l'augmentation rapide du  $pH_{Final}$  de la solution en fonction du temps qui est due à la consommation des ions  $H^+$  et la dissolution de l'hydroxyapatite pour donner des ions  $H_2PO_4^-$  suivant l'équation décrite par (IV.7) et puis la précipitation de la pyromorphite suivant la réaction (IV.8) [8].



Le deuxième mécanisme est l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur la surface de l'hydroxyapatite suivie d'un échange ionique (Figure IV.12) entre les ions  $Pb^{2+}$  et les ions de calcium  $Ca^{2+}$  de l'hydroxyapatite selon la réaction ci-dessous [8] :

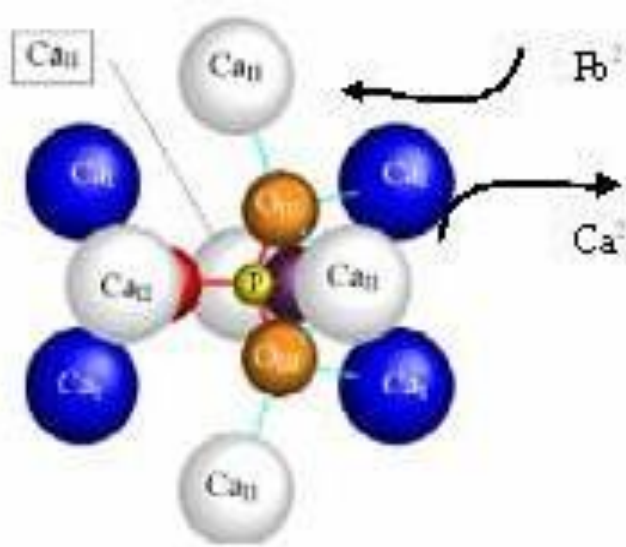


Figure IV.12 Mécanisme de l'échange ionique

Parfois ces deux mécanismes sont difficiles à dissocier puisqu'ils peuvent avoir lieu en même temps et que le produit final est similaire (HAP dont le calcium est plus ou moins substitué par le plomb). Lorsque la totalité du calcium est remplacé par le plomb, on parle alors de pyromorphite.

### **Références Bibliographiques**

- [1] **T. BOUAZIZ.** *Adsorption de colorant anionique « méthylorange » sur un biosorbant (coquille d'amande).* 2019. Thèse de Doctorat. Université De M'Sila.
- [2] **B. DJEBABRA, N.E. LAMRI, et A. BENOSMANE.** *Elimination Du Colorant Rose Bengale En Solution Aqueuse Par Adsorption Sur Un Charbon Actif.* 2021.
- [3] **N. KANIA.** *Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau.* 2010. Thèse de Doctorat. Artois.
- [4] **A. LÓPEZ-DELGADO, C. PÉREZ, F. A. LOPEZ,** *Sorption of heavy metals on blast furnace sludge.* *Water Research*, 1998, vol. 32, no 4, p. 989-996.
- [5] **S. MESKI, S. ZIANI, H. KHIREDDINE et al.** *Elaboration of the hydroxyapatite with different precursors and application for the retention of the lead.* *Water Science and Technology*, 2011, vol. 63, no 10, p. 2087-2096.
- [6] **N. MOUSSAOUI, S. MESKI, N. TAZIBT et al.** *Elaboration et caractérisation d'une hydroxyapatite.* 2018. Mémoire de Master, Université de Bejaia.
- [7] **A. Hamouche.** *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels.* 2013. Thèse de Doctorat. Université de Boumerdès.
- [8] **S. MESKI.** *Étude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : modélisation de la synthèse des apatites par les plans d'expériences.* 2012, Thèse de Doctorat. Université de Bejaia

## CHAPITRE V

Modélisation par un plan composite de  
l'adsorption d'un mélange de deux  
polluants (métal – colorant) sur  
l'hydroxyapatite

## Chapitre V : Modélisation par un plan composite de l'adsorption d'un mélange de deux polluants (métal - colorant) sur l'hydroxyapatite

### V.1. Définition des plans d'expériences

Un plan d'expériences n'est pas une série d'essais au hasard ni sélectionné par la seule intuition, mais une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais et en utilisant un modèle postulé [1]. La méthodologie des plans d'expériences se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée conduira fréquemment à une analyse et une interprétation statistique relativement simple des résultats.

L'utilisation des plans d'expériences dans des systèmes simples ou complexes ayant des fonctions d'étude de type :  $y=f(xi)$  ( $y$  : réponse du système ;  $xi$  : facteurs ou variables d'entrée du système, elles peuvent être continues ou discrètes, qualitatives ou quantitatives), permet d'éclaircir et de comprendre le fonctionnement de ces derniers en les simulant à une boîte noire (Figure V.1), dont le contexte d'utilisation consiste à entreprendre les essais sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié (l'information sur le phénomène est acquise à partir de l'expérimentation et du modèle). De ce fait, il est à noter que les plans d'expériences ne sont pas un outil destiné a priori à la recherche fondamentale car ils ne permettront jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié [2]

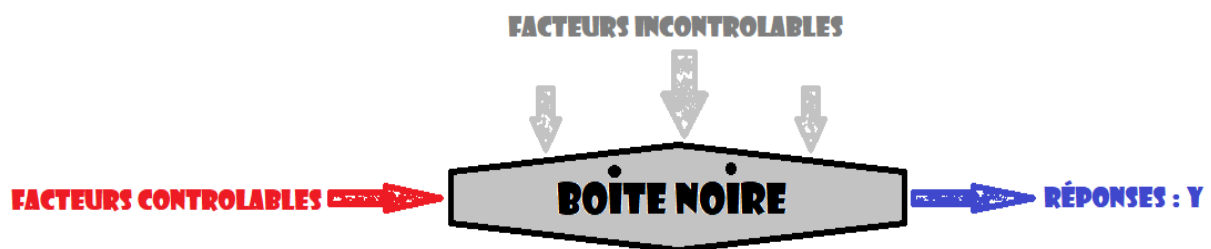


Figure V.1 Schéma représentatif du contexte de la boîte noire et du principe des plans d'expériences

### V.2. Principe des Plans d'expériences

Le principe des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs à chaque essai. Ceci permettra d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, de détecter les interactions entre les facteurs et de déterminer le réglage dit optimal de ces derniers par rapport à une réponse donnée [3].

### V.3. Différents modèles des Plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expériences classiques adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, les plus utilisés sont [4-6] :

- ✓ Plans factoriels complets ;
- ✓ Plans factoriels fractionnaire ;
- ✓ Plans de mélange
- ✓ Plans de Plackett et Burman ;
- ✓ Tables de Taguchi ;
- ✓ Plans de Koshal ;
- ✓ Plans Doehlert ;
- ✓ Plans composites centrés.

En outre, les plans d'expériences peuvent être vus comme un ensemble de méthodes, d'outils qui peuvent être choisis en fonction des objectifs de l'étude à effectuer. Ainsi, dans ce qui suit, nous présentons le plan choisi pour cette étude « le plan composite », qui est un plan rapide et facile à mettre en œuvre.

#### V.3.1. Plans composites centrés

Les plans composites centrés sont des plans souvent utilisés car ils se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. Ces plans basés généralement sur des modèles mathématiques de second degré, ont été proposés par Box et Wilson (1951) en vue d'estimer avec un maximum de précision des surfaces de réponse quadratiques et, par leur intermédiaire, des conditions optimales d'une étude [3].

