

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche**  
**Scientifique**

**UNIVERSITE A. MIRA- BEJAIA**



**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des**  
**procédés**  
**MEMOIRE DE FIN DE CYCLE**  
**En vue de l'obtention du diplôme de**  
**Master**

**Filière : Génie des procédés**  
**Option : Génie des procédés des matériaux**  
**Présenté par :**  
**Mlle Hadjerioua Kahina et Mlle Ait Ikhlef Lydia**

**Thème**

**Modélisation par un plan factoriel à deux niveaux de**  
**l'adsorption du bleu de méthylène sur une**  
**Hydroxyapatite naturelle et modifiée**

**Soutenu le 02/07/2023**

**Devant le jury composé de :**

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>		
<b>Mme W. DJOUDI</b>	<b>MCA</b>	<b>Université de Bejaia</b>	<b>Président</b>
<b>Mme Y.AIT MAHDI</b>	<b>Maitre conférence classe B</b>	<b>Université de Bejaia</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Mme S. YALA</b>	<b>Maitre conférence classe B</b>	<b>Université de Bejaia</b>	<b>Encadrant</b>
<b>Mme S. MESKI</b>	<b>Maitre conférence classe A</b>	<b>Université de Bejaia</b>	<b>Co-encadrant</b>

**Année universitaire : 2022-2023**

## *Remerciements*

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

Au terme de ce travail ; Nous remercions tout d'abord « Allah » le tout puissant de nous avoir donné la foi, qui nous a guidé et éclairé notre chemin pour la réalisation de notre mémoire.

A nos chers parents. Sans eux, nous n'avons pas cru y arriver un jour, Merci.

Je tiens à remercier Mr H. KHIREDINE de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Nous tenons à remercier les membres de jury, Qui vont évaluer notre travail pendant notre présentation.

Nous tenons à remercier Notre promotrice Mme S. YALA pour avoir accepté d'encadrer ce mémoire et pour les efforts fournis pour mener à bien ce travail.

Nos vifs remerciements s'adressent à Mme S. MESKI notre Co-promotrice pour sa disponibilité à tout moment de besoin et pour sa précieuse aide

Sans oublier, tous les membres du Laboratoire de Génie de l'Environnement particulièrement Mr N. SLIMANI, Mme BIBA et Mme K. BEN SAADI qui n'ont pas hésité à nous prêter aide.

Enfin, Nous remercions tous ceux qui ont contribué chacun à sa manière au bon déroulement de ce travail.

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à ma chère et douce maman qui rêvait tant de voir ses enfants arriver à ce stade d'étude.*

*A mon très cher père qui m'a toujours aidé et soutenu tout au long de mon cursus.*

*A Mon adorable frère << Houssein >> Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.*

*A mes très chères sœurs Wissam et Samira Que le bon dieu vous protège.*

*A mon petit Frère <<Samy>> la joie de notre maison que dieu Vous protège.*

*A ma binôme <<Lydia >> et sa famille*

*A mes chères copines << Yasmina, Ghoulane, Sara >> avec lesquelles j'ai vécu les meilleurs moments de ma vie.*

*A ma chère amie L. Zazou qui m'encourage dans mes faiblesses et qui m'a soutenue ainsi que toute sa famille.*

*A mes cousins et cousines, tantes et oncles, et à toute ma grande famille.*

*Kahina*

## *Dédicace*

*Tout d'abord je tiens à remercier Dieu le tout puissant.*

*Je dédie ce présent travail :*

*A mes deux adorables et agréables parents, ma chère mère qui été mon guide dans ma vie et qui m'a toujours soutenue tout au long de mon parcours scolaire et le généreux père qui m'a donné la volonté, et le courage nécessaire pour persévérer dans le bon sens, et ses sacrifices illimité, je prie dieu le tout puissant de les protéger et de leur accorder une longue vie*

*A mon unique cher frère << Hicham >> qui est toujours à mes côtés*

*A mes chères et agréables sœurs << Céline, Diana et Malak >>*

*Que Dieu vous assiste et vous accorde un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite.*

*A ma binôme << Kahina >> et sa famille A toutes  
ma famille et mes amies.*

*Lydia*

## Liste des tableaux

<b>I. Introduction Générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur les colorants et le phénomène d'adsorption</b> .....	<b>4</b>
I.1. Les polluants organiques .....	4
I.2. Généralités sur les colorants.....	4
I.2.1 Définition.....	5
I.3. Propriétés des colorants.....	5
I.4. Utilisation des colorants .....	6
I.5. Classification des colorants .....	6
I.5.1. Classification chimique.....	7
I.5.2. Classification tinctoriale .....	8
I.6. Les colorants et leurs impacts sur l'environnement et la santé.....	9
I.6.1. Impact environnemental .....	9
I.6.2. Impact sur la santé humaine.....	10
I.7. Procédés de traitement des colorants .....	10
I.7.1. Méthodes biologiques .....	10
I.7.2. Méthodes chimiques .....	10
I.7.3. Méthodes physiques .....	11
I.8. Les méthodes de traitement des eaux usées .....	11
I.9. Généralités sur l'adsorption.....	13
I.9.1 Définition.....	13
I.9.2. Types d'adsorption .....	14
I.9.3. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption .....	16
I.9.4. Les isothermes d'adsorption .....	19
I.9.5. Facteurs influençant l'adsorption .....	21
I.9.6. Mécanisme d'adsorption.....	22
I.9.7. Choix des adsorbants .....	23
<b>Chapitre II : Généralités sur les apatites et le phosphate noir</b> .....	<b>29</b>
II.1. Les apatites.....	29
II.1.1. Généralités sur les apatites.....	29
II.1.1.2. Source des apatites .....	29
II.1.1.3. La substitution .....	30
II.2. L'hydroxyapatite.....	31

II.2.1 Définition .....	31
II.2.2. Structure .....	31
II.2.3. Solubilité de L'hydroxyapatite .....	34
II.2.4. Surface de l'hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface).....	35
II.2.5. Caractérisation de l'hydroxyapatite .....	36
II.2.6. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite.....	39
II.2.7. Domaines d'applications d'hydroxyapatite .....	42
II.3. Généralités sur le phosphate noir .....	44
II.3.1. Présentation des phosphates de Djebel Onk d'Algérie.....	44
II.3.2. Caractéristiques générales des phosphates de Djebel Onk .....	45
II.3.3. Les différents gisements de phosphate de Djebel-Onk.....	45
II.3.4. Composition chimique du minerai de phosphate de djebel Onk .....	46
II.3.5. Composition minéralogique du minerai de phosphate de Djebel Onk .....	47
<b>Chapitre III : Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle et tests d'adsorption du bleu de méthylène .....</b>	<b>54</b>
III.1. Matériel Utilisés .....	54
III.2. Produits utilisés.....	54
III.3. Préparation du phosphate naturel.....	54
III.4. Préparation de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel.....	55
III.4.1. Calcul du rendement de la synthèse .....	57
III.5. Procédure expérimentale du processus d'adsorption .....	57
III.5.1. Préparation de la solution mère.....	58
III.5.2. Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible .....	59
III.5.3. La procédure d'analyse .....	60
III.5.4. Essais d'adsorption.....	61
III.5.5. Traitement des données expérimentales.....	61
III.6. Effet de granulométrie sur le taux d'adsorption.....	62
III.7. Effet du temps de contact sur le taux d'adsorption .....	62
<b>Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux.....</b>	<b>65</b>
IV.1. Définitions des plans expériences.....	65
IV.2. Principe des plans d'expériences .....	65

IV.3. Principaux avantages des plans d'expériences .....	66
IV.4. Différents modèles des plans d'expériences.....	66
IV.5. Plans factoriels complets à deux niveaux $2^k$ .....	67
IV.6. Domaine d'étude du plan d'expérience .....	67
IV.6.1. Choix des facteurs étudiés.....	67
IV.6.2. Choix de réponse.....	69
IV.6.3. Choix du plan expérimental .....	69
IV.7. Protocole expérimental suivi pour la synthèse des apatites modifiées .....	70
IV.8. Caractérisation des apatites préparées .....	73
IV.8.1. Spectroscopie infrarouge IR.....	73
IV.8.2. Caractérisation physique .....	78
<b>Chapitre V : Analyse statistique des résultats.....</b>	<b>82</b>
V.1. Elaboration du modèle de premier ordre et calcul des coefficients .....	82
V.2. Etablissement du modèle .....	83
V.2.1. Estimation des coefficients du modèle.....	83
V.2.2. Analyse statistique .....	84
V.3. Validation de l'équation de modèle.....	86
a) Recherche du biais de modèle .....	86
b) Test de signification de la régression .....	87
V.4. Comparaison entre les réponses estimées et la réponse expérimentale .....	88
V.5. Coefficient de détermination .....	89
V.6. Analyses des résidus.....	90
V.7. Analyse graphique des résultats .....	91
V.8. Effet des interactions temps de maturation, temps de contact et [CTAB] sur le taux d'adsorption de bleu de méthylène.....	91
V.9. Cinétique d'adsorption .....	92
V.9.1. Modèle du pseudo-premier ordre .....	93
V.9.2. Modèle du pseudo-second ordre .....	95
<b>Conclusions .....</b>	<b>98</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b> : Types d'adsorption : chimie-sorption et physisorption .....	14
<b>Figure I.2</b> : Modèle d'adsorption de Langmuir .....	16
<b>Figure I.3</b> : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll .....	20
<b>Figure I.4</b> : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	23
<b>Figure II.1</b> : Différentes sources naturelles et biologiques de l'hydroxyapatite.....	30
<b>Figure II.2</b> : Surfaces d'un cristal d'Hydroxyapatite .....	31
<b>Figure II.3</b> : Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'Hydroxyapatite selon Yong	32
<b>Figure II.4</b> : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH d'après les travaux de Wu et al .....	36
<b>Figure II.5</b> : Spectre infrarouge de l'HAP .....	37
<b>Figure II.6</b> : Diagramme de la diffraction des rayons X de l'HAP.....	38
<b>Figure II.7</b> : Schéma de processus de précipitation de l'hydroxyapatite .....	40
<b>Figure II.8</b> : Synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode hydrothermale.....	41
<b>Figure II.9</b> : Schéma de synthèse de l'HAP par voie sol-gel .....	42
<b>Figure II.10</b> : Implant dentaire .....	43
<b>Figure II.11</b> : Mise en place d'une cale en Hydroxyapatite, après Ostéotomie tibiale .....	43
<b>Figure II.12</b> : Carte géographique de la situation des gisements de phosphates de la région de Djebel Onk .....	45
<b>Figure III.1</b> : Les étapes de synthèse de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel .....	56
<b>Figure III.2</b> : Solution mère de bleu de méthylène .....	58
<b>Figure III.3</b> : Spectrophotométries UV-Visible .....	60
<b>Figure III.4</b> : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène .....	60
<b>Figure III.5</b> : Dispositif expérimental .....	61
<b>Figure III.6</b> : Evolution du taux d'adsorption en fonction de la granulométrie de phosphate choisie pour la préparation de l'apatite .....	62
<b>Figure III.7</b> : Evolution de taux d'adsorption en fonction de temps de contact .....	62
<b>Figure IV.1</b> : Disposition des points expérimentaux d'un plan $2^3$ .....	67

<b>Figure IV.2 :</b> Variables centrées réduites.....	69
<b>Figure IV.3 :</b> Organigramme schématiques des étapes de synthèses des composites HAP/CTAB .....	72
<b>Figure IV.4 :</b> Spectre IR des poudres HAP/CTAB calcinés à 100°C .....	75
<b>Figure IV.5 :</b> Spectre IR des poudres HAP/CTAB calciné à 350 °C.....	76
<b>Figure IV.6:</b> Spectre IR des composites HAP/CTAB calcinés à 600 °C .....	77
<b>Figure V.1 :</b> Représentation des effets principaux et des interactions significatives pour $Y_{BM}$ ..	86
<b>Figure V.2 :</b> Comparaison entre les valeurs des réponses estimées et celles donnés par les expériences pour le taux d'adsorption du bleu de méthylène .....	89
<b>Figure V.3 :</b> Diagramme des résidus .....	90
<b>Figure V.4 :</b> Courbes iso- réponses des interactions : Temps- [BM].....	92
<b>Figure V.5 :</b> Représentation linéaire du modèle cinétique du premier ordre.....	93
<b>Figure V.6 :</b> Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo seconde ordre .....	95

## Liste des Tableaux :

<b>Tableau I.1:</b> Principaux groupes chromophores et autochromes .....	5
<b>Tableau I.2:</b> Principaux colorants selon leur structure chimique.....	8
<b>Tableau I.3:</b> Différents procédés de traitements des eaux usées.....	12
<b>Tableau I.4:</b> Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....	15
<b>Tableau I.5:</b> Différentes formes linéaires du modèle de Langmuir .....	17
<b>Tableau II.1:</b> Surfaces spécifiques en fonction Ca/P .....	33
<b>Tableau II.2:</b> Surface spécifique en fonction de la température de calcination.....	34
<b>Tableau II.3:</b> Liste non exhaustive des valeurs du produit de solubilité de l'hydroxyapatite.....	34
<b>Tableau II.4:</b> Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite.....	37
<b>Tableau II.5:</b> Distances interarticulaires et Intensités des principales raies Drx l'hydroxyapatite.....	39
<b>Tableau II.6:</b> Composition chimique du minerai de phosphate noir de djebel-Onk.....	46
<b>Tableau II.7:</b> Différents composants minéralogiques du phosphate noir.....	47
<b>Tableau III.1:</b> Rendements de la synthèse pour les différentes fractions granulométriques.....	57
<b>Tableau III.2:</b> Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	57
<b>Tableau IV.1:</b> Domaine d'étude.....	68
<b>Tableau IV.2 :</b> La Matrice expérimentale utilisée pour la synthèse des apatites modifiées .....	70
<b>Tableau IV.3:</b> Propriétés physico-chimiques du CTAB.....	71
<b>Tableau IV.4:</b> Position et attribution des bandes dans les composites HAP /CTAB.....	74
<b>Tableau IV.5:</b> Caractérisation physique de l'hydroxyapatite.....	79
<b>Tableau V.1 :</b> Matrice des essais et les résultats de chaque essai.....	82
<b>Tableau V.2 :</b> Matrice de dispersion.....	83
<b>Tableau V.3 :</b> Valeurs des coefficients du modèle de premier ordre des réponses.....	83
<b>Tableau V.4 :</b> Valeurs de variance de reproductibilité pour chaque réponse .....	84
<b>Tableau V.5 :</b> Valeurs des $T_j$ pour chaque réponse.....	85
<b>Tableau V.6 :</b> Valeur de $F_{exp}$ et $F\alpha$ (Tabulée) pour les réponses étudiées .....	87
<b>Tableau V.7 :</b> Valeurs de teste Fisher pour les réponses étudiées .....	88
<b>Tableau V.8 :</b> Comparaison entre les réponses estimées et expérimentales.....	88

<b>Tableau V.9 :</b> Valeurs des coefficients $R^2$ et $\bar{R}^2$ .....	90
<b>Tableau V.10 :</b> Constantes du modèle de Pseudo-Premier-Ordre .....	94
<b>Tableau V.11 :</b> Constantes du modèle de Pseudo-Seconde-Ordre.....	96

### I. Introduction Générale

La pollution des eaux est devenue une préoccupation majeure des autorités sanitaires internationales. Elle compromet la santé, menace la vie, entrave l'activité industrielle et freine le développement économique. Hormis les métaux, les métalloïdes et certains hydrocarbures, les colorants sont les substances qui doivent être recherchées dans les rejets d'eaux résiduaires et ce pour les dangers insidieux qu'ils représentent pour l'être humain. En effet, de nombreuses molécules de cette famille de micropolluants organiques sont suspectées d'être cancérogènes et/ou mutagènes [1].

Les colorants sont de plus en plus synthétiques, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels [2].

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux des êtres humains et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt [3].

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la décantation, coagulation, floculation, oxydation...etc. Les eaux résiduaires traitées par ces procédés contiennent encore des polluants et sont chargées du fait du nombre de réactifs ajoutés. Dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût [2].

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques.

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

Nous nous sommes intéressés au phosphate naturel du minerai de Djebel Onk (Tébessa) qui est une source minérale disponible à un coût faible, afin d'éliminer certains polluant organiques tels que les colorants cationiques par adsorption.

Ce mémoire comporte essentiellement :

Une partie théorique subdivisée en deux chapitres (I, II) :

Le chapitre I est consacré aux généralités sur les colorants, adsorption.

Le chapitre II est consacré aux généralités des apatites et le phosphate noir.

La deuxième partie de ce mémoire concerne l'étude Expérimentale elle comporte trois chapitres importants :

Le chapitre III est dédié aux matériels et la préparation de l'hydroxyapatite naturel et les tests d'adsorption de bleu de méthylène en fonction de la granulométrie pour sélectionner la fraction qui a un taux d'adsorption important.

Le chapitre IV est consacré pour la modélisation des paramètres influençant la synthèse d'hydroxyapatite par un plan factoriel à deux niveaux et la caractérisation des matériaux préparées par infrarouge et la caractérisation physique.

Le chapitre V consacré pour la discussion des résultats obtenus et l'étude de la cinétique de pseudo premier ordre et de deuxième ordre.

On conclure ce travail par une conclusion qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

## Références bibliographiques

- [1] A. Heman, L. Maouche, «Elimination d'un colorant synthétique par adsorption sur biosorbant» Mémoire Master, Université A. Mira, Bejaia, (2013).
- [2] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati. «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, 24, 3 (2011) 209-238.
- [3] F. Bouazza, « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées », Thèse de Magister, Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen (2012).

---

---

# **Chapitre I : Généralités sur les colorants et le phénomène d'adsorption**

---

---

Dans ce chapitre nous discuterons de certains concepts généraux de colorants et examinerons d'état des méthodes de traitement citées dans la littérature pour l'eau contaminée par des colorants, en particulier le phénomène d'adsorption.

### I.1. Les polluants organiques

La pollution des eaux naturelles par divers polluants environnementaux est une préoccupation majeure dans le monde entier et, par conséquent, une grande attention a été portée à la réduction de ces polluants [1]. Dans le cas des matières organiques, les polluants peuvent entraîner une augmentation de la turbidité de l'eau, un phénomène connu sous le nom d'eutrophisation, et une diminution de la quantité d'oxygène disponible. Ces modifications environnementales ont un impact important sur les communautés des milieux aquatiques (disparition d'espace).

Certains de ces polluants, se dégradent avec le temps, tandis que d'autres, comme les dioxines, sont persistants. Les principaux responsables de ces polluants sont divers secteurs, en particulier l'industrie textile, qui utilise beaucoup d'eau et rejette beaucoup de colorants dans ses déchets. En raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité, ces derniers, même en faibles concentrations, posent de sérieux problèmes.

Les polluants organiques sont des molécules définies par les propriétés suivantes [2] :

- Toxicité : elles présentent un ou plusieurs impacts nuisibles prouvés sur la santé humaine et l'environnement.
- Persistance dans l'environnement : ce sont les molécules qui résistent à la dégradation naturelle et biologique.
- Bioaccumulation : les molécules s'accumulent dans les tissus vivants et leur concentration augmente le long de la chaîne alimentaire. En plus de leurs propriétés persistantes et bio-accumulative, ces molécules ont tendance à parcourir de longues distances et à se déposer loin du point rejet.

C'est le cas, par exemple, des pesticides, des colorants, des hydrocarbures et des phénols et leurs dérivés.

### I.2. Généralités sur les colorants :

Les colorants étaient utilisés pour colorer les œuvres d'art il y a plus de 4000 ans, il y a longtemps les colorants naturels étaient obtenus à partir d'extraits plantes ou animaux tels que fruit, racines, etc. l'un des premiers colorants utilisés était l'indigo. Une importante découverte a eu lieu en 1856,

## Chapitre I : Généralités sur les colorants et le phénomène d'adsorption

Un jeune chimiste anglais du nom de William Perkin fit pour la première fois synthèse de colorants. Il a synthétisé des colorants avec « lavande ». Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été créés, donnant une industrie de plusieurs milliards de dollars est née. Les colorants synthétiques sont préférés aux colorants naturels en raison d'une meilleure durabilité et plus de lumière [3].

La fuite des colorants dans l'environnement est un gros problème. La même dans cet état, la présence de ces types de contaminants dans l'eau est très visible et indésirable. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants est nocive pour la santé humaine [4].

### I.2.1 Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron  $n$ ) ou des complexes de métaux de transition), des groupements qui permettent sa fixation auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) [5]. (Tableau I.1) :

**Tableau I.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes [6].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
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.3. Propriétés des colorants

Les propriétés des colorants dépendent de leur structure, en général du produit utilisé, les colorants sont des composés organiques insaturés et aromatique. Leur coloration intrinsèque principalement due à la présence de groupements chimiques insaturés appelés chromophore [7].

Le degré d'immobilisation du colorant sur le support détermine l'intensité de la coloration. Certains radicaux libres chimiques, auxiliaires, fixent efficacement les colorants, ils sont des groupes NH<sub>2</sub>, OH, COOH, SO<sub>3</sub>H. en ce qui concerne l'affinité, les substances alcalines attirent les colorants

acides et les acides fixent les colorants basiques. Les propriétés des colorants organiques augmentent leur durabilité et réduisent leur sensibilité à la biodégradation [7,8].

### I.4. Utilisation des colorants

#### ❖ Dans l'industrie

Un marché économique important est créé par l'industrie de la coloration en raison de la large gamme de produits industriels qui peuvent être colorés, principalement [9] :

- L'industrie des plastiques (pigments)
- L'industrie alimentaire (colorant alimentaire).
- L'industrie cosmétique (y compris les teintures capillaires).
- L'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice).
- L'imprimerie (encre, papier)
- Les peintures (pigments), les matériaux de construction et les céramiques sont utilisés dans l'industrie de la construction
- L'industrie du textile et du cuir, le cuir est utilisé pour l'habillement, la décoration intérieure, la construction, le transport et à des fins médicales.
- Utilisé pour les huiles et les carburants dans une variété de secteurs.

#### ❖ Dans le domaine de la chimie

Lorsqu'on utilise un spectrophotomètre ou qu'on le regarde à la loupe, on utilise des indicateurs colorés pour suivre la progression d'une réaction chimique ou d'une dose. Il existe des indicateurs de complexométrie, des indicateurs d'oxydoréduction et des indicateurs de pH.

#### ❖ Dans le domaine de la biologie

Lors d'études microscopiques, des colorants sont utilisés pour mettre en évidence les composants uniques d'une cellule. Pour surveiller l'activité électrique des neurones, des colorants sensibles aux potentiels sont utilisés en neurobiologie.

### I.5. Classification des colorants

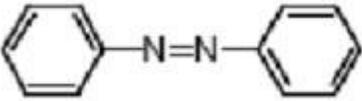
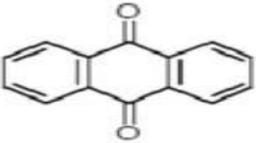
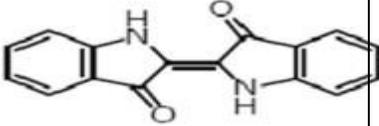
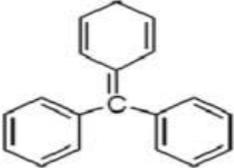
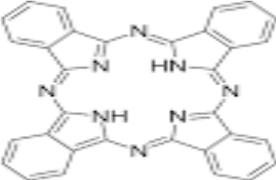
La classification des couleurs synthétiques est basée sur leur composition chimique et sur la façon dont elles sont appliquées sur différents supports (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

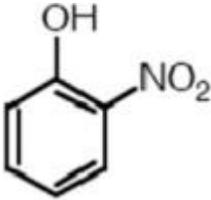
## Chapitre I : Généralités sur les colorants et le phénomène d'adsorption

### I.5.1. Classification chimique

La nature du groupement des chromophores détermine la manière dont les colorants sont classés en fonction de leur composition chimique. Le tableau ci-dessous présente les différentes familles de colorants.

**Tableau I.2** : Principaux colorants selon leur structure chimique [10].

Colorant	Structure	Utilisation
<b>Colorants azoïques</b> : ils sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque également appelé groupement azo.		Teinture des fibres cellulosique
<b>Colorants anthraquinoniques</b> : ils sont dérivés de l'anthraquinone.		-produits pharmaceutiques - produits cosmétiques
<b>Colorants indigoïques</b> : ils sont dérivés de l'indigo.		Additifs dans les produits pharmaceutiques et les diagnostics médicaux
<b>Colorant de triarylméthane</b> comme le vert malachite.		-industrie textile -industrie papetière
<b>Les phtalocyanines</b> : Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.)		Fabrication des encres et des peintures.

