

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



Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Biotechnologie

Réf :.....

Mémoire

Présenté par

MOULLA Massinissa

Pour l'obtention du diplôme de

Master Académique

Filière : Biotechnologie

Spécialité : Biotechnologie Microbienne

Thème

**Valorisation d'un déchet naturel et son
utilisation pour le traitement des eaux usées
en réacteur fermé**

Soutenu le : 01/07/2024

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom
Mme IKHLOUFI Malika
Mme MESKI Samira
Mme KOUACHI Kahina

Grade
MAA
MCA
Prof

Qualité
Président
Encadrant
Examineur

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciement

Je remercie en premier lieu le Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage, la force et la volonté pour mener à bien ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire de génie de l'environnement de l'université A. Mira de Bejaia sous la direction de madame MESKI Samira

Je remercie ma promotrice madame MESKI Samira pour avoir pris le temps de diriger ce travail, pour son aide précieuse, sa disponibilité, ses conseils afin de mener à bien ce travail.

Je remercie les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens à remercier également tout le personnel de laboratoire de génie de l'environnement (LGE) (Doctorants et ingénieur) pour leur accueil et leur soutien dans la réalisation de ce travail.

Je remercie aussi les ingénieurs des laboratoires de physique et d'analyse chimique (bloc 9 et 11) pour leur aide précieuse et pour le temps qu'ils nous ont consacré.

Je désire aussi remercier tous enseignants de la faculté SNV qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail : A mes chers parent pour leur sacrifice, leur tendresse, leur amour, leurs prières ainsi que leur soutien qui m'a permis de réaliser les études que je voulais et par conséquent ce mémoire. Que dieu les préserve en bonne santé que je puisse toujours être leur fierté.

A mes frères : Yanis, Fafou , Sidou

A toutes la famille Moulla

A ma chère femme Dyhia, pour son soutien, son amour et son aide, qui ma donnée la force dans les moments de faiblesse tout au long de mes études et qui m'a poussée vers le succès.

A mes chers beaux-parents et a toutes la famille MESSAOUDI : Mourad, Nacera, Malek, Celia, Sarah.

A tous les jeunes de mon quartier : Badis , Rolo, Rahim ,Lamine, lounis , Massi ,Djahid, Mohmed, Nazim, Guizmou, Momen, Yacine, Bouhi , Mourad ,Salim

A mes amies : Faouzi, Jimmy, Lina, Mina, Sabine

A mes belles-sœurs : Manel, Liza

A tous mes camarades de classe pendant mon parcours universitaire

Liste d'abréviation

ABS : absorbance

AL : alumine

ATG : Analyse thermogravimétrique

C : concentration de l'élément à doser

C : concentration de l'élément à doser

CA : calcium

I : intensité de la radiation après absorption

I₀ : Intensité de la radiation incidente

HAP_P : L'hydroxyapatites pure

HAP_{ms} : L'hydroxyapatites modifié avec du méta silicate

HAP_{alg} : L'hydroxyapatites modifié avec de l'alginate de sodium

IR : infrarouge

L : longueur du trajet optique (l'épaisseur de la cuve).

TC : tétracycline

T : température

SI : silicium

P : phosphate

PH_{pzc} : PH de point de charge nulle

ε: coefficient d'extinction molaire

Y (%) : taux d'adsorption

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

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

I.1. Introduction.....	4
1.2 Définition de la pollution	4
I.3 Types de pollution.....	4
I.3.1 Pollution de l'air.....	4
I.3.2 Pollution du Sol	5
I.3.3 Pollution de l'eau	5
I.3.3.1 Pollution physique	5
I.4. Contamination des eaux par les produits pharmaceutiques.....	6
I.4.1. Pollution de l'eau par les antibiotiques.....	6
1.4.1.1. Tétracycline.....	7
I.4.2. Méthode de traitement des eaux chargées d'antibiotiques.....	7
I.5. Généralités sur l'adsorption	8
I.5.1. Définition de l'adsorption.....	8
I.5.2. Type d'adsorption	8
I.5.3. Les différentes étapes de l'adsorption	9
I.5.4. Facteurs influençant le procédé d'adsorption.....	10
I.5.4.1. Conditions opératoires.....	10
I.5.4.2. Nature de l'adsorbant	10
I.5.4.3. Nature de l'adsorbat	11
I.5.5. Les principaux types d'adsorbant utilisés dans l'industrie	11
I.5.6. Choix d'un bon adsorbant	12

Références bibliographiques.....	13
----------------------------------	----

Chapitre II : Généralités sur les apatites

II.1. Les apatites.....	15
II.2. Origine des apatites	15
II.3. Hydroxyapatite	16
II.3.1. Propriétés de l'hydroxyapatite	17
II.3.1.1. Solubilité de l'hydroxyapatite.....	17
II.3.1.2. Stabilité thermique	17
II.3.1.3. Stabilité chimique	18
II.3.1.4. Charge de la surface	18
II.3.1.5. Substitution	18
II.3.2. Méthodes de synthèse	18
II.3.2.1. Synthèse par voie humide	19
II.3.2.2. Synthèse par voie sèche	20
II.3.3. Caractérisation de l'hydroxyapatite	21
II.3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	21
II.3.3.2. Spectroscopie IR	21
II.3.4. Domaine d'application de l'hydroxyapatite	22
II.3.4.1. Applications dans le domaine biomédical.....	22
II.3.4.2. Application dans le domaine industriel.....	22
II.3.4.3. Domaine environnemental.....	23
Références bibliographiques.....	24

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des apatites modifiées

III.1. Réactifs utilisés.....	27
III.2. Synthèse des poudres d'apatites modifiées et non modifiées.....	27

III.2.1. Préparation des coquilles d'œufs.....	27
III.2.2. Synthèse de l'hydroxyapatite à partir des coquilles d'œufs.....	28
III.2.3. Synthèse des apatites modifiées par le méta silicate de sodium et l'alginate de sodium.....	30
III.3. Caractérisation des poudres préparées	30
III.3.1. Diffraction des rayons X	30
III.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR).....	32
III.3.3. Analyse élémentaire par la fluorescence X.....	35
III.3.4. Analyse thermogravimétrique.....	36
IV.3.5. Le PH de point de charge nulle (pH_{PZC}).....	38
Références bibliographiques.....	40

Chapitre IV : Adsorption de la tétracycline sur les apatites préparées

IV.1. Caractéristiques de l'adsorbat utilisé	41
IV.2. Procédure expérimentale du processus d'adsorption.....	42
IV.2.1. Préparation de la solution mère de la tétracycline.....	42
IV.2.2. Dosage de la tétracycline par la spectroscopie UV-visible.....	42
IV.2.3. Préparation des solutions étalons.....	42
IV.2.4. Essais d'adsorption.....	43
IV.3. Etude de l'effet de quelques paramètres influençant sur le taux d'adsorption de la tétracycline.....	44
IV.3.1. Effet du temps de contact.....	44
IV.3.2. Effet de la concentration initiale de la tétracycline.....	45
IV.3.3. Effet de la masse de l'adsorbant.....	46
IV.3.4. Effet du pH de la solution.....	47
Références bibliographiques.....	50
Conclusion générale.....	51
Résumé.....	5

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain d'adsorbant.....	10
--	----

Figure I.2 : Représentation schématique des surfaces interne et externe d'un adsorbant.....	11
Figure II.1 : Quelques source d'hydroxyapatite naturelle.....	15
Figure II.2 : : Représentation de la structure cristalline générale d'une hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	16
Figure II.3 : Méthode de synthèse par précipitation.....	19
Figure II.4 : Méthode de synthèse par sol-gel.....	20
Figure II.5 synthèse de l'hydroxyapatite par méthode Hydrothermale.....	20
Figure II.6 : Diagramme de diffraction de rayons X de HAP.....	21
Figure II.7. Spectre Infrarouge de HAP.....	22
Figure III.1 : Protocole de synthèse de l'apatite.....	29
Figure III. 2 : Diagrammes DRX de la coquilles d'œuf.....	31
Figure III. 3 : Diagrammes DRX des poudres d'apatites préparées.....	31
Figure III. 4 : Spectres IR de la coquilles d'œuf.....	32
Figure III. 5 : Spectres IR des poudres d'apatites préparées.....	33
Figure III.6 : La fluorescence X.....	35
Figure III.7 : Analyse thermogravimétrique de la poudre de la coquille d'œufs et des apatites préparées.....	37
Figure III.8 : Le PH du point de charge nulle des apatites modifiées (HAP_{MS} et HAP_{Alg})	38
Figure IV.1 : Structure chimique de la tétracycline.....	41
Figures IV.2 : courbe d'étalonnage de la tétracycline.....	43
Figure IV.3 : Dispositif expérimental.....	41
Figure IV.4. Evolution du taux d'adsorption en fonction du temps de contact.....	44
Figure IV. 5 : Evolution de taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale de la tétracycline.....	45
Figure IV.6 : Evolution du taux d'adsorption de la tétracycline en fonction de la concentration de la suspension des deux poudres.....	46
Figure IV.7 : Evolution du taux d'adsorption de la tétracycline en fonction du pH de la solution.....	47
Figure IV.8 : Diagramme de spéciation de la tétracycline.....	48
Figure IV.9 : Différentes formes de la tétracycline à différents domaines de pH.....	49

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les principales différences entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.....	9
Tableau III.1 . Les propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés.....	27

Tableau III.2 : Les résultats de l'analyse chimique déterminés par fluorescence X (FX).....	35
Tableau III.2 : Pertes de masses calculées à partir des courbes ATG	37
Tableau. IV.1. Propriétés physico-chimiques de la tétracycline.....	41

Introduction Générale

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare indispensable pour tout développement socioéconomique ; aucune société dans le monde ne peut aujourd'hui prétendre à une croissance, voire même à une survie sans qu'elle ne dispose de quantités suffisantes de cette richesse naturelle. Cependant, même si elle constitue une ressource renouvelable, sa disponibilité en quantités et en qualités suffisantes n'est pas assurée.

A ce problème de pénurie d'eau s'ajoute celui de la pollution par les matières organiques et les métaux lourds. En effet, les rejets domestiques et industriels ainsi que les pollutions d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Les industries qui produisent généralement des eaux résiduelles avec ces contaminants appartiennent généralement à l'industrie chimique, pharmaceutique, cosmétique, textile, alimentaire (abattoirs, usines laitières, etc.), métallurgique et du plastique. [1]

La contamination environnementale par des résidus de médicaments est aujourd'hui clairement démontrée par de nombreuses études de terrain et font des rejets médicamenteux un problème environnemental émergent [2]. Parmi les substances médicamenteuses recensées dans l'environnement, les antibiotiques font partie de l'une des préoccupations majeures de la communauté scientifique. Ils sont détectés dans les eaux usées et les eaux de surface à des concentrations très faibles de l'ordre de ng/L à µg/L mais qui sont biologiquement actives. Cette activité biologique peut avoir un impact négatif sur la faune et la flore et altérer la production animale et végétale.

La tétracycline est communément utilisée en médecine humaine et vétérinaire, aquaculture, comme additif alimentaire, elle est aussi utilisée comme inhibiteur de croissance fongique en arboriculture fruitière. Elle est active sur une large gamme de bactéries Gram (+) et Gram (-). La tétracycline représente la molécule pharmaceutique la plus vendues, est aussi celle que l'on retrouve le plus dans les milieux aquatiques et dans les effluents de stations d'épuration urbaines, ce qui a motivé notre choix pour ce polluant type.

De ce fait, il est impératif de rechercher des procédures de traitements efficaces et économiquement réalisables.

De nombreuses méthodes et techniques pour traiter ces eaux sont développés au cours de ces dernières années [3]. Parmi ces techniques nous citons les procédés membranaires, la coagulation floculation, le traitement biologique, le procédé d'oxydation avancée, adsorption... etc. [4]

La technique d'absorption demeure la méthode la plus favorable pour l'élimination des produits pharmaceutiques et des colorants. Elle est devenu une méthode de choix très efficace et simple dans son utilisation et moins coûteuse. Le principe de cette technique consiste à piéger l'adsorbat par un matériau solide appelé absorbant. Cependant l'efficacité de cette technique dépend du choix d'un bon absorbant. Il existe plusieurs adsorbant utilisés dans l'industrie comme le charbon actif, l'argile, alumine activées, les zéolites, le gel de silice...etc

Les apatites (ou hydroxyapatites (HAP)) sont des phosphates de calcium qui existent dans certaines roches dites phosphatées et elles forment le principal constituant minéral des tissus calcifiés des dents et des tissus osseux des êtres vivants. En raison de sa capacité d'adsorption élevée et de sa faible solubilité dans l'eau, l'hydroxyapatite est considérée comme un bon adsorbant pour les métaux lourds, colorants et autres contaminants dans les eaux usées [5, 6].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la valorisation d'un déchet agro-alimentaire (coquille d'œuf) pour élaborer un adsorbant apatitique (HAP), destiné à l'adsorption de la tétracycline (TC) présente en solution aqueuse dans un réacteur agité fermé. L'hydroxyapatite (HAP) a été choisie comme adsorbant en raison de ses propriétés d'adsorption, de son manque de toxicité et de son faible cout. Ce mémoire comporte quatre chapitres :

Le chapitre I est consacré à la présentation des généralités sur la pollution de l'eau et le phénomène d'adsorption

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

Le chapitre III est expérimental, il est consacré à la description des méthodes utilisés pour l'élaboration des apatites étudiées et leur caractérisation par des techniques variées.

Le dernier chapitre (IV) est dédié à la présentation et l'interprétation des résultats relatifs à l'étude expérimentale de l'adsorption de la tétracycline sur les apatites préparées. Pour finir, une synthèse des résultats obtenus ainsi qu'un certain nombre de perspectives ont été regroupés dans la conclusion.

Références Bibliographiques

- [1] Berkane, N. (2019). Développement et caractérisation d'un nouveau absorbant pour élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat. Université de Tizi Ouzou.
- [2] Hélène, F. Elena, G, Marie, L Claude, C. (2006). Devenir des médicaments dans l'environnement. Thèse de Doctorat. Université de Montpellier.
- [3] Bakiri, Z. (2018). Traitement des eaux usées par des procédés biologiques classique : expérimentation et modélisation. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas.
- [4] Ghenima, A. et Souad, k. (2016). Adsorption seuls et en mélange de polluants d'origine pharmaceutique sur des adsorbants préparés à partir d'un déchet textile. Mémoire de Master. Université Bejaia.
- [5] Ciobanu, G. Ignat, D. Carja, G. Luca, C. (2009). Hydroxyapatite/polyurethane composite membranes for lead ions removal, Environ. Eng. Manag. J. 8: 1347-1357.
- [6] Liu, W. Liu, SH. Zuo, WQ. (2016). Effect of low-molecular-weight organic acids on nano-hydroxyapatite adsorption of cadmium and lead, J. Biomater. Tiss. Eng. 7: 433-439.

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

I.1. Introduction

L'eau est utilisée pour la fabrication de différents produits de consommation courante et d'éléments nécessaires au développement humain. Les différents procédés utilisés génèrent par la suite des effluents aqueux pollués, qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet dans l'environnement. Cette étape s'impose car l'eau propre devient une denrée rare qu'il faut protéger et préserver pour les générations futures.

1.2 Définition de la pollution

La pollution désigne la dégradation de l'environnement causée par la diffusion directe ou indirecte de substances chimiques, physiques ou biologiques qui proviennent de l'activité humaine. Ces substances sont toxiques pour les organismes vivants ou interférer avec les fonctions naturelles des écosystèmes. Outre son impact sur la santé humaine et animale, la pollution peut également provoquer la migration ou l'extinction de certaines espèces qui ne peuvent s'adapter à l'évolution de leur environnement naturel [1].