En effet, les plans composites centrés consistent à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile. La Figure (V.2), représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel  $2^{k=2}$ . Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile. De ce fait, le nombre total d'essais(N) à réaliser est la somme de [4]:

- $n_f$  essais d'un plan factoriel complet ( $n_f = 2^k$ ) ;
- $2.k$  essais en étoile sur les axes à une distance  $\varpi$  du centre du domaine ;
- $N_0$  essais au centre du domaine.

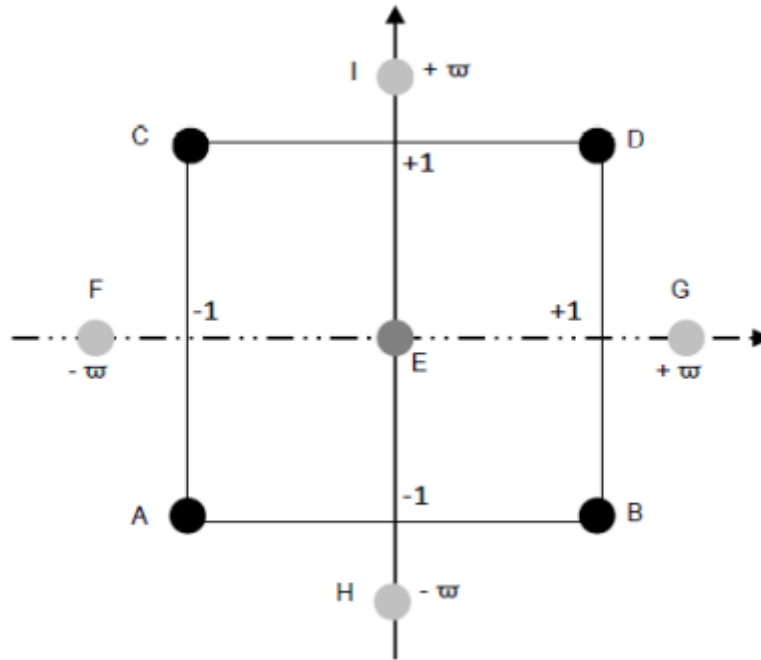


Figure V.2 Schéma représentatif d'un plan composite pour l'étude de deux facteurs [3].

Il est à noter que l'expérimentateur peut déterminer le nombre  $N_0$  de points au centre et les valeurs du paramètre  $w$  qui sont fonction du nombre de facteurs  $k$ , à partir des critères d'optimalité sélectionnés pour le plan composite étudié.

Dans notre cas :

$$w = (2^k)^{\frac{1}{4}} = 2 \quad (V.1)$$

### V.3.2. Protocole expérimental et préparation du mélange

Dans le but d'étudier l'adsorption d'un mélange de deux polluants (le plomb (Pb) et le colorant jaune brillant basique (JB)) sur une hydroxyapatite préparée à partir du phosphate naturel, un volume de 250 mL de solution contenant les deux polluants au concentration désirée est mis en contact, au temps  $t = 0$ , avec une quantité connue d'hydroxyapatite. Les concentrations initiales en Pb et en JB, la concentration de la suspension et le temps de contact sont fixés selon la matrice des expériences présentée dans le tableau V.2. La vitesse d'agitation est fixée à 300 tr/min. Pour déterminer la concentration finale des deux polluants, l'échantillon est filtré puis analysé avec un spectrophotomètre UV-visible et un spectrophotomètre d'absorption atomique SAA aux longueurs d'ondes maximales des deux polluants (JB :  $\lambda_{\max} = 412$  nm, Pb :  $\lambda_{\max} = 228,8$  nm). La courbe d'étalonnage du jaune brillant ainsi que ces caractéristiques sont présentées dans l'annexe A.

#### V.4. Domaine d'étude du plan d'expériences

##### V.4.1. Choix des facteurs étudiés

Quatre facteurs ont été choisis pour étudier l'adsorption d'un mélange de deux polluants sur l'hydroxyapatite préparée à partir du phosphate naturel. Les facteurs étudiés ainsi que leurs domaines d'études sont présentés dans le tableau (V.1) ci-dessous :

*Tableau V.1 Domaine d'étude*

<b>Variables</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>-α</b>	<b>+α</b>
<b>Temps de séjours (min)</b>	30	45	60	15	75
<b>[JB] (mg/L)</b>	30	45	60	15	75
<b>[Pb] (mg/L)</b>	30	45	60	15	75
<b>[C<sub>susp</sub>] (g/0,25 L)</b>	0,25	0,375	0,5	0,125	0,875

Le traitement des données issues des plans d'expériences, exige l'utilisation de variables sans dimension ( $x_1, x_2, \dots, x_k$ ), appelées aussi variables centrées réduites ou variables codées, à la place des variables réelles ( $Z_1, Z_2, \dots, Z_k$ ).

Ce passage de la variable réelle à la variable codée est donné par l'équation suivante [3] :

$$x_i = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (V.2)$$

$$Z_j^0 = \frac{Z_{jmax} + Z_{jmin}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2} \quad (V.3)$$

Avec :

$X_i$  : Variable centrée réduite ou variable codée ;

$Z_j$  : Facteur contrôlable (variable réelle) ;

$Z_j^0$  : Variable réelle correspondante au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

$\Delta Z_j$  : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des  $Z_j$  ;

$Z_{min}$  : Valeur minimale de la variable réelle ;

$Z_{max}$  : Valeur maximale de la variable réelle.

Le tableau (V.2) décrit la matrice expérimentale utilisée, il présente les domaines d'études choisis et précise les niveaux de chaque facteur.



Tableau V.2 domaine d'étude du plan composite à quatre facteurs

Expérience N°	Matrice d'expérience codée				Plan expérimental réel			
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Temps (min)	[JB] (mg/L)	[Pb] (mg/L)	C <sub>susp</sub> (g/L)
01	-1	-1	-1	-1	30	30	30	0,250
02	-1	-1	-1	+1	30	30	30	0.500
03	-1	-1	+1	-1	30	30	60	0.250
04	-1	-1	+1	+1	30	30	60	0.500
05	-1	+1	-1	-1	30	60	30	0.250
06	-1	+1	-1	+1	30	60	30	0.500
07	-1	+1	+1	-1	30	60	60	0.250
08	-1	+1	+1	+1	30	60	60	0.500
09	+1	-1	-1	-1	60	30	30	0.250
10	+1	-1	-1	+1	60	30	30	0.500
11	+1	-1	+1	-1	60	30	60	0.250
12	+1	-1	+1	+1	60	30	60	0.500
13	+1	+1	-1	-1	60	60	30	0.250
14	+1	+1	-1	+1	60	60	30	0.500
15	+1	+1	+1	-1	60	60	60	0.250
16	+1	+1	+1	+1	60	60	60	0.500
17	0	0	0	0	45	45	45	0,375
18	0	0	0	0	45	45	45	0,375
19	0	0	0	0	45	45	45	0,375
20	0	0	0	0	45	45	45	0,375
21	- $\alpha$	0	0	0	15	45	45	0,375
22	+ $\alpha$	0	0	0	75	45	45	0,375
23	0	- $\alpha$	0	0	45	15	45	0,375
24	0	+ $\alpha$	0	0	45	75	45	0,375
25	0	0	- $\alpha$	0	45	45	15	0,375
26	0	0	+ $\alpha$	0	45	45	75	0,375
27	0	0	0	- $\alpha$	45	45	45	0,125
28	0	0	0	+ $\alpha$	45	45	45	0,875

#### V.4.2. Choix de la réponse

La réponse  $y$  à modéliser dans ce travail est le taux d'adsorption des deux polluants sur l'hydroxyapatite préparée, défini par :

$$y(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{V.4})$$

Avec :

$C_0$  : concentration initiale (mg/L) ;

$C_t$  : concentration résiduelle à l'instant  $t$  (mg/L).