<b>Les colorants nitrés et nitrosés</b> Structure moléculaire caractérisé par présence d'un groupe nitro (-NO <sub>2</sub> ) en position ortho d'un groupement électrodonneur.		Fabrication des peintures
---	---	---------------------------

### I.5.2. Classification tinctoriale

La catégorisation par domaines d'application est préférée par le fabricant de colorants, même si la classification chimique a une certaine valeur. Ainsi, on explique la solubilité du colorant dans le bain de coloration, son affinité pour les différentes fibres et la nature de la fixation. Selon que la liaison entre le colorant et le substrat est ionique, hydrogène, van der Waals ou covalente, cet objet a un pouvoir variable. Il existe différentes catégories définies cette fois par les auxochromes [11].

#### a) Colorants réactifs

Les colorants réactifs se caractérisent par la présence de groupes de chromophores appartenant principalement aux familles des azoïques, des anthraquinones et des phtalocyanines, ainsi que par une fonction chimiquement réactive de type triazine ou vinylsulfone qui assure la formation d'une forte liaison covalente avec les fibres. Ces colorants sont liquides dans l'eau.

#### b) Colorants directs

Les colorants directs ont la capacité de générer des charges électriques positives ou négatives qui sont attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans l'utilisation d'un mordant, qui est liée à la structure atomique de leurs molécules [12].

#### c) Colorants dispersés

Les couleurs dispersées (ou dispersif) sont appliquées sous forme de poudre fine qui est dispersée dans le bain de coloration car elles sont à peine liquides dans l'eau. Elles peuvent se diffuser dans les fibres synthétiques lors d'une teinture à haute température et s'y fixer [12]

#### d) Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau en raison de leurs groupements carboxylate ou sulfonate. Ils ont une forte affinité pour les fibres textiles et peuvent être utilisés pour acidifier légèrement un bain de fibres animales comme le cuir et la laine ainsi que certaines fibres acryliques modifiées comme le nylon et le polyamide

### e) Colorants basiques ou cationiques

Les amines organiques qui composent les colorants basiques ou cationiques leur confèrent une bonne solubilité dans l'eau. Les liens se forment entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres, et ils ont une faible résistance à la lumière.

### f) Colorants à mordants

La majorité des colorants pour mordants contiennent un ligand fonctionnel qui peut réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour produire une variété de complexes textiles colorés.

### g) Colorants de cuve

La préparation d'une cuve présentant une bonne résistance aux agents de dégradation est nécessaire pour l'application de l'indigo, qui nécessite l'utilisation de colorants de cuve, inertes dans l'eau.

## I.6. Les colorants et leurs impacts sur l'environnement et la santé :

### I.6.1. Impact environnemental :

- **Eutrophisation** : Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et phosphates dans le milieu naturel. Ions minéraux introduits en excès peut être toxique pour la vie des poissons et altérer la production d'eau à boire. Leur absorption par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à un appauvrissement en oxygène en inhibant la photosynthèse les formations les plus profondes des ruisseaux et des marigots. [13]
- **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 [14] 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 [14].
- **Oxydation insuffisante** : Lors de l'apport de grandes quantités de matière organique dans l'environnement par des émissions ponctuelles, les processus naturels de régulation ne sont plus compensation de la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan (1994) a fait valoir que les microorganismes suffisent à dégrader 7 à 8 mg de matière organique consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [14].

### I.6.2. Impact sur la santé humaine

Les colorants peuvent également provoquer une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires, ils peuvent causer des dommages permanents à la cornée et à sa conjonctive, en particulier chez les fonctionnements de la poudre colorante. Réaction cutanée allergique, asthme ou rhinite les origines professionnelles sont souvent observées. De leur côté, les dérivés de ces colorants présentent des risques aussi grands que le colorant lui-même. Ils peuvent causer de l'eczéma et problème d'estomac. Leurs injections répétées peuvent même provoquer une carcinogénèse [14].

### I.7. Procédés de traitement des colorants :

#### I.7.1. Méthodes biologiques

Le processus de bio purification est basé sur la biotransformation de colorants microbiens. De plus, la plupart des colorants sont très stables et non biodégradables. Il existe deux modes de ce traitement :

- **Méthode de traitement aérobie** : Dans des bassins constitués de boues activées sur lesquelles les polluants organiques vont subir une biodégradation par les bactéries et les autres micro-organismes [15].
- **Le mode de traitement anaérobie** : Dégrade principalement les polluants organiques par des micro-organismes en l'absence d'oxygène. Il conduit à la formation de dioxyde de carbone, méthane et eau. Bien que ces techniques soient applicables à de grand nombre de polluants organiques, la quantité de polluants organique qui ne sont pas toujours applicables aux eaux usées en raison de la forte concentration de polluants dans l'industrie, leur toxicité conduira à mort microbienne ou très faible biodégradabilité. De plus, c'est la technologie produit une grande quantité de boues biologiques à retraiter [16].

#### I.7.2 Méthodes chimiques

Généralement, la technologie d'oxydation chimique est utilisée pour le traitement eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et à fortes concentrations, les concentrations qui ne peuvent pas être traitées par d'autre processus ou en produits biodégradables et/ou non toxique. Distinguer deux types d'oxydation : processus d'oxydation conventionnel et processus d'oxydation avancé. Les procédés d'oxydation chimique traditionnels reposent sur l'ajout d'agents oxydants dans la solution à traiter (les principaux oxydants sont  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$  et  $O_2$ ), puis le processus d'oxydation avancé est basé sur la génération d'un radical libre. OH, qui

est un agent oxydant très puissant ( $E^{\circ} = 2.8 \text{ V/ESH}$  à  $25^{\circ}\text{C}$ ) et très réactif, capable d'oxyder les polluants matériaux organiques réfractaires [17].

### I.7.3 Méthodes physiques

a) **La coagulation-floculation** : Est une méthode physico-chimique de traitement de l'eau qui repose sur l'ajout d'un coagulant qui va provoquer la production de floes par les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Ce procédé est employé dans le traitement des eaux usées. Pourtant, ce processus produit d'énormes quantités de balles. Enfin de traitement, qui fait à des investissements supplémentaires pour leur traitement dans le but de valorisation [17].

b) **Les techniques membranaires** : De par leur efficacité et leur respect de l'environnement, les technologies membranaires comptent parmi les méthodes les plus importantes dans le domaine de traitement de l'eau. Ce type de traitement ne nécessite pas l'utilisation de produit chimique. Les membranes sont des filtres extrêmement fins qui peuvent filtrer l'eau et par conséquent, éliminer toute contamination existante. Quatre différents types de membranes sont utilisées pour éliminer les colorants synthétiques. Ils sont utilisés en microfiltration et nano filtration osmose inverse et ultrafiltration [17].

c) **Adsorption sur les matériaux (adsorbants)** : L'adsorption sur les phases solides des adsorbants est une technique qui consiste à fixer des molécules sur la surface des solides par des liaisons covalentes où par des interactions spécifiques. Cette technique est largement utilisée pour capter des polluants organiques ou inorganiques [18]. la technologie de séparation par adsorption consiste aujourd'hui une des technologies les plus importantes grâce à sa facilité de mise en œuvre, son fiable coût, et à son efficacité [18]. Donc dans ce travail, notre choix se porte sur le procédé d'adsorption pour éliminer les colorants cationiques et anioniques.

### I.8. Les méthodes de traitement des eaux usée

La mise en œuvre de réglementations industrielles imposant des limites aux concentrations de colorants dans les effluents liquides a encouragé le développement de nombreuses techniques et méthodes pour pouvoir respecter les limites fixées. Les méthodes les plus courantes de contrôle de la pollution de l'eau, avec leurs avantages et leurs inconvénients, sont énumérées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau I.3:** Différents procédés de traitements des eaux usées [19].

<b>Technologie</b>	<b>Exemple</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Coagulation – Floculation</b>	Alun : $Al(OH)_3$ $FeCl_3$ Polyélectrolytes	Equipement simple ; Décolorant rapide ; Réduction ; Signification de la DCO.	Formation de boues ; Coagulants non réutilisables ; Fonctionnement onéreux ; Réduction spécifique de la couleur ; Adjonction des produits chimiques ; Peu d'information sur la réduction de DBO et DCO.
<b>Oxydation chimique</b>	Réactifs de Fenton Ozone ; Chloration.	Traitement de gros volume ; Opération simple ; oxydant puissant ; décoloration rapide et efficace ; Oxydant puissant.	Coûts élevés ; Efficacité limitée pour certains colorants ; Formation de sous-produit inconnus.
<b>Réduction chimique</b>	<b>Chlorure d'étain</b> <b>Hydrosulfite de sodium</b>	Décoloration rapide et efficace des azoïques	Formation d'amines aromatique toxiques Dégradation incomplète
<b>Filtration sur membranes</b>	Osmose inverse ; Nanofiltration Microfiltration Ultrafiltration.	Utilisation Simple et rapide ; Pas d'addition de produit chimique ; -	Investissement important ; Encrassement rapide ; Et colmatage

		traitement de grand volume ; Faible consommation énergétique- Réduction de la couleur.	-pré et post-traitements nécessaires ; Sélectif.
<b>Adsorption</b>	<b>Charbon actif</b> <b>Hydroxyapatite</b> <b>Silice</b>	Réduction efficace de la couleur ; Technologie simple ; Faible cout ; d'utilisation pour certains adsorbants.	Régénération Onéreuse du charbon Affinité spécifique pour certains adsorbats ; Sélectif ; Formation de boue.

Le choix entre ces différentes méthodes dépend de la nature de l'eau traitée, de son utilisation ultérieure, des volumes prévus, des considérations financières, de la possibilité de traitements alcalins, etc. Compte tenu de son faible coût et de sa facilité de mise en œuvre, c'est le procédé d'adsorption qui nous intéresse. C'est pourquoi nous allons aborder quelques aspects de cette méthode de traitement dans ce qui suit.

## **I.9. Généralité sur l'adsorption**

### **I.9.1 Définition**

L'adsorption est la rétention d'un composé à une interface liquide-gaz, liquide-liquide, solide-gaz ou liquide-solide. D'une manière générale, elle est définie comme une accumulation de molécules d'un gaz ou d'un soluté (adsorbat) qui se produit au contact d'une surface d'un adsorbant. Selon la nature des forces d'interaction adsorbant adsorbat, deux types d'adsorption sont distingués : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou Chimisorption). [20].

### I.9.2. Types d'adsorption

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

- **Physisorption** : L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van Der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup> et considérée comme faible de ce fait, la désorption peut donc être totale [21].
- **Chimisorption** : La chimisorption résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. Elle est caractérisée principalement par des énergies d'interactions élevées (de l'ordre 40 à 400 kJ/mole) qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées. Ce type d'adsorption est moins réversible, il est défini par un équilibre adsorbat-adsorbant long à atteindre et également par la formation d'une monocouche [22].

Le tableau suivant résume quelques critères de distinction entre les deux types d'adsorption.

**Tableau I.3:** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [23].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaisons	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Faible	Elevée
L'individualité des molécules	Individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10Kcal/mole	Supérieur à 10Kcal/mole
Energie mise jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

La figure I.2 indique comment les molécules d'adsorbat interagissent avec la surface d'un matériau, les molécules délimitées par des ligne noires représentent la chimisorption. Une autre situation est la molécule physiquement adsorbée sur une surface par des liaisons faible.



**Figure I.1 :** Types d'adsorption : chimie-sorption et physisorption [23].

### I.9.3 Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

Les lois régissant l'adsorption sont principalement étudiées aux interfaces de phase. Les adsorbants immobilisent un solide et une autre phase à l'état d'équilibre gazeux ou liquide [24]. Grâce à ces lois, des équations ont été développées pour modéliser l'adsorption. Différents modèles ont été utilisés dans la littérature.

#### a) Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple proposé par le physicien américain Irving Langmuir en 1918. Le modèle est basé sur un certain nombre d'hypothèses [25] :

- La substance adsorbée est fixée dans une position bien définie ;
- En supposant que la surface d'adsorption est homogène et qu'il n'y a pas d'inter.
- Actions entre espèces Adsorbé.
- Formation d'une monocouche. Tel que c'est montré sur la figure I.2.

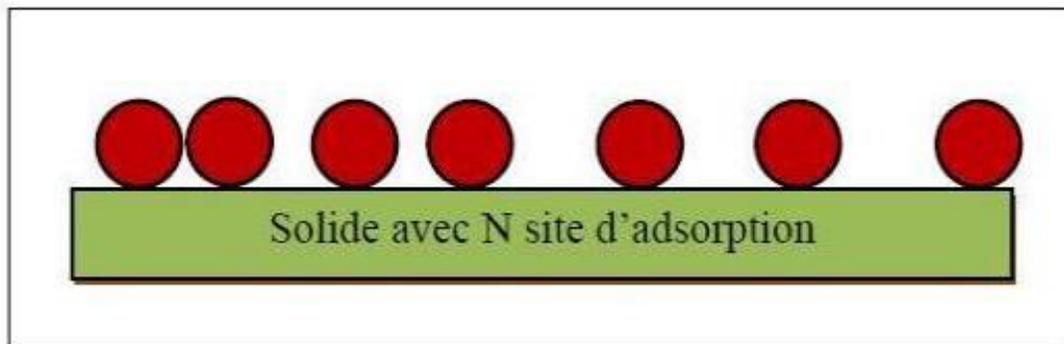


Figure I.2: Modèle d'adsorption de Langmuir [26].

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

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

Avec :

$q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : La quantité maximale de substance adsorbée (mg/g).

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

$K_L$  Constante de Langmuir (L/mg)

## Chapitre I : Généralités sur les colorants et le phénomène d'adsorption

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (I.2)$$

Les valeurs de  $K_L$  et  $q_m$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite  $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$

L'équation (II.1) peut être écrite sous forme linéaire et non linéaire de différentes manières le tableau (II.2) ci-joint représente ces différentes formes.

**Tableau I.5 :** Différentes formes linéaires du modèle de Langmuir [27].

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

L'évaluation de la qualité de l'adsorption s'effectue à l'aide du facteur de séparation noté  $R_L$  qui est donné par cette expression [28] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (I.3)$$

La nature de l'adsorption peut ainsi être définie en fonction de la valeur de  $R_L$  On aura donc [29] :

- Si  $R_1 = 0$ , l'adsorption est dite irréversible.
- Si  $0 < R_1 < 1$ , l'adsorption est favorable.
- Si  $R_1 > 1$ , l'adsorption est défavorable.

La détermination de  $q_m$  et  $K_L$  est faite par exploitation de la droite obtenue en portant  $\left(\frac{1}{q_e}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{C_e}\right)$

### b) Modèle de Freundlich

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne. Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple adsorbant/adsorbé. Il s'agit d'une équation, souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. [29] Elle se présente sous la forme :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.4)$$

Avec

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

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

$K_F$  : Capacité d'adsorption;

$n$  : intensité d'adsorption.

D'après Treybal [22] Si :

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

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

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (I.5)$$

Le graphique représentant le  $\log q_e$  en fonction du  $\log C_e$  en résulte une droite penténaire dont l'ordre d'origine est le  $\log K_F$ .

### c) Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'impact indirect des interactions adsorbé/adsorbant sur l'isotherme d'adsorption. En raison de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue vraiment linéairement avec le temps [30].

## Chapitre I : Généralités sur les colorants et le phénomène d'adsorption

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

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (I.6)$$

Sa linéarisation nous donne :  $q_e = B_T \ln K_t + B_T \ln C_e$  (I.7)

Avec  $B_T = \frac{RT}{b}$

Où

R : la constante des gaz parfaits (8.31 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

T : la température absolue (K) ;

K<sub>t</sub> : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg<sup>-1</sup>) ;

B<sub>T</sub> : constante liée à la chaleur d'adsorption.

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

Si l'adsorption suit l'équation de Temkin, la trace de q<sub>e</sub> fonction de ln peut être utilisée pour calculer la variation d'énergie de Temkin et la constante d'équilibre (C<sub>e</sub>).

### d) Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est basé sur la notion de cinétique, qui soutient que le nombre de sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, conduisant au développement de multicouche en surface de l'adsorbant [31].

L'équation du modèle est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{q_e}{q_t} = K_e C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (I.8)$$

Où

K<sub>e</sub> : constante d'équilibre d'Elovich.

q<sub>m</sub> : capacité maximale d'adsorption (mg. g<sup>-1</sup>).

La forme linéaire de cette équation, qui est présentée comme suit, est utilisée pour déterminer ces deux constantes comme suite :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_e q_e) - \frac{q_e}{q_m} \quad (I.9)$$

**I.9.4. Les isothermes d'adsorption**

Tous les systèmes d'adsorption ne fonctionnent pas de la même manière. Il est courant d'aborder les phénomènes d'adsorption par le biais de leur comportement isotherme. La relation entre la quantité adsorbable et la quantité en solution dans un solvant à une température constante est décrite par des courbes isothermes [33].

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{v}{m} \tag{I.10}$$

Où

V : Volume de la solution (L).

m : Masse d'adsorbant (g).

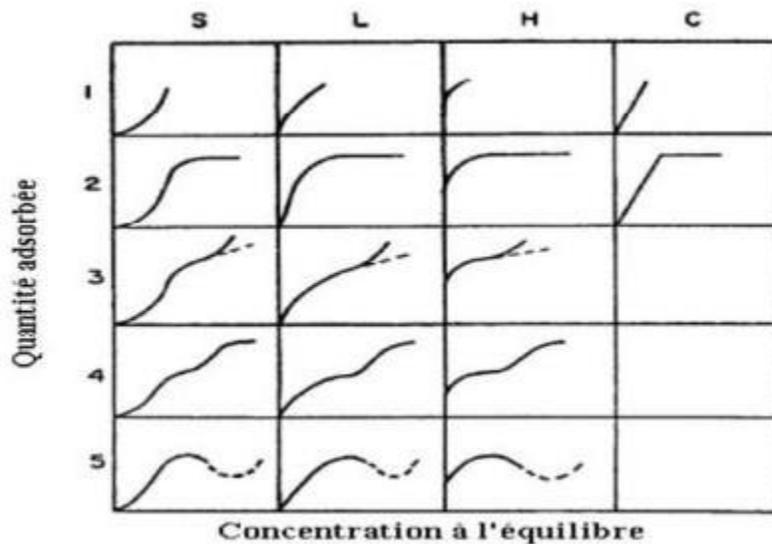
C<sub>0</sub>: Concentration initiale de soluté (mg/L).

q<sub>e</sub>: Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide (mg/g),

C<sub>e</sub>: Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

**I.9.4.1 Classification des isothermes d'adsorption**

Sur la base de la configuration de la partie initiale isotherme, quatre classes principales - classes S, L, H et C - sont identifiées. Les sous-groupes sont liés au comportement du système et aux densités élevées [33].



**Figure I.3:** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll [34].

### a) Isothermes de type L (dites de Langmuir)

Ce sont les isothermes les plus courantes. Lorsque l'adsorption devient plus difficile la couverture accrue. Ce comportement se produit dans le cas de l'adsorption La teneur en solvant est faible, et lorsque les molécules adsorbées ne sont pas orientées verticalement, mais assez plat [35].

### b) Isotherme de type H (haute affinité)

Au lieu de commencer à zéro sur l'axe vertical, ces isothermes commencent à une valeur Un positif indique que l'adsorbant a une haute affinité. On les obtient parfois Chimisorption de soluté. On les rencontre également dans certaines situations d'échange d'ions, dans Adsorption sur fibres textiles et autres substrats constitués de domaines cristallins Séparés par des régions amorphes poreuses, toujours pour les solutés adsorbés sous forme adsorbée micelles. Dans ce cas, l'adsorption initiale du soluté dans les pores du solide conduit à Vraisemblablement, ces molécules se dilatent, permettant à d'autres molécules d'entrer. De cette façon, de nouveaux sites d'adsorption apparaissent comme L'adsorption s'effectuer [35].

### c) Isothermes de type S

Ils sont obtenus lorsque des molécules de soluté sont attachées à des solides par un seul groupe. L'adsorption du solvant est appréciable car elle devient de plus en plus facile à mesure que la quantité d'adsorption augmente. Explication fournie C'est l'effet de synergie de la coopération. En raison de l'attraction latérale, les molécules suivantes sont facilement adsorbées, formant une couche d'adsorption dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Quand molécule Le solvant entre en compétition avec le soluté pour les sites d'adsorption [35].

### d) Isothermes de type C

Les isothermes de type C présentent une linéarité à faibles concentrations. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant [35].

### I.9.5. Facteurs influençant l'adsorption

#### I.9.5.1. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Tous les composés ne peuvent pas être adsorbés au même degré. La capacité d'un polluant à être retenu dépend [35] :

- ❖ De l'énergie d'adsorption de la substance ;
- ❖ De la taille et de la structure moléculaire ;
- ❖ Un poids moléculaire élevé réduit la diffusion et, par conséquent, la fixation de l'adsorbat ;
- ❖ De sa solubilité ; moins une matière est soluble, plus elle est facilement adsorbable ;
- ❖ Un manque de concentration ;

#### I.9.5.2. Facteurs caractérisants l'adsorbant

Les propriétés physique, chimique, mécanique et géométriques les plus importantes d'un solide adsorbant sont ses propriétés géométriques.

##### ❖ La surface spécifique

Un indicateur clé de la capacité de sorption de l'adsorbant est la spécificité de surface. Elle indique la surface accessible par rapport à l'unité de poids de l'adsorbant. Une certaine surface est significativement plus grande si l'adsorbant est plus divisé.

##### ❖ La structure de l'adsorbant

La quantité d'une substance adsorbée augmente à mesure que la taille des particules et la taille des pores de l'adsorbant diminuent. Or, si le diamètre des pores est inférieur au diamètre molécules, l'adsorption de ce composé sera négative même si la surface de l'adsorbant est une forte affinité pour le composé. Dans la cinétique globale des pores de la peau, la distribution de la taille des pores a un rôle important.

##### ❖ La polarité

Les solides de nature polaire ou apolaire adsorbent préférentiellement les substances polaires ou apolaires, respectivement. L'affinité pour les substrats augment avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont une affinité relativement plus élevée pour la solution que pour le solvant [36].

### I.9.6. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes à l'aide du processus de diffusion, on distingue notamment 4 phases :

- 1) Le transfert d'espèces de la solution vers la couche limite autour de la particule ;
- 2) Transfert de la couche limite à la surface de l'adsorbant (out-diffusion) ;
- 3) Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans les solides et dans les micropores et les mégaspores
- 4) Réaction d'adsorption sur des sites actifs ; après adsorption, la molécule est considérée comme inerte [37].

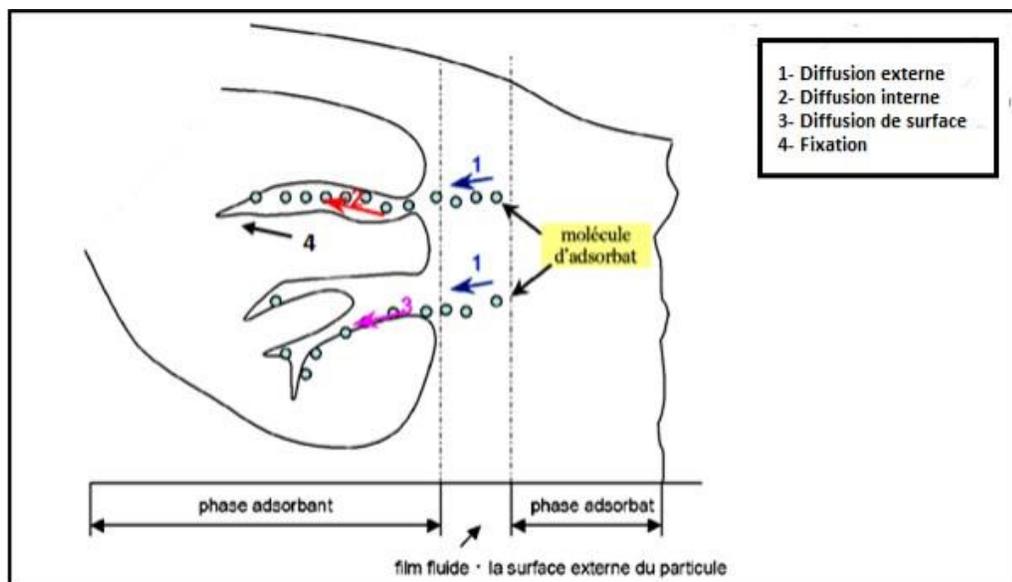


Figure I.4 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain [22].

### I.9.7. Choix des adsorbants

Il existe de nombreux matériaux adsorbants (tels que les charbons actifs, les zoolites, les argiles, les apatites, etc.) qui peuvent être utilisés dans les processus d'adsorption liquide/solide. Chaque forme d'adsorbant présente des avantages et des inconvénients [38].