I.3 Types de pollution

I.3.1 Pollution de l'air

La pollution atmosphérique est définie par la présence de substances (gazeux ou particules) dans l'atmosphère ayant des effets nocifs sur l'environnement et sur la santé humaine. Cette pollution peut être soit d'origine naturelle (volcan...) soit d'origine anthropique liée à des activités humaines (usine) [1].



I.3.2 Pollution du Sol

La notion de pollution du sol désigne toutes les formes de pollution touchant n'importe quel type de sol (agricole, forestier, urbain...). Un sol pollué devient à son tour une source possible de diffusion directe ou indirecte de polluants dans l'environnement, via l'eau, les envols de poussières, émanations gazeuses ou via une concentration et transfert de polluants par des organismes vivants [2].



1.3.3 Pollution de l'eau

L'eau est considérée comme polluée si des substances ou des éléments sont présents à un niveau tel que l'eau ne peut pas être utilisée à des fins précises (ne peut plus être utilisée pour boire, se laver ou cuisiner). Cette pollution est le résultat de déchets industriels et commerciaux, de pratique agricole et des activités humaines de toutes les jours [3]. Trois grandes familles caractérisent la pollution de l'eau

I.3.3.1 Pollution physique

Définie comme « tout Matériau ou produit manufacturé utilisé au profit de l'humanité qui est directement ou indirectement jeté dans le milieu aquatique (exemple : déchets solide, chaleur..).

I.3.3.2 pollution bactériologie

Ces bactéries proviennent principalement des rejets d'eaux usées (non traitées) contenant des matières fécales et des déchets organiques. Les micro-organismes généralement retrouvés sont des bactéries et des virus qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [4]. Ces microorganismes sont souvent à l'origine du changement de couleur du milieu aquatique, d'émanation d'odeurs nauséabondes.

1.3.3.3 pollution chimique

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances chimiques toxiques dans les cours d'eaux, exemple : les métaux lourds, les produits pharmaceutiques, les hydrocarbures, les pesticides et les colorants [5]

I.4. Contamination des eaux par les produits pharmaceutiques

Des statistiques récentes font état de l'existence d'une grande variété de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Les eaux usées des agglomérations (rejets domestiques et rejets hospitaliers), l'industrie pharmaceutique, les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement ainsi que les déchets découlant de l'agriculture et de l'aquaculture sont les principales sources de ces composés organiques [6] Plusieurs produits pharmaceutiques ont été détectés avec des concentrations différentes en fonction des classes thérapeutiques et dépendent de la stabilité chimique, la biodégradabilité, des caractéristiques physico-chimiques des molécules et des performances des stations d'épuration. Ces concentrations peuvent varier du nano gramme par litre au microgramme par litre dans les eaux de surfaces ou eaux souterraines [7]

Les menaces pour l'environnement ne sont pas forcément liées aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures comme la reproduction).

I.4.1. Pollution de l'eau par les antibiotiques

Les antibiotiques forment une des plus grandes familles de médicaments les plus recensées dans l'environnement à cause de leur usage excessif, parfois inapproprié, de leur fréquence de détection dans les milieux aquatiques et de leur action spécifique sur les bactéries, notamment celle potentiellement néfaste qu'ils peuvent avoir sur les bactéries mises en œuvre dans les systèmes de traitement biologique des eaux résiduaires urbaines et également les autres microorganismes non ciblés.

En effet, l'inconvénient majeur de leur existence dans l'environnement réside dans le fait que leur contact avec les systèmes bactériens conduit à des changements génétiques et à des mutations chez certaines bactéries sensibles favorisant ainsi leur survie et leur multiplication en bactéries résistantes aux antibiotiques. C'est cette résistance qui constitue une menace car elle réduit l'effet thérapeutique de ces substances, provoque un dérèglement au niveau des cycles, des mécanismes et des processus fondamentaux que jouent les bactéries dans l'équilibre de notre écosystème. Malgré que l'ensemble de la composante environnementale soit concerné par les déchets médicamenteux, la contamination du compartiment hydrique est la plus redoutée et c'est d'ailleurs celle qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études scientifiques [8].

Les antibiotiques les plus retrouvées dans le milieu aquatique sont : les tétracyclines, les sulfamides, les bêta-lactamines et les macrolides. Elles représentent environ 80% du tonnage vendu [9]. De ce fait, dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la famille des tétracyclines.

1.4.1.1. Tétracycline

La tétracycline (TC) est un antibiotique utilisé pour le traitement et la prévention de maladies infectieuses. C'est un agent bactéricide qui agit en inhibant la synthèse de la protéine bactérienne et il présente une activité contre une large gamme de micro-organismes.

En médecine humaine, les tétracyclines sont utilisées pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires [10]. Quant à la médecine vétérinaire, la TC est très utilisée dans les élevages (pour stimuler la croissance) d'animaux sains en l'incorporant à leur nourriture. Les doses ingérées ne sont pas complètement métabolisées par les êtres humains et les animaux. En effet, approximativement 90% de la TC ingérée se retrouvent dans l'environnement par le biais des urines et des selles. Par conséquent, sans un prétraitement adéquat des rejets contaminés par ce médicament, la présence de cet antibiotique en quantités appréciables dans la nature peut entraîner le développement d'une résistance des micro-organismes à cet antibiotique [10]

1.4.2. Méthode de traitement des eaux chargées d'antibiotiques

De nombreuses méthodes et techniques pour traiter ces eaux sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques nous citons les procédés membranaires, la coagulation floculation, le traitement biologique, le procédé d'oxydation avancée, adsorption... etc [11].

La technologie d'adsorption consiste aujourd'hui une des technologies les plus importantes grâce à sa facilité de mise en œuvre, son faible coût, et à son efficacité, pour cela, nous avons choisi le procédé d'adsorption pour éliminer la tétracycline. De ce fait, nous présentons dans ce qui suit une brève revue bibliographique, portant sur le phénomène d'adsorption.

I.5. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un processus physico-chimique, fondamental pour la purification et la séparation des substances indésirables. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kaiser au 1881 pour différencier entre une adsorption de gaz à la surface et une absorption de gaz processus dans laquelle les molécules du gaz pénétrant dans la masse [12]

I.5.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur la surface solide d'un adsorbant selon divers processus plus ou moins intenses. On distingue deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent et appelé désorption [1]. On appelle généralement « adsorbât », la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant », le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbât dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeux.

I.5.2. Type d'adsorption

I.5.2.1. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals est un phénomène rapide et réversible, il implique des forces intermoléculaires relativement faible entre les groupements de surface du solide et celles de la substance adsorbée [13].

I.5.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbât et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. La formation d'une liaison chimique de surface est définie comme une adsorption accompagnée d'un transfert de charge et d'une distribution de celle-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Les liaisons ainsi formées sont à caractère covalent ou ionique [14]. Ce type d'adsorption est caractérisé par une énergie d'adsorption élevée (supérieure à 10 kcal/mol) elle correspond au liaison covalente plus permanente entre l'adsorbant et la molécule absorbée. Les principales différences entre les deux types d'adsorption sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Les principales différences entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de van der Waals	Les liaisons chimiques
Chaleur d'absorption	<84kJ/mole	>84kJ/mole
Individualité de la molécule	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorptions	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente

I.5.3. Les différentes étapes de l'adsorption

Etape 1 : Transfert de masse externe (couche limite) :

Durant cette étape, les molécules d'adsorbat diffusent de la phase liquide externe vers la phase qui se trouve au voisinage de l'adsorbant, ensuite elles traversent le film liquide pour atteindre la surface des grains [15, 16].

Etape 2 : Transferts de masse interne :

C'est le transfert de la matière (adsorbat) dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains d'adsorbant vers les sites actifs [15, 16].

Etape 3 : Adsorption

Cette étape représente le processus d'adsorption, celle-ci est limitée par la vitesse de la réaction d'adsorption au contact des sites actifs. [15, 16].

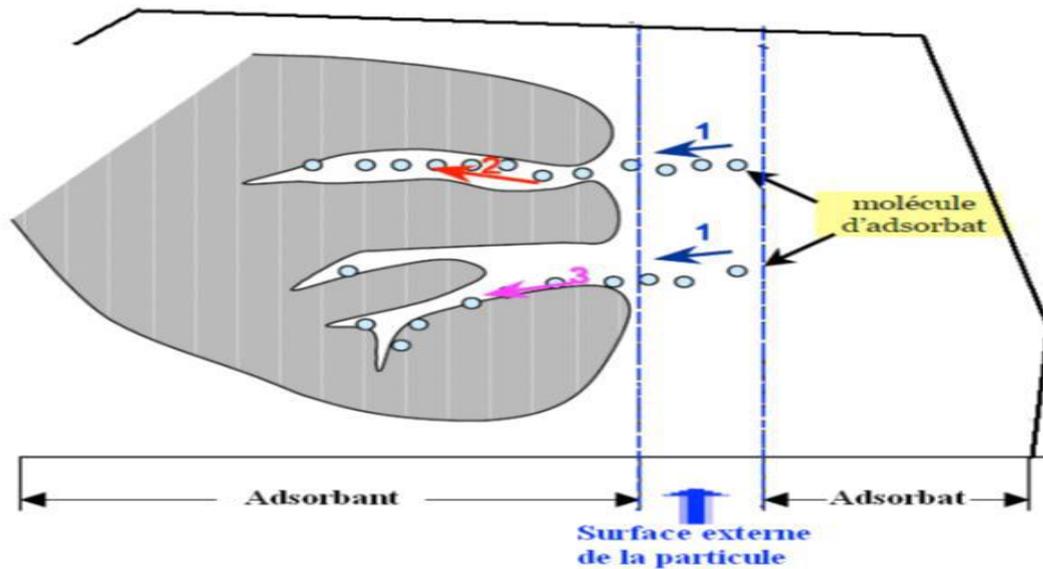


Figure I.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain d'adsorbant.

1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- adsorption

I.5.4. Facteurs influençant le procédé d'adsorption

I.5.4.1. Conditions opératoires

a) le pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. [13]. D'une façon générale, un pH acide favorise l'adsorption des anions et un milieu alcalin favorise l'adsorption des cations [17].

b) Température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide liquide, elle peut être exothermique, endothermique ou à thermiquement neutre, elle est donc conditionnée par la température, ainsi l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption et la diminution de la température favorise la physisorption [17].

I.5.4.2. Nature de l'adsorbant

a) La surface spécifique

La surface spécifique peut être définie comme la surface développée par unité de masse d'adsorbant. Il a un effet très important sur la capacité d'adsorption. Cette surface peut être divisée en deux types : surface externe et surface interne (Figure I. 2)

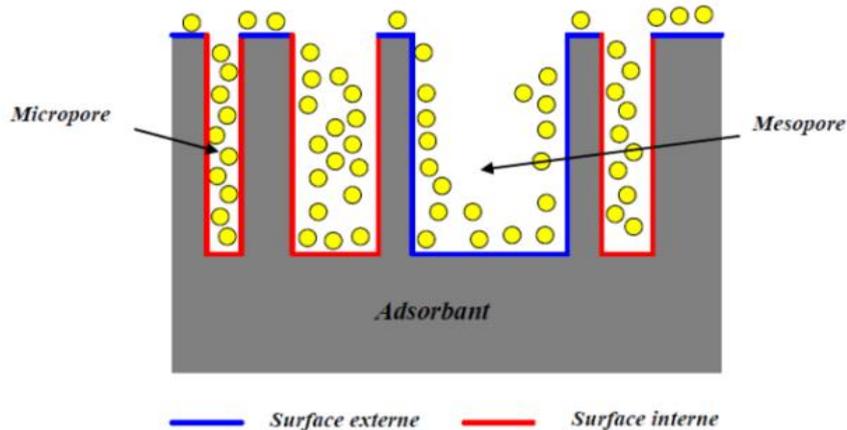


Figure I.2 : Représentation schématique des surfaces interne et externe d'un adsorbant [18]

b) La nature des groupements fonctionnels

Bien que les propriétés mentionnées ci-dessus jouent un rôle important sur la capacité d'adsorption, ce sont les groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur l'adsorption d'un soluté par solide [19].

I.5.4.3. Nature de l'adsorbant

a) **La solubilité :** les composés qui ont une faible solubilité sont mieux adsorbés [11].

b) **La polarité :** un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire [11].

c) **La dimension moléculaire :** plus la taille des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des taux d'adsorption faibles. Chose qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules [11].

I.5.5. Les principaux types d'adsorbant utilisés dans l'industrie

a) **Charbons actifs :** Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils ont diverses applications notamment dans le domaine de la purification de l'eau et de l'air [20].

b) Gels de silices : Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)_4 en phase aqueuse, obtenus par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice [21]

c) Argiles Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés absorbantes [20].

d) Zéolites : Les zéolites sont des aluminosilicates cristallisés, dont la structure de la cellule unitaire consiste en un assemblage tétraédrique d'oxydes de silicium et d'aluminium. Elles présentent une forte affinité pour l'eau [22].

e) Alumine activées : Les aluminés activés sont obtenus par thermolyse du tri hydroxyde d'aluminium Al(OH)_3 , possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. Les aluminés activés sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires [21].

f) Hydroxyapatite : L'hydroxyapatite a été largement utilisée grâce à ses propriétés d'adsorption et d'échange ionique. Elle est capable d'immobiliser différents ions métalliques tels que Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} [23].

I.5.6. Choix d'un bon adsorbant

Le choix d'un bon adsorbant dépend de plusieurs critères à savoir :

- . Une grande capacité d'adsorption.
- . Une grande efficacité pour adsorber des faibles concentrations.
- . Être régénérable.
- . Un faible coût.

Références bibliographiques

- [1] Masmoudi, S. (2014). La pollution atmosphérique dans la région de Sfax : Variation spatio-temporelle et prévision par outils d'intelligence artificielle. Thèse de Doctorat, Université de Sfax, Tunisie.
- [2] Kara, K. (2021). Pollution des sols et agrosystèmes, Mémoire de Master, Université frères Mentouri, Constantine.
- [3] Nduwayezu, I. (2010). Absorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements. Thèse Doctorat. Université du Québec, Montréal.
- [4] Belouettar L. (2020). Etude de décoloration du méthyl orange en milieu hétérogène, Mémoire de Master. Université Annaba.
- [5] Touati. L. (2021). Cours de pollution des eaux. Université frères Mentouri Constantine 1
- [6] Velichkova, F. (2014). Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.
- [7] Arezoug, M., Ait-Ouali, I. (2015). Valorisation de déchets textiles (coton et viscose) en charbons actifs en vue de l'élimination par adsorption de l'acide clofibrique, la tétracycline et le paracétamol, Mémoire de Master, Université de Bejaia.
- [8] Kumar, M. Jaiswal, S, Sodhi, K. K, Shree, P., Kumar Singh, D., Kumar A. P., Shukla, P. (2019). Antibiotics bioremediation: Perspectives on its Eco toxicity and resistance Environment International. 124: 448-461.
- [9] Yahiat, S. (2010). Traitement des perturbateurs endocriniens par un procédé intégré : Photocatalyse-Biodégradation. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France.
- [10] Martins, A. C. André, O. Cazetta, P. L. Bedin, K.C. Yamazaki, A.S. G. Badoche, F.G, Asefa, T. J. Visentainer, V. Almeida, V. C. (2015). Removal of tetracycline by NaOH activated carbon produced from macadamia nut shells : Kinetic and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 260: 291–299.
- [11] Ghenima, A., Souad, K. (2016). Adsorption seule et en mélange de polluants d'origine pharmaceutique sur des adsorbants préparés à partir d'un déchet textile. Mémoire de Master, Université Bejaia.