#### V.5. Elaboration du modèle du second ordre et calcul des coefficients

Le modèle mathématique du deuxième degré associé au plan choisi s'écrit comme suit

$$\check{Y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 \quad (\text{V.5})$$

Avec  $b_{11}$ ,  $b_{22}$ ,  $b_{33}$  et  $b_{44}$  : effets quadratiques. La matrice des essais est représentée dans le tableau (V.3) suivant :

Tableau V.3 Matrice des essais et les résultats de chaque essai

Essai N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Y <sub>JB</sub> (%)	Y <sub>Pb</sub> (%)
01	-1	-1	-1	-1	18,340	95,389
02	-1	-1	-1	+1	6,120	97,210
03	-1	-1	+1	-1	12,610	96,179
04	-1	-1	+1	+1	12,610	99,414
05	-1	+1	-1	-1	12,750	96,745
06	-1	+1	-1	+1	10,005	96,205
07	-1	+1	+1	-1	10,320	99,679
08	-1	+1	+1	+1	14,370	99,560
09	+1	-1	-1	-1	22,990	96,479
10	+1	-1	-1	+1	8,940	99,475
11	+1	-1	+1	-1	13,930	98,450
12	+1	-1	+1	+1	10,908	98,450
13	+1	+1	-1	-1	6,245	99,540
14	+1	+1	-1	+1	3,683	99,470
15	+1	+1	+1	-1	10,910	98,230
16	+1	+1	+1	+1	11,830	98,480
17	0	0	0	0	13,407	99,710
18	0	0	0	0	14,756	99,150
19	0	0	0	0	14,570	99,659
20	0	0	0	0	13,518	99,124
21	- $\alpha$	0	0	0	21,680	96,990
22	+ $\alpha$	0	0	0	13,800	99,198
23	0	- $\alpha$	0	0	8,470	99,220
24	0	+ $\alpha$	0	0	2,827	99,680
25	0	0	- $\alpha$	0	8,650	97,730
26	0	0	+ $\alpha$	0	10,428	99,490
27	0	0	0	- $\alpha$	14,450	98,950
28	0	0	0	+ $\alpha$	12,170	99,150

**V.5.1. Estimation des coefficients des modèles**

Les coefficients des deux modèles sont déterminés par l'équation suivante :

$$\beta = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (\text{V.6})$$

Où  $(X^t X)^{-1}$  est la matrice de dispersion qui est donnée dans le tableau (V.4)

Tableau V.4 La matrice de dispersion

Matrice de dispersion														
<b>0.25</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062
0	0,041	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,041	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0,041	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,041	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0
-0,062	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,041	0,010	0,010	0,010
-0,062	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,010	0,041	0,010	0,010
-0,062	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,010	0,010	0,041	0,010
-0,062	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,010	0,010	0,010	0,041

Les valeurs des coefficients de ces modèles sont regroupées dans le tableau (V.5) ci-dessous

Tableau V.5 Valeurs des coefficients du modèle du second ordre pour les deux réponses

Coefficients		Y <sub>JB</sub> (%)	Y <sub>Pb</sub> (%)
<b>Terme constant</b>	<b>b<sub>0</sub></b>	14,063	99,410
<b>Effets linéaires</b>	<b>b<sub>1</sub></b>	-0,977	0,525
	<b>b<sub>2</sub></b>	-1,567	0,324
	<b>b<sub>3</sub></b>	0,498	0,477
	<b>b<sub>4</sub></b>	-1,424	0,332
<b>Effets d'interaction</b>	<b>b<sub>12</sub></b>	-1,366	-0,070
	<b>b<sub>13</sub></b>	0,189	-0,664
	<b>b<sub>14</sub></b>	-0,487	-0,076
	<b>b<sub>23</sub></b>	1,317	0,003
	<b>b<sub>24</sub></b>	1,809	-0,533
	<b>b<sub>34</sub></b>	2,095	-0,053
<b>Effets quadratiques</b>	<b>b<sub>11</sub></b>	0,936	-0,452
	<b>b<sub>22</sub></b>	-2,086	-0,113
	<b>b<sub>33</sub></b>	-1,114	-0,323
	<b>b<sub>44</sub></b>	-0,171	-1,321

Les deux modèles obtenus sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 Y_{Pb}(\%) = & 99,410 + 0,525 x_1 + 0,324 x_2 + 0,477 x_3 + 0,332 x_4 - 0,07 x_1 x_2 - \\
 & 0,664 x_1 x_3 - 0,076 x_1 x_4 + 0,003 x_2 x_3 - 0,533 x_2 x_4 - 0,053 x_3 x_4 - 0,452 x_1^2 - \\
 & 0,113 x_2^2 - 0,323 x_3^2 - 1,321 x_4^2
 \end{aligned} \tag{V.7}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{JB}(\%) = & 14,063 - 0,977 x_1 - 1,567 x_2 + 0,498 x_3 - 1,424 x_4 - 1,366 x_1 x_2 + \\
 & 0,189 x_1 x_3 - 0,487 x_1 x_4 + 1,317 x_2 x_3 + 1,809 x_2 x_4 + 2,095 x_3 x_4 + 0,936 x_1^2 - \\
 & 2,086 x_2^2 - 1,114 x_3^2 - 0,171 x_4^2
 \end{aligned}$$

## V.6. Analyse statistique

### V.6.1. Signification des coefficients

La vérification de la signification des coefficients nécessite le calcul de la variance de reproductibilité donnée par la relation citée ci-dessous :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (Y_{0i} - \bar{Y}_{0moy})^2}{N_0 - 1} \quad (V.9)$$

Avec :  $Y_{0i}$  : la réponse expérimentale observée au point  $i$  du centre du domaine ;

$\bar{Y}_{0moy}$  : la valeur moyenne des réponses observées au centre du domaine ;

$N_0$  : le nombre de mesures au centre du domaine.

Dans notre cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental [3]. Les valeurs de  $S_{rep}^2$  calculées sont présentées dans le tableau (V.6) ci-dessous :

*Tableau V.6 Valeurs de la variance de reproductibilité ( $S_{rep}^2$ ) pour chaque réponse*

<b>La réponse</b>	<b>Y<sub>JB</sub> (%)</b>	<b>Y<sub>Pb</sub> (%)</b>
<b>S<sub>rep</sub><sup>2</sup></b>	0,488	0,1005

L'écart type de chaque coefficient est ensuite calculé par la relation suivante :

$$S_{bj} = \sqrt{C_{jj} S_{rep}} \quad (V.10)$$

$C_{jj}$  : Etant les termes diagonaux de la matrice de dispersion  $(X^t X)^{-1}$ .

Le test de Student expérimental est obtenu en utilisant l'équation suivante :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (V.11)$$

Un facteur est significatif à 5% lorsque sa valeur de Student estimée ( $t_j$ ) expérimentalement est supérieure ou égale à la valeur de Student tabulée ( $t_{\alpha=0,05}(f) = 3,182$ ),

t pour un degré de liberté  $f = N_0 - 1 = 3$  (voir annexe B). Les valeurs de  $t_j$  de chaque réponse sont rassemblées dans le tableau (V.7).