La question qui se pose est celle du choix du matériau en fonction de l'approche adoptée pour épurer. Cette décision implique souvent un compromis, et ses propriétés seront privilégiées en fonction de l'application souhaitée. D'une manière générale, comme nous l'avons dit précédemment, le matériau n'est choisi qu'en fonction de sa capacité à disperser la solution, ou en d'autres termes de son efficacité (forte capacité de rétention) [39].

En fait, pour qu'il soit utilisé comme adsorbant, un matériau solide doit présenter le plus grand nombre possible des qualités suivantes :

- Être largement utilisé et facilement accessible ;
- Posséder des caractéristiques texturales uniques en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- Démontrer de fortes capacités d'adsorption sur une large gamme de polluants pour avoir des cinétiques d'adsorption rapides en plus ;
- Être facilement régénérable en cas de besoin ;

L'hydroxyapatite est un adsorbant inorganique avec des propriétés d'adsorption C'est intéressant, comme nous le décrirons au chapitre II.

### Références bibliographiques

- [1] Mariane stuart, Dan lapwarth, Emily Grane , alwyn Hart .review of risk from petential emerging contaminants in UK grand water. Science of the total environoment. 416(2012) 1-21
- [2] E.koller, « Traitement de polluant industrielles », Edition Dunod, (2004).
- [3] N. Alaounia, « Dégradation PhotoCatalytique De Polluant Organique (Méthyle Orange, Pentachloroph'énol Et Acide Benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode Sol-Gel», Mémoire De Magister, Université De Annaba, (2009).
- [4] K. Zemouri, D. Zougagh « Etude de l'adsorption de colorants organiques (bluedde méthylène et méthyle orange) sur les coquilles de noix de coco » Mémoire de Master, Université de bejaia. (2019)
- [5] Y.Bentaher ,«Caractérisation physicochimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationique en solution aqueuse», Thèse doctorat, Université NICE-SOPHIA Antipolis,(2016).
- [6] E.Guivarche,« Traitement des polluants organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée : Application à la minéralisation des colorants synthétique » , Thèse de doctorat Université Marne-la-Valée, France, (2004).
- [7] T. Amari, A. Bouzida « Synthèse de nouveaux colorants Azoïques biactifs » Mémoire De Master, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, (2015).
- [8] M. Iqbal, « textile DYES » APPLIED CHEMISTRY. 2008
- [9] N.Djebbar, A.Benkerrou , « Préparation et caractérisation des microsphère de PEEK -WC/D2 EHPA : Application à l'adsorption de la Rhodamine B et de bleu de Méthylène» , Mémoire de Master Université A-Mira Béjaia,(2016).
- [10] P. A. Boltin, S.F.Baranovsky , M.P.Evstigneev « Spectrophotometric investigation of the hetero-association of caffeine and thiazine dye in aqueous solution». Spectrochimic Acta Part A64, 693-697, (2006).
- [11] J. Shour.colorants and auxiliaries. organic chemistry and application properties colorants BTTG Shirley. Society of dyers and calourists. Angleterre, (1990).

## Références bibliographiques

---

- [12] Zawlotski GV, « Traitement des polluants Organics en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée » Electro-Fenton : Application à minéralisation des colorants synthétique. Thèse De Doctorat Université De Marne -La- Vallée. (2004).
- [13] K. Hadj Djilani, Kh. Bedraoui Et A. Sahmi. « Etude paramétrique de l'électro-photoFENTO pour le traitement des rejets liquides, application industrielle » Mémoire De Master, université de KHMIS Miliana, (2021)
- [14] S. ALIOUCHE, « Etude d'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aquatique » Mémoire De Master, université de Constantine. 2017
- [15] HR. HITZ, W. HUBER, RH, Reed « publication SPONSORED by the adsorption of DYES ON ACTIVATED SLUDGE » journal of the société of DYERS and coloristes, 94,71-67 1978.
- [16] Ej. Weber, N. Lee Wolfe « Kinetic of the réduction of AROMATIC AZO compounds in anaerobic sediment water, système » Environmental Toxicology And CHEMISTRY, 6,911-919, 1987.
- [17] Y. Bentahar. « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines « application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse » Thèse Doctorat, Université De Nice Sophia Antipolis, (2016).
- [18] J. K. N'guessan, « Etude expérimental et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organique » Thèse Doctorat, Université De Toulouse, (2010).
- [19] Z. Elodie, « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé d'oxydation avancée », Thèse de Doctorat, l'université de Marne-La-Vallée, France, (2004).
- [20] A. Barroug, J. Lemaitre, and P.G. Rouxhet, « Lysozyme on apatite: A model of protein adsorption controlled by electrostatic interactions », Colloids Surf, 37 pp 339-355, (1989).
- [21] S. Moumenine, « Elimination de polluant des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant », Mémoire D'ingénieur D'état, Université Abou Bekr Belkaid, (2011).
- [22] N. Kadim, Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnementale, Mémoire de Magister, Université A. Mira de Bejaia, (2014).
- [23] N. Sedira, « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras (2013).

## Références bibliographiques

---

- [24] F. Neggaz « adsorption de chrome par une hydroxyapatite à base de teste d'oursin paracentratus lividus (LAMARC 1816), Mémoire De Master, Université De Bejaia,( 2020).
- [25] M. Tardat-Henry Et J-P Beaudry « chimie des eaux » Edition revues et corrigés, 1984.
- [26] J. Febrianto, A, Kosasih, J. Sunarsob, Y. Ju, N Indraswati And S. Ismadji, «Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent», Journal Of Hazardious Materials, 162, (2009, 616-645).
- [27] S. Bouacherine, «Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée», Diplôme de Magister. Université Mohamed Chérif Messaadia,(2009).
- [28] S. Meski, H. Khireddinea, S. Ziania, S. Rengarajb, Mika Sillanpää, « Comparative study on the removal of zinc (II) by bovine bone, billy goat bone and synthetic hydroxyapatite », J. Desalination and Water Treatment ,16 (2010) 271–281.
- [29] N. Filali, « Utilisation des composés naturels (le phosphate) dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds», Thèse De Doctorat, Université BADJIMOKHTAR, Annaba 2015.
- [30] R.E. Treybal, «Masse transfert opération», 3ème édition, MC graw – Hill Book Company, (1984).
- [31] O.Hamdaoui And E.Naffrechoux , « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols ontogranular activated carbon ; Part I. Two-Parameter models and equation allowing determination of thermodynamic parameters», Journal of Hazardous Materials, (147), (Part I), PP381-394, (2007).
- [32] C.W. Cheung, J. F, Porler, G.MC kay « Elovich equation and modified second -order equation for sorption of cadmium ions onto bone char».J.Chem , Technol, biotechnol.75,(2000).
- [33] M.Belmouden , «Contribution à l'étude d'adsorption de deux famille de polluant organique sur charbon actif et sols», Thèse de doctorat Université aghadir ,(2000).
- [34] Charles H.Giles , Anthony P.D'silva , Ian A.Easton, « A General Treatment and classification of the solute Adsorption Isotherm» , J.Colloid Interface -sci,47(1974)1-13.
- [35] N.Chabane , N.Boudrahem,«Cinétique d'adsorption du phénol sur du charbon actif engrain dans un réacteur tubulaire a lit fixe fonctionnant en circuit fermé et modélisation du procédé en circuit ouvert», Mémoire d'ingénieur , Université de bejaia , (2007).
- [36] Degremonts Memoto « Technique de l'eau Lavoisier et documentaire » 1989.

## Références bibliographiques

---

[37] N. Sedira, «Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dettes», Thèse De Magister En Environnement Et Traitement Des Eaux, Université souk Ahras, (2013).

[38] C. Merzouk, L. Taouzinet, « Valorisation de bouteilles de PET en charbon et en composites en vue de l'épuration des eaux chargées en métaux lourds » Mémoire de master, Université A. Mira Bejaia, 2017.

[39] L. Wang, « Application of activated carbon derived from waste bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies ». Journal of Environmental Management, 102, 79-87, 2012.

---

---

## **Chapitre II : Généralités sur les apatites et le phosphate noir**

---

---

### II.1. Les apatites

#### II.1.1. Généralités sur les apatites

L'apatite étant la forme la plus solide et la plus insoluble du phosphate de calcium, c'est également la forme naturellement présente dans les phosphates sédimentaires et biologiques. (Os et dents). La grande capacité des apatites à échanger à la fois des anions (tels que les fluorures et les carbonates) et des cations divalents les rend particulièrement intéressantes. [1]. Ce terme a été donné en réponse à formule générale  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$  ; où  $Me^{2+}$  est généralement un cation divalent comme ( $Ca^{2+}$  ;  $Cd^{2+}$  ;  $Zn^{2+}$  ;  $Pb^{2+}$  ;  $Ba^{2+}$ , ...) et  $XO_4^{-3}$  est un groupe anion trivalent comme ( $PO_4^{3-}$  ;  $ASO_4^{3-}$  ;  $VO_4^{3-}$  ;  $MnO_4^{-3}$  ; ...) et  $Y^-$  est un anion monovalent le plus souvent ( $OH^-$  ;  $Cl^-$  ;  $F^-$ ...) [2].

#### II.1.2. Source des apatites

##### a) Source biologique :

Les tissus osseux naturels peuvent être associés à un matériau composite constitué de fibres organiques (le collagène) noyées dans une matrice minérale qui a été identifiée comme étant un phosphate de calcium apatitique [2].

La masse des deux phases dans le tissu varie selon la partie du corps examinée, cela conduit à distinguer les deux types de tissus osseux, l'os et la dent [3].

##### b) Source naturelle

L'apatite minérale naturelle se trouve le plus souvent dans les dépôts secondaires et les roches métamorphiques (roches sédimentaire et magmatiques). Les minéraux secondaires appelés apatites sont présents dans la nature, mais leur concentration varie est insuffisante pour une exploitation industrielle, de nombreux précurseurs, dont les nitrates de calcium, les carbonates et les lactates, ont été utilisés. Produits à base de phosphore. Le coût élevé de ces produits a incité les chercheurs à trouver des alternatives naturelles telles que les coquilles d'œufs, les crabes et les coques, comme apport de calcium [2].

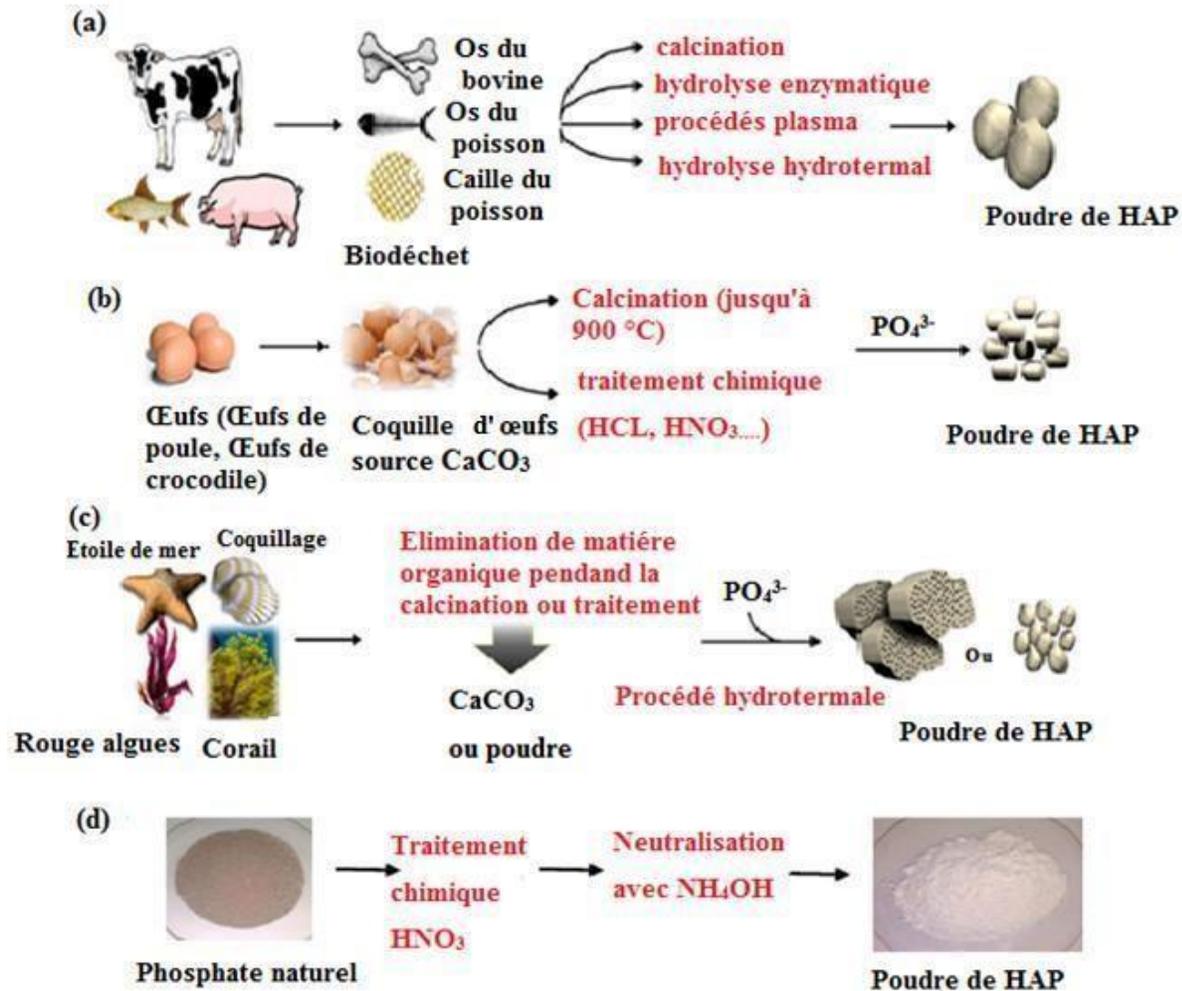


Figure II.1 : différentes sources naturelles et biologiques de l'hydroxyapatite [4].

### II.1.3. La substitution

La structure de l'apatite est relativement "souple" et peut accepter de nombreux échanges d'ions sur les trois sites [5].

Il existe deux types de substitutions possibles :

- ❖ Sur les trois emplacements Me, XO<sub>4</sub> et Y de la structure de l'apatite, des ions différents de même charge et de même taille ont été substitués. Ces apatites sont encore stœchiométriques et la maille n'est que peu déformée.
- ❖ Les remplacements d'ions de charge et de taille différentes qui nécessitent une compensation de charge afin de maintenir l'électroneutralité de la maille cristalline.

## II.2. L'hydroxyapatite

### II.2.1. Définition

L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP) de formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  est un membre de la famille des apatites isomorphes de formule générale  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$  qui ont la même structure cristalline hexagonale. L'hydroxyapatite stœchiométrique est définie par son rapport moléculaire  $\frac{\text{Ca}}{\text{P}} = \frac{10}{6} = 1.667$  et sa densité de 3,156. Sa structure cristalline est le résultat d'un empilement hexagonal de groupements  $\text{PO}_4$  qui crée deux types distincts de tunnels parallèles à l'axe c, où se trouve l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Les paramètres de maille sont :  $a = b = 9.432 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120^\circ$  et  $c = 6.881 \text{ \AA}$  [6].

### II.2.2. Structure

La forme d'apatite la plus connue est l'apatite fluorée, de forme idéale  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Lorsque les ions fluor sont remplacés par des ions  $\text{OH}^-$  pour créer l'hydroxyapatite, la structure cristalline résultante présente le motif  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  [7].

L'hydroxyapatite cristallise dans un système hexagonal avec le groupe spatial P63/m en raison des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  qui créent deux types de tunnels parallèles à l'axe (c) où se trouvent les ions  $\text{Ca}^{2+}$ , comme le montre la figure II.2 [8].

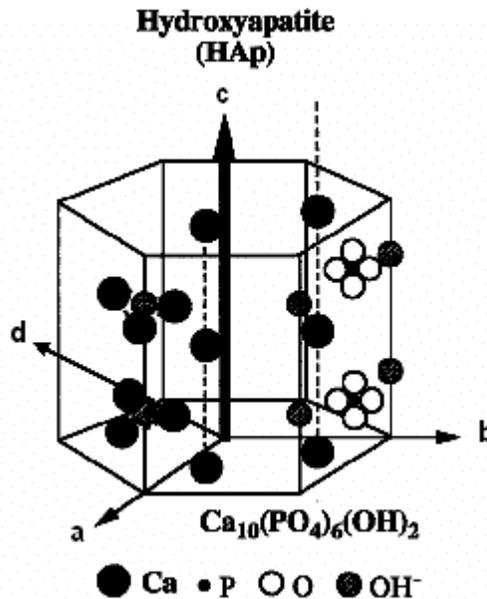
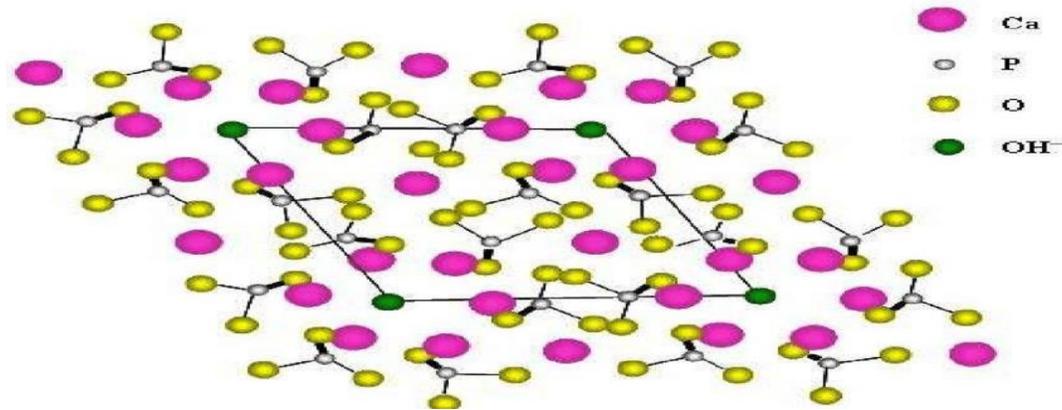


Figure II.2 : Surfaces d'un cristal d'Hydroxyapatite. [9]

Le terme "cristallinité" fait référence à l'organisation du cristal, qui est influencée à la fois par sa taille et sa pureté. La matrice cristalline de l'hydroxyapatite [10] est représentée dans la figure II.2



**Figure II.3 :** Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'hydroxyapatite selon Yong [11]. Quatre ions calcium Ca (I) sont positionnés dans le premier tunnel. Ces cations Ca (I) sont entourés de 9 atomes d'oxygène qui forment un tunnel de diamètre de 2,5 Å environ. Les six cations Ca (II) supplémentaires forment deux triangles équilatéraux alternés autour de l'axe de coupure hélicoïdal dans le deuxième type de tunnel. Le long de cet axe, les ions OH<sup>-</sup> sont logés. Les ions Ca (II) ont une coordination de 7. En tenant compte des sites cristallographiques du calcium, on peut donc représenter l'HAP par la formule suivante :  $[Ca(I)]_4[Ca(II)]_6(PO_4)_6(OH)_2$  [12].

### II.2.3. Propriétés de l'hydroxyapatite

#### Stabilité thermique

Les apatites peuvent être préparées à des températures élevées car on sait qu'elles sont stables au moins à des températures inférieures à 1200°C. Leur stabilité est fortement dépendante de leur composition [13].

#### Stabilité chimique

L'hydroxyapatite possède une stabilité chimique très importante, en milieu de pH neutres et basiques, qui est liée à sa faible solubilité rétrograde : elle diminue quand la température augmente, et aux groupes fonctionnels de sa surface. De plus, le réseau apatitique se restaure naturellement par accumulation d'énergie [14].

#### Surface spécifique

Les surfaces spécifiques (S<sub>sp</sub>) publiées dans la littérature sont très diverses. Comme le HAP est généralement utilisé sous forme cristalline, diverses températures sont appliquées aux poudres synthétisées pour augmenter leur cristallinité et éliminer les impuretés. Cette calcination entraîne une réduction de la surface spécifique [15].

## Chapitre II : Généralités sur les apatites et le phosphate noir

Raynaud et al [16] ont réalisé la synthèse de HAP en utilisant différents rapports atomiques finaux Ca/P par précipitation à partir de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Ils ont découvert que (Ssp) diminue à mesure que le rapport Ca/P des poudres augmentent. Cette évolution est liée à la température de synthèse. En effet, le rapport Ca/P ultime augmente en augmentant la température de synthèse pour un pH et une température de synthèse fixés. L'augmentation de la température de l'environnement réactionnel favorise la croissance des particules et entraîne une diminution de (Ssp).

**Table II.1 :** Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P [17].

Ca/P (rapport atomique)	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$1,511 \pm 0,001$	$60 \pm 1$
$1,535 \pm 0,004$	$47 \pm 0,5$
$1,631 \pm 0,004$	$68 \pm 1,5$
$1,643 \pm 0,003$	$62 \pm 1,5$
$1,655 \pm 0,002$	$62 \pm 1,5$
$1,663 \pm 0,001$	$59 \pm 1,5$
$1,667 \pm 0,005$	$58 \pm 1,5$
$1,71 \pm 0,01$	$55 \pm 1$

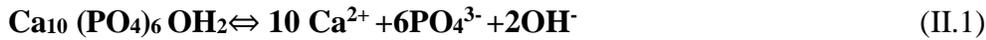
El Hammari et al [18] ont synthétisé l'HAP à partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  à température ambiante en utilisant un mélange d'éthanol et d'eau comme solvant. (50-50 vol). Ce solvant a permis de créer une poudre atteignant une surface de  $235 \text{ m}^2/\text{g}$  après séchage à  $100^\circ\text{C}$ . Quatre températures de calcination ont été utilisés pour évaluer son effet sur la surface spécifique. Les résultats sont présentés dans le tableau II.2.

**Tableau II.2 :** Surface spécifique en fonction de la température de calcination [18]

Température (C°)	100	300	500	800
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	235	159	92	89

#### II.2.4. Solubilité de L'hydroxyapatite

L'équilibre de solubilité de l'HAP s'écrit sous forme



Cet équilibre est contrôlé par la constante de dissolution-précipitation,  $K_{sp}$  également connue sous le nom de produit de solubilité, qui est définie comme suit

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]^{10} [\text{PO}_4^{3-}]^6 [\text{OH}]^2 = 6,62 \cdot 10^{-126} \quad (\text{II.2})$$

La solubilité des HAP dépend de la composition chimique initiale et Environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solution, cristallinité...). Par exemple, la présence de carbonate dans les HAP augmente sa Solubilité, qui est réduite par la présence de fluorure. Solubilité de l'hydroxyapatite Diminue avec l'augmentation du pH ou de la température des précipitations [19].

Le tableau II.3 ci-dessous rassemble quelques valeurs de solubilité des produits qui ont été proposées dans la littérature. Ces constantes changent en fonction des conditions de l'étude, du mode de fabrication de la poudre et de son degré de cristallisation.

**Tableau. II.3 :** Liste non exhaustive des valeurs du produit de solubilité de l'hydroxyapatite.

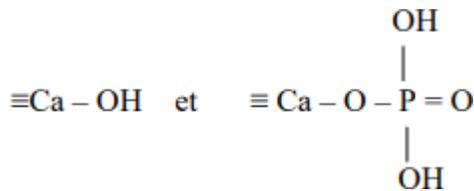
$K_{sp}$	Température(C°)	Référence
$9,24 \cdot 10^{-118}$	25	[20]
$5,52 \cdot 10^{-118}$	37	
$2,70 \cdot 10^{-152}$	37	[21]
$1,76 \cdot 10^{-152}$	52	
$6,62 \cdot 10^{-126}$	25	[22]

1,45.10 <sup>-115</sup>	37	[23]
-------------------------	----	------

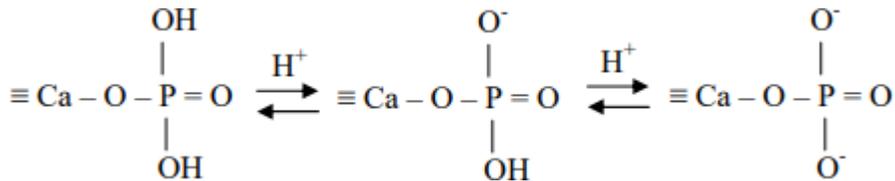
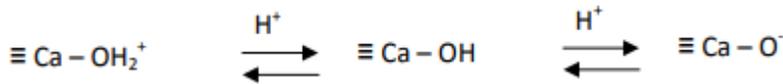
**II.2.5. Surface de l'hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface)**

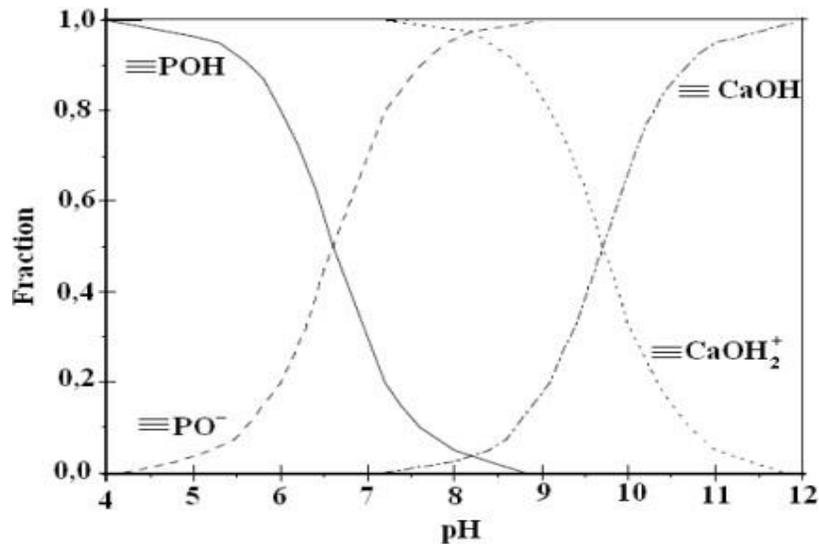
Selon la littérature, l'hydroxyapatite possède différents types de sites de réaction à sa surface, notamment des groupes fonctionnels de phosphate et d'hydroxyle.