- [12] Bilkebir. Z. (2007). Valorisation des déchets agroalimentaire grignons d'olive, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes.
- [13] Yahiaoui, N. (2012). Etude de l'adsorption des composés phénolique des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri -Tizi Ouzou.
- [14] Bamba, D. (2007). Elimination du diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la côte d'ivoire, photocatalyse solaire et charbon, Thèse de Doctorat, Université de Cocody – Abidjan.
- [15] Guessan, J. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.
- [16] Meski, S. (2007). Comparaison des performances de charbons actifs pour l'adsorption de polluants organiques, Mémoire de Magister, Université A -Mira –Bejaia.
- [17] Errais, E. (2011). Réactivation de surface d'argile naturelle étude de l'adsorption de colorant anionique, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg.
- [18] Guerrardi, A. (2013). l'utilisation industrielle du charbon actif. Mémoire de Master. Université de Lahouat.
- [19] Bentahar. Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaine : application l'adsorption de la Scénic et de colorant katyonique en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Nice Sofia Antipoli.
- [20] Omar. K. (2017). Étude De L'adsorption Du Nickel Et Du Cuivre Sur Un Charbon Actif Prépare A Partir Des Boues De Station D'épuration. Thèse De Doctorat, Université de Guelma.
- [21] Nora, S. (2012). Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes ». Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia, Souk-Ahras.
- [22] Sedira, N. (2021). Adsorption des métaux lourd sur un charbon actif et issu de noyaux. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra.
- [23] Achelhi, K (2012). Organo-apatites et nano composites zircone hydroxyapatite pour le piégeage des métaux. Thèse de Doctorat. Université Agadir, Maroc.

Chapitre II : Généralités sur les apatites

II.1. Les apatites

Les apatites sont les espèces les plus abondants parmi les phosphates naturels, qui comprennent plus de 200 espèces minéralogique. Le terme apatite provient d'un termes grec signifiant « décevant » [1]. Ce terme désigne une famille de minéraux répondant à la formule générique : $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ où M représente généralement un cation bivalent (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , . . .), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{-3} , AsO_4^{-3} , VO_4^{-3} , MnO_4^{-3} , . . .) et Y un anion monovalent (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , . . .) [2].

II.2. Origine des apatites

Il existe deux sources d'apatites, une biologique et l'autre naturelle

- **Source naturelle** : on la rencontre généralement dans les dépôts secondaires ou dans les roches magmatiques
- **Source biologique** : on cite l'os naturelle ainsi que la dent. On peut également l'extraire à partir des coquillages et de la coquilles d'œuf ..etc [3]

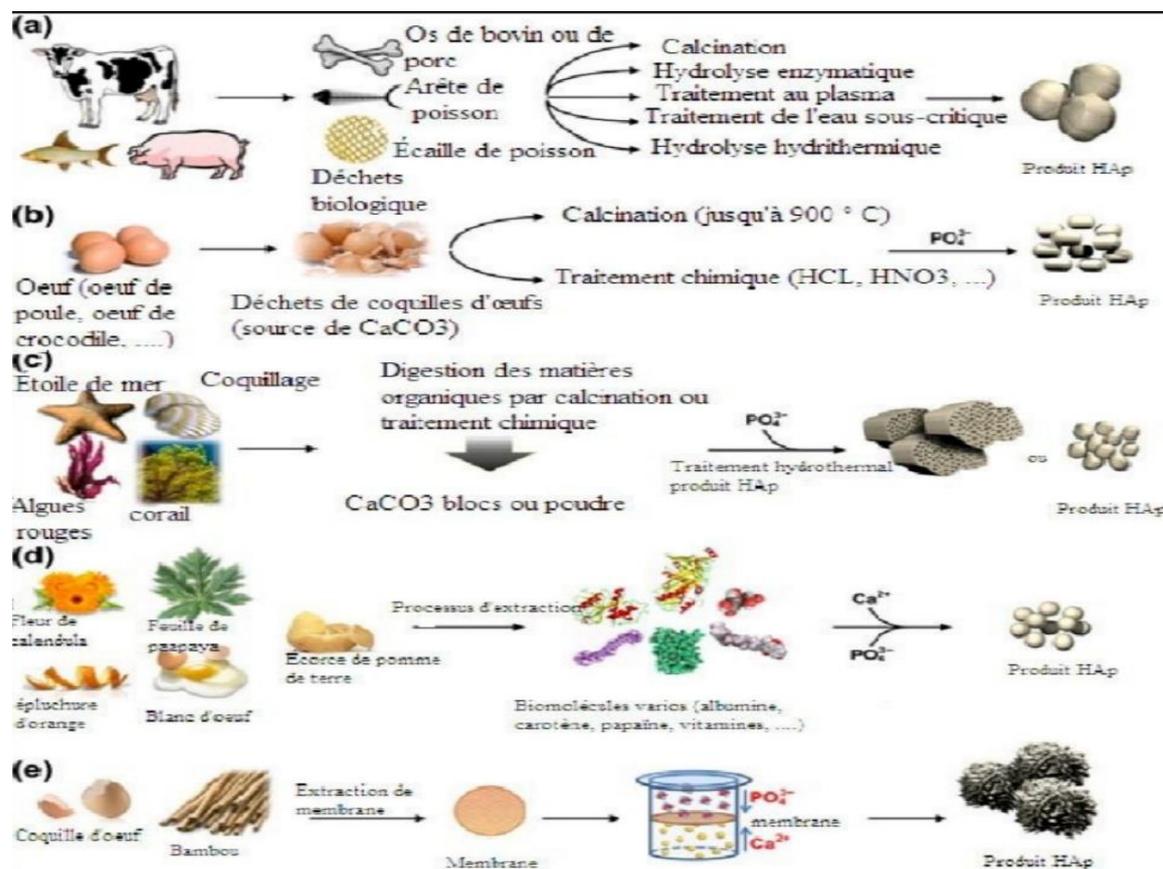


Figure II.1 : Quelques source d'hydroxyapatite naturelle [4].

II.3. Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite phosphocalcique de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la famille cristallographique des apatites de structure hexagonale (groupe spatial =P63/m), avec les paramètres cristallographiques suivants : $a = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$, de rapport atomique Ca/P=1,67. Une particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre des substituant anioniques et cationiques. La structure cristalline de l'apatite est représentée sur la figure suivante. [2]

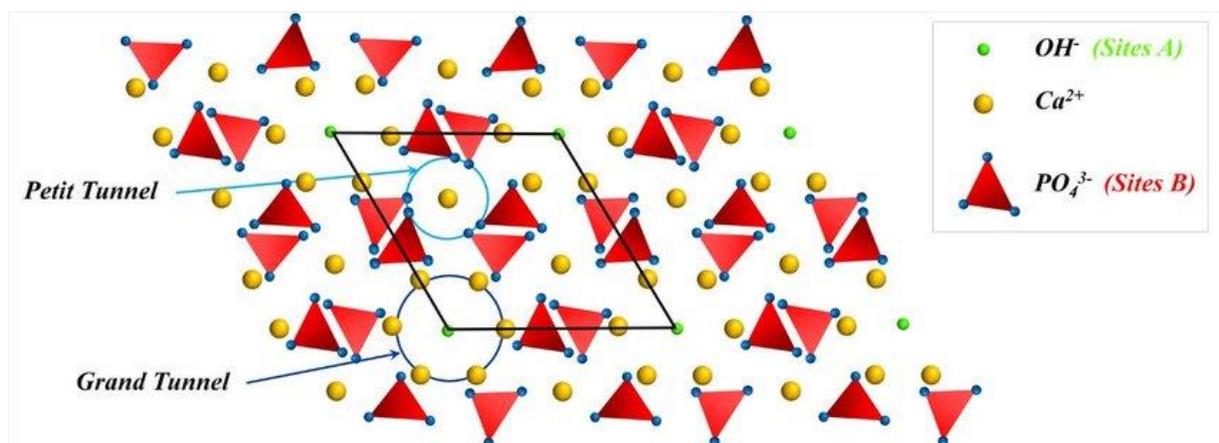


Figure II.2 : : Représentation de la structure cristalline générale d'une hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [5]

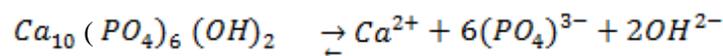
Sa structure peut être décrite en considérant un empilement hexagonal de groupement PO_4^{3-} qui laisse deux types de tunnels parallèles :

- **Le premier tunnel** situé sur la position (4f), coïncide avec l'axe ternaire de la maille hexagonale occupée par 4 ions du calcium de type I (noté Ca I) en position $z = 0$ et $z = 1/2$. Ces atomes Ca_I sont entourés de 9 atomes d'oxygène qui forment dans le cas de l'apatite phosphocalcique un tunnel dont le diamètre est d'environ $2,5 \text{ \AA}$. [2]
- **Le second tunnel** situé sur la position (6h), coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, il est occupé par les ions OH dans le cas de l'hydroxyapatite. Ce type de tunnel est bordé par les oxygènes du tétraèdre PO_4^{3-} et 6 ions du calcium de type II (noté Ca_{II}), qui se positionnent à $z = 1/4$ et $z = 3/4$ en formant deux triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire. Il est de diamètre 3 à $4,5 \text{ \AA}$ dans l'apatite phosphocalcique [2].

II.3.1. Propriétés de l'hydroxyapatite

II.3.1.1. Solubilité de l'hydroxyapatite

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



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation K_{dp} , appelée produit de solubilité, défini comme suit

$$K_{dp} = (\text{Ca}^{2+})^{10} (\text{PO}_4)^{3-})^6 (\text{OH}^-)^2 = 6.26 * 10^{-12}$$

La solubilité de l'HAP dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité...). Notons par exemple que la présence de carbonates dans l'HAP augmente sa solubilité tandis que la présence de fluorures la diminue. [14] La solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque le pH ou la température de précipitation augmente [6]

II.3.1.2. Stabilité thermique

Les apatites possèdent une structure très stable, elles ne se décomposent qu'à des températures très élevées (au-delà de 1300°C) et en l'absence de vapeur d'eau. Les phosphates de calcium apatitiques se comportent différemment à haute température selon leur composition chimique de départ [7]. Ainsi, lors de la calcination à 900°C pour une longue durée (pendant 12 h) d'un solide phosphocalcique, le comportement change selon la valeur du rapport Ca/P du départ [7].

- (Ca/P) > 1,67: formation de deux phases ; HAP de rapport Ca/P=1,67 et chaux(CaO).
- (Ca/P) = 1,67: formation d'une seule phase qui est HAP de rapport Ca/P=1,67. C'est-à-dire que l'HAP stœchiométrique n'est pas modifiée lors de la calcination.
- 1,5 < (Ca/P) < 1,67: l'apatite non stœchiométrique se décompose en phosphate tricalcique β de rapport Ca/P=1,50 et en HAP de rapport Ca/P=1,67.
- (Ca/P) < 1,50 : le solide se décompose en phosphate de calcium de rapport Ca/P=1 et phosphate tricalcique β de rapport Ca/P=1,50 [7]

II.3.1.3. Stabilité chimique

L'hydroxyapatite possède une stabilité chimique très importante au milieu de pH neutre et basique qui est liée à sa faible solubilité rétrograde : elle diminue lorsque la température augmente. Elle est soluble en solutions acides [8]

II.3.1.4. Charge de la surface

La charge d'une surface peut être caractérisée par un potentiel zêta décrivant la distribution des charges autour de la surface (adsorption et formation de la couche de Stern). La charge de la surface de l'hydroxyapatite est importante car elle influence les interactions de la surface avec les ions et les molécules environnantes, ce qui peut avoir un impact sur les propriétés et les applications du matériau [9].

II.3.1.5. Substitution

Une des particularités de la structure cristallographie de l'hydroxyapatite réside dans sa capacité à former la solution solide est à accepter un grand nombre de substituants qui laissent cette structure inchangée. Selon les règles de substitution, plusieurs types de substitution sont possibles [10.11].

- Substitution d'un ion par un autre ion de même taille, mais de charge différente. Cette substitution ne change pas les paramètres cristallins ;
- Substitution d'un ion par un autre ion de même charge, mais de taille différente. Cette substitution entraîne une distorsion du réseau cristallin et par conséquent une variation des paramètres de la maille ;

Substitution d'un ion par un ion de taille et de charges différentes. Ce type de substitution nécessite une compensation de charges

II.3.2. Méthodes de synthèse

En raison de nombreuses applications de l'hydroxyapatite dans le domaine médical comme substitut osseux ou dans le domaine environnemental comme adsorbant de métaux toxiques et radioactifs, plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre. Il existe deux voies principales d'élaboration des poudres d'hydroxyapatite, à savoir : les synthèses par voie humide et par voie sèche [12].

II.3.2.1. Synthèse par voie humide

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

a) Synthèse par précipitation

La méthode par précipitation est la seule ne faisant pas intervenir des hautes températures, elle permet par conséquent d'obtenir des apatites peu cristallisées présentant des surfaces spécifiques élevées [13]

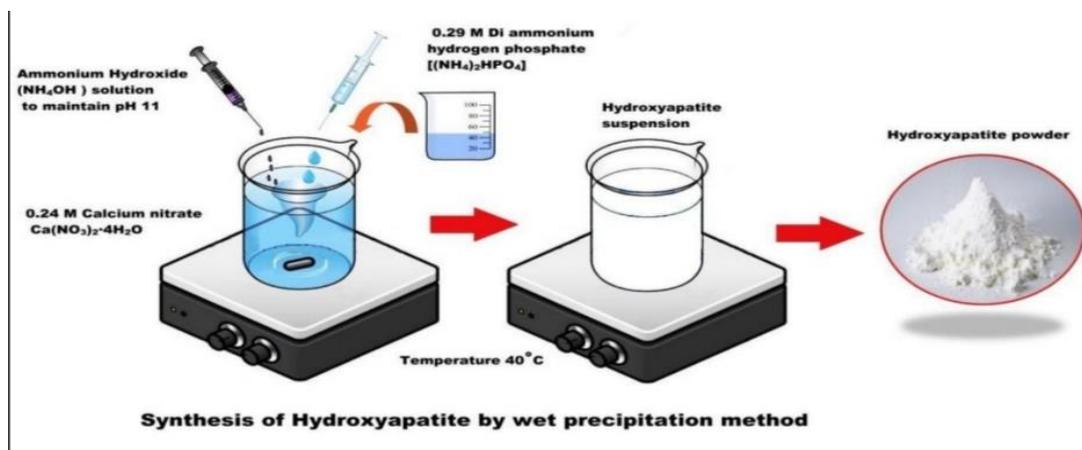


Figure II.3 : Méthode de synthèse par précipitation.

b) Synthèse par neutralisation

Le principe général de cette méthode est d'ajouter goutte à goutte ou d'un seul coup une solution du sel de cation Me^{2+} dans une solution du sel de l'anion XO_4^{3-} et aussi ajusté le pH de telle façon que le pH du mélange reste compris entre 9 et 10 [14].

c) Synthèse par sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique appropriée pour synthétiser des poudres de grande pureté grâce au contrôle précis des paramètres du processus. Les particules primaires ainsi obtenues sont caractérisées par des nano-dimensions. [15]

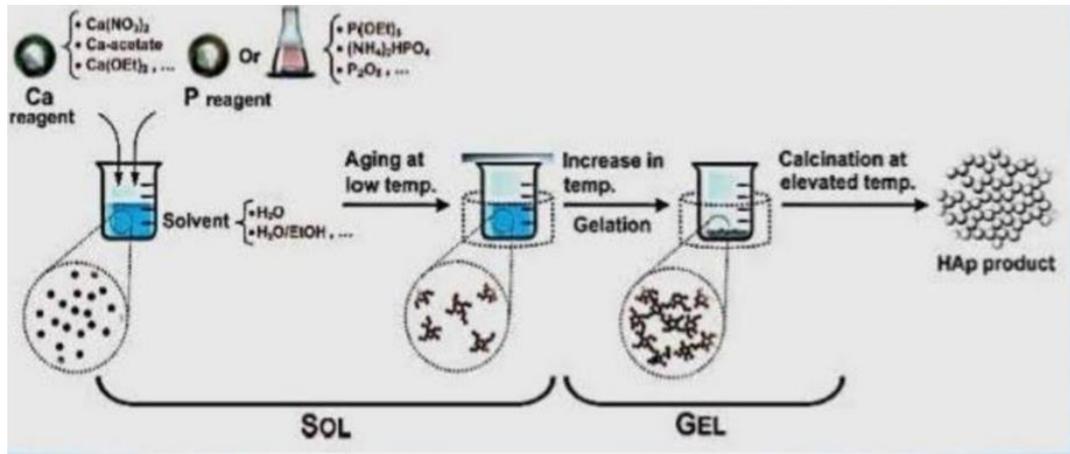


Figure II.4 : Méthode de synthèse par sol-gel [16]

d) Synthèse par voie hydrothermale

La méthode hydrothermale repose sur le mélange direct des réactifs qui sont mis sous pression dans un autoclave à une température donnée. Cette méthode a pour avantage d'être simple à mettre en place mais nécessite des temps de synthèse assez longs (plusieurs jours) pour obtenir des HAp purs. Néanmoins elle permet d'obtenir de manière assez reproductible des particules de formes relativement homogènes [17].

