

Mémoire de Master

Présenté par

M^{elle} MOKHTARI Asma & M^{elle} LALAOUI Fatima

Pour l'obtention du Diplôme de Master
en
Génie des Procédés

Option : Génie chimique

THEME

*Rétention de quelques métaux lourds sur une
apatite modifiée par la magnétite*

Soutenu le: 29/ 06 /2015

Devant le jury composé de :

Mr MOUSSACEB Karim

Président

Mr BOUDRAHEM Farouk

Examinateur

M^{me} TAKORABET Lynda

Rapporteur

Mr KHIREDINE Hafit

Co-Rapporteur

Année Universitaire 2014/2015

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier Dieu avant tout ; tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce mémoire celui-ci n'a été possible que grâce au soutien de nombreuses personnes, que chacune trouve dans les premières phrases de ce mémoire l'expression de notre profonde et sincère reconnaissance.

Nous adressons nos vifs nos remerciements au professeur **Mr KHIREDDINE Hafit** et à **Mme TAKORABET Lynda**, nos promoteurs de ce mémoire, pour leurs inspiration constante, leurs orientations enrichissantes et leur encadrement scientifique, ce qui a permis de donner plus de valeur à l'ensemble de ce travail.

Nous remercions les membres de jury, d'avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail.

Nous adressons aussi nos remerciements à l'ensemble des personnels de CRD (Centre de Recherche et Développement) Sonatratch; Boumerdes, et plus particulier le Département Génie chimie Minéral; sans oublier **Mme BENDOU Naima** chef de service de département Génie chimie minérale qui nous a accueilli au sein de son laboratoire. Un grand merci aux ingénieurs de ce service (**Mr Boumaiza Youcef, Mr Rezzegui RabeH, Mr Saidi A. Rizak et Mr Aougar Brahim**).

Nos remerciements à **Mr Malek Boubeker**, de nous avoir aidé à faire ce stage.

Nous remercions profondément **Mr et Mm Lamiri** qui nous ont accueillie pendant la période de stage, sans oublier la petite **Nadine**.

Nous remercions aussi très chaleureusement **Mr Kaci Mustapha et Mlle Dahouche Nadjat** pour leurs soutiens.

Enfin, nous exprimons notre profonde et sincère gratitude envers tous ceux et celles qui nous ont encouragés et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents qui m'ont beaucoup soutenu, et aider pendant mes études.

À mes chères sœurs et mes frères, sans oublier leurs maris et femmes.

À mes anges neveux et nièces.

À ma famille sans exception.

À tous ceux qui me sont chers.

À ma binôme Asma et sa famille.

À tous la promotion de Génie des Procédés.

À mes amis adorables :

Bombino, Sofiane, Liacine, Fayçal, Lamia, Sabrina, Sihem, Sarah.

FATIMA

Dédicaces

En témoignage d'affection, d'amour et de grande reconnaissance, aux êtres les plus chers que j'ai dans la vie, qui ont toujours été à mes côtés et qui m'ont soutenu pendant les moments difficiles et je prie Dieu le tout puissant de les protéger et de leur accorder une longue vie.

...Mes parents,

A mes chères sœurs najet et manel,

A ma grand-mère ndjima,

A toute ma famille, mes tantes, mes oncles et mes cousin(e)s,

A ma copine fatima et sa famille,

A tous mes ami(e)s qui me sont cher(e)s,

A toute la promotion Génie Chimique 2015,

A la mémoire de mes grands parents qui nous ont quitté.

Asma

Liste des abréviations

- ACP:** Phosphate tricalcique Amorphe.
- B.E.T :** Brunaur, Emmet et Teller.
- CP (α ou β) :** Phosphate tricalcique α ou β .
- DCPA :** Phosphate dicalcique anhydre (monétite).
- DCPD :** Phosphate dicalcique Hydraté (brushite).
- DRX :** Diagramme de diffraction des rayons X.
- FX:** fluorescence à rayon X.
- HAP_n :** Hydroxyapatite naturelle.
- HAP :** Hydroxyapatite.
- HAP10% :** Hydroxyapatite à 10% de magnétite.
- HAP20% :** Hydroxyapatite à 20% de magnétite.
- ICP:** Inducted coupled plasma (plasma à torch).
- IR :** Infra-Rouge.
- IRTF :** Spectres Infrarouges par Transformée de Fourier.
- IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemistry.
- MCPA :** Phosphate mono calcique anhydre.
- MCPM :** Phosphate mono calcique hydraté.
- MEB :** Microscopie électronique à balayage.
- OAP :** Oxyapatite.
- OCPa :** Phosphate octocalcique Apatite.
- OCPam :** Phosphate octocalcique amorphe.
- OCPT :** Phosphate octocalcique triclinique.
- OMS :** Organisation mondiale de la santé.
- PDF-ICDD :** Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data.
- PTFE:** Polytétrafluoroéthylène.
- PVC :** Polychlorure de vinyle.
- PZC :** Point de charge nul.
- RIR:** Reference Intensity Ratio.
- TCP :** Phosphate tricalcique.
- TCPa :** Phosphate tricalcique Apatite.
- TTCP :** Phosphatetétracalcique.