Wu et al [24] ont démontré que les groupements phosphates peuvent être reliés à un seul atome de calcium de surface pour assurer l'électroneutralité de l'interface. Voici une définition de l'équilibre de protonation et de déprotonation des groupements de surface.



Ces derniers sont capables d'absorber ou de libérer des ions hydrogène en fonction des réactions





**Figure II.4 :** Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH d'après les travaux de Wu et al [24].

### II.2.6. Caractérisation de l'hydroxyapatite :

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour décrire l'hydroxyapatite. Les spectres infrarouges par transformé de Fourier (IRTF) ainsi que les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) sont principalement utilisés afin d'appliquer la présence de l'hydroxyapatite.

#### 1) Spectre Infra rouge de l'hydroxyapatite :

Le spectre infrarouge du HAP présente des bandes fines, ce qui est lié à la très bonne cristallinité de ce composé. Le spectre infrarouge de la poudre d'hydroxyapatite montre les bandes caractéristiques des modes vibrationnels des groupements ionique (OH) et (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>), ainsi que les bandes d'impuretés pouvant accompagner l'hydroxyapatite [25].

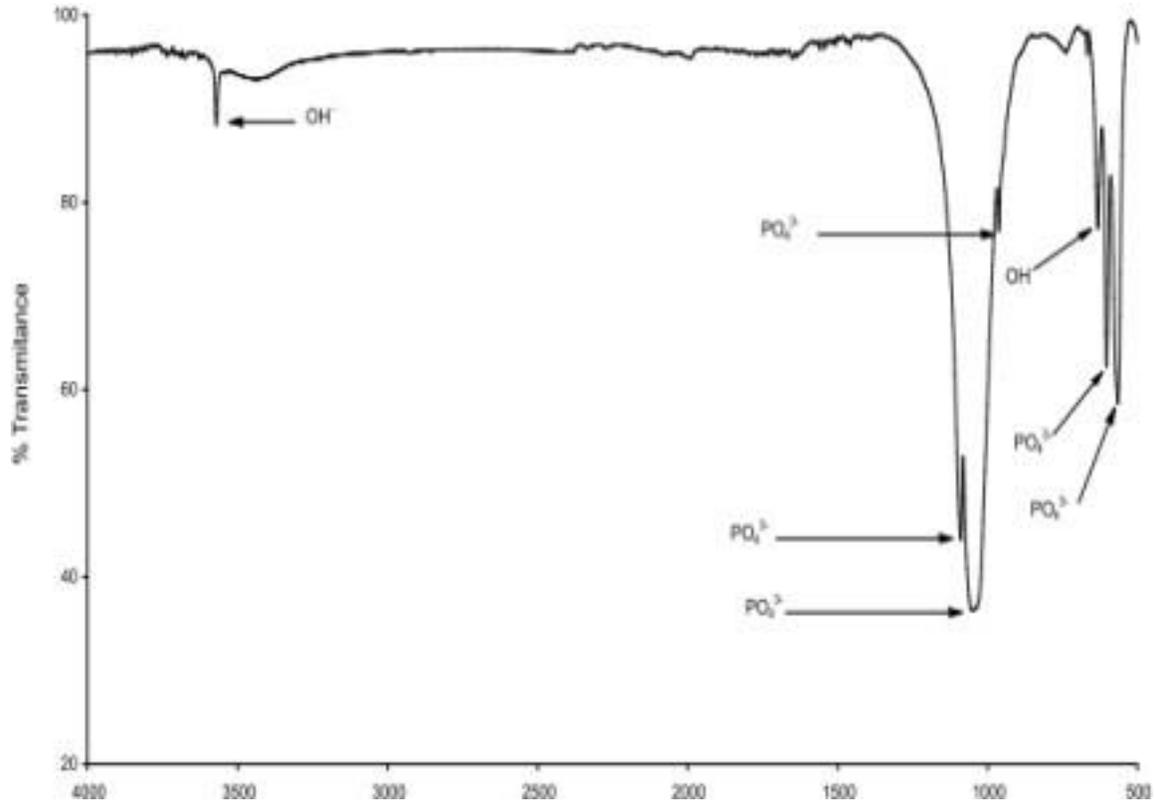


Figure II.5 : Spectre infrarouge de l'HAP [26].

Le tableau ci-dessous rassemble les position, intensités et attributions des bandes caractéristiques de l'HAP.

Tableau II. 4 : Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite [27].

Position des bandes (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	Attribution
470	Faible	(ν <sub>2</sub> ) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
572	Moyenne	(ν <sub>4</sub> ) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
602		
963	Forte	(ν <sub>1</sub> ) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

1052	Très Forte	$(u_3) PO_4^{3-}$
1092		
632	Moyenne	$(u_s) OH^-$
3573	Moyenne	$(u_L) OH^-$

## 2) Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite :

Les HAP sont facilement identifiables par diffraction des rayons X [28]. Le diagramme XRD de l'hydroxyapatite est représenté sur la figure (II.6).

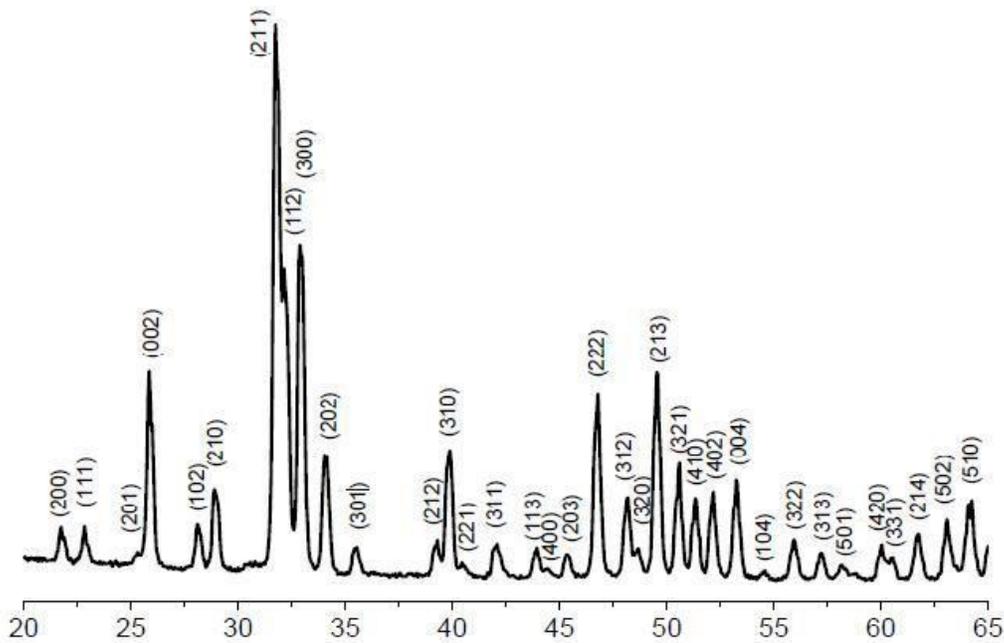


Figure II .6 : Diagramme de la diffraction des rayons X de l'HAP [29].

Les raies de diffraction intenses, fines et bien résolues témoignent de sa bonne cristallinité.

**Tableau II.5** : Distances interarticulaires et intensités des principales raies DRX de l'hydroxyapatite [27].

D Théorique (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l
3,44	40	0 0 2
2,81	100	2 1 1
2,78	60	1 1 2
2,72	60	3 0 0
2,63	25	2 0 2
2,26	20	3 1 0
1,94	30	2 2 2
1,84	40	2 1 3

### II.2.7. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

Un certain nombre de procédés de préparation de l'apatite ont été proposés dans la littérature. Cependant, les différentes synthèses peuvent être divisées en deux grandes catégories ; La voie sèche implique une réaction en phase solide, nécessitant une température relativement élevée et un temps de traitement thermique considérable, ce qui permet d'obtenir des poudres stœchiométriques bien cristallisées. D'autre part, la voie humide implique des réactions de précipitation en phase aqueuse [30].

#### II.2.7.1 Synthèse par voie sèche (l'état solide)

Le chauffage d'un mélange réactionnel composé de différents cations et anions dans un rapport Me/XO<sub>4</sub> de 1,67 est nécessaire pour la synthèse solide-solide. Pour une réaction complète, ce mélange doit être parfaitement homogène.

Dans la littérature [31, 32], il existe divers protocoles expérimentaux utilisant différentes paires de réactifs. Les principaux protocoles de réaction actuellement utilisés sont les suivants :





Le principal avantage de la méthode de synthèse par voie sèche par rapport à la méthode par voie humide est qu'elle permet d'obtenir des compositions stœchiométriques, mais elle reste coûteuse à haute température.

### II.2.7.2. Synthèse par voie humide

Les propriétés physico-chimiques des poudres peuvent être contrôlées avec précision par la synthèse par voie humide, qui présente également l'avantage de produire des matériaux homogènes avec une taille de particule constante. Plusieurs approches ont été utilisées pour préparer l'HAP par voie humide. Telle que [33] :

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

### II.2.7.3. Synthèse par précipitation

Ce procédé synthétique est le plus souvent utilisé pour obtenir la poudre d'hydroxyapatite, probablement en raison des faibles coûts qu'elle engendre. C'est la seule méthode qui n'implique pas de hautes températures. De ce fait, elle permet d'obtenir des apatites qui ne sont que partiellement cristallisées et qui présentent des surfaces spécifiques élevées. Cette méthode s'avère donc la plus appropriée pour notre étude car elle permet d'obtenir des poudres à réactivité variable [34].

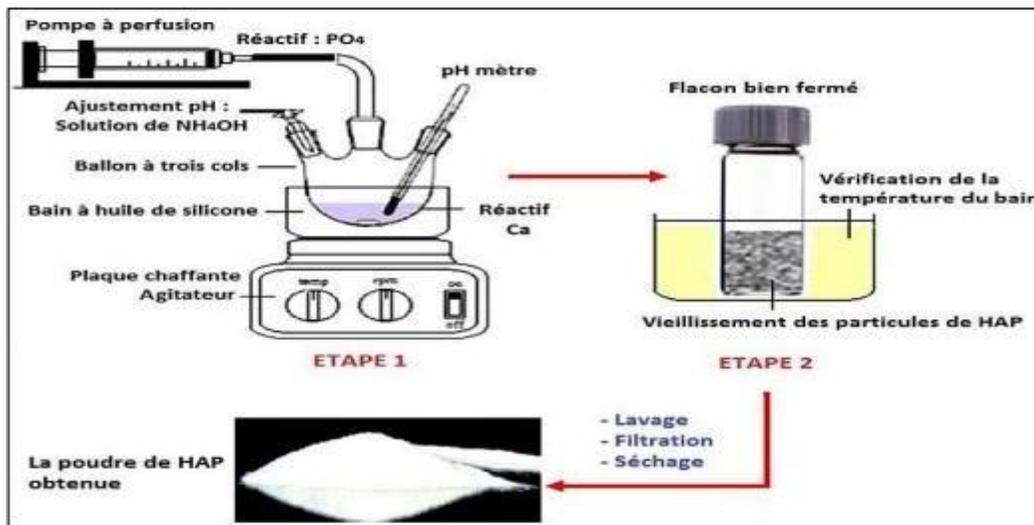


Figure II.7 : Schéma de processus de précipitation de l'hydroxyapatite [34]

Pour les synthèses par précipitation, les deux méthodes différentes de double décomposition et de neutralisation sont utilisées.

### a) Synthèse par neutralisation

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide phosphorique à une solution de lait de chaux  $Ca(OH)_2$  pour la neutraliser. Cette réaction permet de produire rapidement des quantités importantes d'hydroxyapatite phosphocalcique [35]. La réaction mise en jeu est la suivante :



### b) Synthèse par double décomposition

Consiste à ajouter avec précaution une solution de sel de charge  $Me^{2+}$  à une solution de sel d'anion  $XO_4^{3-}$ . Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette méthode permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) tout en maîtrisant le rapport  $Me_1/Me_2$ . Les deux sels de cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport atomique  $Me_1/Me_2$  souhaité [36].

#### II.2.7.4. Synthèse par voie hydrothermale

La méthode hydrothermale permet de produire des cristaux bien cristallisés, de taille et de forme uniformes, dont la composition est contrôlée et qui ne sont pas agglomérés, et qui peuvent être produits à basse température.

La procédure de synthèse hydrothermale utilise des pressions supérieures à la pression atmosphérique pour élever la température du mélange réactionnel en dessous de  $100^\circ C$  tout en conservant l'eau à l'état liquide. Ce procédé permet de créer des poudres fines et homogènes [37].

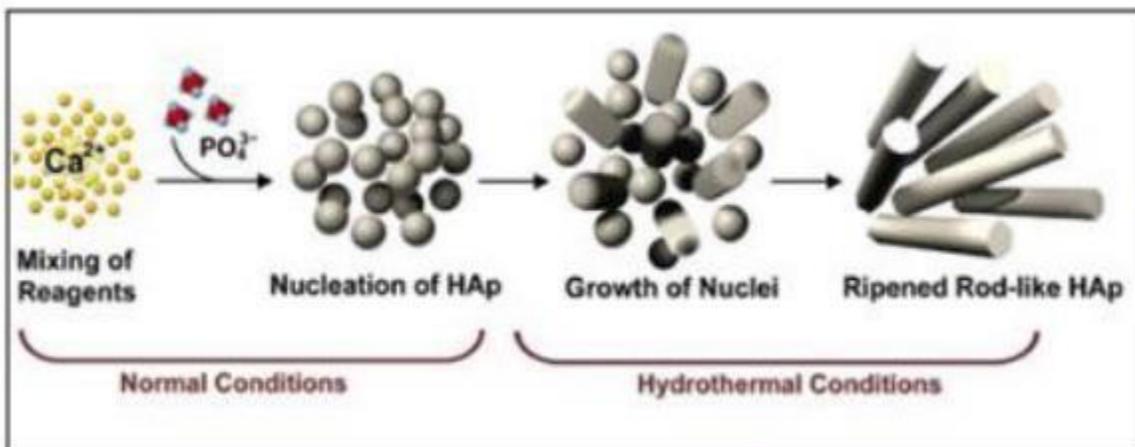


Figure II.8 : synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode hydrothermale [38].

### II.2.7.5. Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est basé sur la polymérisation de précurseurs organométalliques de type alcoxyde  $M(OR)_n$ . Suite à une hydrolyse contrôlée de cet alcoxyde en solution. Un oxyde de polymère est produit par condensation de monomères, ce qui conduit d'abord à des ponts oxo. La polymérisation progressive de ces précurseurs aboutit à la formation d'oligomères puis de polymères, et augmentant la viscosité [39].

Grâce à un contrôle strict des paramètres, cette méthode permet d'obtenir un mélange homogène de calcium et de phosphate. Cependant, l'utilisation de la technique sol-gel est limitée par l'hydrolyse des phosphates et le coût élevé des matières premières [40].

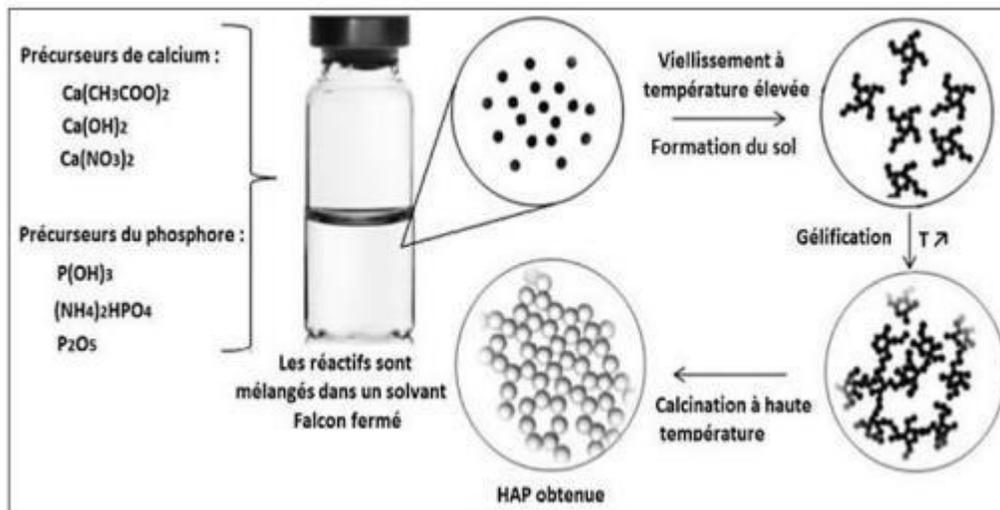


Figure II.9 : Schéma de synthèse de l'HAP par voie sol-gel [41].

### II.2.8. Domaines d'applications d'hydroxyapatite

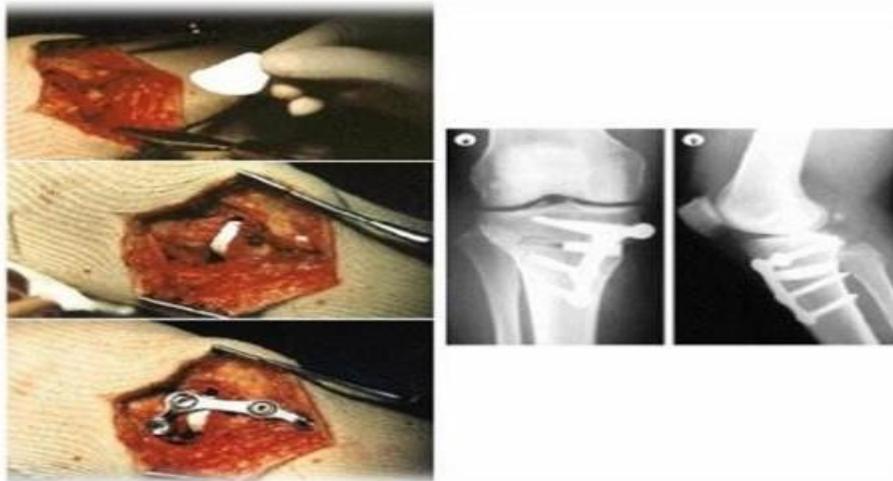
#### ❖ Domaine biomédical

L'hydroxyapatite est le principal composant minéral de os et de l'émail des dents, avec une très bonne biocompatibilité, notamment propriétés d'adsorption spécifiques des cellules ou des protéines [42].



**Figure II.10:** Implant dentaire.[43]

Par conséquent, l'hydroxyapatite est souvent utilisée dans le domaine médical et pharmacie. Les HAPS sont utilisés comme matériaux de substitution pour le remplacement ou régénération des tissus osseux malades ou endommagés. En couplant HAP à un polymère possibilité de créer des implants composites céramique-polymère bioactifs et meilleurs tolérance physique [29].



**Figure II.11 :** Mise en place d'une cale en Hydroxyapatite, après Ostéotomie [43].

❖ **Domaine industriel**

Dans l'industrie, le minéral d'apatite est une source majeure d'engrais phosphate (environ 140 tonnes par an) pour la production d'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés. L'hydroxyapatite est utilisé comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, et l'industrie sucrière [41]. L'hydroxyapatite synthétique couramment utilisé comme phase stationnaire dans les colonnes de

chromatographie pour la séparation de diverses molécules comme la vitamine D3 et ses dérivés [44].

### **❖ Domaine environnemental**

Les hydroxyapatites ont également montré leur efficacité à retenir différentes espèces polluées par des eaux ou des sols contaminés [45].

L'hydroxyapatite exploite sa capacité de substitution, ce qui la rend efficace pour la purification de l'eau contaminée par des cations métalliques comme échangeur cations inorganiques [46].

L'apatite est également utilisée comme matériau de remblai dans la composition des barrières construites pour contenir les déchets radioactifs [47].

### **II.3. Généralités sur le phosphate noir**

Une quantité énorme de dépôts de phosphate sédimentaire inflammé naturellement sont produits par les écosystèmes terrestres. Ces derniers sont les plus grands en quantité et en nombre, et c'est là que les ossements des espèces aquatiques se sont accumulés au fil des millions d'années. Ils sont distribués dans le monde entier et présentent un large éventail de caractéristiques chimiques et physiques [48].

Les phosphates naturels constituent une source de matériaux de première génération absolument essentielle pour l'humanité. Compte tenu de leurs utilisations potentielles dans de nombreux secteurs industriels, notamment l'ingénierie, la métallurgie, le textile, les détergents, la pharmacie et la chimie, leur utilisation et leur commercialisation présentent un intérêt particulier [49].

#### **II.3.1. Présentation des phosphates de Djebel Onk d'Algérie**

La région de Djebel El Onk est située au Nord – Est d'Algérie, à 100 km de la Wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro – Tunisienne, sur la route qui relie Tébessa à El Oued. Cette zone constitue la frontière géographiquement naturelle entre le désert saharien et les hauts plateaux de Constantine. D'après la topographie, la chaîne de montagnes du Djebel El Onk a créé un groupe calcaire de 20 km de long et de 1198 m d'altitude appelé Djebel Tarfaya. Cette chaîne de montagnes constitue la limite la plus orientale des monts Nememcha, qui s'étendent jusqu'à la chaîne des Aurès à l'est. Les altitudes les plus basses au pied du Djebel El Onk sont d'environ 635 m [50].

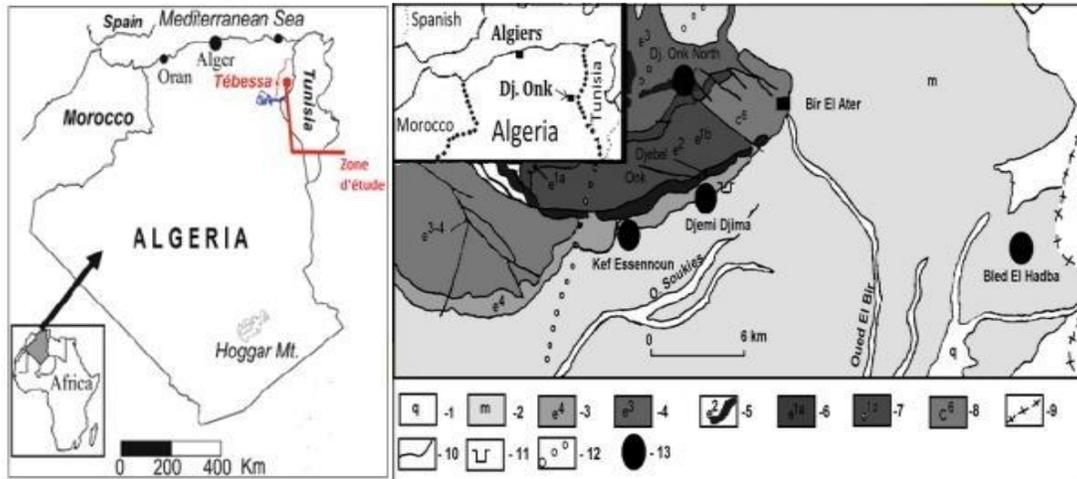


Figure II.12 : Carte géographique de la situation des gisements de phosphates de la région de Djebel Onk [51].

### II.3.2. Caractéristiques générales des phosphates de Djebel Onk

#### a) Caractéristiques pétrographiques

Les roches peuvent subir un certain degré de métamorphose avant d'être préservées, altérées ou lessivées. Les phosphates se présentent sous des formes géométriques variées et se répartissent en trois types de granulométrie différents :

- Fine et homogène (phospharénite fine de 100 à 20  $\mu\text{m}$ ).
- Moyenne et hétérogène (phospharénites entre 300 et 50  $\mu\text{m}$ ).
- Grossière et hétérogène ( phospharénorudites de 800 $\mu\text{m}$  à 0.03 mm) [50].