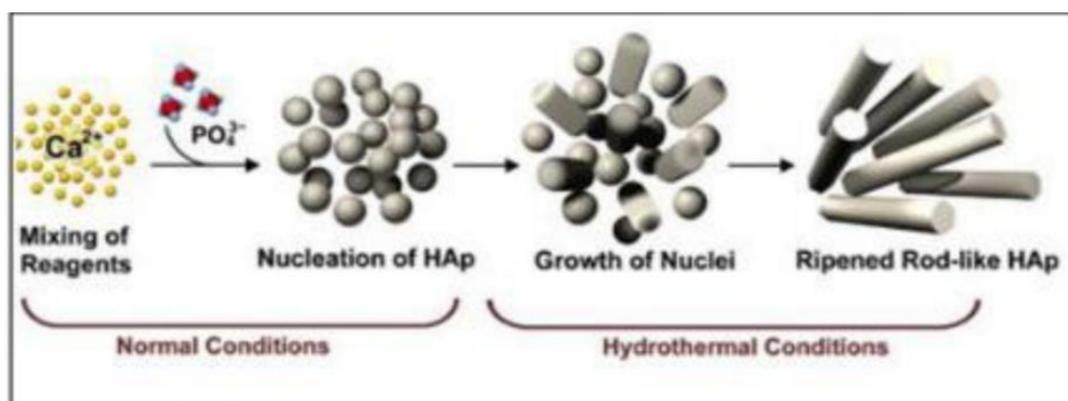


Figure II.5 synthèse de l'hydroxyapatite par méthode Hydrothermale [4]

II.3.2.2. Synthèse par voie sèche

Cette méthode se distingue des autres car elle ne fait partie des méthodes de synthèse par voie humide mais par voie sèche. Le principe repose sur la calcination, généralement entre

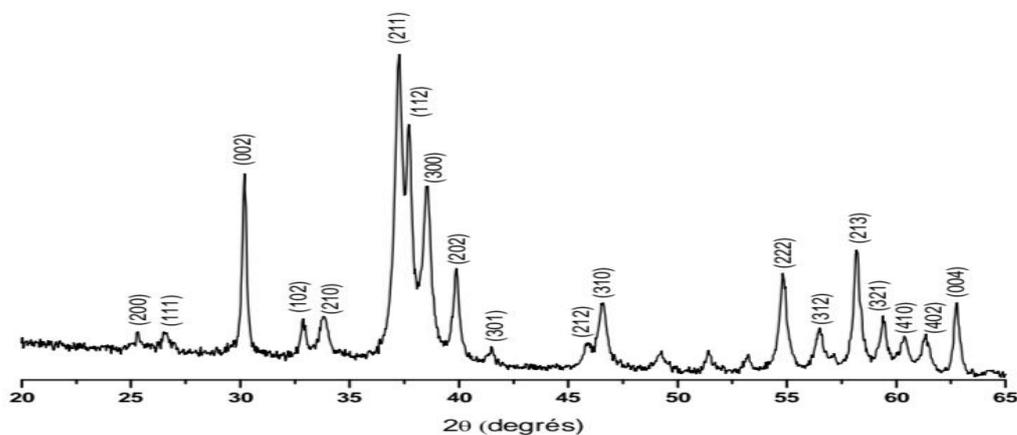
900°C et 1100°C de réactifs solides en quantités stœchiométriques, pour l'obtention d'une HAP pure [18].

II.3.3. Caractérisation de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes à savoir :

II.3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique, elle permet d'identifier les différentes phases dans la matière cristallisée ; elle permet aussi de différencier



les structures cristallographiques de même composition chimique dans un produit polyphasique. On l'applique aussi pour révéler l'aspect amorphe des produits non cristallins. On applique cette analyse soit aux poudres qui doivent être finement broyées ou aux échantillons massifs [19]

Figure II.6 : Diagramme de diffraction de rayons X de HAP [20]

II.3.3.2. Spectroscopie IR

L'absorption du rayonnement infrarouge par l'hydroxyapatite est due à la vibration des groupements phosphates et des ions hydroxydes

Le spectre IR (Figure II.7) d'une poudre de Ca-HA montre des bandes caractéristiques des groupements (OH) et (PO₄³⁻) [21]. Les positions des bandes ainsi que leurs attributions sont regroupées dans le tableau ci-dessous [20].

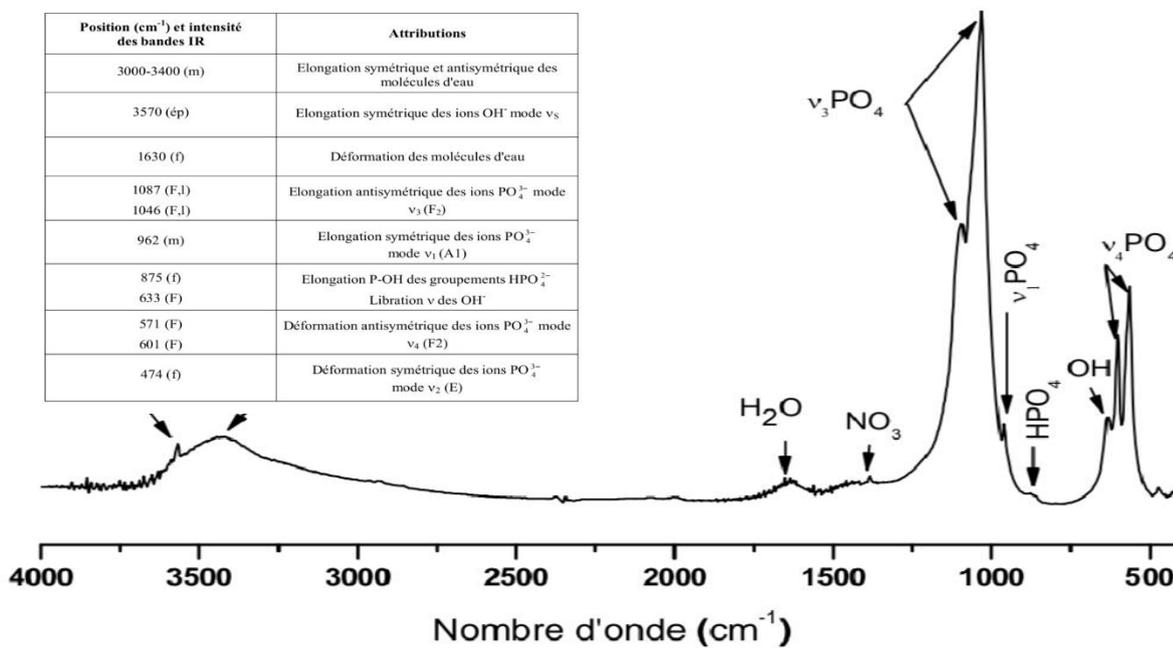


Figure II.7. Spectre Infrarouge de HAP. [20]

II.3.4. Domaine d'application de l'hydroxyapatite

L'HAP présente des propriétés physico-chimiques importantes qui lui permettent d'être utilisée dans divers domaines [22].

II.3.4.1. Applications dans le domaine biomédical

L'hydroxyapatite en tant que constituant minéral principal des os et de l'email dentaire, possède de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou des protéines [23].

II.3.4.2. Application dans le domaine industriel

L'hydroxyapatite est employée comme catalyseur pour des réactions de déshydrogénation des alcools, elle constitue la source principale des engrais phosphatés et sert à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés. A moindre échelle, elle est également utilisée en pharmacie excipient et en chromatographie colonne [24].

II.3.4.3. Domaine environnemental

Les hydroxyapatites ont aussi montré leur efficacité à retenir différentes espèces polluantes à partir des eaux ou des sols pollués. Les apatites sont aussi utilisées comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières construites pour le confinement des déchets radioactifs [25].

Références bibliographiques

- [1] F. Errassifi. (2011). Mécanismes d'adsorption du risudronate par des phosphates de calcium biologique : application aux biomatériaux. Thèses de Doctorat. Université de Semailia-Marrakech Maroc.
- [2] K. Achelhi (2012). Organo-apatites et nanocomposites zircone hydroxyapatite pour le piégeage des métaux, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Maroc.
- [3] Driessens, F. C. M. (2010). The Mineral in Bone, Dentin and Tooth Enamel. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges 89(8):663 – 689.
- [4] Shojai, S. Khorasani, M. Khoshdargi, D. Jamshidi, E. (2013). Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, Acta Biomaterialia. 9 : 7591-7621.
- [5] Ortali C. (2017). Synthèse et consolidation à basse température de biocéramique en apatites phosphocalcique carbonatée. Thèse de Doctorat. Université de Limoges, France.
- [6] Sahlamen, F. (2012). Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium : conditions, quantifications et mécanismes. Thèse de Doctorat, Université Mohamed V-Agdal, Maroc.
- [7] Younsi. S. Sebbah. O. (2021). Etude physico-chimique comparative entre l'hydroxyapatite élaboré à partir des précurseurs naturel et synthétique, Mémoire de Master Université de Biskra.
- [8] Ben Abdelkader, S. Ben Cherifa, A. Khattech, I. Jemal, M. (1999). Synthèse, caractérisation et thermochimie du phosphate tri magnésien et du phosphate tricalcique, Thermochemica Acta, 334 : 123-133.
- [9] El Felss, N. (2018). Céramiques phosphocalciques fonctionnalisées : étude des propriétés de surface par méthodes spectroscopiques. Thèse de Doctorat. Université de Limoge. France.
- [10] Kadim, N. (2014). Elaboration de caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djbel Onk. Application environnementale. Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia.

- [11] Katarzyna, S. Rafal J. (2024). Characterization of Sm³⁺-activated carbonated calcium chlorapatite phosphors for theranostic applications: a comparative study of co-precipitation and hydrothermal methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26**: 10951.
- [12] Rethinam S. Sinem, Ç.(2024). Nano apatite growth on demineralized bone matrix capped with curcumin and silver nanoparticles: Dental implant mechanical stability and optimal cell growth analysis. *J. Oral Biosci.* 66 : 232-240.
- [13] Britel, O. (2007). Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de La synthèse de l'hydroxyapatite phosphocalcique du phosphate tricalcique apatitique et du Phosphate de calcium apatitique carbonaté, Thèse de Doctorat. Université Mohammed Agadir, Maroc.
- [14] Garcia, S. D. (2012) Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par La synthèse vers l'identification des sites actifs, Thèse de Doctorat, Université Pièrre et Marie Curie, France.
- [15] Meski, S. (2012). Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites. Modélisation du procédé de sorption et d'élaboration des apatites par les plans des expériences. Thèse de Doctorat, Université A. Mira de Bejaia.
- [16] Peng, F. Veilleux, E. Schmidt, M. Wei, M. (2012). Synthesis of hydroxyapatites nanoparticules with tailorable morphologies and carbonate substitutions using a wet precipitation method. *J. Nanosci. Nanotech.* 11 : 1-9.
- [17] Hadioui, M. (2007). Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse. France.
- [18] Zineb B. et Khoulood, B. (2021). Préparation et caractérisation chimique de l'hydroxyapatite par différentes méthodes, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [19] Mezahi, F. (2009). Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite et verre bioactif élaborés par fusion et par voie sol-gel, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [20] Errassifi, F. (2011). Mécanismes d'adsorption du risédronate par des phosphates de calcium biologiques : Applications aux biomatériaux. Thèse de Doctorat. Université de Semlalia-Marrakech, Maroc.

[21] Boudia, S. (2011). Evaluation de l'efficacité d'apatites naturelles et synthétiques lors de la dépollution de solutions métalliques aqueuses. Mémoire de Magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

[22] Willian, F. Carmen, V. M. José, A. (2011). Hiroshi, Biological behavior of pre-osteoblasts on natural hydroxyapatite: A study of signaling molecules from attachment to differentiation. *J. Biomed. Mater. Res.* 97A: 193-200.

[23] Ikoma, M. Hanagata, T. Yoshioka N. Tan-Aka, J. (2011). Competitive adsorption of fibronectin and albumin on hydroxyapatite nanocrystals. *Sci. Tech. Ology of Advanced Mater.* 12 :1468-6996.

[24] Kadouche, S. (2013). Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux. Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.

[25] Michele F. Sebastiano C. Laura P. Jianyi, Sh., Antonella, G. (2021). Tuning the sorption ability of hydroxyapatite/carbon composites for the simultaneous remediation of wastewaters containing organic-inorganic pollutants. *J. Haz. Mat.* 420: 126656.

Chapitre III : synthèse et caractérisation des apatites modifiées

Dans ce chapitre, nous décrivons les protocoles expérimentaux adoptés pour la synthèse des poudres d'apatites (pure et modifiées) à partir des coquilles d'œufs. Nous présentons également les différentes techniques de caractérisation utilisées à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), la fluorescence X, l'analyse thermogravimétrique et le point de charge nulle et enfin nous exposons les principaux résultats obtenus et leurs interprétations.

III.1. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés dans cette partie sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.1. Les propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés

Produits	Masse molaire (g/mole)	Densité	Pureté	Formule
Acide nitrique	63,01	1,4	(>65%)	HNO ₃
Ammoniaque	35,04	0,91	25%	NH ₄ OH
Acide phosphorique	98	1,88		H ₃ PO ₄
Metasilicate de sodium	122,06	2,4		Na ₂ O ₅ Si
Alginate de sodium	198,105 9	1.601		(C ₆ H ₇ NaO ₆) _n

III.2. Synthèse des poudres d'apatites modifiées et non modifiées

III.2.1. Préparation des coquilles d'œufs

Les coquilles d'œufs sont utilisées comme une source de calcium pour la synthèse de l'hydroxyapatite. Ces dernières sont soumises aux étapes suivantes avant d'être utilisées :

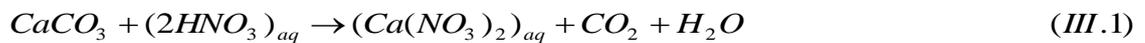
- a) **Le lavage** : les coquilles d'œufs sont lavées plusieurs fois avec l'eau distillée
- b) **Le séchage** : les coquilles d'œufs sont séchées au soleil pendant 24h.
- c) **Le broyage** : cette opération consiste à réduire le diamètre des grains des coquilles d'œufs avec un broyeur mécanique de marque Retsch RM200.

- **Le tamisage** : cette étape consiste à isoler la poudre dont la dimension des particules correspond à des diamètres inférieurs à 100 µm en utilisant un tamis. L'échantillon est ensuite conservé dans un flacon.

III.2.2. Synthèse de l'hydroxyapatite à partir des coquilles d'œufs

La poudre d'apatite a été préparée par la méthode de précipitation. La première étape consiste à préparer deux solutions (H_3PO_4 , $CaCO_3$).