*Tableau V.7 Valeurs des  $t_j$  pour chaque réponse*

Coefficients	Y <sub>JB</sub> (%)		Y <sub>Pb</sub> (%)	
	$t_j$	Signification	$t_j$	Signification
<b>b<sub>0</sub></b>	40,257	S	627,272	S
<b>b<sub>1</sub></b>	6,851	S	8,120	S
<b>b<sub>2</sub></b>	10,991	S	5,012	S
<b>b<sub>3</sub></b>	3,497	S	7,373	S
<b>b<sub>4</sub></b>	9,989	S	5,134	S
<b>b<sub>12</sub></b>	7,823	S	0,892	NS
<b>b<sub>13</sub></b>	1,082	NS	8,390	S
<b>b<sub>14</sub></b>	2,790	NS	0,962	NS
<b>b<sub>23</sub></b>	7,543	S	0,038	NS
<b>b<sub>24</sub></b>	10,360	S	6,728	S
<b>b<sub>34</sub></b>	11,996	S	0,663	NS
<b>b<sub>11</sub></b>	6,563	S	6,997	S
<b>b<sub>22</sub></b>	14,632	S	1,757	NS
<b>b<sub>33</sub></b>	7,812	S	5,003	S
<b>b<sub>44</sub></b>	1,202	NS	3,303	S

Toutes les valeurs de  $t_j$  en gras sont inférieures à la valeur de Student critique ( $t_{\alpha=0,05} = 3,182$ ). De ce fait tous les coefficients correspondants à ces valeurs de  $t_j$  sont non significatifs et ils sont éliminés dans les équations de régression obtenus précédemment.

Après élimination des coefficients non significatifs des équations de régression, les équations maintenues s'écrivent comme suit :

$$Y_{Pb}(\%) = 99,410 + 0,525 x_1 + 0,324 x_2 + 0,477 x_3 + 0,332 x_4 - 0,664 x_1 x_3 - 0,533 x_2 x_4 - 0,452 x_1^2 - 0,323 x_3^2 - 1,321 x_4^2 \quad (V. 12)$$

$$Y_{JB}(\%) = 14,063 - 0,977 x_1 - 1,567 x_2 + 0,498 x_3 - 1,424 x_4 - 1,366 x_1 x_2 + 1,317 x_2 x_3 + 1,809 x_2 x_4 + 2,095 x_3 x_4 + 0,936 x_1^2 - 2,086 x_2^2 - 1,114 x_3^2 \quad (V. 13)$$

## V.6.2. Validation du modèle

Avant de valider les modèles postulés, nous devons vérifier l'absence de biais, les modèles doivent décrire correctement les variations des réponses en fonction des facteurs étudiés.

### V.6.2.1. Recherche de biais du modèle

La recherche de biais peut se faire par l'utilisation du test de Fisher Snedecor, qui consiste à comparer la variance résiduelle  $S^2_{rés}$  à la variance de reproductibilité  $S^2_{rep}$ .

$$F = \frac{S^2_{rés}}{S^2_{rep}} \quad (V.14)$$

La variance résiduelle est calculée par cette formule [3] :

$$S^2_{rés} = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \lambda} \quad (V.15)$$

Avec  $\hat{Y}_i$  : la réponse calculée à partir du modèle,  $(N-\lambda)$  le nombre de degrés de liberté et  $(\lambda)$  le nombre de coefficients significatifs.

$(N-\lambda)$  : degrés de liberté et  $\lambda$  étant le nombre de coefficients significatifs.

Si la valeur du Fisher calculée est inférieure à la valeur tabulée  $F_\alpha$  du test de Fisher, pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et pour  $f_1 = N - \lambda$  et  $f_2 = N_0 - 1$  degrés de liberté (voir déterminée à partir de la Table de Fisher (Annexe C), Le modèle est considéré alors sans biais, ce qui revient à dire que la part des variations de  $y$  expliquée par le modèle est aléatoire [8, 9].

Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau (V.8) ci-dessous :

Tableau V.8 Valeur de  $F_{exp}$  et  $F_\alpha$ (tabulées) pour les réponses étudiées

Réponse	Y <sub>JB</sub> (%)	Y <sub>Pb</sub> (%)
<b>f<sub>1</sub>=N-λ</b>	16	18
<b>f<sub>2</sub>=N<sub>0</sub>-1</b>	3	3
<b>F<sub>α</sub>(f<sub>1</sub>,f<sub>2</sub>)</b>	Entre 8,62 et 8,64	Entre 8,62 et 8,64
<b>F<sub>exp</sub></b>	7,995	6,348

D'après les résultats présentés dans le tableau, nous remarquons que toutes les valeurs de  $F_{exp}$  déterminées pour les deux réponses sont inférieures aux valeurs de Fisher tabulées, donc



les deux modèles sont non biaisés (c'est-à-dire, les modèles considérés représentent bien les variations des facteurs étudiés).

### V.6.2.2. Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression via l'équation suivante [3] :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{(\hat{y}_i - y_{moy})^2}{(\lambda - 1)}}{S_{rés}} \quad (V.16)$$

$$\text{Avec : } y_{moy} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (V.17)$$

Si la valeur de  $F_{exp}$  est supérieure à la valeur tabulée du test Fisher  $F_{\alpha}(f_1, f_2)$  pour le niveau de degrés de liberté  $f_1 = \lambda - 1$  et  $f_2 = N - \lambda$ , dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont un effet significatif sur la réponse. De ce fait on dit que l'équation est adéquate.

Les résultats du test de Fisher obtenus sont dressés dans le tableau (V.9)

*Tableau V.9 Valeurs du test de Fisher pour les réponses étudiées*

<b>Réponse</b>	<b>Y<sub>JB</sub></b>	<b>Y<sub>Pb</sub></b>
<b>f<sub>1</sub>=λ-1</b>	11	9
<b>f<sub>2</sub>=N-λ</b>	16	18
<b>F<sub>α</sub>(f<sub>1</sub>,f<sub>2</sub>)</b>	4,23	2,46
<b>F<sub>exp</sub></b>	10,700	6,243

Nous constatons d'après les résultats présentés ci-dessus, que toutes les valeurs de Fisher calculées sont supérieures aux valeurs tabulées. Donc on peut dire que les variables retenues pour la modélisation ont un effet significatif sur les réponses étudiées et que, les deux modèles retenus sont adéquats.

### V.6.3. Coefficients de détermination ( $R^2, \bar{R}^2$ )

Pour évaluer le degré d'explication d'un modèle par rapport aux réponses mesurées, on établit le rapport  $R^2$  [7] :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_{moy})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{moy})^2} \quad (V.18)$$

Le  $\bar{R}^2$  ajusté est une correction du  $R^2$  qui permet de prendre en compte le nombre de variables utilisées dans le modèle.

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'adopter une correction pour l'erreur systématique. La formule de correction du coefficient de régression multiple est la suivante : [9]

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\lambda - 1}{N - \lambda} \quad (\text{V.19})$$

Les valeurs calculées sont présentées dans le tableau (V.10) ci-dessus

Tableau V.10 Valeurs de coefficient  $R^2$  et  $\bar{R}^2$ .

Réponses	Y <sub>JB</sub> (%)	Y <sub>Pb</sub> (%)
$R^2$	0,896	0,789
$\bar{R}^2$	0,825	0,689

Les résultats obtenus indiquent que les deux modèles sont en bon accord avec l'expérience, car plus de 89 % et 79 % des variation du taux d'adsorption en jaune brillant et en plomb, successivement sont expliquées par les régressions correspondantes.