Liste des figures

Figure I.1. Courbe de distribution de plusieurs espèces Cd^{2+} hydroxylées en fonction du pH; d'après les travaux Smičiklas et al.	11
Figure I.2. Courbe de distribution des espèces Pb^{2+} hydroxylées en fonction du pH d'après les travaux de S. Montinaro et coll.	11
Figure I.3. Diagramme de spéciation du nickel, 3.10^{-3} M à 25°C et à force ionique nulle	12
Figure I.4. Différents types d'isothermes d'adsorption.	18
Figure I.5. Classification des boucles d'hystérésis selon l'IUPAC.	20
Figure I.6. Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse	22
Figure I.7. Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.....	25
Figure I.8. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	28
Figure II.1. Structure cristalline de l'hydroxyapatite	34
Figure II.2. Projection de la structure de l'hydroxyapatite sur les plans (001) et (010)....	34
Figure II.3. Spectre IR de l'hydroxyapatite.....	43
Figure II.4. Diffractogramme de l'hydroxyapatite.....	44
Figure III.1. Diffractogramme de l'hydroxyapatite naturelle calcinée à 200°C	52
Figure III.2. Diffractogramme de la magnétite(Fe_3O_4) calcinée à 200°C	52
Figure III.3. Diffractogramme de l'hydroxyapatite greffée par 10% de Fe_3O_4 calcinée à 200°C	53
Figure III.4. Diffractogramme de l'hydroxyapatite greffé par 20% de Fe_3O_4 calcinée à 200°C	53
Figure III.5. Spectres infrarouges (HAPn, HAP10%, HAP20% et Fe_3O_4) à 200°C	55
Figure III.6. Schéma du principe d'un spectrophotomètre de fluorescence (Bruker S8 Tiger).....	57
Figure III.7. Isotherme d'adsorption et désorption de HAP naturelle à 200°C	61
Figure III.8. Isotherme d'adsorption et désorption de HAP/10% Fe_3O_4 à 200°C	61
Figure III.9. Isotherme d'adsorption et de HAP/20% Fe_3O_4 à 200°C	62
Figure III.10. Isotherme d'adsorption et désorption de Fe_3O_4 à 200°C	62

Figure III.11. Le point de charge nulle de la poudre d'hydroxyapatite (HAP/20% Fe ₃ O ₄), calciné à 200°C.....	65
Figure IV.1. Représentation schématique d'un spectromètre d'absorption atomique.....	68
Figure IV.2. Effet de la nature de l'adsorbat sur le taux d'adsorption en plomb en fonction du temps. [Pb ²⁺]= 400ppm, T=20°C, Csusp=1g/l, Vrot = 300tr/min pH=4,7	70
Figure IV.3. Effet de la nature de l'adsorbat sur le taux d'adsorption en cadmium en fonction du temps. [Cd ²⁺]= 400ppm, T=20°C, Csusp=1g/l, Vrot = 300tr/min pH= 5,8	70
Figure IV.4. Effet de la nature de l'adsorbat sur le taux d'adsorption en nickel en fonction du temps. [Ni ²⁺]= 400ppm, T=20°C, Csusp =1g/l, Vrot = 300tr/min pH= 5,8.....	71
Figure IV.5. Evolution du pH final en fonction du temps des deux poudres synthétisées en présence du plomb. [Pb ²⁺]= 400ppm, T=20°C, Csusp=1g/l, Vrot = 300tr/min.....	72
Figure IV.6. Evolution du pH final en fonction du temps des deux poudres synthétisées en présence du cadmium. [Cd ²⁺]= 400ppm, T=20°C, Csusp=1g/l, Vrot =300tr/min.....	72
Figure IV.7. Evolution du pHfinal en fonction du temps des deux poudres synthétisées en présence du nickel. [Ni ²⁺]= 400ppm, T=20°C, Csusp=1g/l, Vrot = 300tr/min.....	73
Figure IV.8. Effet du pH sur la quantité du plomb (Pb) piégée sur la poudre HAP/20%Fe ₃ O ₄ (T=20°C, Csusp=1g/l, t=2h, C=100ppm,).....	74
Figure IV.9. Effet du pH sur la quantité du cadmium (Cd) piégée sur la poudre HAP/20%Fe ₃ O ₄ (T=20°C, Csusp=1g/l, t=2h, C=100ppm,).....	75
Figure IV.10. Effet du pH sur la quantité du nickel (Ni) sur la poudre HAP20% Fe ₃ O ₄ (T=20°C, Csusp=1g/l, t=2h, C=100ppm,).....	76
Figure IV.11. Effet de la concentration initiale en polluant sur la quantité de nickel fixée sur la poudre HAP20%Fe ₃ O ₄ (T=20°C, Csusp=1g/l, t=2h, pH=4)....	77
Figure IV.12. Effet de la concentration initiale en polluant sur la quantité de plomb fixée sur la poudre HAP20%Fe ₃ O ₄ (T=20°C, Csusp=1g/l, t=2h , pH=4)	78
Figure IV.13. Effet de la concentration initiale en polluant sur la quantité de cadmium fixée sur la poudre HAP20%Fe ₃ O ₄ (T=20°C, Csusp=1g/l, t=2h, pH=4)...	79
Figure IV.14. Effet du rapport apatite /solution sur le rendement et la quantité de cadmium fixée sur HAP20% (T=20°C, t=2h, C= 100ppm, pH=4).....	80
Figure IV.15. Effet du rapport apatite /solution sur le rendement et la quantité de plomb fixée sur HAP20% (T=20°C, t=2h, C= 100ppm, pH=4).....	81

Figure IV.16. Effet du rapport apatite /solution sur le rendement et la quantité de cadmium fixée sur HAP20% (T=20°C, t=2h, C= 100ppm, pH=4).....	82
Figure IV.17. Isotherme d'adsorption du Cadmium sur HAP20%.....	83
Figure IV.18. Isotherme d'adsorption du Plomb sur HAP20%	83
Figure IV.19. Isotherme d'adsorption du nickel sur HAP20%.....	84
Figure IV.20. Représentation linéaire du modèle Langmuir de l'adsorption du nickel sur HAP20%.	85
Figure IV.21. Représentation linéaire du modèle Langmuir de l'adsorption du plomb sur HAP20%.	85
Figure IV.22. Représentations linéaires du modèle Langmuir de l'adsorption du cadmium sur HAP20%.....	86
Figure IV.23. Représentation linéaire du modèle Freundlich de l'adsorption du nickel sur l'HAP20%.....	87
Figure IV.24. Représentations linéaires du modèle Freundlich de l'adsorption du plomb sur l'HAP20%.....	87
Figure IV.25. Représentations linéaires du modèle Freundlich de l'adsorption du cadmium sur l'HAP20%.	88
Figure IV.26. Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le cadmium à différentes concentrations.	90
Figure IV.27. Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le nickel à différentes concentrations.	90
Figure IV.28. Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le plomb à différentes concentrations.....	91
Figure IV.29. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du plomb sur HAP20%.	93
Figure IV.30. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du cadmium sur HAP20%.	94
Figure IV.31. Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du nickel sur HAP20%.	94