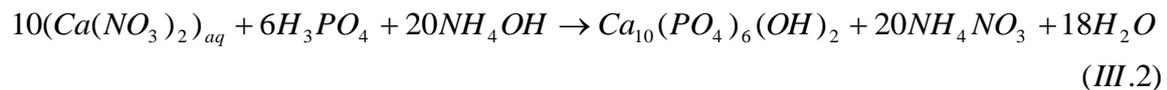
- La solution de phosphate est obtenue par dissolution d'une quantité de l'acide phosphorique dans 150 mL d'eau distillée.
- La solution de calcium est obtenue par la dissolution de la coquille d'œuf (source de carbonate de calcium) dans l'acide nitrique HNO_3 pur selon la réaction suivante :



Après agitation, la solution est complétée avec l'eau distillée.

La deuxième étape consiste à rajouter goutte à goutte la solution de l'acide phosphorique à la solution de calcium qui est maintenue sous agitation. Le pH du mélange est ajusté à une valeur comprise entre 10 et 11, par ajout d'une solution d'hydroxyde d'ammonium NH_4OH . Le suivi du pH a été réalisé à l'aide d'un pH mètre (Denver pH). La suspension obtenue est maintenue sous agitation pendant 48 h à la température ambiante.

La réaction mise en évidence est la suivante :



Le précipité formé est filtré, lavé avec l'eau distillée et séché à 80°C pendant 24 heures. Enfin le solide obtenu et broyé à l'aide d'un mortier en agate et est conservé dans un flacon.

III.2.3. Synthèse des apatites modifiées par le méta silicate de sodium et l'alginate de sodium

Le même protocole expérimental précédent est opté pour la synthèse des apatites modifiées. La seule différence, est que, dans cette synthèse, nous avons ajouté une masse bien déterminée de méta silicate de sodium ou de l'alginate de sodium au filtrat récupéré de la dissolution de la coquille d'œuf.

Les trois poudres préparées sont nommées comme suit

- HAP_p: L'hydroxyapatite pure.
- HAP_{MS}: L'hydroxyapatite modifiée avec le méta silicate de sodium avec un taux de 25% :
- HAP_{Alg}: L'hydroxyapatite modifiée avec l'alginate de sodium avec un taux de 25% :

III.3. Caractérisation des poudres préparées

III.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique, elle permet d'identifier les différentes phases de matières et matériaux cristallin, elle permet aussi de différencier les structures cristallographiques de même composition chimique dans un produit poly phasique. Cette méthode consiste à diffuser des rayons X sur le matériau et à mesurer les angles de diffraction [8]. Toutes les analyses de DRX effectuées dans cette étude ont été menées sur un diffractomètre de marque Siemens de type D50.

Les diagrammes présentés dans ce mémoire ont été collectes sur un intervalle angulaire compris entre 10 et 80° et avec un temps d'acquisition de 5s par point. Le pas choisi est de 0,0167113°.

Résultats et discussions

Les diagrammes DRX de la coquille d'œuf et des poudres synthétisées sont présentés sur les figures ci-dessous :

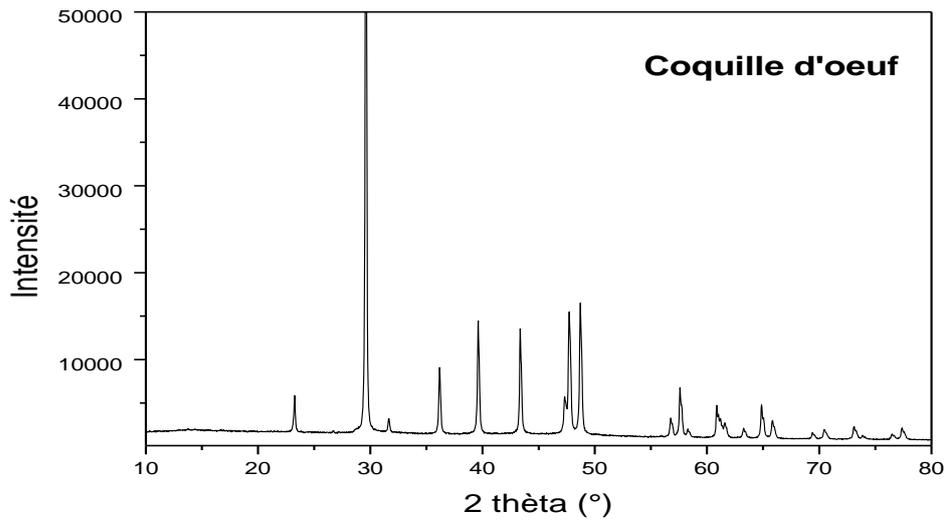


Figure III. 2 : Diagrammes DRX de la coquilles d'œuf.

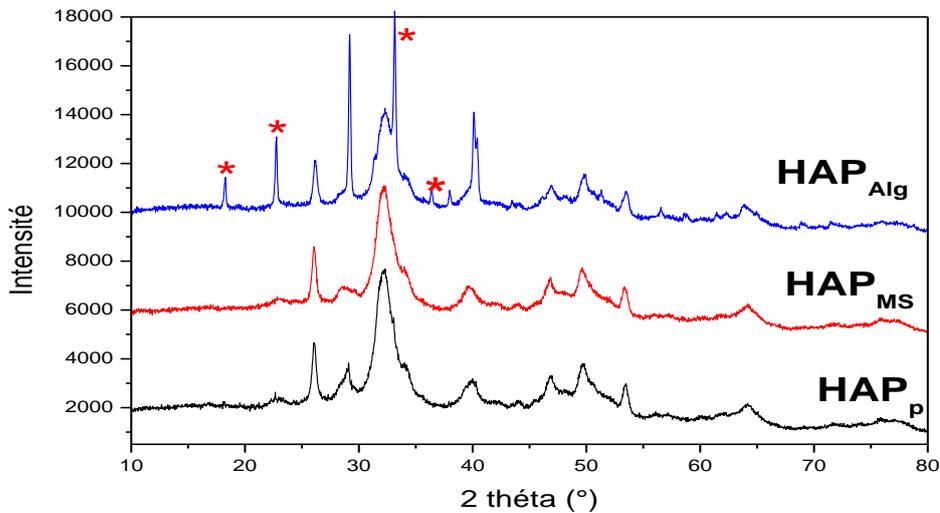


Figure III. 3 : Diagrammes DRX des poudres d'apatites préparées

Le diffractogramme des rayons X de la coquille d'œuf présente en effet des raies intenses caractéristiques de la calcite (carbonate de calcium) [1].

Nous remarquons sur le diagramme DRX de la poudre HAP pure, la présence de tous les pics caractéristiques d'une hydroxyapatite moyennement cristallisée, à savoir les trois raies principales d'indice de Miller 211 -112 -300 observées entre 32° et 40° [2].

Nous constatons également que l'ajout du méta silicate de sodium provoque une légère diminution de l'intensité des pics et donc de la cristallinité de notre matériau. Cependant, dans le cas de $\text{HAP}_{(\text{Al}_g)}$ de nouveaux pics apparaissent à 18,22, 22,77, 33,44, et 36,34°. Ces pics sont caractéristiques de la phase monétite (CaHPO_4). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Youssef Guesmi [3]

III.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique IR. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau [4].

La procédure adoptée pour l'analyse de nos échantillons consiste à mélanger environ 0.08 mg de KBr avec 0.002mg d'échantillon séché, puis on prépare la pastille en utilisant une presse en comprimant la poudre à 70 kN (7 tonnes) pendant 2mn. La pastille compacte et translucide, obtenue est ensuite analysée dans le spectrophotomètre.

Les échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre infra rouge de marque IRAFFINILY-1SHIMADZU.

Résultats et discussions

Les spectres infrarouges de la coquilles d'œufs et des poudres synthétisées (HAP_p , HAP_{MS} et HAP_{Al_g}) sont présentés ci-dessous (Figure III.4 et III.5).

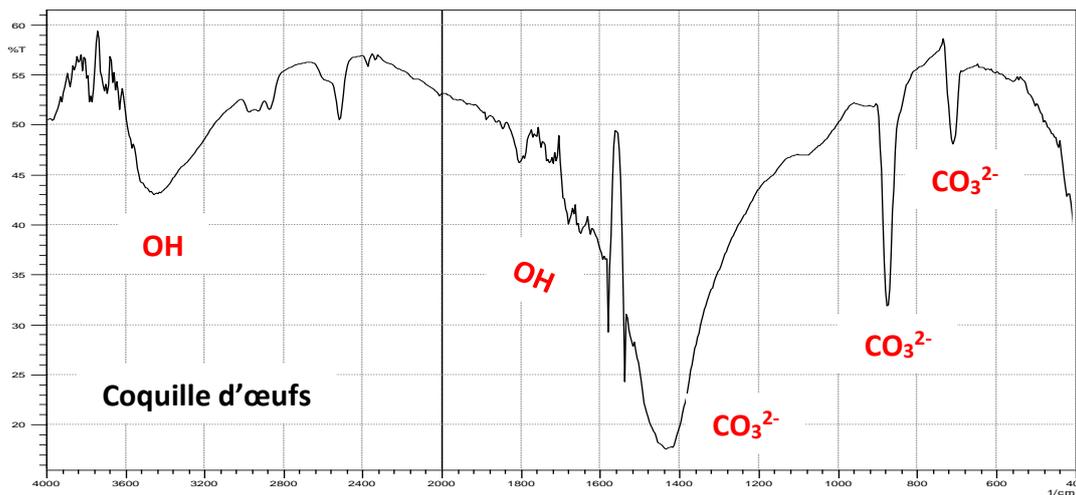
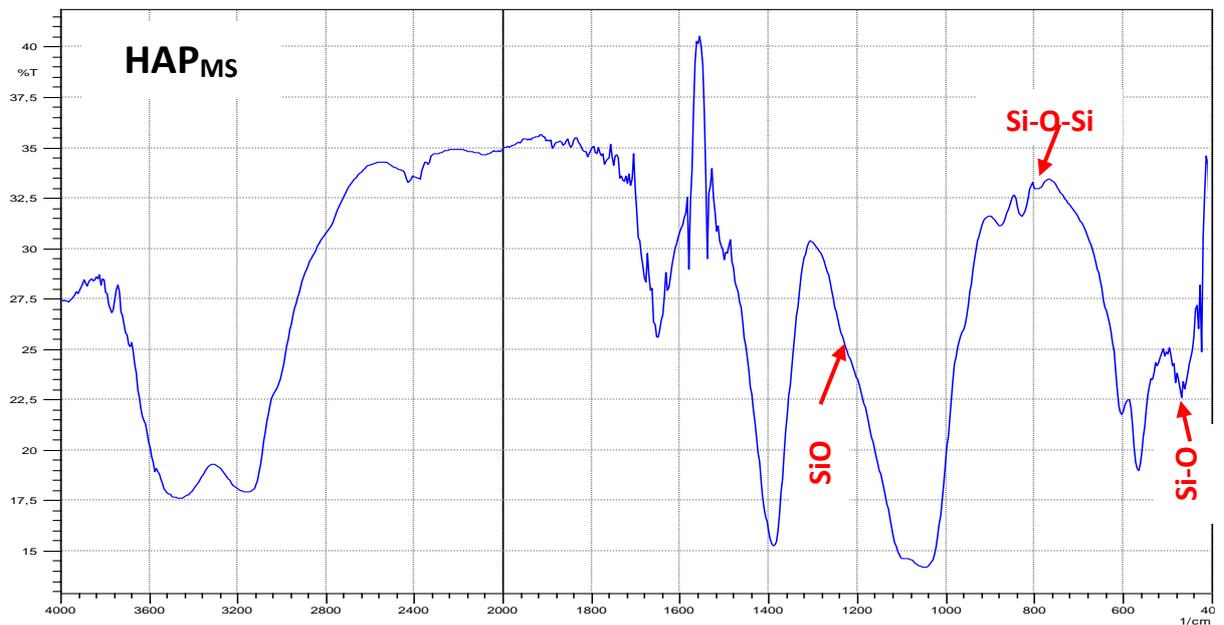
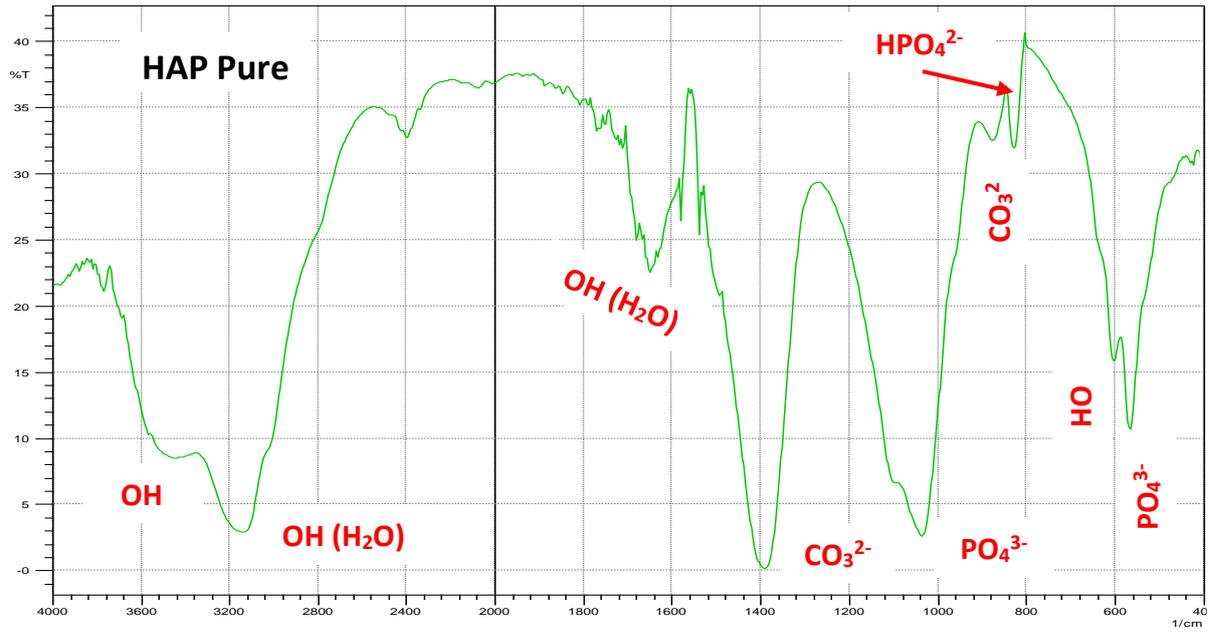


Figure III. 4 : Spectres IR de la coquille d'œuf.