#### V.6.4. Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée.

$$\text{Résidu} = y_i - \hat{y}_i \quad (\text{V.20})$$

L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. Les tracés obtenus sont présentés dans la figure(V.3) suivante :

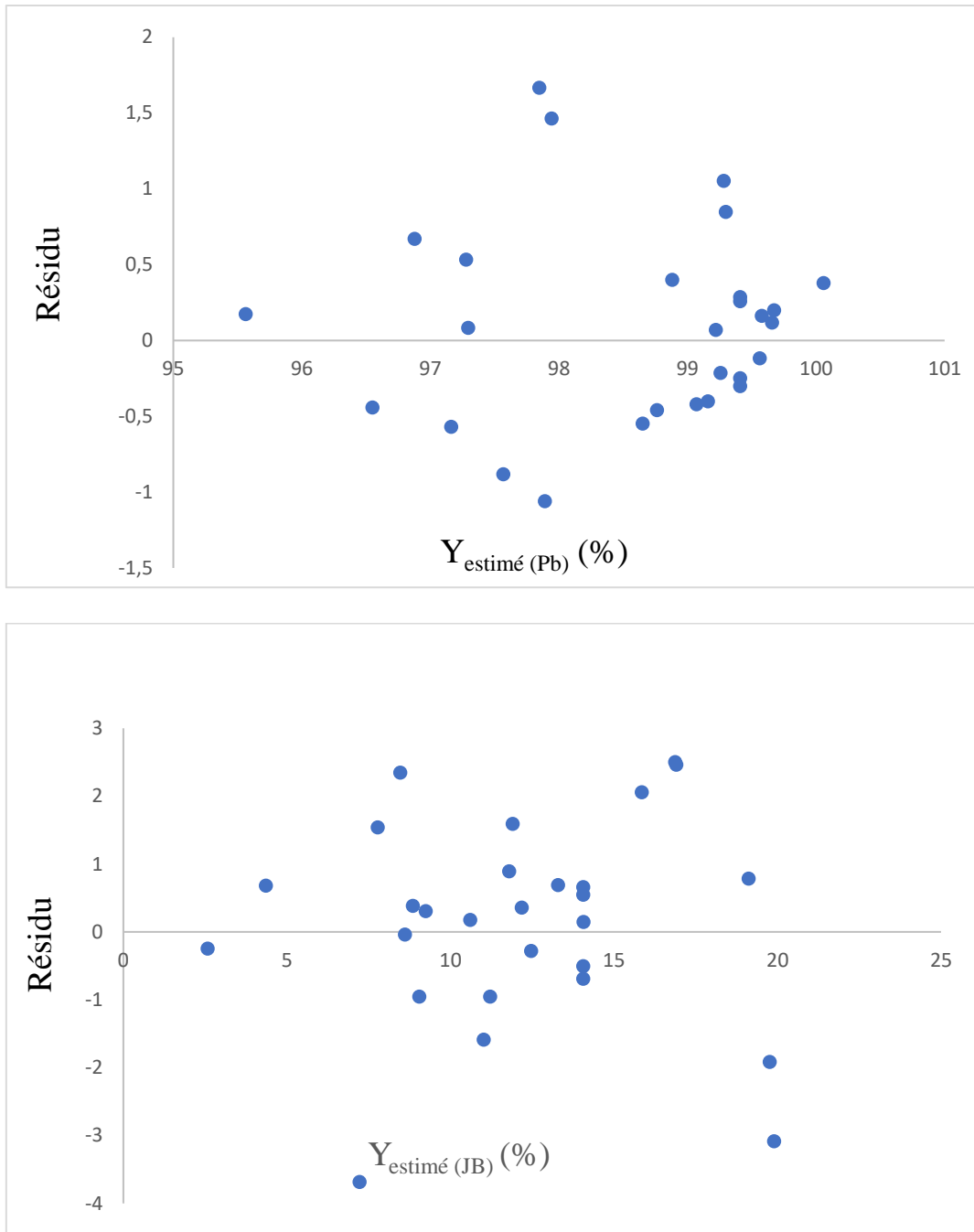


Figure V.3 Diagramme des résidus des deux réponses

Il est à noter que les diagrammes obtenus ne laissent apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiée car les points semblent disposés aléatoirement. De ce fait on peut dire que les modèles du second ordre obtenus expliquent bien les résultats expérimentaux, les tests de validation le confirment.

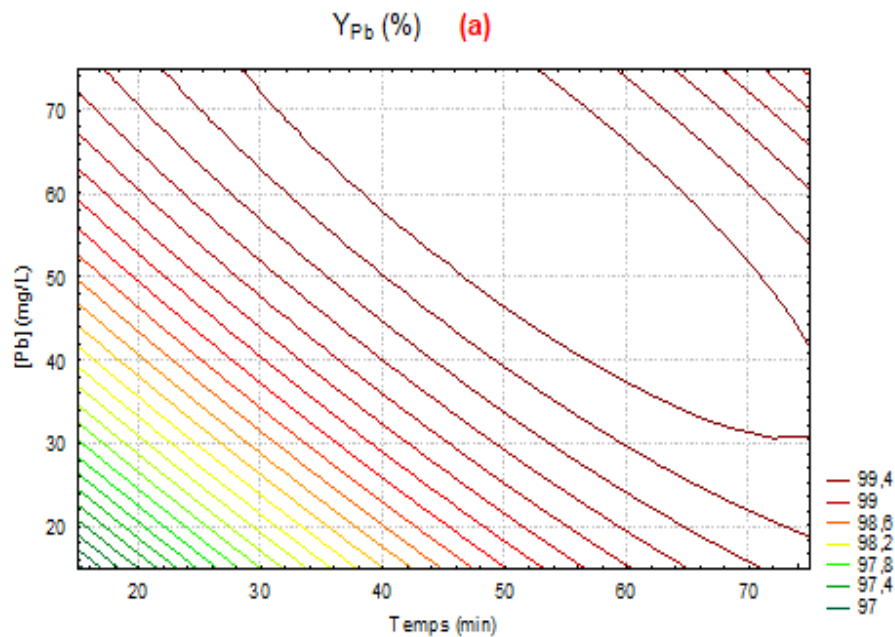
## V.7. Analyse graphique des résultats

La représentation graphique du modèle préétabli, dans l'espace des variables permet d'obtenir des courbes isoréponses. On définit les lignes iso réponse comme les courbes de niveau de la surface de réponse. Une iso réponse est l'ensemble des points tels que  $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k)$  soit une constante.

La connaissance des courbes iso réponses permet de trouver les conditions optimales dans le domaine expérimental.

### V.7.1. Effet des interactions ( $X_{13}$ ) : temps – [Pb] et ( $X_{24}$ ) : [JB]-[C<sub>susp</sub>] sur le taux d'adsorption du plomb

La figure (V.4) ci-dessous présente les courbes iso-réponses de l'effet du temps de contact, la concentration initiale en jaune brillant et la concentration de la suspension sur le taux d'adsorption du plomb dans le mélange.