#### b) Caractéristiques minéralogiques

L'estimation de la teneur en apatite et l'évaluation d'un afflux de phosphate ne sont pas toujours basées sur la teneur totale en  $P_2O_5$  d'une mine potentielle. Les produits miniers non phosphatés les plus courants liés aux phosphates, les trois matériaux sédimentaires naturels (PN) sont les quartz, les argiles et les carbonates (dolomie et calcite) [50].

### II.3.3. Les différents gisements de phosphate de Djebel-Onk

La région du Djebel-Onk présente un certain nombre de gisements caractéristiques géologiques reconnues par les experts [51].

- a) **Le gisement de Djemi Djema** La mine Djemi Djema, exploitée par EN Ferphos depuis 1965, est située à 7 kilomètres à l'est de Bir El Ater, la ville située à 20 kilomètres de la frontière algéro-tunisienne.

- b) Les gisements de Djemi Djema Est et Ouest** Ils s'étendent au nord-ouest et au sud-ouest de cette zone sur environ 1 kilomètre.
- c) Le gisement de Djebel Onk nord** est situé à 6 kilomètres au nord du centre minier de Djemi Djema. Les meilleures ressources en phosphate sont disponibles dans l'ensemble du bassin phosphatier de Djebel Onk.
- d) Le gisement de Kef Es Sennoun** est situé à 2 kilomètres de Djemi Djema à l'est et à 1 kilomètre de l'extrémité ouest du gisement oriental de Djemi Djema.
- e) Le gisement d'Oued Betita** est le plus éloigné de tous les gisements étudiés ; il se trouve à 45 km au sud du centre minier du Djebel Djemi Djema et à seulement 2 à 4 km du gîte tunisien Midés.
- f) Le gîte de Bled El Hadba** Des gisements de la crête du Djebel Onk (Djemi Djema et Kef Es Sennoun) se trouvent respectivement à 14 kilomètres au sud et à 6 kilomètres de la frontière algéro-tunisienne.

#### **II.3.4. Composition chimique du minerai de phosphate de djebel Onk**

La composition chimique des mines de phosphate varie d'un gisement à l'autre.

Le gisement de Djemi Djema est composé de deux parties dont les compositions chimiques sont très différentes l'une de l'autre dans la couche [50].

Une partie inférieure riche en **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**, pauvre en **MgO** ;

Une supérieure riche en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avec des teneurs élevées en **MgO**.

En règle générale, le phosphate de Djebel-Onk contient peu de silice et peu de fer [52].

**Tableau II.6** : Composition chimique du minerai de phosphate noir de Djebel-Onk [52].

Elément Majeur	%
Anhydride phosphorique (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	29,50---30,00
Anhydride Carbonique (CO <sub>2</sub> )	6,50 ---7,20
Anhydride Sulfurique (SO <sub>3</sub> )	2,50 --- 3,00
Oxyde de calcium (CaO)	48,50---50,00
Oxyde de Magnésium (MgO)	0,90 ---1,35

## Chapitre II : Généralités sur les apatites et le phosphate noir

Oxyde de Fer (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,35 --- 0,40
Oxyde de d'Aluminium (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,40 --- 0,50
Oxyde de Sodium (Na <sub>2</sub> O)	1,00 --- 1,20
Oxyde de Potassium (K <sub>2</sub> O)	0,08 --- 0,15
Oxyde de Silicium (SiO <sub>2</sub> )	2,00 --- 3,00
Humidité (H <sub>2</sub> O)	0,80 --- 2,00
Perte au feu (C <sub>2</sub> déduit)	2,50 --- 4,00
Fluor (F)	2,50 --- 3,50
Chlore (Cl) en ppm	300 ---400

### II.3.5. Composition minéralogique du minerai de phosphate de Djebel Onk

Les études minières préliminaires pour les tentatives d'enrichissement à la mine de Djebel Onk ont révélé trois éléments clés qui constituent l'ensemble du produit :

- Des particules de phosphates apatitiques (82%),
- Une exogangue carbonatée dolomitique (11,5%)
- Une exogangue argilo siliceuse (5 à 6%).

Au lieu de cela, l'apatite phosphatée de Djebel Onk est une fluorapatite carbonatée, une francolite qui a subi un remplacement de 26 % des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> par des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. En outre, les particules de phosphate ont une surface spécifique, et une porosité importante (20 m<sup>2</sup>/g et environ 15 %).[52]

**Tableau II.7 :** Différents composants minéralogiques du phosphate noir [52].

Composants	Symboles
Phosphate tricalcique	<b>Ca (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>
Carbonate de calcium	<b>CaCO<sub>3</sub></b>
Carbonate de magnesium	<b>MgCO<sub>3</sub></b>

## Chapitre II : Généralités sur les apatites et le phosphate noir

---

Dolomite	<b>CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>
Alumine	<b>AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
Hématite (oxyde de fer)	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
Gypse	<b>CaSO<sub>4</sub></b>
Sulfate de soude	<b>Na<sub>2</sub>Ca (SO<sub>4</sub>)</b>
Chlorure de calcium	<b>CaCL<sub>2</sub></b>
Quartz	<b>SIO<sub>2</sub></b>
Sulfate, Fluor et matières organiques	<b>S, F, C</b>
Autres éléments en traces (Cadmium, Uranium, Titane...)	<b>Cd, U, Ti</b>

## Références bibliographiques

- [1] A. Nounah, « les apatites calcocadmées : introduction, localisation et extraction du cadmium », Thèse de Doctorat, NP de Toulouse, (1992).
- [2] S. Meski, « Etude de rétention des métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et l'élaboration des apatites par les plans d'expérience », Thèse de Doctorat, Université A. Mira de Bejaia, (2012).
- [3] S.V. Dorozhkin, *Biology and Médecine Materials*, 2 Pp. 1975-2045 (2009).
- [4] M. Sadat-Shojai, *Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures*, *Acta Biomaterialia* 7591–7621, 2013.
- [5] Prener, J.S, « non-stoichiometry in calcium chlor apatite », *Journal of solide state chemistry*, 3, 49-55, (1971).
- [6] J. Christofferson, M. R. Christofferson, J. Arends et M. Höök. « Effects of aluminium (III) and fluoride on the demineralization of bovine enamel powder and hydroxyapatite; in vitro kinetic studies showing synergistic inhibition », *Journal of Crystal Growth*, 137, (1994), 545-552.
- [7] A. Ben Cherifa, A. Nounah, J.L. Lacoute, M. Jemela, « Synthèse et thermochimie de phosphate au cadmium Partie II : Enthalpie Standard de formation fluorapatite », (2005).
- [8] D. Marchat, « Fixation du cadmium par un hydroxyapatite phosphocalcique : Etude de cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat Université de Limoges, (2005).
- [9] J. Kirkham, S.J. Brookes, R.C. Shore SR. Wood, DA Smith, J. Zhang, H. Chen « Propriétés physico-chimiques des surfaces cristallines dans les interactions matrice-minéraux lors de la biominéralisation des mammifères » *univ Kyungpook National*, 702-701, (2002).
- [10] F. N. Sima, « Synthèse de nanostructures hybrides diatomiques (phosphates de calcium+ protéines) par techniques laser avancées : études structurales, biochimiques et biologiques », Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, (2011).
- [11] M. Banu, « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005).
- [12] I. Demnate, « Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie : application aux implants biomédicaux », Thèse De Doctorat, Université de Toulouse, (2011).
- [13] S. Bailliez, 2003 « Removal of lead Pb by hydroxyapatite sorbent » *journal process and environmental protection*, V82.p 175-180.

- [14] B. Bourvellec, « Elaboration et caractérisation de céramiques hydrothermales d'apatite et de phosphate de zirconium chargé en césium -Application au conditionnement du césium radioactif », Ecole supérieur d'ingénieurs de Chambéri, (2003).
- [15] D. Marchat, « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique », Thèse De Doctorat, Université de limoges, (2005).
- [16] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant and J. P. Laval, «Determination of calcium/phosphorus atomic ratio of calcium phosphate apatites using X-ray diffraction diffractometry », J. Am. Ceram. Soc, vol. 84 pp 359–366, (2001).
- [17] Z. Balla, N. Kadim, « Elaboration de l'hydroxyapatite à partir du phosphate noir (Tébessa) », Mémoire D'ingénieur, Université De Bejaia, (2012).
- [18] L. El-Hammari, H. Merroun, T. Coradin, S. Cassaignon, A. Laghzizil and A. Saoiabi, «Mesoporous hydroxyapatites prepared in ethanol–water media: structure and surface properties», Mater. Chem.Phys. 104 pp 448–453, (2007).
- [19] F. Sahlamen, « Immobilisation de l'Uranium et des Terres Rares par l'Hydroxyapatite et les Sulfates de Calcium : Conditions, Quantifications et Mécanismes». Thèse De Doctorat. Chimie Minérale. Université Mohammed V-Agdal : Rabat. (2012).281P
- [20] H. Mcdowell, T. M. Gregory and W. E Brown, «Solubility of  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  in the system  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 5,15,25 and 37C°», Journal of Research of the national Bureau of Standards,81 pp 273-281, (1977).
- [21] P. Vieillard, Y. Tardy, «Thermochemical properties of phosphates, Crystallochemical aspect of the phosphate minerals », J.O. Nriagu and P.B. Moore, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, Tokyo, pp171-198, (1984).
- [22] J.C. Elliot, «Structure and chemistry of the apatite and other orthophosphates, studies in inorganic chemistry», Elsevier Editor, Amsterdam-London-New York-Tokyo, 18, (1994).
- [23] P. P. Mahapatra, H. Mishra and N.S. Chickerur, « Solubility and thermodynamic data of cadmium hydroxyapatite in aqueous media», thermochemica Acta, 54 pp 1-8, (1982).
- [24] L. Wu, W. Forsling and P. W. Schindler, « Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution », Journal of Colloid and Interface Science, 147 pp 178- 185, (1991).
- [25] : E. Bouyer, « Etude de la préparation de la poudre et de dépôt à partir de suspension par plasma inductif le cas de de l'hydroxyapatite phosphocalcique » Thèse De Doctorat, Université De Sherbooke, Canada (1997).

- [26] : I. Demnati « Développement et caractérisation de revêtement bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à base énergie » Thèse De Doctorat, Université De Toulouse (2011).
- [27] M. Banu, « Mise en forme d'apatites nanocristallines céramique et ciment » Thèse de Doctorat, institut national, polytechnique de Toulouse (2005).
- [28] J. C. Trombe, Thèse D'état, université Paul – Sabatier, Toulouse (1972).
- [29] D. Marchat « fixation de cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : Etude cinétique et thermodynamique » Thèse De Doctorat, Université De Limoges (2005).
- [30] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant and J. P. Laval, «Determination of calcium/phosphorus atomic ratio of calcium phosphate apatites using X-ray diffraction diffractometry », J. Am. Ceram. Soc, 84, (2001) 359–366.
- [31] F. Khetal, S. Khelifi, «Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique», Mémoire D'ingénieur, Université A. Mira de Bejaia, (2008).
- [32] C. C. Silva, A. G. Pinheiro, M. A. R. Miranda, J. Góes & A. S. B. Sombra, « Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechano-synthesis », Solid State Science, 5, (2003), 553–558.
- [33] N. Khales, « Revue Bibliographique autour de l'Hydroxyapatite » Mémoire présenté pour l'obtention Du Diplôme De Master, Université A. Mira Bejaia, 2019.
- [34] O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, Maroc, (2007).
- [35] S. El Asri, « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales », Thèse De Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, Maroc, (2009).
- [36] L. El Hammari, «Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : processus d'adsorption», Thèse De Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, Maroc, (2007).
- [37] S. Yala, « Modification de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de polymère (polypyrrole) », Mémoire de Magister, Université A. Mira de Bejaia, (2010).
- [38] S. Shojai, M. Khorasani, D. Khoshdargi, E. Jamshidi, «Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures», Actabiomaterialia 9, 7591-7621. (2013)

- [38] G. Bezzi, G. Celotti, E. Landi, T. M. G. La Torreta, I. Sopyan & A. Tampieri, A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation, *Materials Chemical Physics*, 78, 816–824, (2003).
- [39] Y. Xu, F. W. Schwartz, « Lead immobilisation by hydroxyapatite in aqueous solution », *Journal of contaminant hydrology*, 15 pp 187-206 (1994).
- [40] D. S. Gomes, « A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine », Federal University of Campina Grande, Graduating Program in Materials Science and Engineering, Campina Grande, PB, Brazil, p282,283.
- [41] M. Tagaya, T. Ikoma, N. Hanagata, T. Yoshika, . & J. Tanaka, « Competitive Adsorption of Fibronectin and Albumin on Hydroxyapatite Nanocrystal ». *Science and Technology of Advanced Materials*, 12, 1468-6996, (2011).
- [42] A. Doat, F. Pelle, N. Gardant And A. Le Bugle, *Journal of Solid State Chemistry* 177 Pp. 1179-1187 (2004).
- [43] P. Guigui, P. Plais. B. « Flautre, évaluation de la fusion vertébrale obtenue avec du corail ou avec une céramique biphasique », 2798-2803, (1994).
- [44] A. Benmoussa, C. Delaurent, J-L LACOUT, P. R. Loised, M. Mikou, *Journal of Chromatography A*. 731-153-160 (1996).
- [45] T. Suski, T. Hatsushika, & Y. Hayakawa, « Synthetic Hydroxyapatites Employed Is Inorganic Cation – Exchangers ». *Journal of The Chemical Society*, 77, 1059-1062, (1989).
- [46] Fanny, M-R. Michel, F. Janine, J. Lea, M. Marie. & Jacques, D. (2000) Sorption of Selenite ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) On Hydroxyapatite : An Exchange Process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221, 291-300.
- [47] D. Thomas, D. C. Frappart, C. Mazerolles, L. Rouchaud, J. C. Fedoroff, M. Michel, Et Al, « fixation de divers polluants dans des aluminés monolithiques poreuse ». *Annales de chimie science des matériaux*, 26, 67-78, (2001).
- [48] S. El Asri, « A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock », *Journal of Colloid and Interface Science*, 350 pp 73–78, (2009).
- [49] N. Kadim, « Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnementale », Thèse de Magister, Université A. Mira de Bejaia, (2011).
- [50] N. Benabdeslam, « influence de la matière organique de phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa-Algérie) sur le procédé de traitement », Thèse De Doctorat, Université de Bejaia, (2007).

[51] F. Ben Hamla, N. Ameziane, «Etude physico-chimique et minéralogique d'un matériau naturel (phosphate naturel de Djbel Onk »), Mémoire Master Université A. Mira de bejaia, (2015).

[52] A. Bouras, « Possibilité d'enrichissement du phosphate noir de Djebel Onk » Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi Tébessa, (2021).

---

---

**Chapitre III : Synthèse de  
l'hydroxyapatite naturelle et tests  
d'adsorption du bleu de méthylène**

---

---

## Chapitre III : Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle et tests d'adsorption du bleu de méthylène

---

### Chapitre III : Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle et tests d'adsorption de bleu de méthylène

Dans ce chapitre, nous décrivons les étapes d'obtention de la poudre d'hydroxyapatite à partir de phosphate naturel des différentes fractions granulométrie, en déterminant l'influence du deux paramètres qui sont le rendement des fractions et le taux d'adsorption du bleu de méthylène.

#### III.1. Matériels Utilisés

- ✓ Béchers
- ✓ Entonnoirs
- ✓ Barreaux magnétiques
- ✓ Papier filtre
- ✓ Spatule
- ✓ Creusets
- ✓ Mortier en verre
- ✓ Les Burretes
- ✓ Pissette

#### III.2. Produits utilisés

- ✓ Phosphate naturel de Kef es sennoun
- ✓ Acide nitrique  $\text{HNO}_3$
- ✓ Oxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$
- ✓ Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3] \text{Br}$ .
- ✓ Blue de méthylène

#### III.3. Préparation du phosphate naturel

Le phosphate naturel utilisé dans cette étude provient de la région algérienne de Kef Es Sennoun, située sur la bordure ouest de la formation géologique de Djemi Djema West. Il se présente sous la forme d'une concasse beige à granulométrie prédéterminée, il se prépare selon les étapes suivantes :

- **Le lavage** : Le phosphate naturel est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impureté adhérentes jusqu'à l'obtention des eaux de lavage claires.
- **Le séchage** : Le séchage du matériau a été réalisé dans une étuve, à une température de  $80^\circ\text{C}$ . pendant 24 heures.

### Chapitre III : Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle et tests d'adsorption du bleu de méthylène

---

- **Le broyage** : Cette opération consiste à réduire le diamètre des grains du phosphate en utilisant le broyeur mécanique de marque Resch.
- **Le tamisage** : La taille des particules utilisées pour les essais d'adsorption a été isolée mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles des tamis utilisés correspond à des diamètres :  $D < 50$ ,  $D > 50 \mu\text{m}$  et  $D < 200$ ,  $D > 200 \mu\text{m}$ . Les échantillons récupérés sont ensuite conservés dans des flacons.

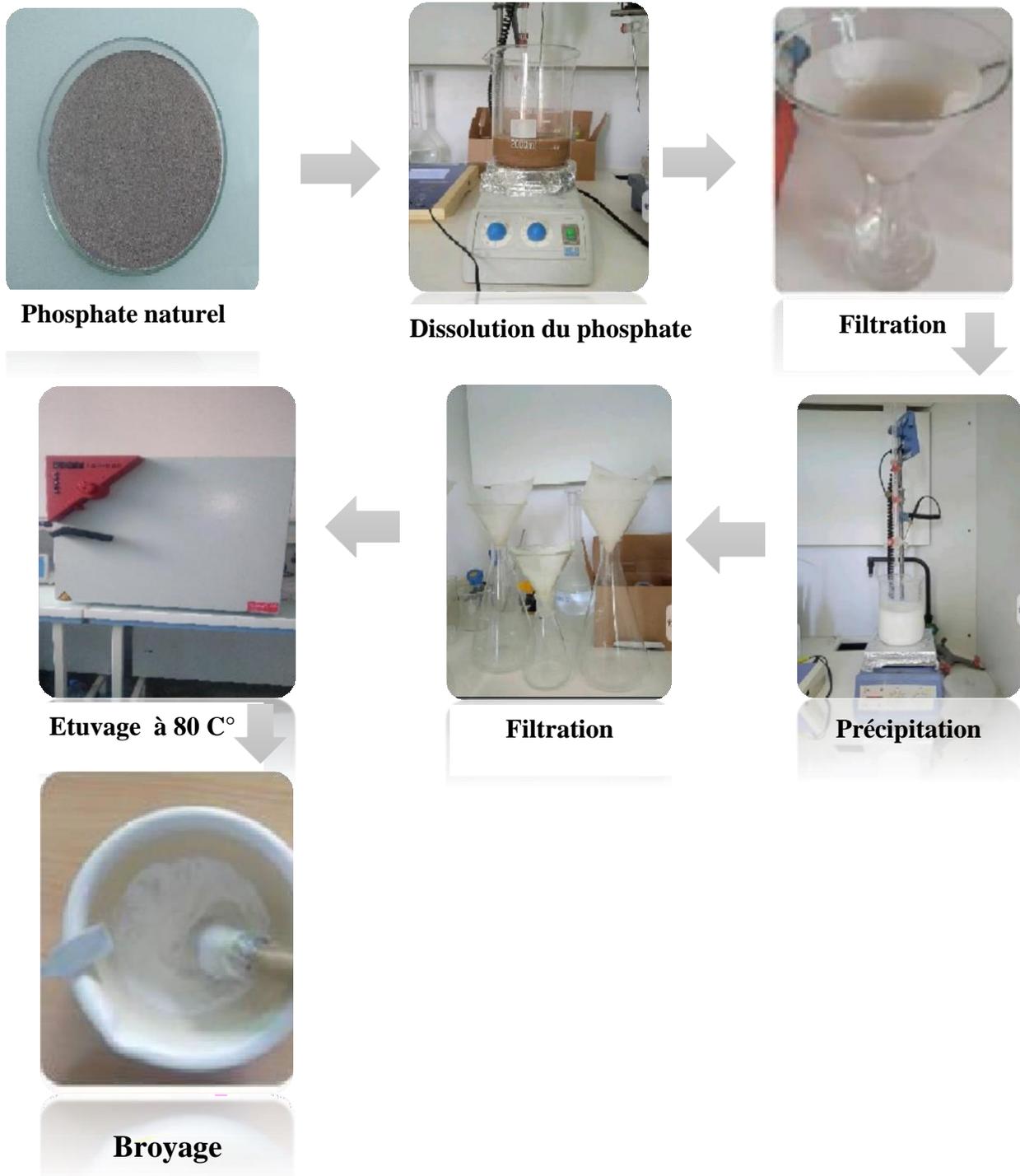
#### III.4. Préparation de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel

La méthode de préparation de la poudre d'HAP (Figure III.1), est basée sur les réactions de dissolution et de précipitation en utilisant le phosphate brut comme source des précurseurs calcium et phosphore.

Selon le protocole de S. El Asri et al [1] une masse de 30 g de phosphate naturel de Djebel Onk, Tébessa est introduite dans un réacteur batch de 1 L, la réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout d'un volume de 500 ml de l'eau distillée avec 20 ml d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) pour libérer particulièrement les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  dissout, le mélange réactionnel est maintenu sous l'agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée optimale de 2 heures à la température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ). Le mélange obtenu est filtré, le filtrat est ensuite neutralisé avec une solution d'hydroxyde d'ammonium à 25 % de telle sorte à obtenir une valeur de pH comprise entre 10 et 11. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures. La poudre d'HAP précipitée est récupérée par une 2<sup>ème</sup> filtration, lavée à l'eau distillée puis séchée à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 24 heures [2].

### Chapitre III : Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle et tests d'adsorption du bleu de méthylène

---



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

## Chapitre III : Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle et tests d'adsorption du bleu de méthylène

### III.4.1. Calcul du rendement de la synthèse

Le rendement de la synthèse est égal au rapport de la masse ou de la quantité de l'hydroxyapatite obtenue par celle de phosphate utilisé initialement. Il est donné par l'équation ci-dessous :

$$R = \frac{m}{m_t} * 100 \quad (\text{III.1})$$

m : la masse de la fraction (g)

$m_t$  : la masse totale de phosphate (g).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau III.1 :** Rendements de la synthèse pour les différentes fractions granulométriques

Poudres	La fraction ( $\mu\text{m}$ )	Le rendement (%)
HAP <sub>1</sub>	D<50	36
HAP <sub>2</sub>	D>50	35.1
HAP <sub>3</sub>	D<200	40
HAP <sub>4</sub>	D>200	29.3

Ces résultats montrent que le rendement de la synthèse est meilleur pour la granulométrie de diamètre inférieur à 200  $\mu\text{m}$ .

### III.5. Procédure expérimentale du processus d'adsorption

Dans le but de vérifier l'efficacité des poudres préparés dans le domaine du traitement des eaux usées, nous avons testé la capacité d'adsorption de ces dernière vis-vis d'un colorant cationique le bleu de méthylène, dont ses caractéristiques sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.2:** Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [2].

#### Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

<b>Synonyme</b>	Chlorure de méthylthioninium (C.I. 52015, C.I. Basic bleu 9)
<b>Formule brute</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$
<b>Apparence</b>	Cristaux bleu

### Chapitre III : Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle et tests d'adsorption du bleu de méthylène

Famille	Colorant basique
Masse molaire	$319,852 \pm 0.022$ g/mol
pKa	3.8
Solubilité	50 g/L eau à 20 °C 10 g/L éthanol à 20 °C
$\lambda$ Max (nm)	664

#### Formule chimique développée



#### III.5.1. Préparation de la solution mère

Pour réaliser les différentes expériences de sorption, on a préparé une solution mère de BM à une concentration  $C_0 = 100$  mg/l. pour cela, on a dissous 100 mg de colorant dans 1 l d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.



Figure III.2 : Solution mère de bleu de méthylène

## Chapitre III : Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle et tests d'adsorption du bleu de méthylène

---

### III.5.2. Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible

Le bleu de méthylène a été analysé par spectrophotométrie UV-visible. En effet, cette solution est capable d'absorber des photons dans la gamme du visible (400 nm – 800 nm) du spectre électromagnétique.

Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre double-faisceaux (modèle Spectroscan) (figure III.3) : une source de lumière blanche émet un faisceau luminescent qui traverse un monochromateur pour permettre la sélection de la longueur d'onde désirée ( $\lambda_{\max} = 664$  nm pour le bleu de méthylène) avant d'être divisé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence qui contient le solvant, tandis que l'autre traverse l'échantillon à examiner. La luminance de chaque faisceau peut être mesurée grâce à deux photorécepteurs [3].