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Effets néfastes de certains métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux	5
Tableau I.2: Caractéristiques physico-chimiques du plomb	6
Tableau I.3: Caractéristiques physico-chimiques du cadmium	8
Tableau I.4: Constante de première hydrolyse de quelques cations (pK1)	10
Tableau I.5 : Technique de récupération des métaux lourds	13
Tableau I.6: Caractéristiques de l'adsorption physique et chimique	16
Tableau II.1: Principaux phosphates de calcium	33
Tableau II.2: Quelques substitutions dans la structure apatitique	35
Tableau II.3: Estimation de nombre de sites calcium et phosphore facilement accessibles à la surface de l'HAP	37
Tableau II.4: Constante de solubilité de l'HAP a différentes températures	38
Tableau II.5 : Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite	43
Tableau II.6: Distances interarticulaires et intensités des 10 principales raies DRX de l'hydroxyapatite.....	44
Tableau III.1: Les compositions minéralogiques existant dans le phosphate noir	49
Tableau III.2: Représentation des groupements fonctionnels et leurs longueurs d'ondes pour les différents échantillons préparés	56
Tableau III.3: Résultats d'analyses chimiques semi quantitative des éléments majeurs et des éléments en traces exprimés en pourcentage massique (%) de l'échantillon HAP fusionné à 1200°C	58
Tableau III.4: Résultats d'analyses chimiques semi quantitatives des éléments majeurs et des éléments en traces exprimés en pourcentage massique (%) de l'échantillon HAP/10%Fe ₃ O ₄ fusionné à 1200°C.....	58
Tableau III.5: Résultats d'analyses chimiques semi quantitatives des éléments majeurs et des éléments en traces exprimés en pourcentage massique (%) de l'échantillon HAP/20%Fe ₃ O ₄ fusionné à 1200°C.....	58
Tableau III.6: Résultats d'analyses chimiques semi quantitatives des éléments majeurs et des éléments en traces exprimés en pourcentage massique (%) de l'échantillon Fe ₃ O ₄ fusionné à 1200°C	59
Tableau III.7: Composition chimique de l'apatite naturel.....	59

Tableau III.8: Surface spécifique des poudres préparées à 200°C	63
Tableau III.9 Le point de charge nulle des poudres élaborées	65
Tableau IV.1: Constantes des isothermes de Langmuir de l' HAP20%	85
Tableau IV.2: Constantes des isothermes de Freundlich de l' HAP20%.....	87
Tableau IV.3: Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour le plomb, nickel et cadmium à différentes concentrations.....	91
Tableau IV.4: Constantes du modèle de pseudo-second-ordre dans le cas de la sorption du plomb, cadmium, nickel sur HAP20%.....	95
Tableau IV.5 : Résultats d'analyses chimiques semi quantitatives des éléments majeurs et des éléments en traces exprimés en pourcentage massique (%) de l'échantillon HAP/20%Fe ₃ O ₄ après adsorption des trois métaux.	96

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Généralités sur les métaux lourds et le processus d'adsorption

I.1. Généralité sur les métaux lourds.....	4
I.1.1. Définition des métaux lourds.....	4
I.1.2. Sources des métaux lourds.....	4
I.1.3. Impact toxicologique.....	5
I.1.4. Quelques exemples sur les métaux lourds.....	6
I.1.4.1. Généralités sur le plomb.....	6
I.1.4.2. Généralités sur le cadmium.....	7
I.1.4.3. Généralités sur le nickel.....	9
I.1.5. Hydrolyse des métaux lourds.....	10
I.1.6. Méthodes de traitement des métaux lourds.....	12
I.2. Généralités sur l'adsorption.....	14
I.2.1. Adsorption.....	15
I.2.2. Types d'adsorption.....	15
I.2.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	16
I.2.3.1. Nature de l'adsorbat.....	16
I.2.3.2. Nature de l'adsorbant.....	17

I.2.3.3. Conditions opératoires	17
I.2.4. Isothermes d'adsorption	17
I.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	20
I.2.5.1. Modèle de Langmuir	21
I.2.5.2. Modèle d'adsorption de Freundlich	23
I.2.5.3. Modèle de Temkin	24
I.2.5.4. Modèle B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER).....	25
I.2.6. Cinétique d'adsorption.....	26
I.2.6.1. Modèles basés sur la réaction	26
I.2.6.2. Modèles basés sur la diffusion	27
I.2.7. Description du mécanisme d'adsorption.....	28
I.2.8. Principaux types d'adsorbants	29

Chapitre II

Structure, méthodes d'élaboration et caractérisation de l'hydroxyapatite

II.1. Généralité sur les biomatériaux	32
II.2. Composition et Structure de l'hydroxyapatite.....	32
II.3. Propriétés de l'hydroxyapatite.....	34
II.3.1. Substitution dans le réseau apatite.....	35
II.3.2. Stabilité thermique.....	35
II.3.3. Stabilité chimique	36
II.3.4. Solubilité de l'HAP	37
II.4. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite.....	38
II.4.1. Synthèse par voie humide.....	38
II.4.2. Synthèse par voie sèche	40

II.4.3. Synthèse par une réaction en sels fondus	41
II.5. Utilisations de l'hydroxyapatite.....	41
II.5.1. Domaine biomédical.....	41
II.5.2. Domaine de la catalyse	41
II.5.3. Domaine environnemental.....	41
II.6. Caractérisation de l'hydroxyapatite.....	42
II.6.1 Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite	42
II.6.2. Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite.....	43
II.7. Quelques exemples sur l'adsorption des métaux lourds sur l'hydroxyapatite	44

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des poudres d'hydroxyapatite