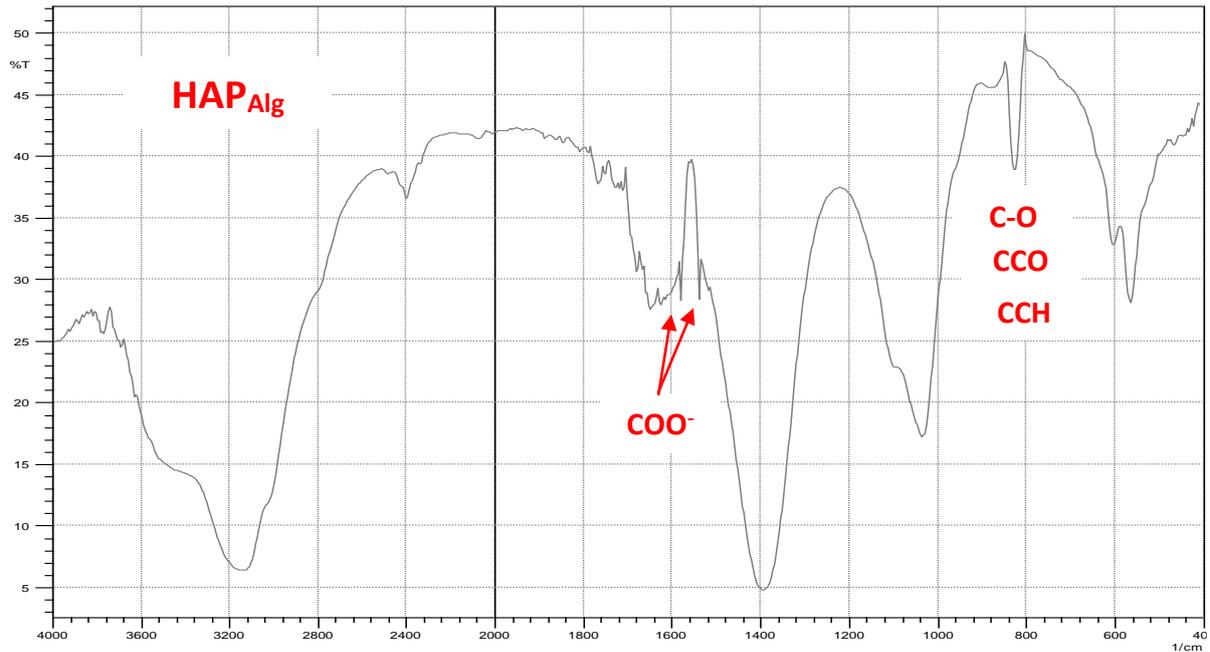


Figure III. 5 : Spectres IR des poudres d'apatites préparées

Le spectre IR de la poudre issue de la coquille d'œuf illustre que les valeurs des nombres d'onde relevés pour les bandes ν_2 (873 cm^{-1}), ν_3 (1415 cm^{-1}) et ν_4 (712 cm^{-1}) sont caractéristiques des groupements C-O de la structure cristalline du carbonate de calcium [23]. Nous observons également des bandes à 3427 et 1639 cm^{-1} caractéristiques des groupements OH^- de l'eau adsorbée.

Les spectres des apatites préparées (HAP_P , HAP_{MS} et HAP_{Alg}) présentent presque des bandes similaires. Les bandes observées à 1043 et 1096 cm^{-1} correspondent au mode vibrationnel ν_3 des ions PO_4^{3-} et celle observée à 570 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'allongement symétrique ν_4 de la liaison P-O des ions PO_4^{3-} . Nous remarquons également des bandes correspondantes à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles de l'hydroxyapatite à 3550 cm^{-1} et 618 cm^{-1} [5].

Les spectres infrarouges montrent aussi l'existence des bandes vers 1663 cm^{-1} et entre $3100\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à la liaison OH des molécules d'eaux adsorbées [5].

Des bandes à 1416 , et 880 cm^{-1} sont aussi observées et elles correspondent aux modes $\nu_2 \text{ CO}_3$ et $\nu_3 \text{ CO}_3$ des groupements carbonates. La bande à 830 cm^{-1} est attribuée au groupement phosphate (HPO_4^{2-}).

Le spectre de la poudre d'hydroxyapatite modifiée avec le méta silicate présente d'autres bandes supplémentaires à 800cm^{-1} , caractéristique du groupement Si-O-Si et les bandes à 465 et 1200cm^{-1} qui sont attribuées au groupement Si-O [6].

Le spectre de la poudre d'apatite modifiée avec l'alginate de sodium indique l'apparition de nouvelles bandes à 1626 et 1428cm^{-1} qui sont affectés au groupe COO^- la molécule de l'alginate de sodium. D'autre part, la comparaison du spectre de la poudre HAP_{Alg} avec celui de la poudre HAP_{P} indique la diminution de l'intensité des bandes liées aux groupements phosphate à 570cm^{-1} et 1043cm^{-1} , ce qui nous laisse supposer que le processus de fixation de l'alginate se fait via les groupements phosphore de l'hydroxyapatite. [3]

III.3. 3. Analyse élémentaire par la fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (Fx, XRF pour X-ray fluorescence) est une technique élémentaire non destructive utilisant une propriété physique de la matière ; la fluorescence de rayon X, elle est utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un échantillon [7]

La technique d'analyse par spectrométrie de fluorescence X est basé sur le bombardement de la surface d'un échantillon par un rayonnement primaire X, de faible longueur d'onde et donc de forte énergie.

L'analyse chimique de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un appareil à fluorescence X portatif de marque « SCI 'APS » (Figure III.5).

Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous



Figure III.6 : La fluorescence X.

Tableau III.2 : Les résultats de l'analyse chimique déterminés par fluorescence X (FX)

Elément	E.L (%)	Si	Ca (%)	AL	P (%)
Coquille d'œuf	44,65	1660,0ppm	53.33	1.48%	1818.3 ppm
HAP_{P}	48,99	/	31.00	1.17	18.79
HAP_{Alg}	67.72	/	27.73	9716.4	13.52
HAP_{MS}	51.84	5.06 (%)	27.80	1.00	14.28

Les résultats de l'analyse élémentaire de la coquille d'œuf révèle qu'elle est composée principalement du calcium. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment par DRX et IR. Les résultats indiquent que le calcium et le phosphore sont les éléments dominant dans les trois poudres d'apatites.

D'autres parts ces résultats montrent que la quantité de ces derniers (Ca et P) diminue avec l'ajout du méta silicate et de l'alginate de sodium. Ce tableau indique aussi la présence d'autres éléments en faibles quantités.

III.3.4. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique de caractérisation destinée à déterminer les transformation d'un échantillon par le suivi de la variation de masse en fonction de la température, [8]. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un thermo balance de type LINSEIS(STA-PT1600).

Le suivi de la variation de la masse de l'échantillon a été réalisé dans un intervalle de température allant de la température ambiante jusqu'à 1000°C, pour une vitesse de chauffe de 10°C/minutes sous atmosphère d'azote.

Résultats et discussions

Les résultats de l'analyse thermique sont représentés sur la figure ci-dessous :

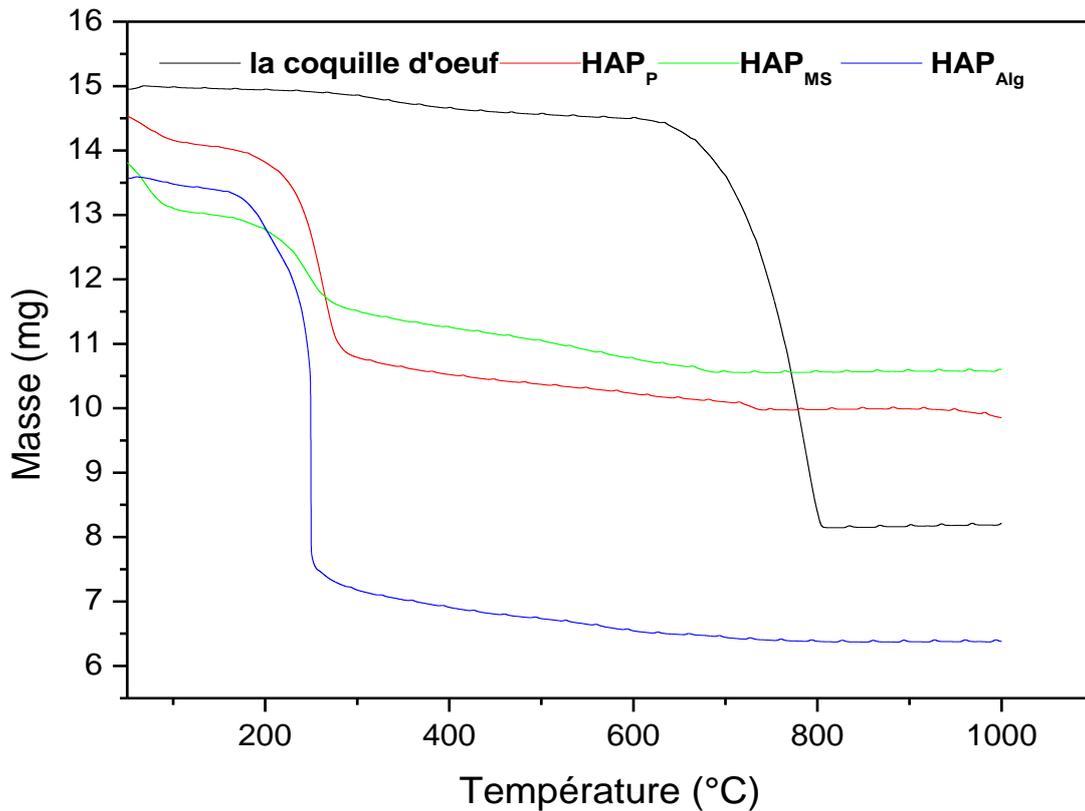


Figure III.7 : Analyse thermogravimétrique de la poudre de la coquille d'œufs et des apatites préparées.

La figure III. 5 montre que tous les thermogrammes présentent deux pertes de masse. Leurs valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Pertes de masses calculées à partir des courbes ATG

Pertes de masses (mg)	Δm_1 (mg)	T1 (°C)	Δm_2	T2	Δm_{total}
Coquille d'œuf	0.44	<420	6.36	420<T<800	6.79
HAP _P	0.513		4.048		4.561
HAP _{MS}	0.789	<150	2.49	150<T<700	3.28
HAP _{Alg}	0.15		6.946		7.096

La première perte de masse légère pour les trois poudres d'apatites observée à la température inférieure à 150°C correspond à l'évaporation de l'eau de l'humidité.

La deuxième perte de masse, entre la température 150°C et 700°C, correspond à la désorption de l'eau adsorbée chimiquement et également à la décomposition des ions carbonates détectés précédemment par la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X.

IV.3.5. Le PH de point de charge nulle (pH_{PZC})

Le point de charge nulle est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution car il représente une estimation de son acido-basicité. Le pH_{PZC} est défini comme étant le pH pour lequel la charge de surface est nulle, c'est-à-dire où la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives [9]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans le mécanisme.

La méthode utilisée pour déterminer le pH_{PZC} consiste à placer 50 ml de solution de NaCl 0,1 M dans des flacons fermés et ajuster le pH de chacun (à des valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou de HCl (0,1 M). Une masse de 0,1 g d'échantillon de la poudre d'apatite à caractériser est ajoutée dans ces flacons. Les suspensions doivent être maintenues sous agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. L'intersection de la courbe pH_{Final} en fonction $\text{pH}_{\text{Initial}}$ avec la bissectrice donne le point de charge nulle.

Résultats et discussions

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous :

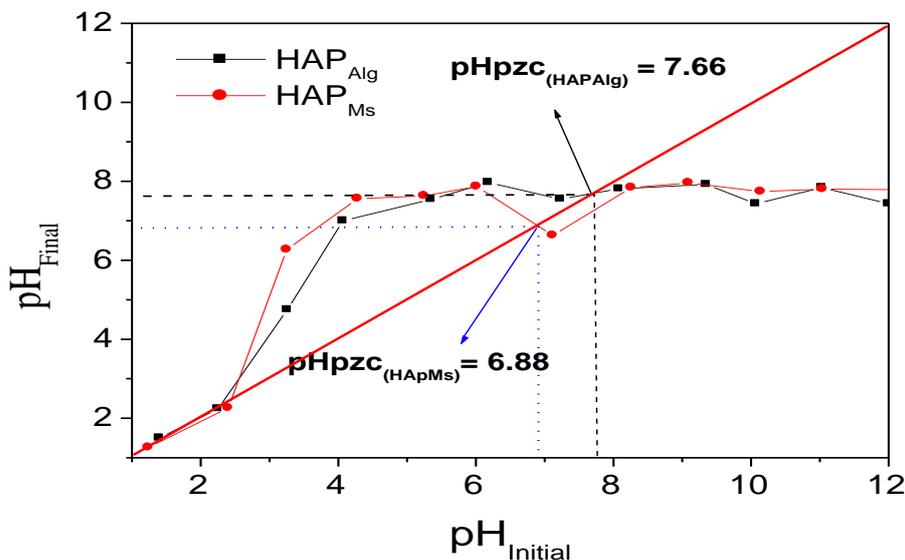


Figure III.8 : Le PH du point de charge nulle des apatites modifiées (HAP_{MS} et HAP_{Alg}).

La figure montre que l'hydroxyapatites modifiées HAP_{MS} présente un pH_{pzc} égal à 6.88 et la poudre HAP_{Alg} , un pH_{pzc} égal à 7.66. Ainsi la charge globale en surface est positive pour les solutions dont le pH est inférieur à cette valeur et négative pour les pH supérieurs au pH_{pzc} .

Références bibliographiques

- [1] Presle, M. (2011). Synthèse et propriétés d'hétéro structures moléculaires de type multi ferroïque à base d'analogues du Bleu de Prusse. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique PARIS.
- [2] Priyadarshini, B. (2017). Préparation et caractérisation d'hydroxyapatite dérivée de sol-gel dopé au Ce^{4+} et ses évaluations biologiques in vitro pour des applications orthopédiques. Thèse de Doctorat. Université indien.
- [3] Agougui, H. Guesmi, Y. and Jabli, M. (2021). Synthesis of hydroxyapatite-sodium metasilicate via double decomposition method: Characterization and application to the removal of methylene blue. *Inorg. Chem. Commun.*133(10):108986
- [4] Marchat, D. (2005). Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique. Thèse de Doctorat. Université de Limoges.
- [5] Bibba, O. Meski, S. Khirdine, H .Removal of a basic textile dye by releases of djebel onk phosphates ,*Universite Babes .(2022) ,67*
- [6] Khalfallah, A. (2014). Caractérisation et étude de débit et de la distribution de vitesse découlent d'une matière carnaire dans un silo. Mémoire Magister, Université de hadji Mokhtar, Annaba.
- [7] Nugrahaedhi, S. (2006). Développement de films biodégradables à base de chitosane : études du mélange chitosane /PLA, de la plastification et de la comptabilisation. Thèse de Doctorat, Université de Reims. France.
- [8] Sebei, H. (2013). Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices phosphocalciques, Thèse de Doctorat. Université de Toulouse.
- [9] Yataghane, F. ferguene, N. (2009). Préparation de l'hydroxyapatites à partir de différents précurseurs : application pour l'adsorption du plomb. Mémoire d'Ingénieur d'état, Université Bejaia.

Chapitre IV : Adsorption de la tétracycline sur les apatites préparées

Ce quatrième chapitre s'intéresse à l'étude du processus d'adsorption de la tétracycline sur les apatites synthétisées. Nous y décrivons le mode opératoire de sorption en système batch, l'effet de certains paramètres opératoires tels que le pH, la concentration de la suspension, la concentration initiale en tétracycline et le temps de contact. Nous étudions également la cinétique d'adsorption de la tétracycline sur les apatites préparées.

IV.1. Caractéristiques de l'adsorbat utilisé

La tétracycline représente la molécule pharmaceutique la plus vendues, est aussi celle que l'on retrouve le plus dans les milieux aquatiques et dans les effluents de stations d'épuration urbaines, ce qui a motivé notre choix pour ce polluant type.

Les propriétés physico-chimiques et la structure chimique de la tétracycline sont représentées dans le tableau IV.1 et la Figure IV.1.