La concentration du BM est déterminée ensuite en utilisant la loi de Béer Lambert (équation (III.2)), qui est valable que pour les faibles concentrations (Absorbances inférieures à 1).

$$A = V. P. T = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon. l. C \quad (\text{III.2})$$

Avec :

**A** : Absorbance de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  ;

**I<sub>0</sub>** : Intensité du rayon incident ;

**I** : Intensité du rayon transmis ;

**$\epsilon$** : Coefficient d'absorption molaire (l/mol.cm) à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$ ;

**l** : Epaisseur de la cuve (cm);

**C** : Concentration de l'espèce absorbante, qui est le bleu de méthylène dans notre cas.

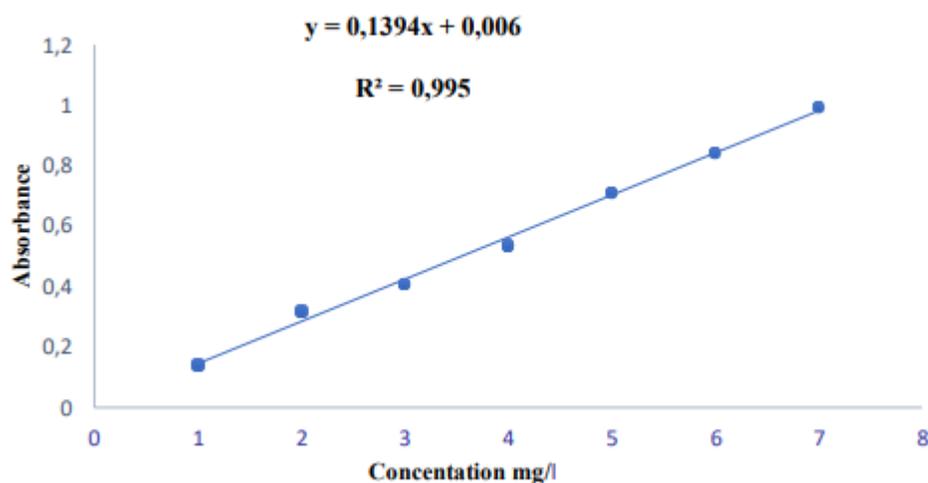


**Figure III.3 : Spectrophotométries UV-Visible**

### **III.5.3. La procédure d'analyse**

La solution de BM avant et après adsorption est analysée par spectrophotométrie UV-VIS à une longueur d'onde maximale qui est déterminée expérimentalement par balayage de la gamme des longueurs d'onde optiques allant de 400 nm à 800 nm. Les résultats de cette expérience ont montré que la longueur d'onde maximale du bleu de méthylène est de 664 nm.

Une courbe d'étalonnage du colorant BM (figure IV.4) a été établie pour des concentrations allant de 1 à 7 mg/L.



**Figure III.4 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène**

### III.5.4. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans un réacteur agité fermé (batch) (figure III.5) à température ambiante. Une quantité donnée d'hydroxyapatite préparée a été mise en contact avec 250 ml de solution contenant le bleu de méthylène 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. Après agitation, la suspension est filtrée avec du papier filtre et le filtrat obtenu est analysé par le spectrophotomètre UV-Visible.

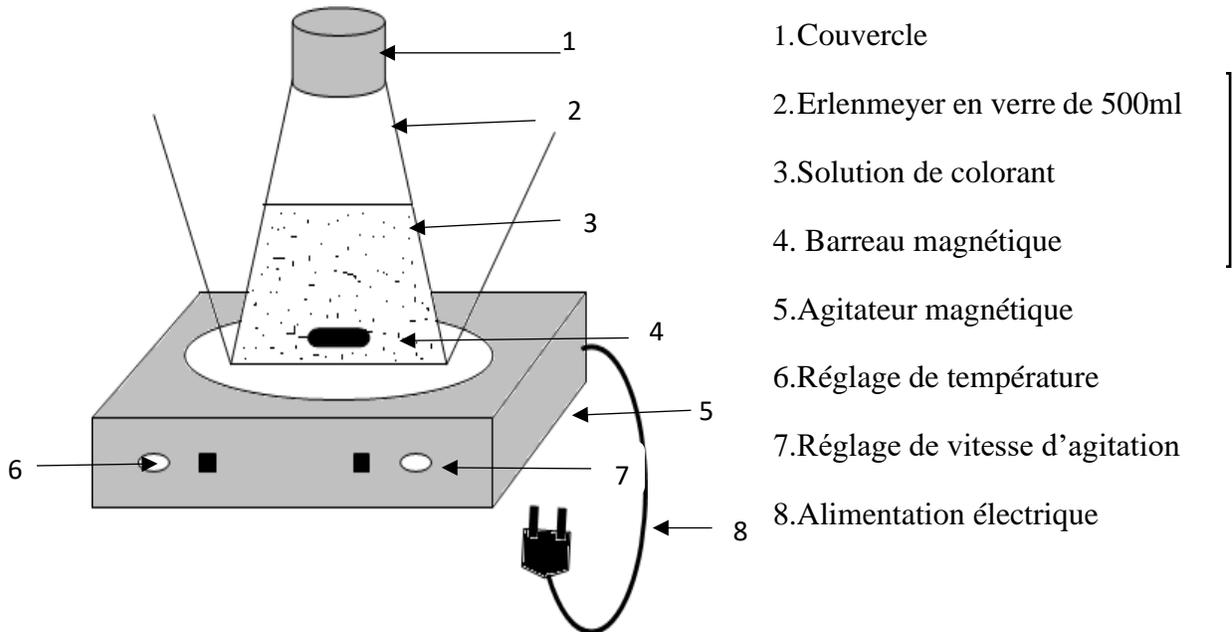


Figure III.5 : Dispositif expérimental

### III.5.5. Traitement des données expérimentales

#### III.5.5.1. Calcul de la quantité adsorbée

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

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{III.3})$$

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

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

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

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

### Chapitre III : Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle et tests d'adsorption du bleu de méthylène

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

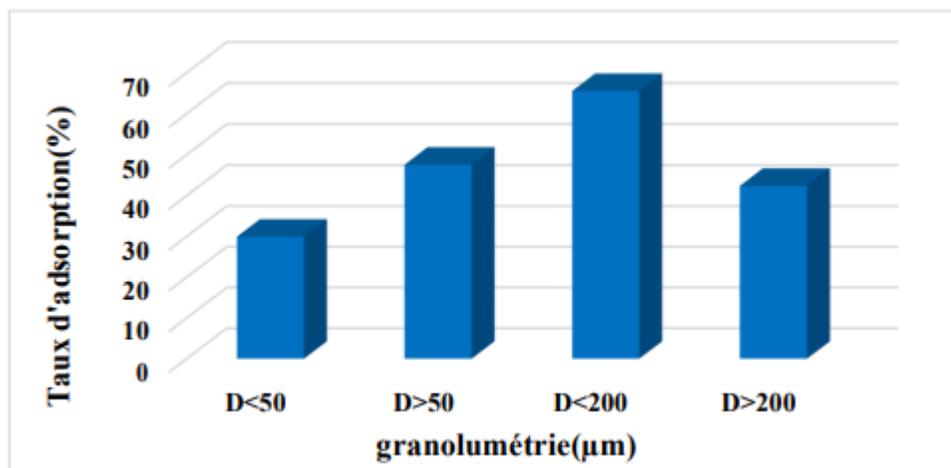
#### III.5.5.2. Calcul du taux d'adsorption

Le taux d'adsorption est calculé en utilisant l'équation suivante :

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

#### III.6. Effet de la granulométrie sur le taux d'adsorption

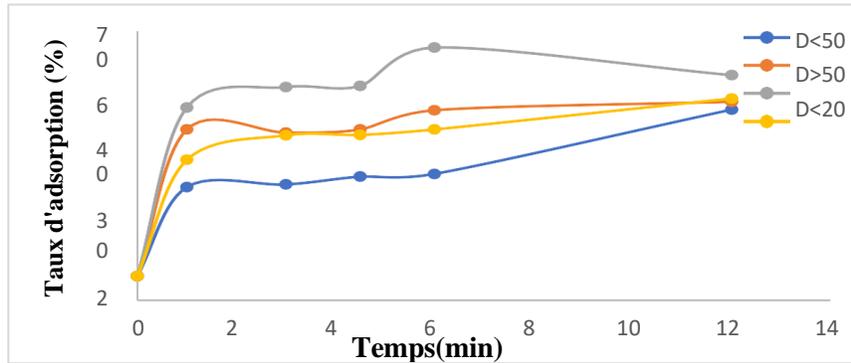
L'étude de l'effet de la granulométrie de phosphate naturel utilisé pour la synthèse des quatre poudres (HAP1, HAP2, HAP3 et HAP4) est réalisée par la mise en contact, de 250 ml de solution de concentration 100 mg/L avec 1 g de l'apatite. Les résultats obtenus sont dressés sur la figure ci-dessous :



**Figure III.6 :** Evolution du taux d'adsorption en fonction de la granulométrie de phosphate choisie pour la préparation de l'apatite

Les résultats obtenus montrent un taux d'adsorption de 60% pour l'HAP extraite à partir de la fraction ayant un diamètre compris entre 50 et 200 μm.

### III.7. Effet du temps de contact sur le taux d'adsorption



**Figure III.7 :** Evolution de taux d'adsorption en fonction de temps de contact

Les résultats obtenus dans la figure (III.7) montrent que le taux d'adsorption du BM augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un point de saturation de l'adsorbant. Nous avons également remarqué que l'adsorption du BM sur le HAP se fait en deux étapes, avec une première étape rapide (20 minutes) suivie d'une seconde étape plus lente.

La cinétique d'adsorption rapide enregistrée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface de l'adsorbant au début du processus d'adsorption. Dans la deuxième étape la diminution de la vitesse d'adsorption est dû à la raréfaction des sites actifs et l'adsorption s'effectue par l'occupation des sites encore vacants, de ce fait, l'adsorption devient de plus en plus difficile en raison de la compétition entre les molécules, et l'apparition de forces répulsives entre les ions du bleu de méthylène adsorbés et celles qui se trouvent en solution.

Pour la suite des expériences, nous avons fixé le temps d'équilibre à 60 min.

En se basant sur les résultats obtenus précédemment : le rendement de la synthèse et les résultats du taux d'adsorption en fonction de la granulométrie, nous avons choisis la poudre HAP3 pour la suite de notre travail.

## Références bibliographiques

[1] S. EL Asri, A. Laghzizil, A. Saoiabi, A. Alaoui, K. EL Abassi, R. M'hamdi, T. Coradin, «a novel process for the Fabrication of nonporous apatites from Moroccan phosphate rock», colloids and surface A: physicochemical and engineering Aspects 350 (1-3), 73-78, (2009).

[2] Khedda.A « Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur les nanotubes d'halloysites » Mémoire de Master en Chimie Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana, (2019).

[3] S.Amrouche, T.Arouri, « Adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate noir de Kef Es Sennoun Tebessa Algérie », Mémoire Master, Université A-Mira Bejaia, (2013).

---

**Chapitre IV : Modélisation des  
paramètres influençant la synthèse de  
l'hydroxyapatite modifiée par un plan  
factoriel à deux niveaux**

---

### **Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan Factoriel à deux niveaux.**

Dans le but d'améliorer la capacité d'adsorption des apatites préparées, nous avons essayé de modifier la surface de celles avec du CTAB. Nous avons également voulu étudier l'effet de quelques paramètres de synthèse sur la capacité d'adsorption de ces poudres modifiée vis-à-vis du colorant cationique, le bleu de méthylène. A cet effet, nous avons fait appel à la méthode des plans d'expériences. Cette méthode nous permet d'élaborer un modèle mathématique décrivant la validation de la réponse choisie en fonction des paramètres sélectionnés pour la synthèse des poudres d'hydroxyapatite modifiée. L'exploitation de ce modèle, après traçage des courbes isoréponses, donne des informations sur l'effet de chaque paramètre ainsi que l'interaction entre eux sur la réponse étudiée.

Les principales étapes de modélisation par le PE sont la détermination des réponses, des facteurs et leurs niveaux, le choix des facteurs de la conception expérimentale et l'analyse statistique des données.

#### **IV1 Définitions des plans expériences**

Le plan d'expérience est, par définition la meilleure stratégie pour une organisation des essais qui accompagnent la recherche scientifique ou industrielle, et fournissent le meilleur scénario expérimental à simuler ou à prédire en fonction des variables basées sur des hypothèses dans le modèle.

En général, les méthodes de conception expérimentale visent à identifier la relation entre les deux types de variables [1].

- Réponse : variable étudiée ou mesuré ;
- Facteurs : grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur, sensés influence sur les variations de la réponse.

#### **IV2 Principe des plans d'expériences**

La conception des techniques expérimentales répondra probablement à nos exigences. En effet, le principe consiste à faire varier les niveaux d'un ou plusieurs facteurs simultanément (qui sont des variables discrètes ou continues par essai). D'une part, cela permettra de réduire considérablement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant les facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire

## **Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux**

---

une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision des résultats [2].

Il existe actuellement un grand nombre de plan différents. Chacun a ses propriétés qui permettent de résoudre certains problèmes. Cependant nous pouvons diviser les conceptions expérimentales en deux catégories :

- Prévoit d'étudier (estimer et comparer) l'impact des paramètres,
- Prévoit d'ajuster les paramètres pour obtenir les meilleurs résultats.

### **IV3 Principaux avantages des plans d'expériences**

Les principaux avantages des plans d'expériences sont [3] :

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

### **IV4 Différents modèles des plans d'expériences**

De nombreux plans sont décrits dans la littérature, mais ceux qui sont le plus souvent utilisés sont les suivants [3] :

- Plans factoriels fractionnaire ;
- Plans composites centrés ;
- Plans de Plackett et Burman ;
- Plans de Koshia ;
- Plans factoriels complets ;
- Tables de Taguch.

En résumé, le principe fondamental qui doit guider la démarche de l'expérimentateur est la mise en œuvre d'un plan d'expérience afin de répondre à une question de recherche très spécifique. Il faut donc choisir ou créer le plan qui permettra d'obtenir les informations souhaitées. C'est pour cela que dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser un plan factoriel complet à deux niveaux, il ne nécessite pas de connaissances statistiques approfondies pour interpréter les résultats, il convient à tous les expérimentateurs[3].

## Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux

### IV.5. Plans factoriels complets à deux niveaux $2^k$

Les plans factoriels à deux niveaux étudient les effets des facteurs ainsi que leurs interactions.

Le nombre d'expériences à réaliser est défini comme suit :

Le nombre d'expériences =  $2^k$ . Où k est le nombre de facteurs étudiés.

Ces plans révèlent que la réponse est linéaire quand un facteur passe d'un niveau minimal à un niveau maximal. Il suffit alors d'étudier seulement ce qui se passe aux bords du domaine de variation du facteur [4]

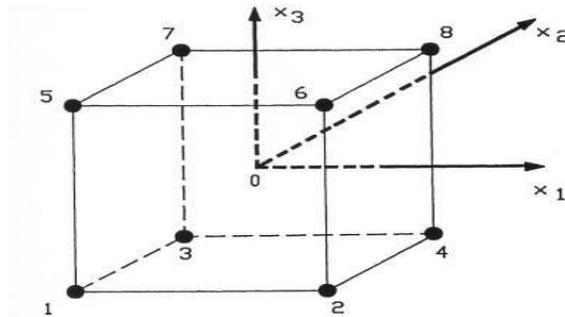


Figure IV.1 : Disposition des points expérimentaux d'un plan  $2^3$

### IV.6. Domaine d'étude du plan d'expérience :

#### IV.6.1. Choix des facteurs étudiés :

Pour l'étude de l'effet de quelques paramètres influençant la synthèse des apatites modifiées, nous avons retenus les trois facteurs suivants dont les niveaux sont rassemblés dans le tableau IV.1

- Facteur 1 : le temps de maturation.
- Facteur 2 : la température de calcination.
- Facteur 3 : la concentration de CTAB.

Les variables choisies ainsi que leur domaine d'étude sont rassemblées dans ce tableau :

## Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux

Tableau IV. 1 : Domaine d'étude

Variables	-1	0	1
Temps de maturation (heures)	24	48	72
Température de calcination (C°)	100	350	600
Concentration de CTAB (%)	0	25	50

Pour établir un modèle mathématique exprimant la réponse en fonction des paramètres de fonctionnement, ces dernières doivent être transformées en variables codées ou en variables centrales réduites.

La formule qui permet la conversion de variables réelles en variables codées est [3] :

$$X_i = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j=1,2,\dots,k \quad (\text{IV.12})$$

$$Z_j^0 = \frac{Z_{jmax} + Z_{jmin}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2} \quad (\text{IV.13})$$

Avec :

$X_i$  : Variable centrée réduite ou variable codée ;

$Z_j$  : Facteur contrôlable (variable réelle) ;

$Z_{j0}$  : 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 ;

Il est important de bien préciser ce que nous entendons par « variables centrées réduites » car nous donnons ici, à cette expression, un sens différent de celui qui est habituellement retenu en statistiques, où une « variable centrée réduite » est une variable de moyenne nulle et de variance unité. La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour les « variables centrées réduites ».

Pour éviter toute confusion, précisons en le sens : Soit  $Z$  une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes  $Z_{min}$  et  $Z_{max}$ , on fera correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites -1 et +1 respectivement ( figure (V.2)).

## Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux

---

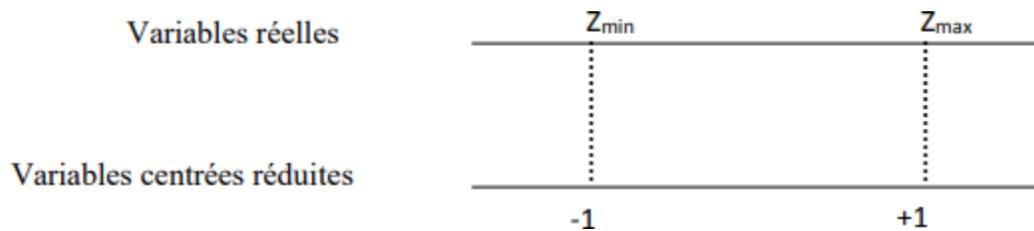


Figure IV.2 : Variables centrées réduites

### IV.62 Choix de la réponse :

La réponse  $y$  à modéliser dans ce travail est le taux d'adsorption de bleu de méthylène sur les apatites préparées

$$Y (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

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

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

### IV.63 Choix du plan expérimental

Le plan proposé est un plan factoriel à deux niveaux

Le tableau ci-dessous décrit la matrice expérimentale utilisée en fonction des variables codées et réelle.

## Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux

**Tableau IV.2 :** La matrice expérimentale utilisée pour la synthèse des apatites modifiées

Expériences	Facteurs					
	Temps (h)		$T_{cal}(C^{\circ})$		[CTAB] (g)	
	Variables		Variables		Variables	
	Codées	Réelle	Codées	Réelle	Codées	Réelle
1	-1	24	-1	100	-1	0
2	-1	24	-1	100	+1	50
3	-1	24	+1	600	-1	0
4	-1	24	+1	600	+1	50
5	+1	72	-1	100	-1	0
6	+1	72	-1	100	+1	50
7	+1	72	+1	600	-1	0
8	+1	72	+1	600	+1	50

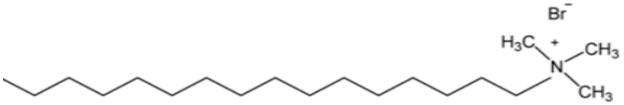
### IV.7. Protocole expérimental suivi pour la synthèse des apatites modifiées

Pour la synthèse des apatites modifiées, nous avons adopté presque le même mode opératoire décrit dans le chapitre III, sauf que dans cette synthèse, nous avons ajouté des quantités différentes de CTAB au filtrat récupéré de la dissolution de phosphate naturel. Nous avons également fait varier quelques paramètres influençant sur les caractéristiques des apatites préparées. Les propriétés de l'agent modifiants CTAB et les différentes étapes suivies pour la synthèse des apatites modifiées sont rassemblées dans le tableau IV. 3 et la figure IV.3:

## Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux

---

Tableau IV.3 : Propriétés physico-chimiques du CTAB

Propriété	CTAB
Formule brute	$C_{19}H_{42}BrN$
Forme	Solide
Couleur	Blanche
Point de fusion (°C)	248-251
Masse molaire (g/mol)	364,45
Densité	1
Formule développée	

## Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux

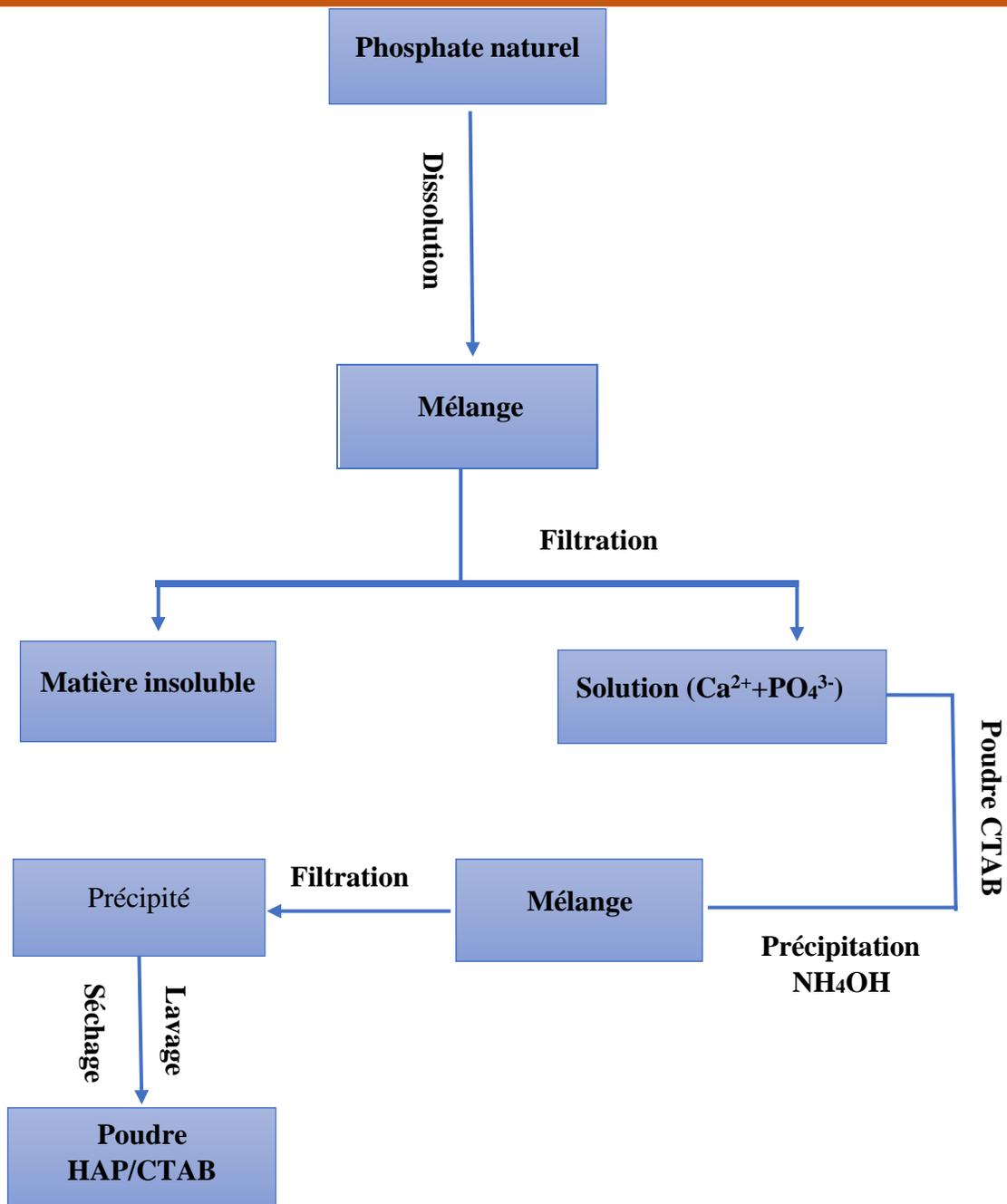


Figure IV.3 : Organigramme schématisant les étapes de synthèses des composites HAP/CTAB

## **Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux**

---

### **IV.8 Caractérisation des apatites préparées**

#### **IV.8.1 Spectroscopie infrarouge IR**

##### **Principe de la méthode**

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet d'analyser les groupements fonctionnels présents dans le matériau en détectant les vibrations typiques des liaisons chimiques [5].

Les radiations qui composent le spectre infrarouge ont une longueur d'onde comprise entre 10 et 12500  $\text{cm}^{-1}$ . On peut distinguer trois régions [6] :

- 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 infrarouges ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque (Shimadzu-8300) utilisant la technologie de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) contrôlé par un micro-ordinateur. Le domaine spectral étudié a une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et s'étend de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les mesures sont effectuées sur des pastilles de mélange (KBr-poudres à analyser).