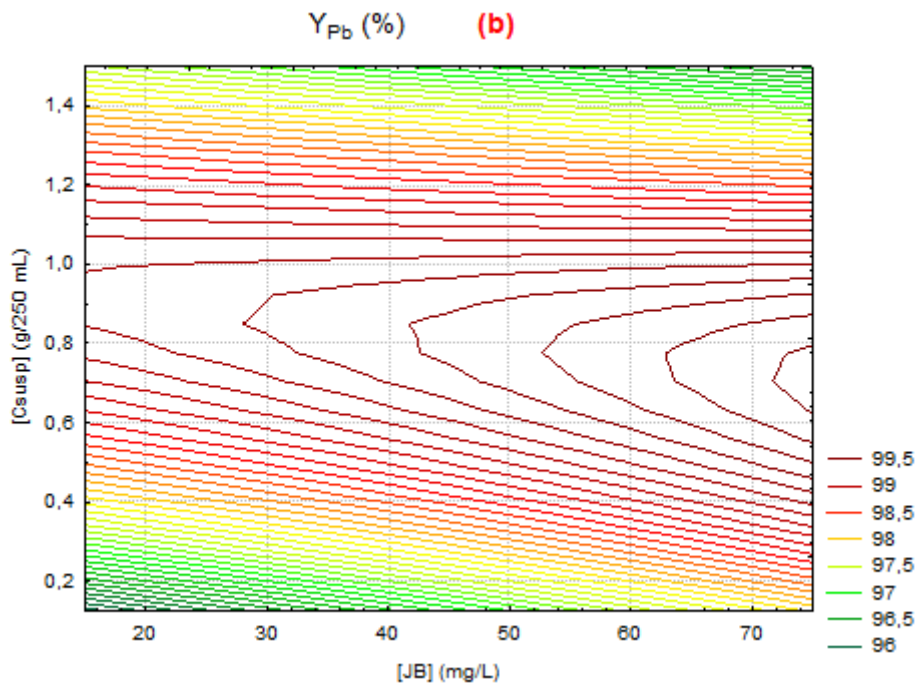


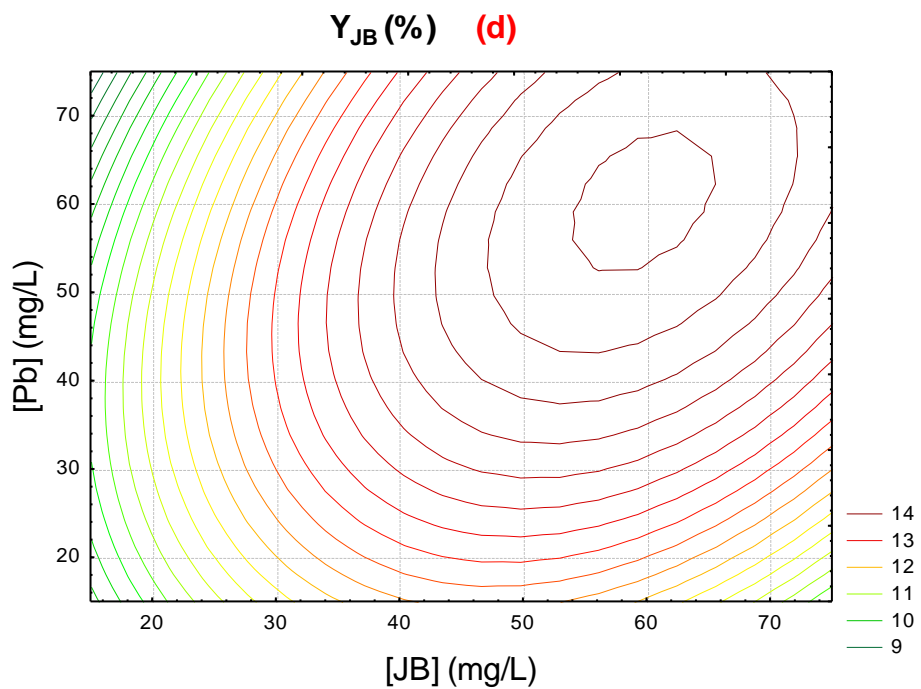
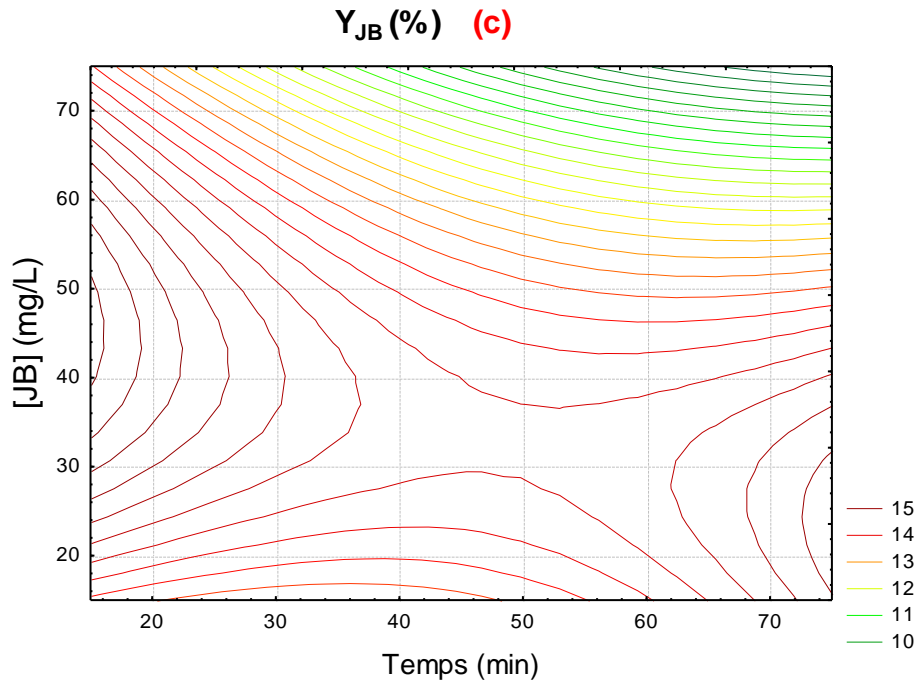
Figure V.4 Courbes iso réponses des interactions : (a) : Temps- $[Pb]$  et (b) :  $[JB]$ - $[C_{susp}]$  influençant le taux d'adsorption du plomb.

Les courbes d'iso réponse du taux d'adsorption du plomb en fonction du temps et de la concentration de la suspension sont représentées sur la figure V.4 (a et b). Elles confirment ce que nous avons déjà constaté précédemment dans le tableau V.5, soit un effet positif du temps de contact et de la concentration de la suspension sur la réponse qui se traduit d'une manière générale par une augmentation du taux d'adsorption ( $Y_{Pb}$ ) lorsque on augmente le temps de contact (Figure V.4.a) et la concentration de la suspension (Figure V.4.b) à des concentrations de Pb et de jaune brillant constantes successivement.

L'adsorption préférentielle du plomb dans le mélange peut être interprétée par sa taille. En effet, la taille des ions  $Pb^{2+}$  est plus petite que celles des molécules du jaune brillant, de ce fait l'insertion du plomb est plus rapide, pour cela il est le mieux adsorbé.

D'après la figure V.4 (b), nous remarquons que le taux d'adsorption du plomb augmente avec l'augmentation de la concentration de la suspension. Au-delà d'une certaine masse, le taux de rétention diminue légèrement indiquant probablement la présence d'un autre type d'interaction entre ions plomb et hydroxyapatite. Il s'agirait peut-être d'une compétition entre les particules d'hydroxyapatite retenant des ions de plomb et les particules libres de l'adsorbant qui attirent celui-ci, le faisant revenir en solution.