Tableau. IV.1. Propriétés physico-chimiques de la tétracycline

Nom	Tétracycline
Formule brute	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈
λ_{max}(nm)	357,5
Masse Molaire (g/mol)	444 ,4
pKa	3,32 ; 7,78 ; 9,58
Solubilité (mg.L⁻¹) à 25°C	231

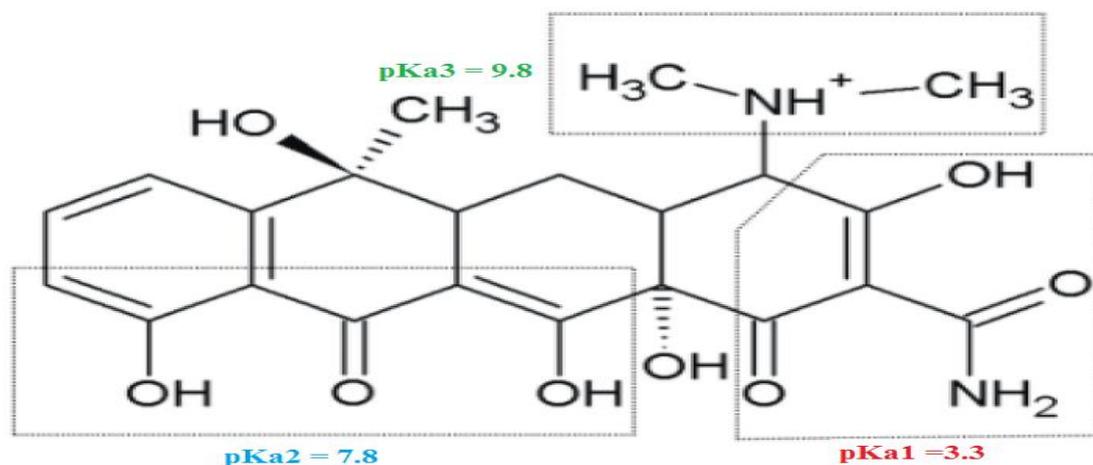


Figure IV.1 : Structure chimique de la tétracycline [1]

IV.2. Procédure expérimentale du processus d'adsorption

IV.2.1. Préparation de la solution mère de tétracycline

La solution mère de la tétracycline de concentration 100 mg/l est préparée par la dissolution de 0.1g de tétracycline ($C_{22}H_{24}N_2O_8$) dans 1L d'eau distillée. Cette solution est ensuite utilisée pour préparer des solutions filles de concentration bien connues, en faisant des dilutions successives.

IV.2.2. Dosage de la tétracycline par la spectroscopie UV-visible

Les concentrations résiduelles en tétracycline sont calculées à partir de l'absorbance déterminée par spectrophotométrie UV-visible. En effet, ces composés sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200 nm - 400 nm. Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre à double faisceaux (Modèle Pg instrumen T60). [2]

L'absorption d'une radiation obéit à la loi de Beer-Lambert donnée par cette équation :

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

Avec :

I_0 : Intensité de la radiation incidente ;

I : intensité de la radiation après absorption ;

ε : coefficient d'extinction molaire ;

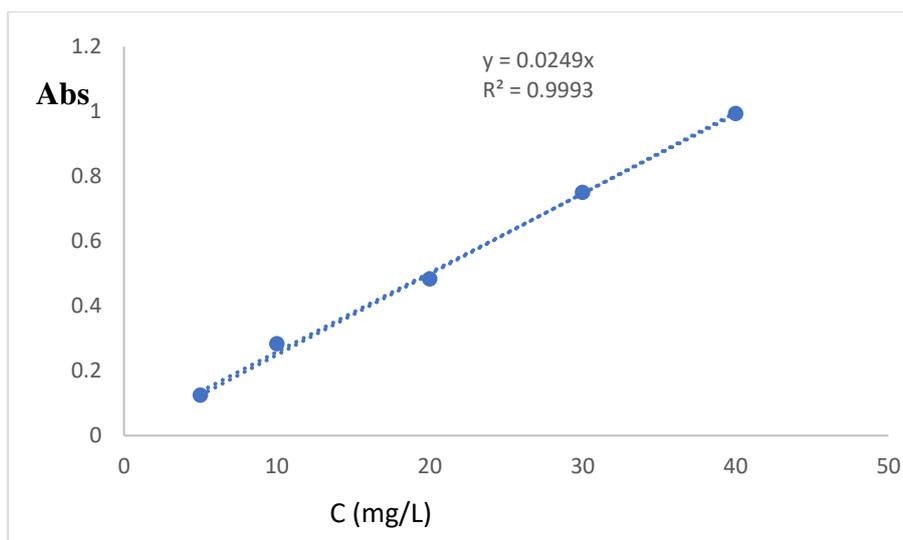
C : concentration de l'élément à doser ;

L : longueur du trajet optique (l'épaisseur de la cuve).

IV.2.3. Préparation des solutions étalons

A partir de la solution de la tétracycline, une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilutions successives ont été préparées. Ces solutions de concentrations connues, ont été utilisées pour déterminer leur absorbance et donc de tracer la courbe d'étalonnage ; absorbance en fonction de la concentration qui vérifie la linéarité de la loi de Beer Lamber donner par l'équation (Eq.IV.1).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous :



Figures IV.2 : courbe d'étalonnage de la tétracycline

IV.2.4. Essais d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été effectués dans un réacteur batch (Figure IV.3). Un volume de 250 mL de la solution de tétracycline de concentration initiale et de pH connus est utilisé pour tous les essais d'adsorption. Une masse d'apatite modifiée est ajoutée à la solution. Le mélange est ensuite agité avec un barreau magnétique à une vitesse de 300 tr /min pendant 120 min à la température ambiante.

Des échantillons du mélange réactionnel sont prélevés à des intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle en tétracycline. Les échantillons prélevés sont filtrés et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption UV-visible à la longueur d'onde $\lambda = 357$ nm correspondant au maximum d'absorption de la tétracycline.

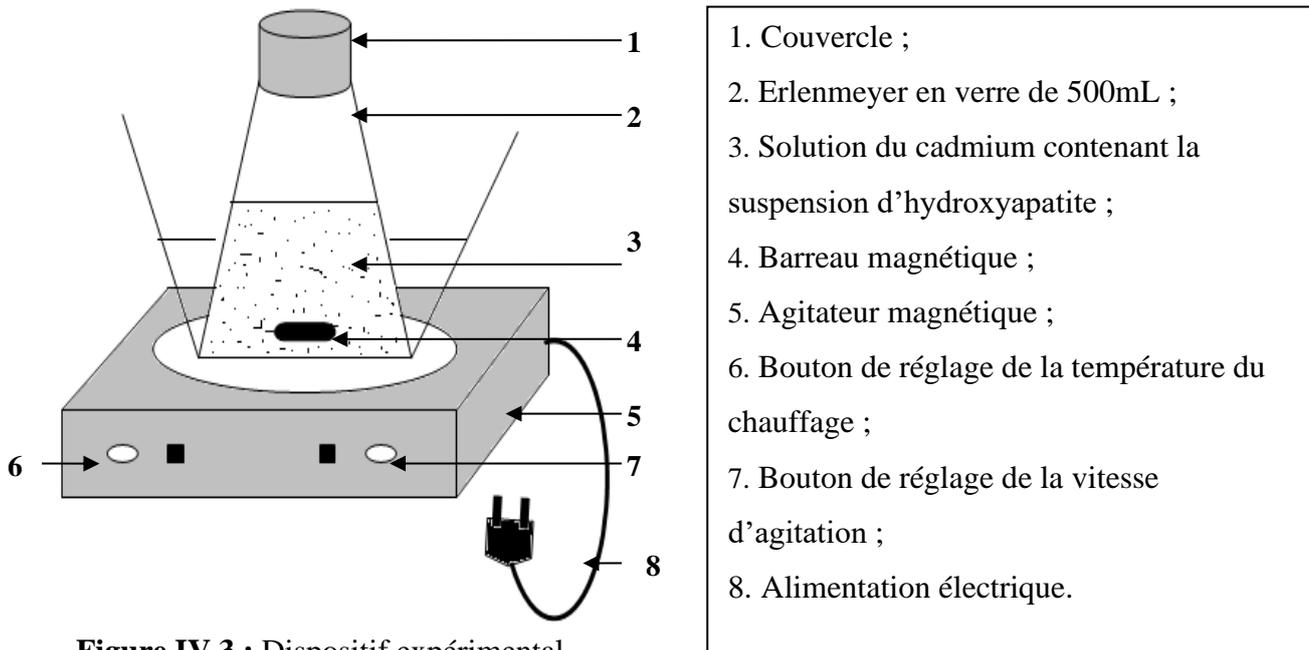


Figure IV.3 : Dispositif expérimental

La quantité de la tétracycline adsorbée q_t et le taux d'adsorption sont calculés selon les formules suivantes :

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

$$Y(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{Eq. IV. 3})$$

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) ;

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

IV.3. Etude de l'effet de quelques paramètres influençant sur le taux d'adsorption de la tétracycline

IV.3.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées, l'examen de ce facteur est réalisé par la mise en contact, de 250 ml d'une solution de tétracycline de concentration 25mg/l avec 1g d'apatite

modifiée. Les résultats obtenus sont exprimés sous forme de courbes donnant l'évolution du taux d'adsorption des deux poudres en fonction du temps de contact.

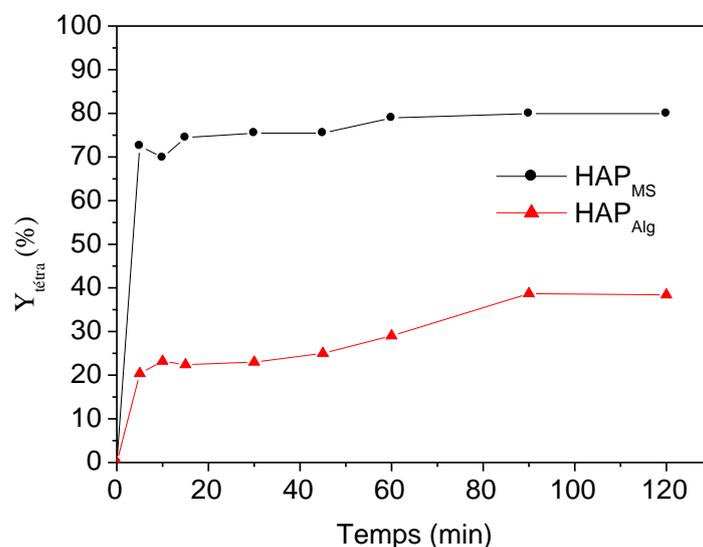


Figure IV.4. Evolution du taux d'adsorption en fonction du temps de contact.

D'après l'allure de la courbe obtenue, nous constatons qu'il y a une forte affinité entre la tétracycline et l'hydroxyapatites modifiée avec du méta silicate de sodium et une faible affinité avec celle qui est modifié avec l'alginate de sodium. Nous observons aussi que l'adsorption se déroule en deux étape :

Une première étape qui est caractérisée par une adsorption rapide, qui dure quelques minutes l'adsorption rapide peut être expliquer par l'existence d'un grand nombre de sites vacants.

La deuxième étape est moins rapide, ou le taux d'adsorption tend vers une valeur stable de l'ordre de 72% pour la poudre HAP_{MSi} et de 39% pour la poudre HAP_{Alg}. L'adsorption lente peut être liée à la saturation des sites actifs. Des résultats similaires ont été obtenus par A. Froze et al [3].

IV.3.2. Effet de la concentration initiale de la tétracycline

Selon la procédure expérimentale décrite précédemment, des solutions de tetracycline de concentration (10, 25, 50,75,100) ont été préparées, en gardant le pH à celui de la solution (environ 7), et en gardant la masse de suspension et le pH de la solution constants. Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure IV.5.

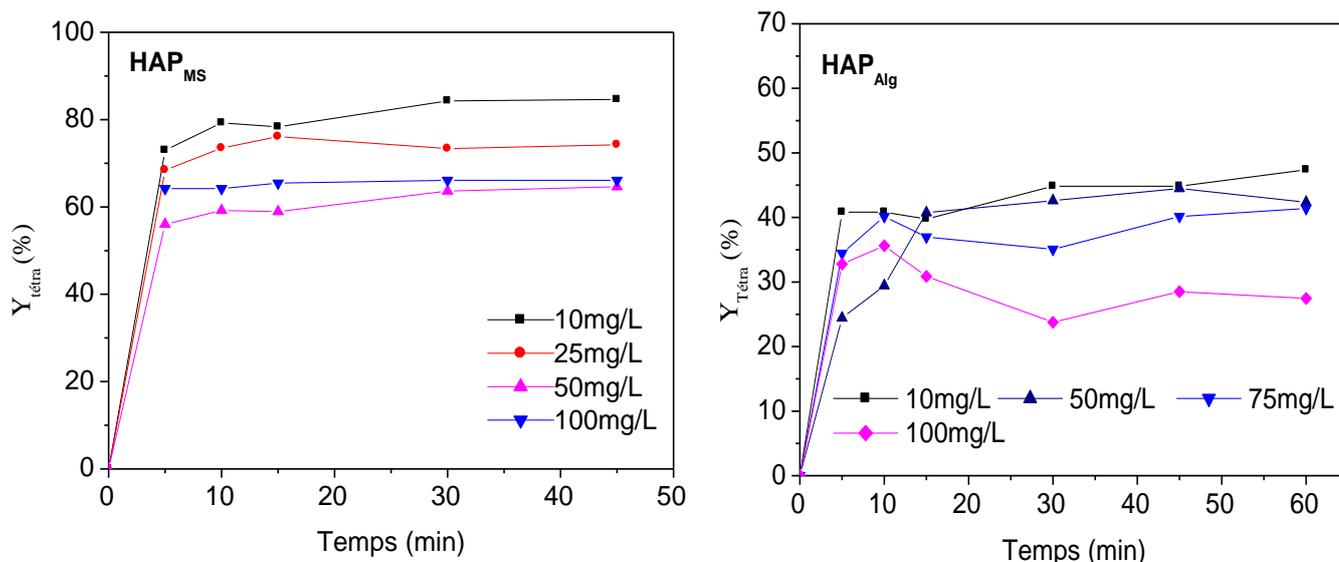


Figure IV. 5 : Evolution de taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale de la tétracycline.

La figure IV.5, montre que le taux d'adsorption de la tétracycline diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en adsorbat et ceux-là quelques soit la nature de la poudre. Cette réduction est expliquée par le fait qu'à de faibles concentrations, le rapport entre les sites actifs de la surface de l'adsorbant et les molécules de tétracycline dans la solution est élevé, et donc toutes les molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant et donc éliminées totalement de la solution. Cependant, pour les concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité de molécules reste libre dans la solution, donnant un rendement faible [4].

IV.3.3. Effet de la masse de l'adsorbant

Pour étudier l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de la tétracycline, nous avons varié la masse des poudres préparées (HAP_{MS} et HAP_{Alg}) de 1 à 4g/L (1 ; 0,75 ; 0,5 ; 0,25)et nous avons fixé la concentration de la tétracycline a 25mg/L et le pH à celui de la solution. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

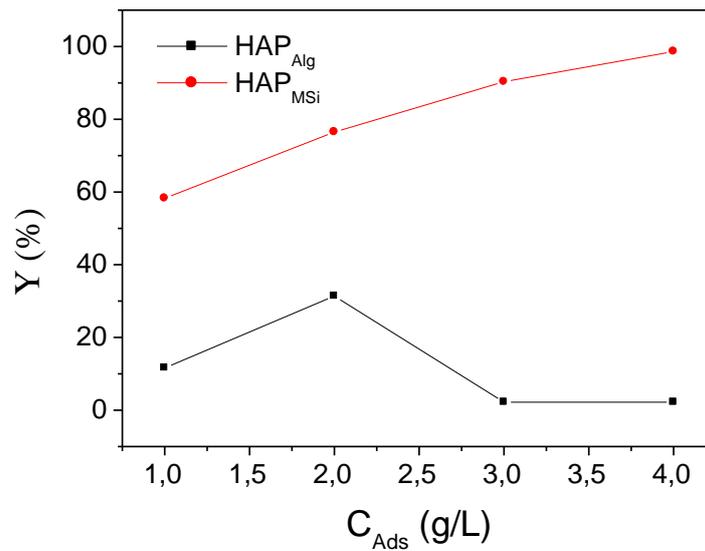


Figure IV.6 : Evolution du taux d'adsorption de la tétracycline en fonction de la concentration de la suspension des deux poudres

Les courbes ci-dessus révèlent que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration de la suspension. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du nombre de sites actifs et donc de la surface de contact adsorbant/adsorbat avec la croissance de la masse d'adsorbant. Alors que, la diminution du taux d'adsorption observée dans le cas de la poudre HAP_{Alg} est expliqué par l'agglomération des particules de l'apatite et par conséquent, la diminution de la surface de contact.