Pour la préparation des pastilles, nous avons utilisé un mélange de poudres préalablement étuvées pour éliminer l'humidité. Celui-ci est broyé dans un mortier d'agate avec du KBr sec pour créer un mélange qui est ensuite compressé pour former une pastille transparente.

##### **Résultats et discussions**

Les figure (III.5), (III.6) et (III.7) regroupe les spectres IR des composites HAP/CTAB calcinées à différentes température (100, 350 et 600 °C) et préparés avec différentes concentrations en CTAB (0 ; 25 et 50%). La superposition de ces spectres montre l'évolution de la structure de l'hydroxyapatite en fonction de la température de calcination.

Nous constatons que, les spectres IR présentent les mêmes bandes d'absorption que celles décrites dans la littérature avec de légères déformations. Les principales bandes observées sont résumées dans le tableau suivant :

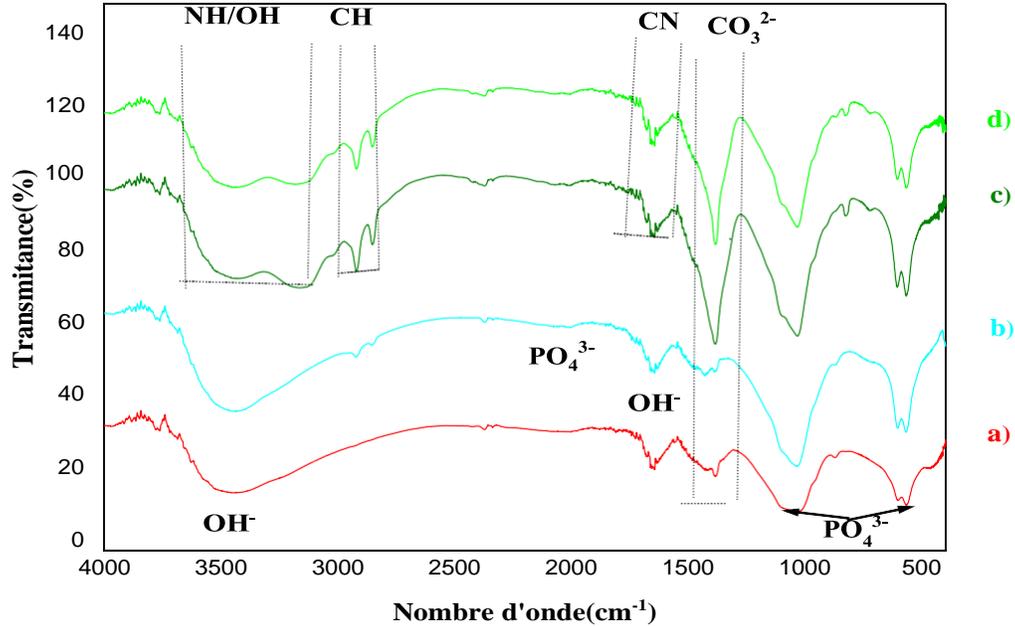
## Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux

**Tableau IV. 4** : Position et attribution des bandes dans les composites HAP/CTAB

	Positions des Des bandes (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
Bandes liées à	470	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (déformation symétrique)
L'hydroxyapatite	660	OH <sup>-</sup> (bandes de libration)
	962	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (élongation symétrique)
	1021	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (élongation antisymétrique)
	1130	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (déformation dans le plan groupements carbonates)
	1630	H <sub>2</sub> O (déformation des molécules d'eau liées par les ponts H)
	3000-3600	H <sub>2</sub> O (élongation symétrique des molécules d'eau liées par des ponts H)
	3560	OH <sup>-</sup> (élongation symétrique)
Bandes liées au CTAB	3012	NH de structure
	2918-2849	C-H de structure
	1467	NH- symétrique
	960-900	C-H
	720	Br <sup>-</sup>

Les spectres IR des apatites HAP non modifiées séchées à 100 °C comparées avec l'apatite modifiée avec 50% de CTAB sont présentées sur la figure ci- dessous

## Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux



**Figure IV.4** : Spectre IR des poudres HAP/CTAB calcinées à 100°C

- a) 0 % CTAB  $t_{\text{mat}}=24\text{h}$ , b) 0 % CTAB  $t_{\text{mat}}=72\text{h}$ , c) 50 % CTAB  $t_{\text{mat}}=24\text{h}$ ,  
d) 50 % CTAB  $t_{\text{mat}}=72\text{h}$

Les bandes relatives aux groupements phosphate apparaissent à 420 et 1021  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes de vibration de la liaison N-H de CTAB ont été observé dans le domaine [3600-3081  $\text{cm}^{-1}$ ], les bandes enregistrées d [1327] et [875  $\text{cm}^{-1}$ ] sont des bandes liées aux ions carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Les bandes d'absorption à 3500 et 660 appartiennent aux groupement hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) constitutifs de l'HAP. En outre, nous observons une large bande entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  et une autre de faible intensité à 1641  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques des fréquences de vibration des  $\text{OH}^-$  de la molécule d'eau.

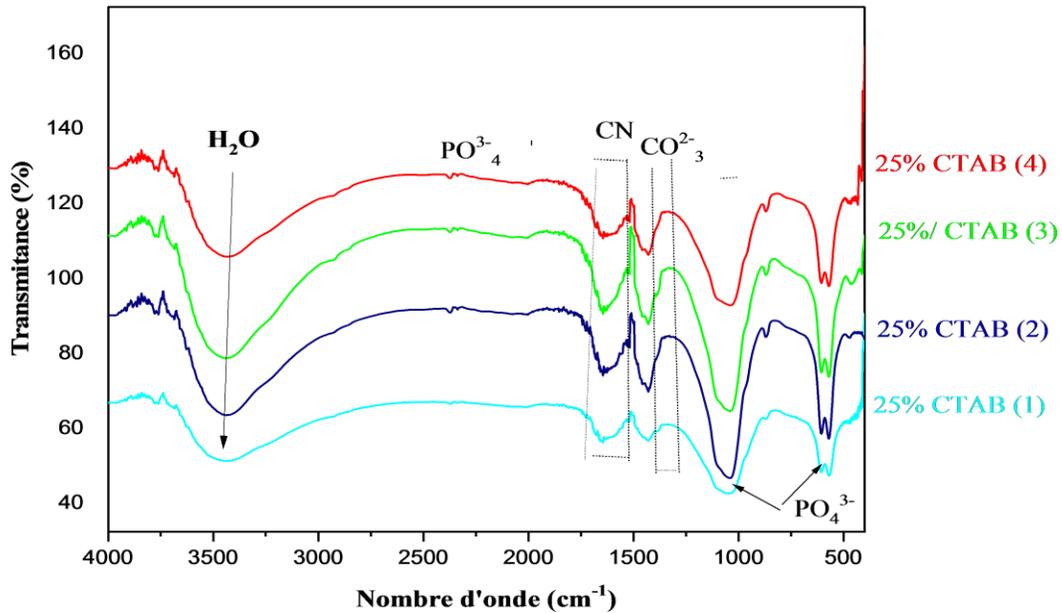


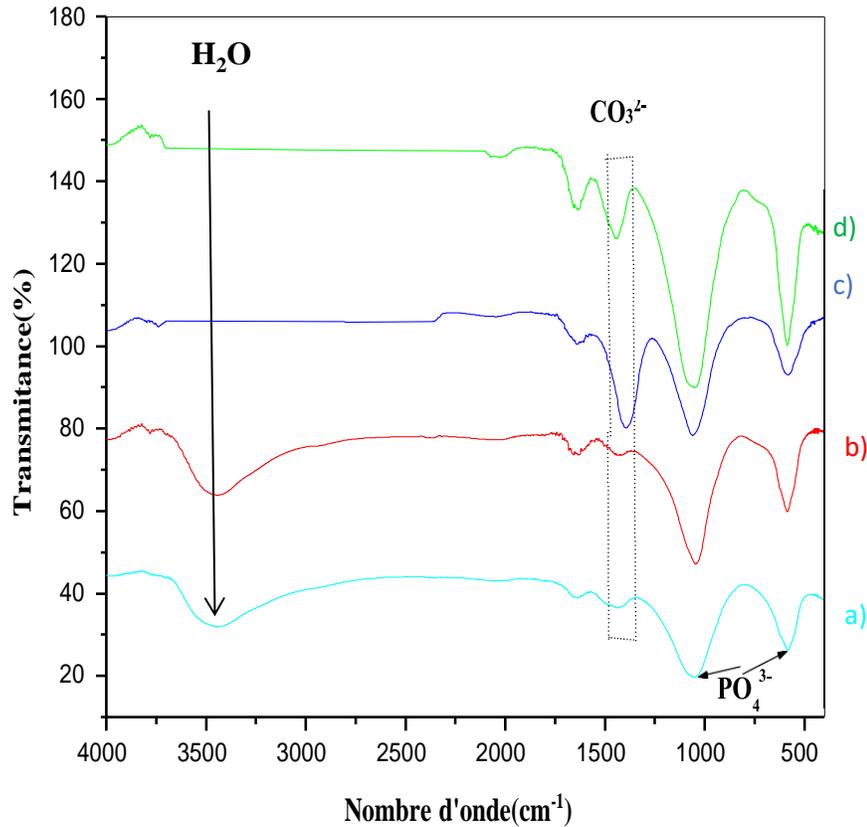
Figure IV.5 : Spectre IR des poudres HAP/CTAB calciné à 350 °C

L'analyse IR de la poudre de HAP modifiée avec 25% de CTAB met en évidence plusieurs bandes en particulier celle attribuable aux ions  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Les bandes d'absorption des groupements  $\text{PO}_4$  se situent dans le domaine compris entre 587 et 1065  $\text{cm}^{-1}$ . Les groupements liés aux ions carbonates sont détectés aux nombres d'onde 1338 et 869  $\text{cm}^{-1}$ .

Une large bande enregistrée entre 3560 et 3200  $\text{cm}^{-1}$  indique la présence de l'ion  $\text{OH}^-$  caractéristique de l'eau adsorbée

Nous remarquons que les spectres montrent uniquement les bandes relatives aux groupement caractéristique de l'HAP.



**Figure IV.6:** Spectre IR des composites HAP/CTAB calcinés à 600 °C

- a) 0% CTAB  $t_{\text{mat}}=24\text{h}$ , b) 0% CTAB  $t_{\text{mat}}=72\text{h}$ , c) 50 % CTAB  $t_{\text{mat}}=24\text{h}$ ,  
d) 50 % CTAB  $t_{\text{mat}}=72\text{h}$

Les spectres de HAP non modifiée calcinée à 600 °C est comparé à ceux de l'apatite modifiée à 50 % révèlent la présence des bandes dans le domaine 571 et 1021  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux groupements phosphate et une autre bande à 1354  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations du groupement  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Les spectres IR des composites 50 % CTAB montrent uniquement les bandes relatives aux groupements caractéristiques de HAP, ceci indique le départ du CTAB après calcination à 600 °C.

## Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux

### IV82 Caractérisation physique

#### a) Taux d'humidité

L'humidité est la quantité d'eau absorbée par un matériau lors de son contact avec l'air, jusqu'à un point d'équilibre inhérent à chaque matériau le rapport de poids de l'eau contenue dans un matériau, au poids du même matériau sec est appelé teneur en humidité (en pourcentage).

Pour déterminer le taux d'humidité de HAP, une quantité de l'échantillon est introduit dans un creuset, et met dans l'étuve chauffée à 100°C pendant 24 h, après refroidissement la masse du HAP est ensuite déterminée.

Le taux d'humidité de l'hydroxyapatite est donné par la formule :

$$H(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} * 100 \quad (\text{IV.5})$$

Avec

$m_1$  : masse en g de creuset vide et sec ;

$m_2$  : masse en g du creuset + masse de l'échantillon de HAP avant étuvage ;

$m_3$  : masse en g du creuset + masse de échantillon après étuvage et refroidissement ;

#### b) Masse volumique réelle

On place un échantillon de HAP dans une étuve à 100°C puis on met une masse connue dans un pycnomètre taré et rempli avec le méthanol. L'ensemble est ensuite pesé. La connaissance de la tare, des masses d'HAP et de méthanol utilisé ainsi que la masse volumique de méthanol nous a permet de calculer la masse volumique réelle de HAP.

Soit :

$$V_m = \frac{m_2}{\rho_m} ; \quad V_c = V_t - V_m ; \quad \rho_{réelle} = \frac{m_1}{V_c} \quad (\text{IV.6})$$

Avec

$m_1$  : masse de HAP ;

$m_2$  : masse de méthanol ;

$m_t$  : masse totale du pycnomètre ;

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

$V_m$  = volume de méthanol utilisé ;

$V_c$  = volume réel de l'hydroxyapatite.

#### c) Masse volumique apparente ( $\rho_{app}$ )

La méthode utilisée pour le calcul de la masse volumique apparente consiste à introduire dans une éprouvette préalablement lavée et séchée, une quantité de HAP correspondant à un volume

## Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux

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 et échantillon.

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

$$\rho_{app} = \frac{m_p}{V_{app}} \quad (IV.7)$$

Avec

$m_p$  : masse de phosphate ;

$V_{app}$  : volume apparent.

### a) Volume poreux total (V.P.T)

Le volume poreux total ( $V_{pt}$ ) s'exprime par :

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \quad (IV.8)$$

### a) Porosité

La porosité est la valeur utilisée pour décrire l'ensemble des vides (ou pores) d'un échantillon de matériau solide donné. La porosité peut être calculée théoriquement à l'aide de l'équation

$$\text{suivante : } \text{Porosité} = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}} \quad (IV.9)$$

**Tableau IV.6** : Caractérisation physique de l'hydroxyapatite

Caractéristiques %H	$\rho_{app}(\text{g/ml})$	$\rho_{réelle}(\text{g/ml})$	V.P.T( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	porosité	
1	0,17	0,69	0,86	0,28	0,20
2	0,51	0,43	0,71	0,95	0,41
3	0,54	0,52	0,65	0,37	0,20
4	0,24	0,51	0,66	0,44	0,23
5	0,51	0,52	0,84	0,74	0,39
6	0,38	0,50	0,81	0,77	0,38
7	0,40	0,57	1,13	0,88	0,50
8	0,35	0,46	0,91	1,07	0,49
9	0,61	0,48	0,66	0,56	0,28

## **Chapitre IV : Modélisation des paramètres influençant la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par un plan factoriel à deux niveaux**

---

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que l'échantillon 7 présente une porosité et un volume poreux total plus élevé que ceux obtenus par d'autres échantillons.

### Références bibliographiques

- [1] 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 » Cours, Université A-Mira Bejaia, (2014).
- [2] G. Sadou, M. C. Sadou, Les plans d'expériences et l'expérimentation à l'assurance qualité. Edition AFNOR Technique, (1991).
- [3] H. Benbelaid, S. Boudboub, « Modélisation de la synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode de doehlert et la sorption du cadmium » Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université AMira, Bejaia, (2012).
- [4] F. Gillon. « Modélisation et optimisation par plans d'expériences un moteur a communications électroniques ». Thèse de Doctorat, Université de Lille France, (1997).
- [5] H. Sebei, « Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices Phosphocalciques », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2013).
- [6] M. Hadioui, « Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2007)

---

---

# **Chapitre V : Analyse statistique des résultats**

---

---

## Chapitre V : Analyse statistique des résultats

### 1/ calcul des coefficients

Ce chapitre est consacré à l'analyse statistique des résultats, qui consiste à tester la signification de tous les coefficients de régression par comparaison avec l'erreur de reproductibilité et à établir si l'équation est adéquate. Notre objectif est également de présenter les valeurs prédites par le modèle sous forme de courbes d'iso réponse pour pouvoir analyser l'effet des interactions sur la réponse.

#### V.1. Elaboration du modèle de premier ordre et calcul des coefficients

La détermination de l'équation du modèle qui fait intervenir 8 coefficients, nécessite 8 expériences. Ces dernières sont choisies de manière à réaliser toutes les combinaisons possibles des facteurs  $x_1, x_2, x_3$  sur deux niveaux  $-1$  et  $+1$ .

Le modèle mathématique du premier ordre lié au plan retenu s'écrit comme suit :

$$\hat{Y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (V.1)$$

Avec

$b_0$ : terme constant

$b_1, b_2, b_3$ : les coefficients linéaire

$b_{12}, b_{13}, b_{23}$  : effets d'interaction

Tableau V.1 : Matrice de calcul des effets.

Essai N°	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	Y (%)
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	76,14
2	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	67,61
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	61,31
4	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	63,89
5	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	76,79
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	70,98
7	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	79,62
8	1	1	1	1	1	1	1	1	49,79

Avec :

Y : taux d'adsorption de BM (%)

## Chapitre V : Analyse statistique des résultats

### V2 Etablissement du modèle

#### V2.1 Estimation des coefficients du modèle

Les coefficients du modèle sont estimés par l'équation suivante :

$$\beta = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (\text{V.2})$$

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

**Tableau V.2:** Matrice de dispersion

<b>0,125</b>	<b>0</b>						
<b>0</b>	0,125	0	0	0	0	0	0
<b>0</b>	0	0,125	0	0	0	0	0
<b>0</b>	0	0	0,125	0	0	0	0
<b>0</b>	0	0	0	0,125	0	0	0
<b>0</b>	0	0	0	0	0,125	0	0
<b>0</b>	0	0	0	0	0	0,125	0
<b>0</b>	0	0	0	0	0	0	0,125

Les valeurs des coefficients de ce modèle sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau V.3 :** Valeurs des coefficients du modèle de régression de plan factoriel.

<b>Coefficients</b>		
<b>Terme constant</b>	<b>b<sub>0</sub></b>	68,266
<b>Terme linéaire</b>	<b>b<sub>1</sub></b>	1,029
	<b>b<sub>2</sub></b>	- 4,614
	<b>b<sub>3</sub></b>	-5,200
<b>Effet d'interaction</b>	<b>b<sub>12</sub></b>	0,023
	<b>b<sub>13</sub></b>	-3,711
	<b>b<sub>23</sub></b>	-1,614
	<b>b<sub>123</sub></b>	-4,392

### V22 Analyse statistique

#### V221. Signification des coefficients

Dans ce premier plan, l'objectif n'est pas d'optimiser les paramètres mais plutôt de déterminer s'il existe des interactions significatives et non significatives entre les facteurs qui pourraient simplifier le modèle à l'avenir. Par conséquent, nous devons procéder à une analyse statistique des données, ce qui consiste à déterminer si l'équation est adéquate et de tester la signification de chaque coefficient de régression en le comparant à l'erreur de reproductibilité.

Cette discussion est appelée analyse de régression, c'est pourquoi le calcul de la variance de reproductibilité sur la base de la relation indiquée ci-dessous est nécessaire pour confirmer la signification des coefficients

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_{0i} - \hat{y}_{0\text{moy}})^2}{N_0 - 1} \quad (\text{V.3})$$

Avec :

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

$\hat{y}_{0\text{moy}}$ : La valeur moyenne des réponses observées au centre du domaine ;

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

La variance des mesures  $\sigma^2$  est estimée par la variance de reproductibilité  $S_{\text{rep}}^2$  calculée en utilisant les résultats des quatre essais effectués au centre du domaine. Cette variance constitue une bonne estimation de l'écart type moyen que l'on aurait pu obtenir en répétant plusieurs fois chaque expérience [1].

Il est beaucoup plus avantageux de servir pour les expériences menées dans au car il n'est pas nécessaire de répéter plusieurs fois l'ensemble de la stratégie. Pour déterminer si les coefficients des modèles choisis ont une signification, le calcul du  $S_{\text{rep}}^2$  est essentiel.

On trouve que  $S_{\text{rep}}^2 = 10,440$

**Tableau V.4 :** Valeurs de variance de reproductibilité

$S_{\text{rep}}^2$	10,440
--------------------	--------

## Chapitre V : Analyse statistique des résultats

L'écart type est ensuite calculé par la relation suivante [2] :

$$S_{bj} = \frac{S_{rép}}{\sqrt{N}} \quad (V.4)$$

Le teste de student expérimental est calculé en utilisant l'équation suivante [2]

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (V.5)$$

La valeur tabulée du test de Student déterminée pour un degré de liberté  $f=N_0-1=3$  est égale à :

$t_{(\alpha=0,05)(3)}=3,182$ . Les valeurs de  $t_j$  calculées pour chaque réponse sont rassemblées dans le tableau

V.5

**Tableau V.5** : Valeurs des  $t_j$  calculées pour chaque réponse.

Coefficient	$t_j$	$Y_{BM}$ (%) Signification
<b>b<sub>0</sub></b>	59.764	<b>S</b>
<b>b<sub>1</sub></b>	0,900	<b>NS</b>
<b>b<sub>2</sub></b>	4,039	<b>S</b>
<b>b<sub>3</sub></b>	4,551	<b>S</b>
<b>b<sub>12</sub></b>	0,020	<b>NS</b>
<b>b<sub>13</sub></b>	3,248	<b>S</b>
<b>b<sub>23</sub></b>	1,413	<b>NS</b>
<b>b<sub>123</sub></b>	3,844	<b>S</b>

Le tableau V.5 indique que tous les facteurs mentionnés (NS) présentant les valeurs de  $t_j$  inférieures à la valeur tabulée ( $t_{\alpha=0.05}=3,18$ ), sont non significatifs et ils sont éliminés de l'équation de régression obtenue précédemment.

Après élimination des coefficients non significatifs de l'équation de régression, le modèle retenu s'écrit comme suit :

$$\hat{y} = 68.272 - 4,614X_2 - 5,200X_3 - 3,711X_1X_3 - 4,392X_1X_2X_3 \quad (V.6)$$

## Chapitre V : Analyse statistique des résultats

La figure ci-dessus explique l'effet de chaque paramètre sur le taux d'adsorption du BM. D'après le diagramme, nous remarquons que la concentration en CTAB et la température de calcination ont un effet négatif sur le taux d'adsorption de BM sur les apatites préparées.

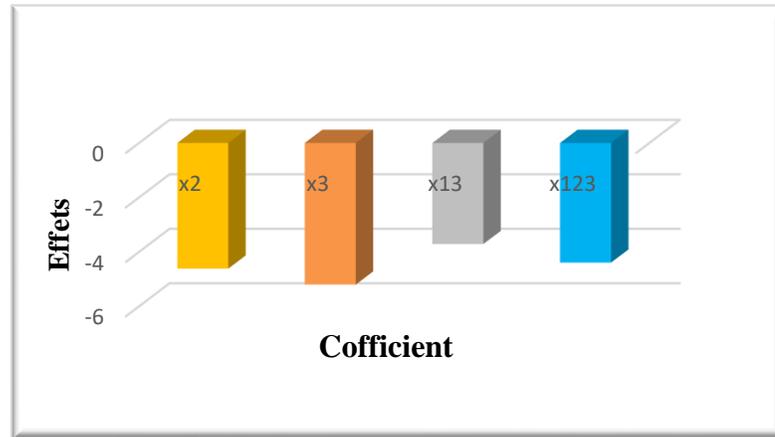


Figure V.1 : Représentation des effets principaux et des interactions significatives pour  $Y_{BM}$

### V3 Validation de l'équation de modèle

#### a) Recherche du biais de modèle

Le test de Fisher-Snedecor peut être utilisé pour déterminer le biais du modèle utilisé en comparant la valeur  $F_{exp}$  calculée pour chaque réponse à la valeur  $F_{\alpha}$  tabulée du test de Fisher pour un niveau de signification de 0,05 et pour des degrés de liberté  $f_1=N-\lambda$  et  $f_2=N_0-1$  [2].

Avec :

$\lambda$  : est le nombre de coefficients significatifs du modèle et N le nombre d'expériences réalisées

L'équation ci-dessous donne la définition du test de Fisher Snedecor en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} \quad (V.7)$$

Les expressions des variances de reproductibilité et résiduelle sont données par les équations V.8 et V.3

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \lambda} \quad (V.8)$$

$\hat{y}_i$  La réponse calculée à partir du modèle,

(N- $\lambda$ ) le nombre de degrés de liberté ;

( $\lambda$ ) le nombre de coefficients significatifs.

## Chapitre V : Analyse statistique des résultats

D'une manière générale, si  $F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F_{\alpha}(0.95, N-\lambda, N_0-1)$ , alors la variance résiduelle peut être

considérée comme non significative et différente de la variance aléatoire au centre du domaine.

De ce fait et nous constatons l'absence de biais.

Les différents résultats obtenus sont donnés dans le tableau (V.6)

**Tableau V.6 :** Valeur de  $F_{exp}$  et  $F_{\alpha}$  (tabulée) pour les réponses étudiées.

Réponse	
$F_1 = N - \lambda$	3
$F_2 = N_0 - 1$	3
$F_{\alpha}(f_1, f_2)$	9.28
$F_{exp}$	0.93

Le tableau montre que la valeur de  $F_{exp}$  est inférieure à la valeur de  $F(f_1, f_2)$ , tabulée de sorte que la reproductibilité et les variances résiduelles peuvent être considérées comme statistiquement égales. Par conséquent, on estime que le modèle représente bien les variations des facteurs étudiés. Donc le modèle est non biaisé.