III.1. Généralités sur le phosphate noir	47
III.1.1. Caractérisation du phosphate noir de djebel Onk Tébessa.....	47
III.1.1.1. Préparation des échantillons.....	47
III.1.1.2 Caractérisation par ICP	48
III.2. Elaboration des différentes poudres d'hydroxyapatite.....	49
III.2.1. Synthèse de l'hydroxyapatite	49
III.2.2. Synthèse des composites hydroxyapatite/magnétite	50
III.2.3. Préparation des poudres pour la caractérisation.....	50
III.3. Caractérisation des poudres préparées	50
III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	51
III.3.2. Analyse structurale par spectroscopie IR.....	54
III.3.3. Analyse chimique par fluorescence des rayons X(FX).....	57
III.3.4. Analyse chimique par BET	59
III.3.5. Détermination du pH charge point zéro	64

Chapitre IV

ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR LES POUDRES D'HYDROXYAPATITE

IV.1. Protocole expérimental d'adsorption	67
IV.2. Analyse des solutions par spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	67
IV.3. Traitement des données expérimentales	69
IV.3.1. Calcul des quantités adsorbées.....	69
IV.3.2. Pourcentage d'adsorption.....	69
IV.4. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption.....	69
IV.4.1. Influence de la nature de l'adsorbant sur la quantité des solutés adsorbés	69
IV.4.2. Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption du mélange ternaire.....	73
IV.4.2.1. Influence du pH initial de la solution.....	73
IV.4.2.2. Influence de la concentration initiale en métal	77
IV.4.2.3. Influence du rapport apatite/solution	79
IV.5. Isotherme d'adsorption	83
IV.6. Cinétique d'adsorption.....	88
Conclusion générale	97
Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale

La contamination de l'eau par les métaux lourds toxiques a attiré une grande attention en raison de leurs effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Des ions de métaux lourds tels que le plomb (Pb^{2+}), le cadmium (Cd^{2+}) et le nickel (Ni^{2+}) sont toxiques et cancérigènes même à des concentrations relativement faibles. Les métaux lourds sont non-biodégradables et ils peuvent s'accumuler dans les organismes vivants. Ils sont généralement rejetés dans l'environnement à partir de diverses activités industrielles telles que la fusion, la galvanoplastie, la peinture, l'exploitation minière, tannage du cuir, la fabrication de la batterie en alliage, etc., et posant ainsi une menace importante pour l'environnement et la santé publique [1]. Par conséquent, des méthodes fiables nécessaires à l'élimination des métaux lourds de l'environnement aquatique sont mises en œuvre.

Une grande partie des efforts ont été consacrés à l'élimination des ions des métaux lourds à partir de matrices environnementales. Les divers traitements techniques disponibles pour l'élimination des métaux toxiques sont l'adsorption, la précipitation chimique, l'échange d'ions, la coagulation, l'osmose inverse, électrolyse et les procédés à membrane, etc. [2]. Cependant, parmi toutes ces méthodes, l'adsorption est considérée comme une méthode efficace et économique pour l'élimination des polluants contenus dans les eaux usées. Cette technique peut être appliquée souvent à grande échelle, car elle peut gérer d'assez grands débits, produisant ainsi une qualité d'eau sans boue notable, contaminants résiduels, etc. [3].

En outre, l'adsorption est universelle et rapide dans la nature, elle est applicable pour l'élimination de polluants organiques et inorganiques même à faible concentration. La recherche récente a porté sur des adsorbants comme les charbons actifs, les zéolites, les argiles, la biomasse et les matériaux polymère pour l'élimination de métaux lourds [4]. Dans les traitements des eaux usées, en particulier dans l'élimination de métaux lourds, les polymères naturels, principalement les polysaccharides tels que le chitosane, l'amidon ont attiré l'attention des chercheurs, en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques, leur faible coût, leur disponibilité et la présence de divers groupes réactifs sur la chaîne du squelette [5]. Cependant certains inconvénients limitent leur utilisation dans le traitement des eaux usées, telles que leur faible surface spécifique et une séparation difficile à partir de la phase liquide.

Dans le cadre de ce modeste travail, nous avons opté pour le développement d'un nouveau matériau, l'hydroxyapatite naturelle, qui est un matériau très abondant, ayant une grande stabilité chimique et thermique.

Les effets positifs de l'hydroxyapatite sur la remédiation de la plupart des métaux divalents ou trivalents (notamment le chrome) ont été déjà largement montrés. Néanmoins, leur capacité de sorption est limitée par le nombre de sites disponibles lors de l'adsorption. Pour augmenter cette capacité, l'idée est d'associer à l'hydroxyapatite, des « partenaires » chimiques présentant de bonnes affinités vis-à-vis de ces métaux.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail présenté dans ce manuscrit. Il décrit le résultat de nos efforts pour élaborer et caractériser une hydroxyapatite associée à la magnétite afin d'augmenter ses capacités d'adsorption suite aux changements de certaines propriétés telles que la surface spécifique, la croissance du nombre de sites actifs ainsi que la génération de groupements fonctionnels qui peuvent intervenir lors du mécanisme de rétention.

Ce mémoire comporte essentiellement deux parties :

D'abord l'étude bibliographique, divisée en deux chapitres et constituant la première partie de ce manuscrit. Le premier chapitre rassemble les données essentielles sur le processus d'adsorption, la nature des adsorbants, quelques généralités sur les métaux lourds et l'adsorbat choisi (le Cadmium, le Plomb et le Nickel) en raison de leurs toxicités sur l'homme et l'environnement. Le deuxième chapitre est consacré au rappel détaillé sur la structure de l'hydroxyapatite, qui constitue la matrice principale de notre composite. Différentes méthodes de synthèse ainsi que nombreuses applications de ce biomatériau ont été passées en revue.

La deuxième partie de ce manuscrit, qui constitue la partie expérimentale est scindée en deux chapitres. Nous avons le chapitre III qui décrit la synthèse de l'hydroxyapatite, et la préparation des mélanges hydroxyapatite/magnétite ainsi que leurs caractérisations par différentes techniques disponibles au niveau de CRD (centre de recherche et de développement) Sonatratch de Boumerdes. Le quatrième chapitre est dédié à la présentation du phénomène d'adsorption des trois métaux (Cd, Pb, Ni) sur l'hydroxyapatite et sur le composite hydroxyapatite/magnétite. Dans cette partie nous avons varié différents paramètres tels que : le pH, concentration de la suspension et la masse. Nous avons clôturé ce chapitre par la présentation d'une cinétique d'adsorption conforme à notre cas.