V.7.2. Effet des interactions ( $X_{12}$ ) : temps – [JB], ( $X_{23}$ ) : [JB]-[Pb], ( $X_{24}$ ) : [JB]-  
[C<sub>susp</sub>] et  $X_{34}$  : [Pb]-[C<sub>susp</sub>] sur le taux d'adsorption du jaune brillant



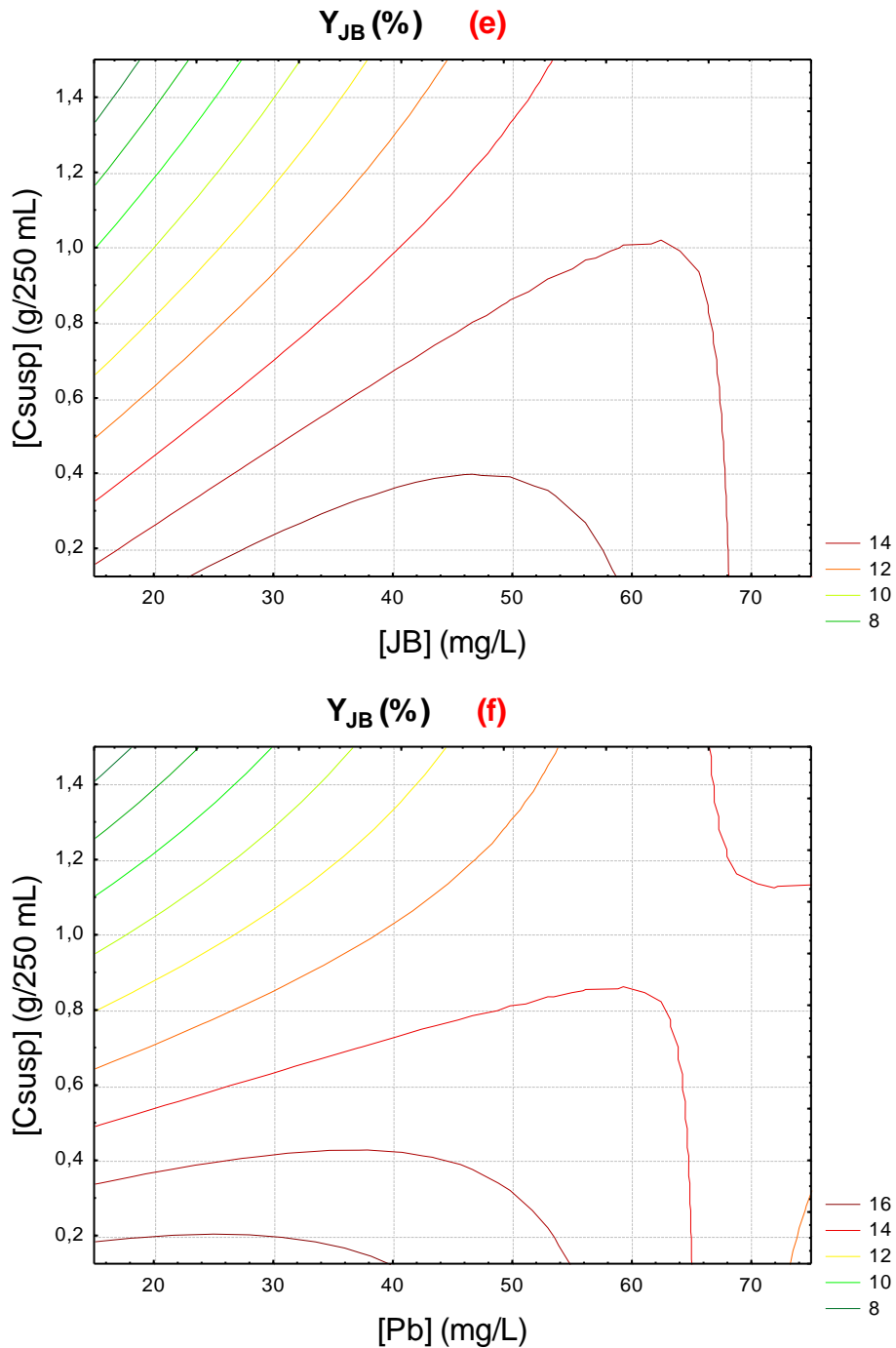


Figure V.5 Courbes iso réponses des interactions : (c) : [JB]-Temps, (d) : [JB]- [Pb] et (e) : [JB]-[C<sub>susp</sub>], (f) : [Pb]-[C<sub>susp</sub>] influençant le taux d'adsorption du jaune brillant

La figure (V.5) (c) révèle l'effet négatif de l'augmentation du temps de contact et de la concentration initiale en jaune brillant sur le taux d'adsorption du jaune brillant. En effet le taux d'adsorption du JB augmente avec la concentration initiale du JB jusqu'à une concentration d'environ 40 mg/L puis diminue. Ceci peut être expliquer par la concurrence entre les molécules

du jaune brillant adsorbées et celles en solution pour l'occupation des sites actifs libres qui ne sont pas occupés par le plomb.

La figure (V.5) (d) indique la présence d'un optimum pour un taux d'adsorption en jaune brillant égal à 14%. Nous observons, que lorsque la concentration initiale en plomb augmente à concentration en jaune brillant constante ou quand la concentration en jaune brillant croît simultanément avec la concentration [Pb], le taux d'adsorption  $Y_{JB}$  croît jusqu'à une valeur de 14 % puis reste presque inchangé.

Les figures (V.5) (e et f) montre que l'augmentation de la masse de l'hydroxyapatite et la concentration initiale en plomb fait diminuer le taux d'adsorption du jaune brillant. Ceci peut être expliquer par la compétition entre les particules d'hydroxyapatite retenant des molécules de jaune brillant et les particules libres de l'adsorbant qui attirent celles-ci, le faisant revenir en solution. Alors que l'effet négatif de la concentration initiale en plomb est attribué l'affinité importante entre l'hydroxyapatite et les ions plomb.



## Références Bibliographiques

- [1] **W. DJOUDI**, *Optimisation et modélisation du procédé de cémentation du cuivre dans un réacteur tubulaire à électrode volumique*. 2005. Mémoire de Magister, Université de Bejaia.
- [2] **S. ZIANI**, *Modélisation de la réponse d'un biocapteur ampérométrique à base de pâte de carbone modifiée*. 2007. Mémoire de Magister, Université de Bejaia.
- [3] **I. YAHIAOUI**, *Les plans d'expériences initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré*. 2015. Cours, Université de Bejaia,
- [4] **G. SADOU, M. C. SADOU**, *Les plans d'expériences et l'expérimentation à l'assurance qualité*. Edition AFNOR Technique, (1991).
- [5] **P. OZIL**, *Plans d'expériences : Méthode de Tagushi*. 1997. Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie, INPG,
- [6] **J. VAILLÉ, et J. GOUPY**. Construire et interpréter un Plan d'expériences factoriel complet. *Revue MODULAD*, 2006, vol. 1, no 35.
- [7] **P. DAGNELIE**. *Principes d'expérimentation : planification des expériences et analyse de leurs résultats*. 2003. Presses Agronomiques de Gembloux.
- [8] **J. GOUPY, L. CREIGHTON**, *Introduction aux plans d'expériences*. 2006. 3ème Ed, Dunod .
- [9] **J. GOUPY**. Plans d'expériences : les mélanges [Expériences plans : the mixtures]. *Collection technique et ingénierie*, 2000, p. 285.

# Conclusion Générale

## Conclusion générale

Le travail décrit dans ce mémoire apporte une contribution au projet de recherche mené au laboratoire de Génie de l'Environnement de la faculté de Technologie sur l'exploitation des phosphates naturel de Djebel Onk (Tébessa) Algérie dans le domaine de la protection de l'environnement.

Compte tenu des propriétés importante du phosphate naturel et sa disponibilité en grande quantité en Algérie, nous avons utilisé ce dernier comme source pour extraire les précurseurs nécessaires pour la synthèse de l'hydroxyapatite (le calcium et le phosphate). Cette hydroxyapatite est ensuite utilisée pour l'adsorption du plomb et du jaune brillant basique. Pour y parvenir nous avons procédé à la synthèse d'un lot de poudre d'hydroxyapatite phosphocalcique, ensuite nous l'avons caractérisé à l'aide de différentes méthodes d'analyse.