IV. 3.4. Effet du pH de la solution

Le pH est un facteur important dans l'étude du processus d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. L'effet de ce paramètre a été étudié en faisant varier le pH de la solution de 2 à 9 et en ajoutant une masse de 0,5g de l'apatite synthétisée (HAP_{Ms} ou HAP_{Alg}) à un volume de 250 ml d'une solution de concentration 25mg /L. Le pH de la solution est ajusté en utilisant une solution de HCL ou de NaOH

L'évolution du taux d'adsorption de la tétracycline en fonction du pH est présentée sur la figure IV.7.

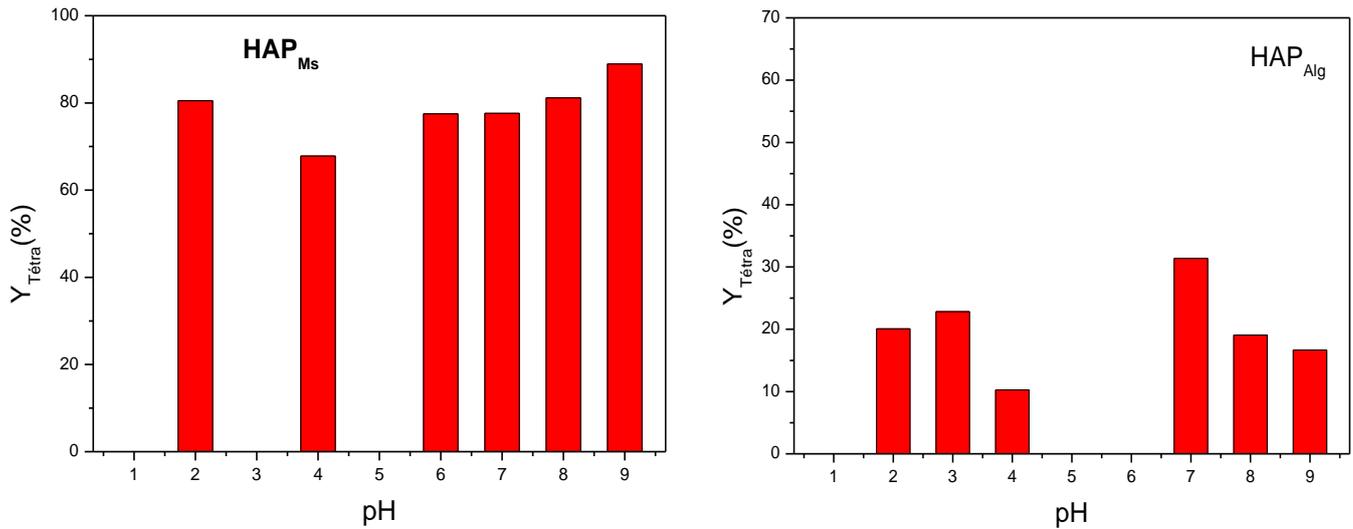


Figure IV.7 : Evolution du taux d'adsorption de la tétracycline en fonction du pH de la solution

Les résultats de la figure IV.7 montrent que le taux d'adsorption de la tétracycline est meilleur pour un pH =7 pour la poudre d'apatite modifiée avec l'alginate de sodium ($Y=32\%$). Alors que dans le cas de la poudre modifiée avec le méta silicate de sodium, le taux d'adsorption augmente légèrement de 78% (pour pH=6) jusqu'à 88% pour un pH=9.

Pour interpréter ces résultats, nous nous sommes référés au diagramme de spéciation de la TC (Figure IV.8), à ses différentes formes adaptées en fonction du pH et au pH PCZ des apatites préparées. En effet la tétracycline est une molécule amphotère contenant des groupes fonctionnels ionisables multiples : un groupe de tricarbonylamide, un groupe phénolique de dicétone et un groupe amino-diméthyle. La tétracycline peut subir des réactions de protonation-déprotonation et présente différentes espèces selon le pH de la solution (Fig. IV.8 et Fig.IV.9). Les espèces de tétracycline peuvent avoir des charges

- Cationique (+ 0 0) pour des pH < 3,3, lorsque le groupe de diméthyle ammonium capte un proton ;
- Moléculaire (+ - 0) dans l'intervalle $3,3 < \text{pH} < 7,7$, résultant de la perte d'un proton de la partie dicétone phénolique ;
- Anionique (+ - -) ou (0 - -), en raison de la perte de protons des groupements tri-carbonyle et dicétone phénolique à des pH > 7,7.

De ce fait, le faible taux de TC adsorbé par la poudre HAP_{Alg} dans les intervalles de pH basique et acide [5, 6], est probablement attribuée au fait que les surfaces de la poudre d'apatite et de la

tétracycline sont chargées négativement dans le domaine basique et positivement dans le domaine acide, chose qui engendre une répulsion entre les deux phases.

Le meilleur taux d'adsorption est obtenu à pH=7, dans le cas de la poudre HAP_{Alg} et pH=9 pour la poudre HAP_{MS}.

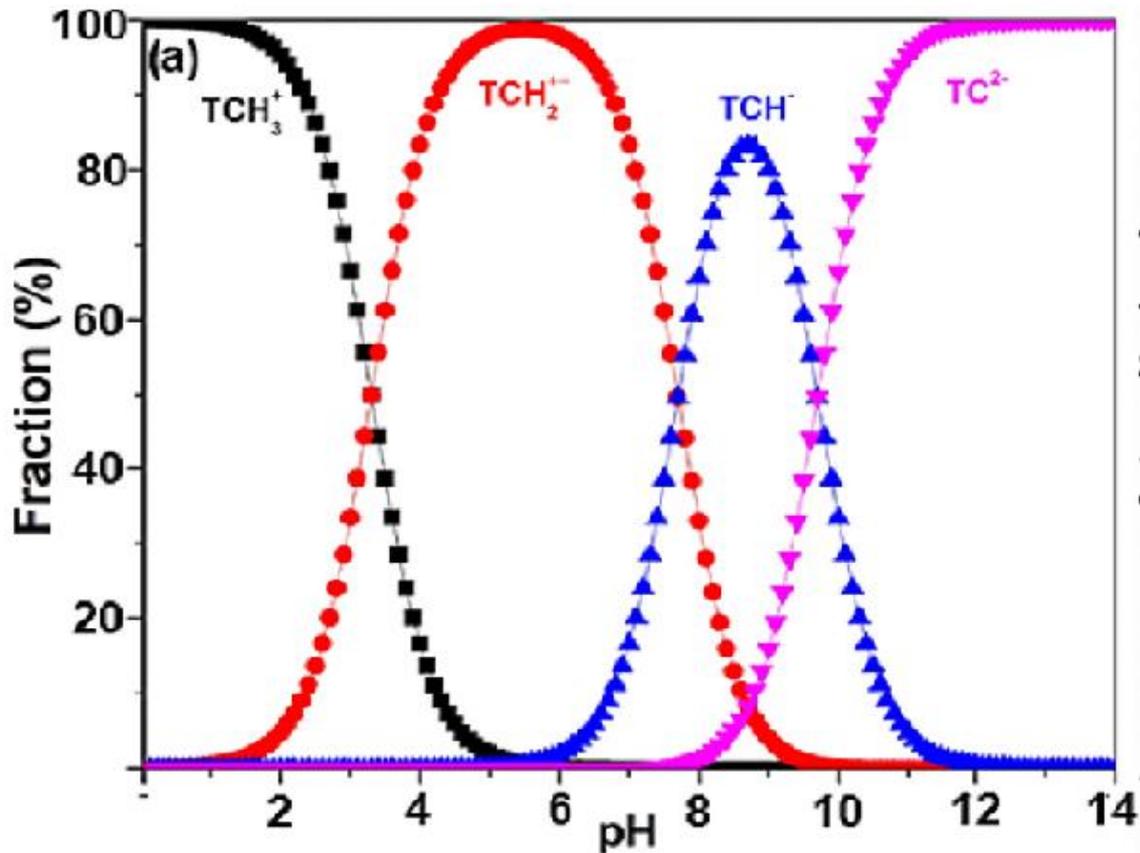


Figure IV.8 : Diagramme de spéciation de la tétracycline [7]

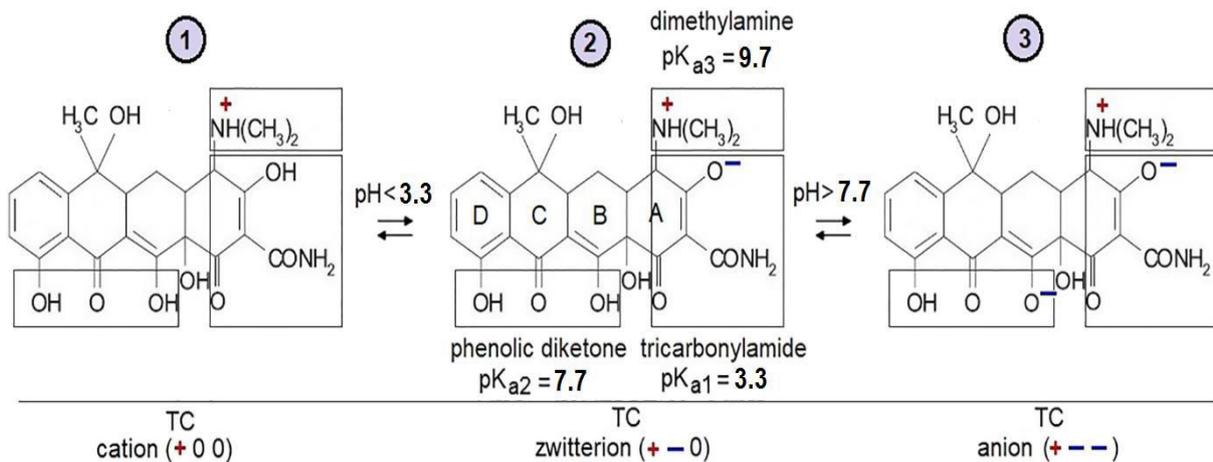


Figure IV.9 : Différentes formes de la tétracycline à différents domaines de pH [7]

Références Bibliographiques

- [1] Wang, J. Hu, J. Zhang, S. (2010). Studies on the sorption of tetracycline onto clays and marine sediment from seawater. *J. Colloid. Interface Sci.* 349: 578–582.
- [2] Benamraoui, F. (2014). Eliminations des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister, Université de Sétif.
- [3] A froze, S. Sen, T.K. Ang, M. Nishioka, .H. (2016). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass *Eucalyptus sheathiana* bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Desalin. Water. Treat.* 57: 5858-5878.
- [4] Wei, W. Yang, L. Zhong, W. H. Li, S. Cui Y. J. and Wei, Z. G. (20015). Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto poorly crystalline hydroxyapatite nanoparticles. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* 10: 1343–1363.
- [5] Ait Said, H. Elbaza, H. Lahcini, M. Barrouge, A. Noukrati, H. Ben Youcef, H. (2024). Development of calcium phosphate-chitosan composites with improved removal capacity toward tetracycline antibiotic: Adsorption and electrokinetic properties. *Int. J. Biol. Macromol.* 257: 128610.
- [6] Sungpyo, K. Eichhorn, P. Jensen, J. N. Weber, A. S. Aga, D. S. (2005). Removal of Antibiotics in Wastewater: Effect of Hydraulic and Solid Retention Times on the Fate of Tetracycline in the Activated Sludge Process. *Environ. Sci. Technol.* 39 : 5816–5823.
- [7] Yiming, L., Shuangyan, W. Yong, Zha. Ruiming, H. ,Wei, W. (2017). Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation. *J. Mol. Liq.* 247 : 171–181.

Conclusion Générale

Le travail écrit dans ce mémoire, est réalisé au laboratoire de Génie de l'Environnement, Faculté de Technologie, il apporte une nouvelle contribution à la recherche concernant la préparation des biomatériaux apatitiques, particulièrement l'hydroxyapatite et son application dans la décontamination des eaux chargées par des produits pharmaceutiques.

Dans ce travail nous avons synthétisé trois apatites à partir de la coquille d'œuf, la première est pure et les deux autres sont modifiées par le méta silicate de sodium et l'alginat de sodium. La caractérisation physico-chimique des poudres obtenues ont permis de confirmer la synthèse d'une hydroxyapatite carbonatée dans les conditions expérimentales étudiées.

Les poudres modifiées sont ensuite testées dans la rétention de la tétracycline et les résultats obtenus ont montrés que les deux poudres modifiées adsorbent la tétracycline, cependant la poudre HAP_{Alg} présente un taux de piégeage moins que celui de HAP_{MSi}.

Dans l'ensemble, les résultats de cette étude sur l'adsorption de la tétracycline par l'hydroxyapatite modifiée par le méta silicate de sodium ont démontré son efficacité significative en tant que matériau adsorbant. Les données recueillies révèlent un taux d'adsorption notable de la tétracycline par l'hydroxyapatite HAP_{MSi}, mettant en évidence son potentiel prometteur pour le traitement des eaux contaminées par ce médicament. Cette conclusion souligne l'importance de poursuivre la recherche dans ce domaine, en explorant davantage les mécanismes d'adsorption et en évaluant l'applicabilité pratique de l'hydroxyapatite modifiée comme solution de dépollution environnementale.

ملخص:

دفع الطلب المتزايد على المواد الماصة لمعالجة مياه الصرف الصحي المحملة بالمنتجات الصيدلانية الخبراء إلى ابتكار مواد ماصة جديدة وغير تقليدية وغير مكلفة من مصادر طبيعية. الهدف من عملنا هو التخلص من أحد المنتجات الصيدلانية (النتراسيكلين) عن طريق عملية الامتزاز على الهيدروكسيباتيت المحضر من قشر البيض. أولاً، قمنا بتصنيع وتعديل الممتز باستخدام سيليكات مينا الصوديوم وجينات الصوديوم، ثم قمنا بتوصيف الأخير باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة (pH_{PZC}، FX، ATG، IR، XRD) وفي الجزء الثاني قمنا بدراسة تأثير بعض العوامل على ظاهرة امتزاز النتراسيكلين وهي؛ تركيز النتراسيكلين الأولي، ودرجة الحموضة، ووقت الاتصال وتركيز المعلق).

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الهيدروكسيباتيت، النتراسيكلين، التلوث

Résumé :

La demande croissante en adsorbants pour le traitement des eaux usées chargées en produits pharmaceutiques a incitée les experts à innover de nouveaux adsorbants non conventionnels et peu couteux à partir des sources naturelles.

L'objectif de notre travail consiste à éliminer un produit pharmaceutique (la tétracycline) par le procédé d'adsorption sur une hydroxyapatite synthétisée à partir de la coquille d'œuf. Dans un premier temps, nous avons synthétisé et modifié notre adsorbant par le méta silicate de sodium et l'alginate de sodium, puis nous avons caractérisé ces derniers par différentes techniques d'analyses (DRX, IR, ATG, FX, PH_{PZC})

Dans la seconde partie, nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur le phénomène d'adsorption de la tétracycline à savoir ; la concentration initiale en tétracycline, le pH, le temps de contact et la concentration de la suspension).

Mots clés : adsorption, hydroxyapatite, tétracycline, pollution.

Abstract:

The growing demand for adsorbents for the treatment of wastewater loaded with pharmaceutical products has encouraged experts to innovate new, unconventional and inexpensive adsorbents from natural sources.

The objective of our work is to eliminate a pharmaceutical product (tetracycline) by the adsorption process on hydroxyapatite synthesized from eggshell. Initially, we synthesized and modified our adsorbent by meta sodium silicate and sodium alginate, then we characterized these latter by different analysis techniques (XRD, IR, ATG, FX, pH_{PZC})

In the second part, we studied the influence of some parameters on the adsorption phenomenon of tetracycline such as, the initial tetracycline concentration, pH, contact time and the concentration of the suspension.

Key words: adsorption, hydroxyapatite, tetracycline, pollution.