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

Partie théorique

CHAPITRE I

Généralités sur les métaux lourds et le processus d'adsorption

Les effluents industriels désignent tous les rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en produits industriels [6]. Ces rejets sont extrêmement hétérogènes, leurs compositions chimiques varient en fonction du procédé mis en œuvre et notamment du domaine industriel. Ils couvrent un large spectre de polluants chimiques de nature différente : matières organiques (hydrocarbures, phénol, pesticides,...) et minérales (métaux lourds, radioéléments, fluorures, phosphore...) à divers degré de toxicité.

La grande diversité de ces effluents requiert un traitement spécifique pour chaque type d'effluent. Dans notre étude, nous nous intéressons plus particulièrement à l'élimination des métaux lourds en raison de leurs implications dans plusieurs problèmes environnementaux et sanitaires. Les techniques de dépollution [7] des rejets métalliques les plus répandues seront succinctement abordées dans ce chapitre.

I. 1. Généralités sur les métaux lourds

De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques. La protection de l'environnement impose que les métaux contenus dans les effluents industriels soient éliminés jusqu'aux teneurs admises par les normes internationales [7].

I-1.1. Définition des métaux lourds

Les métaux lourds sont des corps simples, solides, cristallins caractérisés par une conductivité thermique et électrique [8]. Par définition les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb, silicium, le nickel, germanium, l'actinium, polonium et le mercure [9]. Ils ont en commun les propriétés suivantes [10] :

- ❖ Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure.
- ❖ Aspect brillant.
- ❖ Importante malléabilité.
- ❖ Electrons de conduction faiblement liés, d'où une propension à former des cations et des liaisons ioniques.
- ❖ Bonne, voire excellente conductivité thermique et électrique.

Parmi ces éléments, on distingue les métaux lourds, qui peuvent être définis comme [11]:

- Tout métal ayant une masse volumique supérieur à 5g/cm^3 .
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

I.1.2. Sources des métaux lourds :

Ce sont des éléments naturels, qui peuvent également provenir des sources anthropiques, c'est-à-dire, issue des activités humaines. La plupart des métaux lourds sont présents naturellement dans les roches et les sols. L'altération naturelle de ces derniers peut entraîner la libération des métaux lourds dans les eaux de surface [12].

Les principales sources anthropiques de pollution par ces éléments sont [10]:

- ✓ Extraction minière.
- ✓ Combustion des carburants fossiles (charbon, fioul).

- ✓ Circulation automobile.
- ✓ Métallurgie, sidérurgie, industries chimiques, etc.

I.1.3. Impact toxicologique

Certains métaux lourds ont des effets bénéfiques du moins à faible concentration, cependant à concentration un peu plus élevée, ils peuvent devenir nettement toxiques et même mortels [13]. Ces métaux ne se décomposent jamais, sauf s'ils sont exposés à une source rayonnement [12]. Leur impact toxicologique est du principalement à leur :

- Non biodégradabilité au cours du temps.
- Tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et se concentrer au cours des transferts de matières dans les chaînes trophiques

Les métaux lourds peuvent être absorbés par les végétaux, les animaux sauvages et les êtres humains par le biais de leur nourriture [12]. Les principaux effets de certains métaux lourds sont énumérés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Effets néfastes de certains métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux [14].

Espèce	Forme	Effets écologiques	Effets possibles sur l'homme
Pb	En suspension - Dissous Pb^{2+}	-Toxicité aigue dès 0,1mg/L chez les algues et poissons. - Effet sur la reproduction des poissons.	- Bioaccumulation - Saturnisme (atteinte neurophysiologique, troubles rénaux et cardio-vasculaires) - Hématopâtie
Cu	- En suspension - Dissous (Cu^+ et Cu^{2+})	-Toxique à des doses inférieures à 1 mg/L. - Diminution de l'activité photosynthétique. - Altération des branchies des poissons, retard dans leur ponte.	- Gastro-entérites - Cirrhose de foie - Nécroses - Scléroses
Ni	-En suspension - Soluble Ni^{2+}	- Toxique sur la majorité des plantes. Provoque des changements de la composition des algues à partir de 0,002mg/L - La réduction de la calcification du squelette des poissons	- cancer des poumons et du nez -asthme -maux de tête - vertiges - bronchites chroniques

I.1.4. Quelques exemples sur les métaux lourds

I.1.4.1. Généralités sur le plomb

Le plomb est connu depuis la haute antiquité. Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleuté brillant très mou, très malléable et ductile. Il ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau mais il est attaqué par l'acide nitrique [15].

Grace à son faible point de fusion et à sa malléabilité, ce métal trouve de nombreuses applications depuis le début des temps historiques [16]. Les caractéristiques physico-chimiques du plomb sont rassemblées dans le tableau I.2.

Tableau I.2: caractéristiques physico-chimiques du plomb

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g/mol
Masse volumique	11,34 g /cm a 20°C
Température d'ébullition	1755 °c
Température de fusion	327° c
Rayon atomique (van der walls)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes 4	(²⁰⁷ pb, ²⁰⁶ pb, ²⁰⁵ pb, ²⁰⁴ pb)
Configuration électronique	[Xe] 4 F ¹⁴ 5 d ¹⁰ 6 S ² 6 P ²
Energie de première ionisation	715,4 kj/mol
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kj/mol
Energie de troisième ionisation	3080,7 kj/mol
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kj/mol
Energie de cinquième ionisation	6608 kj/mol
Potentiel standard	-0,13V (pb ²⁺ /pb) ; -1,5 V (pb ⁺⁴ /pb ²⁺)
Pression vapeur	5,65 10 ⁻⁰⁷ (pa)
Solubilité	4,62 10 ⁻⁰² (mol/m ³)

❖ Utilisations du plomb

La principale application industrielle du plomb est la fabrication de batteries d'accumulateurs. Elle a consommé plus de 70% de la production mondiale de ce métal, en 1997. A cause de ses propriétés mécaniques , le plomb a été ou est actuellement utilisé pour

la fabrication de tuyaux d'évacuation (et autrefois d'adduction) d'eau, celle d'éléments de couverture de toits, de terrasses, de balcons, pour l'isolation contre le bruit et les vibrations, la protection de câbles, de fils d'acier ou de lignes téléphoniques. En alliage avec d'autres métaux, il permet de produire des fils et des bâtons de soudure (Pb/Sn), des caractères d'imprimerie (Pb/Sb), des bronzes à ciseler, des projectiles de munition (le trinitrorésorcinate de plomb est également utilisé comme amorce de munition).