Les résultats obtenus au cours de cette étude relative à la caractérisation de cette poudre montrent que tous les pics DRX et les bandes IR observés sont caractéristiques d'une hydroxyapatite carbonatée mal cristallisée. Les résultats de la TG révèle que la poudre préparée présente une stabilité thermique élevée. L'avantage de notre méthode de synthèse est l'utilisation des précurseurs du phosphore et de calcium à partir du phosphate naturel. Le matériau apatitique qui en résulte est économique et propice aux traitements environnementaux.

Dans la partie application, nous avons étudié le comportement du matériau synthétisé dans la rétention du plomb. Les résultats obtenus nous ont permis de dégager des conclusions sur leurs pouvoirs d'adsorption et de comprendre le mécanisme et les interactions mis en jeu.

La modélisation de la cinétique d'adsorption des ions du plomb sur l'apatite préparée par les deux modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second-ordre a été aussi étudiée. En nous basant sur les coefficients de corrélation  $R^2$  relatifs à la linéarité des droites de chaque modèle, nous avons remarqué que le processus d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur l'hydroxyapatite synthétisée suit le modèle de pseudo-second-ordre.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons étudié l'influence de quelques paramètres et leurs interactions sur le taux d'adsorption d'un mélange de deux polluants (plomb + jaune brillant basique). A cet effet nous avons réalisé une recherche expérimentale planifiée. Ainsi, un plan composite centré a été défini, dans lequel on a tenu compte de l'influence des facteurs important tels que : le temps de contact, les concentrations initiales en jaune brillant et en plomb et également celle de la suspension.

Les résultats obtenus ont montré que tous les facteurs choisis pour la modélisation ont un effet positif sur le taux d'adsorption du plomb, contrairement au jaune brillant ou l'augmentation du temps de contact et la concentration initiale en jaune brillant provoque la diminution de son taux d'adsorption.

La représentation graphique de nos modèles dans l'espace des variables nous a permis d'obtenir des courbes isoréponses, dont l'exploitation a mis en évidence l'existence d'un certains nombres d'interaction avec des effets variables.

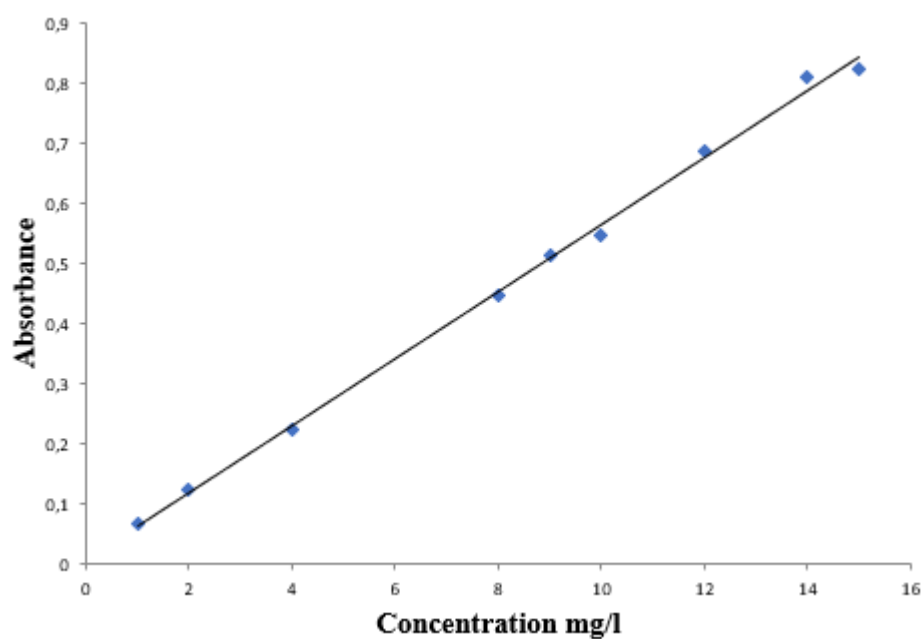
## **Perspectives**

Il serait intéressant de poursuivre cette recherche :

- En utilisant d'autres techniques de caractérisation (MEB, la théorie BET pour la mesure des surfaces).
- En étudiant l'adsorption de deux métaux et ainsi étudier leur interaction.
- Étudier la régénération de l'hydroxyapatite.

**Annexe A****Tableau A.1.** Caractéristiques du jaune brillant

<b>Colorants</b>	<b>Jaune brillant</b>
Formule brute	$C_{10}H_{23}ClN_2O$
Masse molaire (g/mole)	342,86
Solubilité dans l'eau	Soluble
familles	Colorant cationique
odeur	Inodore

**Figure A.1 :** Courbe d'étalonnage du jaune

## Annexe B : Table de Student

Unilatéral	<b>0,01</b>	<b>0,05</b>	<b>0,025</b>	<b>0,01</b>	<b>0,005</b>
Bilatéral	<b>0,20</b>	<b>0,10</b>	<b>0,05</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>
$\nu$					
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
$\infty$	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

## Annexe C : Table de Fisher

$v_1 \rightarrow$ $v_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00



## Résumé

Au cours de ces dernières années, des études réalisées sur les colorants textiles et les métaux lourds ont montrés qu'ils sont parmi les éléments les plus toxiques, en vue de leur toxicité qui est généralement cancérigènes pour les êtres vivants. En effet, dans le but d'éviter ce fléau, les scientifiques cherchent à trouver des technologies efficaces pour éliminer ces polluants ou du moins atteindre des concentrations très faibles dans les effluents industriels.

Dans ce travail, nous avons étudié le procédé d'adsorption. L'objectif de cette étude est de préparer en premier temps une hydroxyapatite moins couteuse en utilisant une source naturelle et abondante, le phosphate de Djebel Onk. Cet adsorbant préparé a été ensuite caractérisé via diverses méthodes d'analyse comme la DRX, la TG et l'IR.

Les essais d'adsorption du plomb sur la poudre préparée ont été réalisés selon la méthode du réacteur fermé « batch ». Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir le temps de contact, le pH et la concentration initiale du plomb. Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en appliquant les deux modèles cinétiques les plus utilisés, à savoir le modèle pseudo premier-ordre et le modèle pseudo-second ordre. Les isothermes d'adsorption ont été modélisés en utilisant deux modèles empiriques : modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Pour finir cette étude, nous avons appliqué la méthode des plans d'expérience pour modéliser l'effet de quelques paramètres opératoires ainsi que leurs interactions sur le taux d'adsorption d'un mélange de deux polluants (plomb + jaune brillant basique).

**Mots clés :** Adsorption, Hydroxyapatite, Plomb, colorant.

## Abstract

In recent years, studies on textile dyes and heavy metals have shown that they are among the most toxic elements and are also generally carcinogenic to living beings. Indeed, in order to avoid this scourge, scientists are looking for effective technologies to eliminate these pollutants or at least reach very low concentrations in industrial effluents.

In this work, we studied the adsorption process. The objective of this study is to prepare a less expensive hydroxyapatite by using a natural and abundant source, the phosphate of Djebel Onk. This prepared adsorbent was then characterized via various analytical methods including XRD, TG and IR.

The lead adsorption tests on the prepared powder were carried out according to the closed batch reactor method. Several parameters were studied namely contact time, pH and initial lead concentration. The results of the adsorption kinetics were analyzed by applying the two most used kinetic models, namely the pseudo-first order model and the pseudo-second order model. The adsorption isotherms were modeled using two empirical models: Langmuir and Freundlich model.

To finish this study, we applied the design of experiments method to model the effect of some operating parameters and their interactions on the adsorption rate of a mixture of two pollutants.

**Keywords:** Adsorption, Hydroxyapatite, Lead, dye.