### b) Test de signification de la régression

Nous pouvons effectuer le test de régression pour déterminer la signification de la régression lorsque le modèle est sans biais. La proportion des variations pouvant être expliquées par la régression est beaucoup plus importante que celle des variations aléatoires.

Il suffit de calculer le rapport suivant pour répondre à cette question [3] :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N \left( \frac{\hat{y}_i - y_{moy}}{\lambda - 1} \right)^2}{S_{rés}} \quad (V.9)$$

$$\text{Avec } y_{moy} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (V.10)$$

Si  $F$  est supérieur à la valeur indiquée par le test  $F(f_1, f_2)$  tabulé pour le niveau de signification  $\alpha$  et des degrés de liberté  $f_1 = \lambda - 1$  et  $f_2 = N - \lambda$ , alors les variables choisies ont, ensemble, un effet statistiquement significatif sur  $y$ . De ce fait, l'équation est donc adéquate.

## Chapitre V : Analyse statistique des résultats

Les résultats du test de Fisher obtenus sont dressés dans le tableau (V.7) :

**Tableau V.7** : Valeurs de test Fisher pour les réponses étudiées

Réponse	Y <sub>BM</sub>
$f_1 = \lambda - 1$	4
$f_2 = N - \lambda$	3
Fa (f <sub>1</sub> , f <sub>2</sub> )	9,12
F <sub>exp</sub>	16,65

La valeur expérimentale du test de Fisher F<sub>exp</sub> pour le modèle est nettement supérieure à celle tabulée, donc l'équation de régression est adéquate et le modèle retenu est validé à 95%.

Les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse.

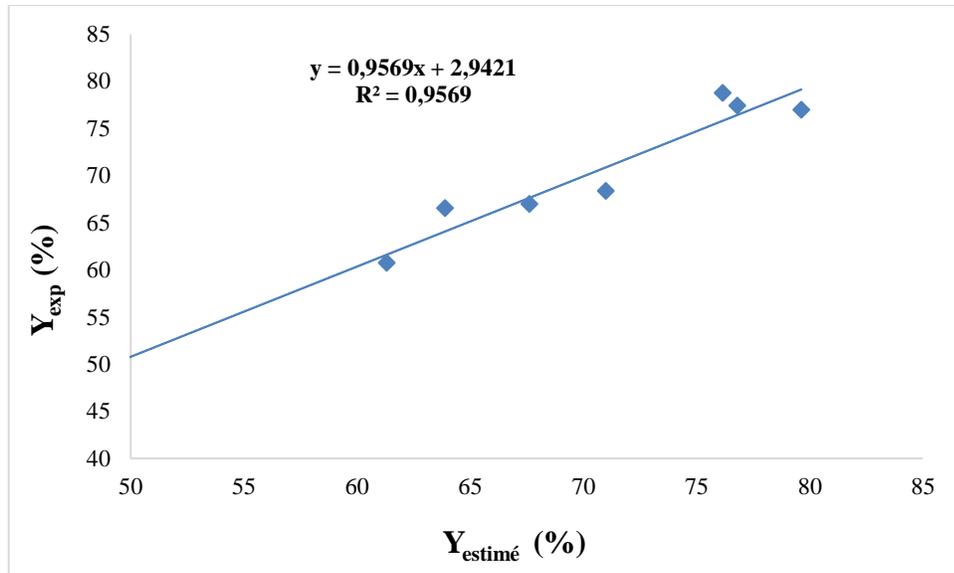
### V4 Comparaison entre les réponses estimées et la réponse expérimentale

Le tableau ci-dessous (V.8) rassemble les réponses expérimentales, les réponses estimées et les résidus. La comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales se fait en traçant l'une des réponses en fonction de l'autre. Cette courbe est représentée sur la figure ci-dessous

**Tableau V.8** : Comparaison entre les réponses estimées et expérimentales

N° essai	y	$\hat{y}$	e <sub>i</sub>
1	76,148	78,768	-2,619
2	67,614	67,005	0,609
3	61,316	60,755	0,561
4	63,894	66,562	-2,667
5	76,796	77,405	-0,609
6	70,987	68,368	2,619
7	79,629	76,962	2,667
8	49,749	50,355	-0,516

Avec  $e_i = y - \hat{y}$  sont les résidus (V.11)



**Figure V.2 :** Comparaison entre les valeurs des réponses estimées et celles données par les expériences.

### V5. Coefficient de détermination [4]

Le coefficient de détermination  $R^2$  donné par la relation (V.12) est à la fois une fonction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul et une mesure de la qualité de la régression. Ce coefficient est compris entre 0 et 1. Une valeur proche de 1 indique que le modèle a une très bonne capacité de prédiction.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_{\text{moy}})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{\text{moy}})^2} \quad (\text{V.12})$$

Le  $\bar{R}^2$  ajusté est une correction de  $R^2$  qui permet de prendre en compte le nombre de variables utilisées dans le modèle, est définie de manière quelque peu analogue comme la part de la réponse qui peut être expliquée par le modèle seul, en relation avec les degrés de liberté correspondant

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\lambda - 1}{N - \lambda} \quad (\text{V.13})$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous

**Tableau V.9 :** Valeurs des coefficients  $R^2$  et  $\overline{R}^2$

Réponse	$Y_{BM}$
$R^2$	0,956
$\overline{R}^2$	0,899

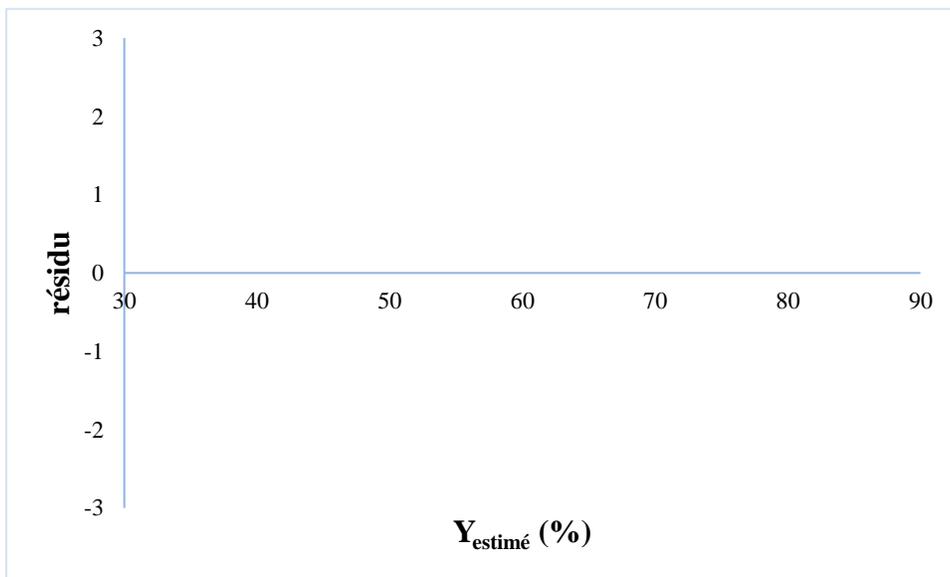
Les résultats obtenus indiquent que le modèle est en bon accord avec l'expérience, car plus de 95 % de variation du taux d'adsorption en bleu de méthylène, est expliquée par l'équation de régression.

### V.6 Analyses des résidus

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

$$\text{Résidu} = y_i - \hat{y} \quad (\text{V.14})$$

L'analyse des résidus consiste à mettre ces derniers en relation avec les réponses attendues ou d'autres grandeurs. Le tracé obtenu est représenté sur la figure (V.3)



**Figure V.3 :** Diagramme des résidus

Il est à noter que le diagramme obtenu ne laisse apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées car les points semblent disposés aléatoirement. De ce fait on peut dire que le modèle du premier ordre obtenu explique bien les résultats expérimentaux.

### **V1. Analyse graphique des résultats**

La présentation des résultats du plan d'expérience sous forme graphique présente plusieurs avantages.

Il existe plusieurs types de graphique qui peuvent être utilisés pour présenter les résultats de manière interprétable de l'équation du modèle expérimental.

Cette restitution se fait principalement sous deux formes : les surfaces de réponse et les courbes d'iso-réponse. La projection horizontale de la surface de réponse est représentée par les courbes d'iso-réponse. Elles peuvent être interprétées comme les courbes de niveau que l'on pourrait illustrer sur une carte topographique. Comme pour les surfaces de réponse, cette représentation ne permet de modifier que deux facteurs à la fois, les autres facteurs restants constants.

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

### **V2 Effet des interactions $X_1$ , $X_3$ sur le taux d'adsorption de bleu de méthylène.**

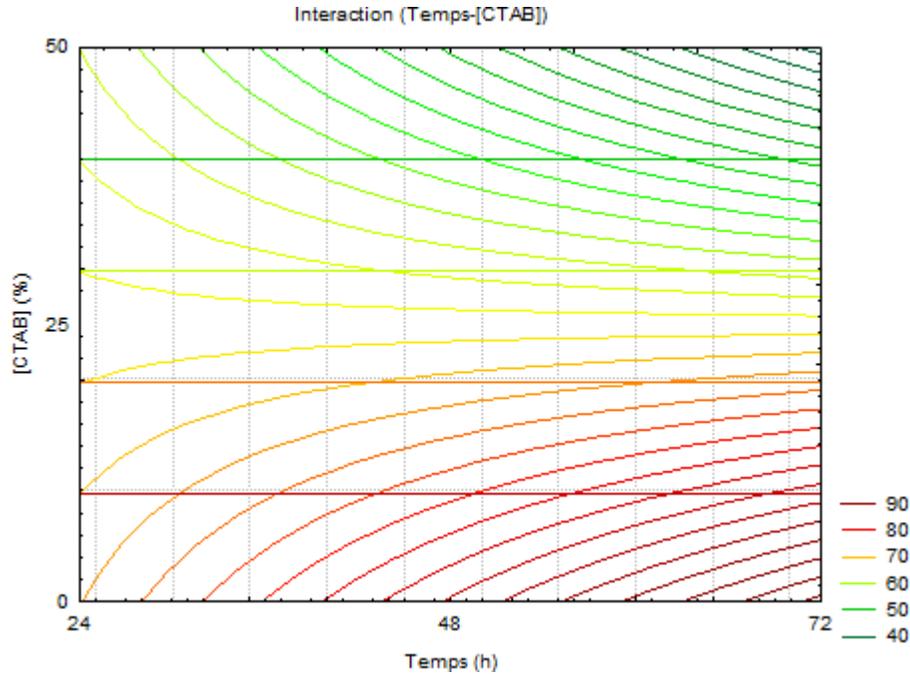
La figure (V.4) ci-dessous présente les courbes iso-réponse de l'effet de temps de maturation et la concentration de CTAB sur le taux d'adsorption du bleu de méthylène.

La courbe montre que l'augmentation de la concentration de CTAB au-delà de 10%, provoque la diminution du taux d'adsorption du bleu de méthylène.

Le temps de maturation compte à lui, il présente deux domaines de variations :

- Pour les faibles concentrations en CTAB (<25%), l'augmentation du temps de contact, conduit à l'augmentation du taux d'adsorption.
- Pour les fortes concentrations en CTAB (>25%), l'augmentation du temps de maturation provoque une légère diminution du taux d'adsorption)

La présence d'une région minimale correspondant à une réponse égale à 40% est clairement montrée sur la figure, qui montre également l'élimination du bleu méthylène avec l'augmentation du temps d'exposition.



**Figures V.4:** Courbes iso- réponses des interactions : : Temps- [BM]

### V3 Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques. La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption [5]. La modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les apatites modifiées est faite à l'aide des modèles cinétiques de la réaction de surface. Les modèles cinétiques couramment utilisés pour la réaction de surface sont ceux de pseudo-ordre 1 et de pseudo-ordre 2. Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part par leur application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants.

**V31. Modèle du pseudo-premier ordre**

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme suivante : [6]

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t) \tag{V.15}$$

Avec :

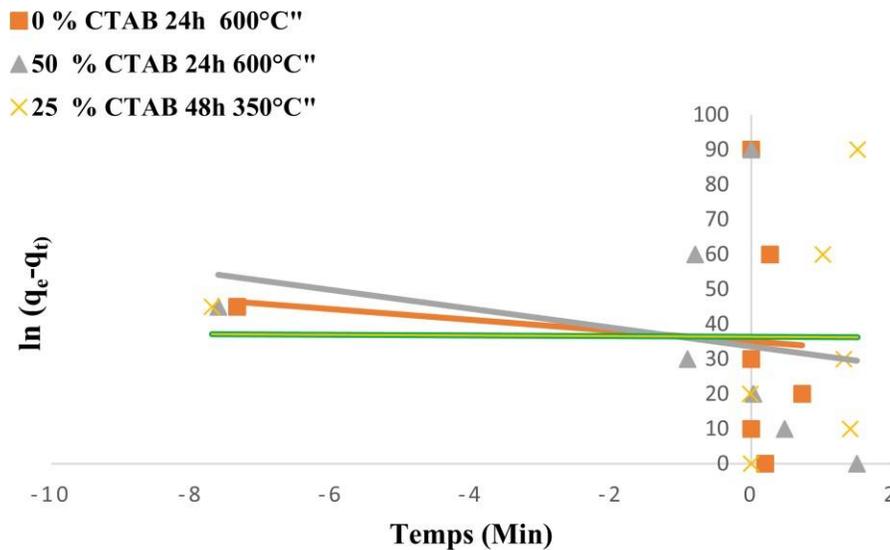
**q<sub>e</sub>** et **q<sub>t</sub>** : sont respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et à temps;

**K<sub>1</sub>** : est la constante de vitesse d'adsorption (en g/mg.min).

Après intégration de l'équation (IV.15) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e - K_1 \cdot t) \tag{V.16}$$

Le tracé de la forme linéaire  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps permet de calculer la quantité adsorbée  $q_e(\text{cal})$  et la constante de vitesse  $K_1$ . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.5 et le tableau V.10.



**Figure V.5 :** Représentation linéaire du modèle cinétique du premier ordre

## Chapitre V : Analyse statistique des résultats

---

**Tableau V.10** : Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre.

Expérience	q <sub>e</sub> (mg/g)		R <sup>2</sup>	K1 (g/mg.min)
	Expérimentale	calculé		
1	12.105	2.490	0.0001	0.21
2	10.557	1.180	0.02	3.54
3	10.549	4.120	0.067	6.213

Les courbes obtenues montrent la cinétique de premier ordre ne s'applique pas à la rétention de bleu de méthylène sur les apatites modifiées

Les faibles valeurs des coefficients de corrélation R<sup>2</sup> et la grande différence entre les valeurs de q<sub>e</sub>(exp) et q<sub>e</sub>(cal) permettent en revanche de conclure que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les apatites modifiées n'est pas du premier ordre.

### V32 Modèle de pseudo-second ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit [5]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{V.17})$$

Avec

$q_e$  et  $q_t$  représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et à un temps  $t$   
 $t$  : est le temps (en min).

$K_2$  : est la constante de vitesse d'adsorption en (g/mg.min).

Après intégration de l'équation (IV.17) et application des conditions aux limites, on obtient la forme suivante [10] :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{V.18})$$

Le tracé de la forme linéaire de ce modèle ( $\frac{t}{q_t} = f(\text{temps})$ ) est présenté sur la figure (V.6)

Les courbes obtenues en portant  $t/q_t$  en fonction du temps sont des droites de la forme  $y = ax + b$ . Ces dernières nous ont permis de calculer les valeurs de  $k_2$ ,  $q_e$  calculée, et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ). Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau (V.11) et la figure V.6

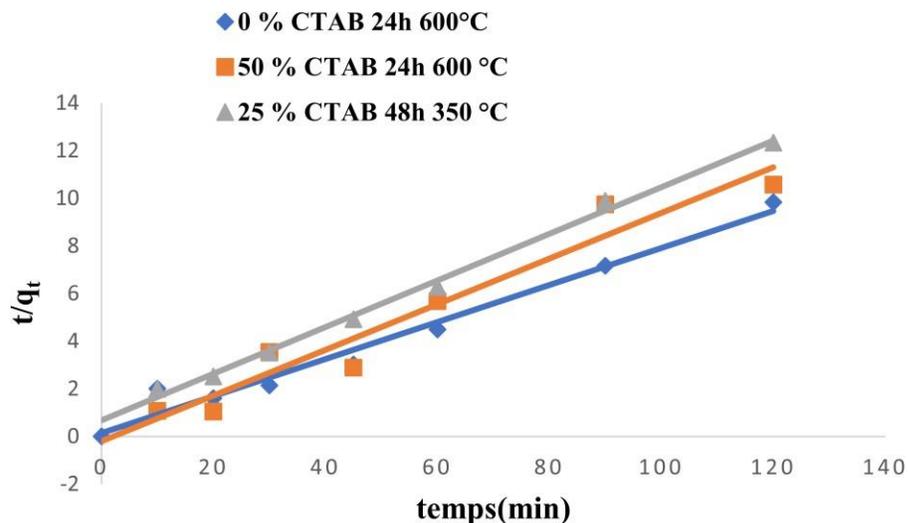


Figure V.6 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo seconde ordre

## Chapitre V : Analyse statistique des résultats

---

**Tableau V.11:** Constantes du modèle de pseudo-seconde-ordre

Expérience	qe (exp) (mg/g)	qe(cal) (mg/g)	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>
1	13,360	12,870	0,042	0,9738
2	10,545	10,430	0,046	0,9447
3	9,549	10,210	0,014	0,9956

D'après les résultats du tableau (V.11), le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour présenter les résultats expérimentaux en raison des valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  proche de 1, liées à la linéarité de la droite. Nous notons également que les quantités d'adsorption calculées qui sont basées sur le modèle du pseudo-second ordre sont assez proches des quantités d'adsorption déterminées expérimentalement.

**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 » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, (2009).
- [2] H. Benbelaid, S. Boudboub, « Modélisation de la synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode de Doehlert et la sorption du cadmium » Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université AMira, Bejaia, (2012).
- [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 » Cours, Université A-Mira Bejaia, (2014).
- [4] S. Boudboub, S. Zaidi, « Modélisation de l'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite par la méthode de la planification des expériences » Mémoire DEUA, Université A-Mira Bejaia, (2009).
- [5] L. Yang, «The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle», Water Research, 37 pp 1535–1544, (2003).
- [6] N. Kadim, « Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnementale », Thèse de Magister, Université A. Mira de Bejaia, (2011).

### Conclusions

Ce mémoire présente des travaux novateurs réalisés au sein du laboratoire de Génie de l'environnement. Ces travaux se concentrent sur la préparation des biomatériaux apatitiques, en mettant l'accent sur les hydroxyapatites, et leur utilisation dans la décontamination des eaux usées contenant des effluents organiques. Cette recherche apporte une contribution significative au domaine en question.

Etant donné les propriétés importantes du phosphate naturel et sa disponibilité en grande quantité en Algérie, en tant que précurseurs nécessaires à la synthèse de l'hydroxyapatite (composée de calcium et de phosphate), nous avons utilisé cette hydroxyapatite pour l'adsorption du bleu de méthylène, Dans le but d'améliorer la porosité de l'hydroxyapatite pour adsorber les colorants nous avons modifié ce dernier par le CTAB et pour minimisé le nombre des expériences nous avons utilisé une méthode statistique qui est les plans d'expériences , pour étudier l'influence de certain paramètres opératoires de processus.

Pour y parvenir, nous avons entrepris la synthèse d'une part de poudre d'hydroxyapatite phosphocalcique, que nous avons ensuite caractérisé à l'aide de différentes méthodes d'analyse. Les spectres infrarouges de l'hydroxyapatite naturel et de l'hydroxyapatite modifiée ont montré la présence de groupements caractéristiques tels que les bandes P-O et O-H, correspondant aux groupements phosphates et hydroxyles constitutifs de l'hydroxyapatite. De plus, ces spectres ont permis de mettre en évidence les effets de la température de calcination sur la structure des échantillons.

Les courbes iso-réponses obtenue a montré que tous les facteurs retenus pour cette étude ont des effets différents sur les réponses. Ceci montre que ces facteurs ont un impact significatif sur le taux d'adsorption de BM et que leur utilisation a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions entre le temps de contact et [CTAB].

La cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur l'hydroxyapatite préparé à était étudiée par le modèle de pseudo-premier ordre et de pseudo-second-ordre. En se basent sur les coefficients de corrélation  $R^2$  qui mesurant la linéarité des droites de chaque modèle. Après avoir analysé ces coefficients nous avons remarqué que le la cinétique est contrôlée par le modèle du pseudo second ordre.

## Annexe A

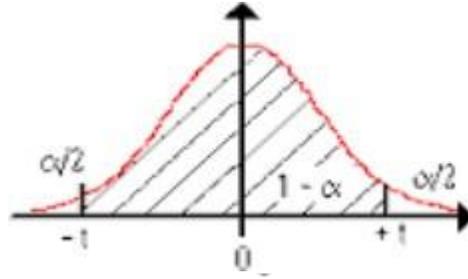
Table de la loi de Student

X étant une variable aléatoire de loi  $St(n)$  et  $\alpha$  un réel de  $[0,1]$ , la table donne la valeur

$$t_{n,\alpha} = F_{st(n)}^{-1}\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \text{ telle que } P(|X| > t_{n,\alpha}) = \alpha$$

En R, la commande correspondante est `qt(1-alpha/2, n)`.

$$t_{+\infty,\alpha} = u_\alpha$$



Unilateral ( $\alpha$ )	0,01	0,05	0,025	0,01	0,005
Bilateral (n)	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
□					
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
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

## Annexe B

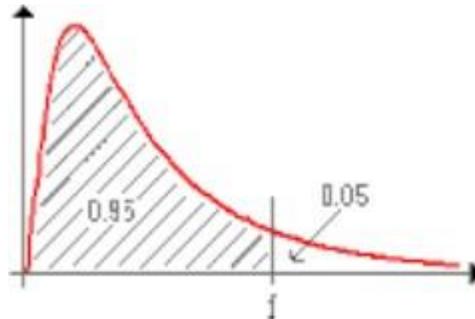
### Table de la loi de Fisher-Snedecor

X étant une variable aléatoire de loi F (v1, v2), les tables donnent les valeurs

$f_{v_1, v_2}(1 - \alpha)$  telles que  $p(X > f_{v_1, v_2, \alpha}) = \alpha$  pour  $\alpha = 5\%$  et  $\alpha = 1\%$ .

En R, la commande correspondante est `qf(1-alpha, nu1, nu2)`.

$$f_{v_1, v_2, \alpha} = \frac{1}{f_{v_1, v_2, 1-\alpha}}$$



$v_1 \rightarrow$ $v_2 \downarrow$	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**

Ce travail a été effectué au laboratoire de recherche en génie de l'environnement à l'université A. Mira de Bejaia. Dans cette étude, nous nous intéressons à éliminer le colorant cationique (le bleu de méthylène) par adsorption sur l'hydroxyapatite préparé à partir du phosphate de Djebel Onk. Dans un premier temps, nous avons préparé l'hydroxyapatite naturelle de différentes fractions granulométriques, d'après les tests d'adsorption de ces fractions nous avons choisis la fraction qui a un taux d'adsorption et un rendement important pour la suite de notre travail.

Dans cette étude, nous sommes intéressées à l'utilisation du CTAB dans le but d'améliorer la porosité de l'adsorbant et pour minimiser le nombre d'expériences nous avons appliqué une approche des plans d'expériences pour modéliser les effets de certains paramètres de fonctionnement et de leurs interactions sur le taux d'adsorption de bleu de méthylène et étudié les caractérisations physico-chimiques des matériaux obtenus.

Les essais d'adsorption ont été effectués en régime discontinu, 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.

## **Abstract**

This work was carried out at the Environmental Engineering Research Laboratory at the A. Mira University in Bejaia. In this study, we are interested in removing the cationic dye (methylene blue) by adsorption on hydroxyapatite prepared from Djebel Onk phosphate. As a first step, we prepared natural hydroxyapatite in different particle size fractions. Based on the adsorption tests carried out on these fractions, we selected the fraction with the highest adsorption rate and yield for further processing.

In this study, we were interested in the use of CTAB to improve the porosity of the adsorbent, and to minimize the number of experiments we applied a design-of-experiments approach to model the effects of certain operating parameters and their interactions on the methylene blue adsorption rate, and studied the physico-chemical characterization of the materials obtained.

The adsorption tests were carried out in batch mode, and the results of the adsorption kinetics were analyzed by applying the two most widely used kinetic models, namely the pseudo-first-order model and the pseudo-second-order model.