La capacité qu'a le plomb à absorber les rayonnements X et gamma a conduit à son utilisation dans la production de matériels de radioprotection, le minium de plomb a longtemps été le matériau de choix pour protéger les pièces de fer ou de fonte de la corrosion. Divers oxydes et sels de plomb sont (ou ont été) employés pour la production de peintures, d'encre, d'émaux, de matières plastiques et de colorant capillaire. Le plomb est également utilisé en verrerie, notamment pour la production de cristaux. Certains sels organiques de plomb entrent dans la composition de lubrifiants [17].

I.1.4.2. Généralités sur le cadmium

Le cadmium est un élément relativement rare, présent dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles. Ces principales formes cristallines sont : le greenockite et l'hawleyite (CdS), l'otavite (CdCO_3), le montéponite (CDO) et la cadmosélite (CdSe). La source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère est principalement liée à l'activité volcanique, l'enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques résulte de l'altération des matériaux de la croûte terrestre et des retombées atmosphériques [18].

Le cadmium est un métal blanc argent, légèrement bleuté. Cet élément, appartenant à la famille des métaux de transition. Ses propriétés chimiques présentent beaucoup de similitudes avec celles du zinc. Il possède une résistance à la corrosion dans diverses atmosphères et plus particulièrement en milieu marin et s'utilise comme moyen de protection contre les neutrons thermiques. En solution, il se trouve principalement sous la forme de cations, à l'état d'oxydation (+II). Le rayon de cet ion et sa configuration électronique ressemble pour beaucoup à ceux du calcium. Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux et ne participe pas au métabolisme cellulaire. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus [18]. Les caractéristiques physico-chimiques du cadmium sont rassemblées dans le tableau I.3.

Tableau I.3: caractéristiques physico-chimiques du cadmium

Numéro atomique	48
Masse molaire	112.41 g/mol
Point de fusion	321°C
Point d'ébullition a la pression atmosphérique	765°C
Densité a 20°C	8.64
Densité de vapeur (air=1)	3.9
Tension de vapeur	0.0028 Pa a 157°C 0.184 KPa a 400°C 2.13KPa a 500°C
Hydro solubilité a 20°C (pour 100ml)	Insoluble
Isotopes 8	¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd, ¹¹¹ Cd, ¹¹² Cd, ¹¹³ Cd, ¹¹⁴ Cd, ¹¹⁶ Cd (21)
Configuration électronique	[Kr] 5S ² 4d ¹
Volume molaire (20°C)	13.00 cm ³ /mol
Rayon atomique	148.9 pm
Chaleur d'atomisation	112.05 KJ/mol
Energie de la 1ère ionisation	867.78KJ/mol
Energie de la 2ème ionisation	1631.42 KJ/mol
Energie de la 3ème ionisation	3616.30KJ/mol
Résistivité électrique (20°C)	6.83

❖ Utilisations du cadmium

Les propriétés chimiques et physiques uniques du cadmium en permettent l'utilisation dans une grande diversité d'application, notamment dans les accumulateurs rechargeables au nickel- cadmium, les revêtements anticorrosion maritimes et aérospatiaux, les pigments pour plastiques ainsi que dans les stabilisateurs pour le polychlorure de vinyle (PVC) en vue de le protéger de l'attaque chimique, de la lumière solaire et de la dégradation par la chaleur [19].

La fabrication des accumulateurs rechargeables au nickel-cadmium est à l'origine de plus de 60% de la demande de cadmium ; 75% de ces accumulateurs servent à alimenter des

appareils électroniques sans cordon, tels les outils électriques, les ordinateurs et les téléphones. Le reste trouve des utilisations industrielles comme l'alimentation de réserve, par exemple dans les salles d'opération des hôpitaux. Il existe une nouvelle demande potentielle pour les accumulateurs au nickel-cadmium sur le marché des véhicules électriques ; ce marché devrait prendre de l'expansion consécutivement à l'adsorption de règlements limitant à zéro les émissions des véhicules dans certains états comme la Californie [20].

I.1.4.3. Généralités sur le nickel

Le nickel est un élément chimique métallique blanc argenté de symbole Ni et de numéro atomique 28. Le nickel fait partie de la triade du fer et occupe le huitième groupe des éléments de transition avec le fer et le cobalt. Sa masse atomique est de 58,6934 g/mole, il est représenté sur notre planète par cinq isotopes stables: ^{58}Ni (68,85%) ; ^{60}Ni (26,10%) ; ^{61}Ni (1,15%) ; ^{62}Ni (3,60%) ; ^{64}Ni (0,90%)

Le nickel est un métal résistant, malléable, ductile et facilement polissable. Il est magnétique en dessous de 345 °C. Il est soluble dans l'acide nitrique dilué, passif (non réactif) dans l'acide nitrique concentré et ne réagit pas avec les bases. Le nickel a un point de fusion d'environ 1 455 °C, bout vers 2 730 °C, et possède une densité de 8,9. Le nickel figure en 28ème position des éléments les plus répandus dans la nature. La teneur de la croûte terrestre en nickel est d'environ 0,008 % en poids. Le noyau de la terre contient sans doute de grandes quantités de nickel. Le nickel n'existe pas à l'état élémentaire sauf dans les météorites [9].

❖ Utilisations du nickel

Le nickel entre dans la composition de nombreux alliages en raison de ses caractéristiques de dureté et de résistance à la corrosion. Il est aussi utilisé pour la protection des pièces métalliques et dans le traitement avant chromage. Associé au cadmium, il entre dans la fabrication d'éléments de batteries. Son emploi comme catalyseur dans l'industrie chimique est important. Dans les pollutions d'origine industrielle, on le retrouve généralement associé aux cyanures, au mercure, à l'arsenic, au chrome, etc. Le nickel est utilisé aussi dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux [21]. Il est également employé dans la production d'alliages non ferreux (pièces de monnaie, outils, ustensiles de cuisine...). Il est utilisé dans les batteries nickel-cadmium et comme

catalyseur en chimie organique. Il entre dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques. Il est employé en solution pour le nickelage électrolytique [21].

I.1.5. Hydrolyse des métaux lourds

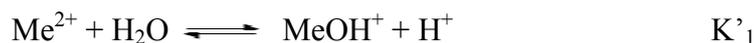
En milieux aqueux, les cations métalliques existent sous une forme hydratée.

L'attraction et l'organisation des molécules d'eau autour des ions sous l'effet des interactions dipolaires s'exercent sur plusieurs couches. Cependant, il convient de distinguer la première sphère d'hydratation, comprenant les molécules d'eau au contact du cation et des couches les plus éloignées. Par conséquent, l'écriture Me^{2+} est une simplification pour l'ion divalent hydraté ou complexé $[Me(OH_2)_n]^{2+}$

Ces molécules de la sphère d'hydratation peuvent perdre des protons et laisser place à des oxy et hydroxycomplexes. La réaction exacte s'écrit donc pour un cation Me de valence 2 et de nombre de coordination n :



Réaction écrite plus simplement :



Quelques valeurs de pK_1 de métaux sont présentées dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Constante de première hydrolyse de quelques cations (pK_1)

Cation	pK_1 associé
Hg ²⁺	2,4
Pb ²⁺	7,7
Cu ²⁺	7,7
Zn ²⁺	9,0
Ni ²⁺	9,7
Cd ²⁺	10,1

Ces réactions de déprotonation s'opèrent successivement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de molécules d'eau dans la sphère d'hydratation. En écriture simplifiée, on a donc une série d'équilibres du type :



D'après ces réactions, il apparaît un lien entre le pH (car les réactions mettent en jeu des protons) et le degré d'hydrolyse des métaux. Les figures I.1, I.2 et I.3 présentent les courbes de distribution des plusieurs espèces Cd²⁺ Pb²⁺ et Ni²⁺ hydroxylées en fonction du pH.

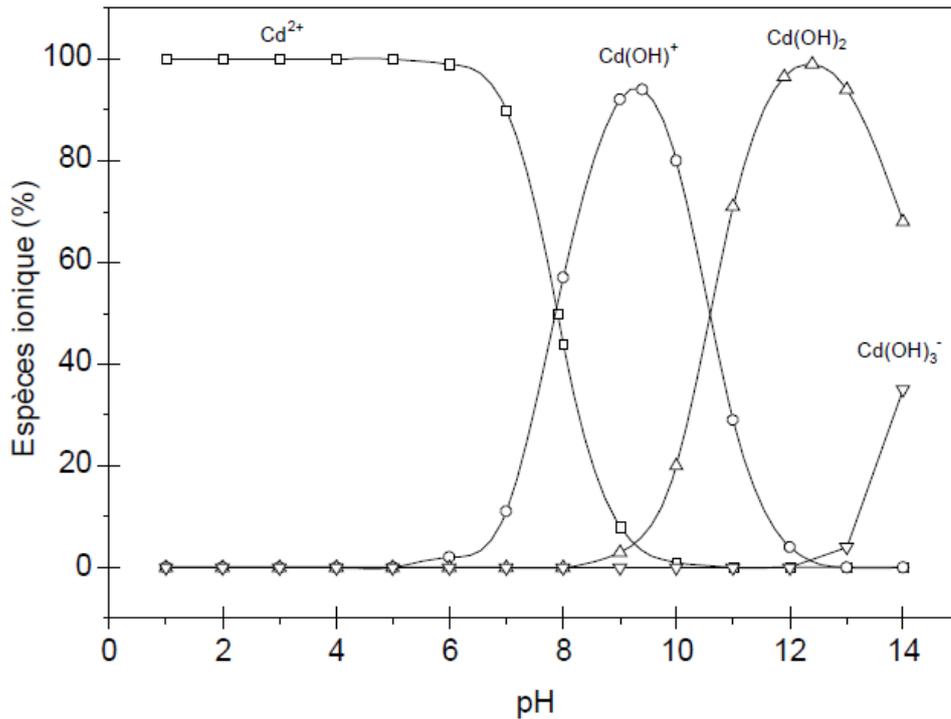


Figure I.1: courbe de distribution de plusieurs espèces Cd^{2+} hydroxylées en fonction du pH; d'après les travaux Smičiklas et al [22].

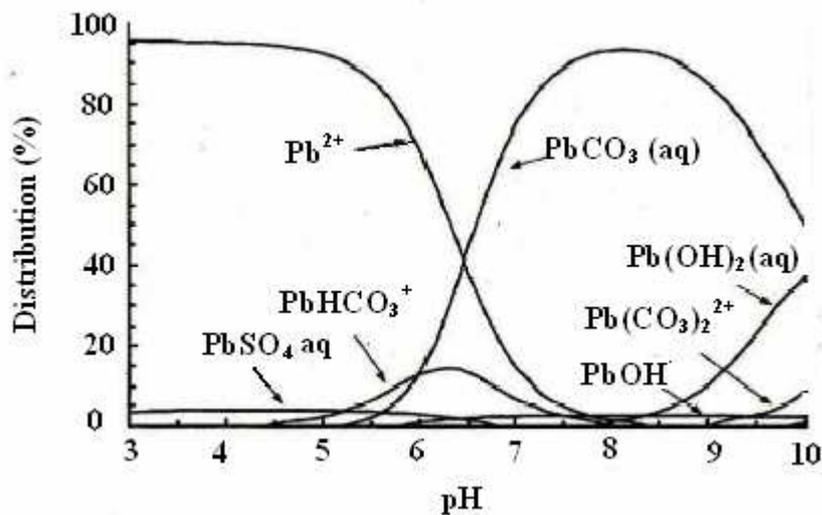


Figure I.2 : Courbe de distribution des espèces Pb^{2+} hydroxylées en fonction du pH d'après les travaux de S. Montinaro et coll. [23].

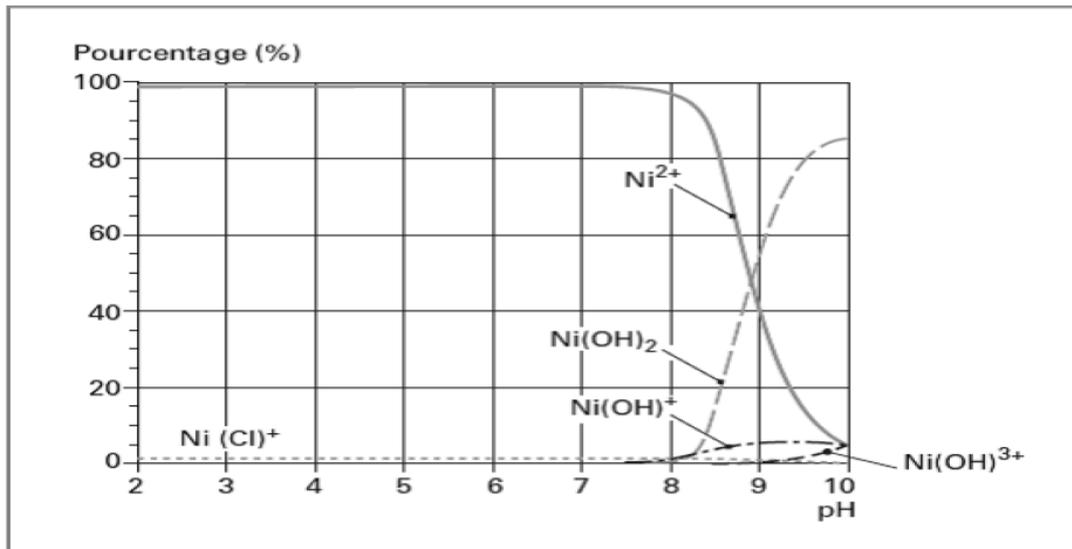


Figure I.3: Diagramme de spéciation du nickel, $3 \cdot 10^{-3}$ M à 25°C et à force ionique nulle [24].

I.1.6. Méthodes de traitement des métaux lourds

En raison de ses effets nuisibles, la pollution de l'eau provoquée par les métaux lourds est considérée comme un risque sérieux pour l'environnement et particulièrement pour la santé humaine [25]. Leur toxicité a conduit les pouvoirs à mettre en place une législation et une réglementation contraignante, pour permettre de limiter le risque de ces polluants métalliques. A cet effet, de nombreuses études sont réalisées pour combattre la pollution que ces métaux engendrent. Elles portent, soit sur le remplacement dès l'origine du procédé industriel des métaux toxiques par des métaux non toxiques, soit par leur piégeage. En ce qui concerne ce dernier point, les métaux piégés peuvent également être stabilisés en vu de leur stockage. Cette étape permet de réduire leur biodisponibilité et par conséquent leur toxicité [26]. Pour cela des techniques très variés qui relèvent de la physique, de la thermique, ou de la chimie sont utilisées. Le tableau ci-dessous (tableau I.5) illustre quelques techniques de récupération des métaux lourds.

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

L'intérêt de cette opération est plus en plus orienté vers l'utilisation d'adsorbant ou biosorbant de plus en plus performants.

C'est pour cela que nous nous sommes intéressés dans ce travail à la méthode d'adsorption sur une hydroxyapatite naturelle.

Tableau I.5 : technique de récupération des métaux lourds [10, 11]

Méthode	Description
Physique	<p>Lavage physique : consiste à éliminer la phase de taille et /ou de densité dans laquelle sont concentrés les métaux lourds (phase de concentration, en général la fraction la plus fine), par diverses techniques (tamisage, filtration...).</p> <p>Stabilité : par injection de ciment (ou matériau analogue) + eau pour piéger le polluant dans un milieu non lessivable et stable dans le temps.</p> <p>Inertage : par mélange à la chaux ou à la cendrée.</p>
Chimique	<p>Modélisation et extraction: injection in situ d'une solution de lessivage (acide pour les métaux lourds, HCL, HNO₃ ou H₂SO₄) + pompage et recyclage de la solution, ou traitement sur site après excavation éventuellement combinée à une séparation granulométrique.</p> <p>Réaction de réduction : visant à changer la spéciation par mise en place dans une nappe phréatique d'une barrière perméable contenant de la grenaille de fer en solution acide. Le fer oxydé en Fe²⁺ réduit les ions métalliques. Egalement utilisée pour faire précipiter les métaux et limiter ainsi leur mobilité.</p> <p>Electro-réhabilitation : application d'un courant continu intense dans le sol provoquant la migration des cations métalliques vers une cathode insérée dans une cavité semi-perméable dans laquelle circule une solution acide permettant d'extraire les éléments.</p> <p>Précipitation : consiste en une transformation de composés métalliques fortement dissociés en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques.</p>

Physico-chimique	<p>Décantation : permettant de séparer des éléments solides en suspension dans un liquide, en fonction de leur différence de densité.</p> <p>Flottation : procédé permettant de séparer des éléments solides en suspension dans un liquide, en fonction de leur différence de densité.</p> <p>Filtration : procédé permettant de séparer un solide en suspension, par exemple un précipité, du liquide dans lequel il se trouve, en filtrant le solide à travers un milieu poreux qui peut être facilement pénétré par les liquides.</p> <p>Echange d'ions : une certaine substance insoluble (résine) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe.</p> <p>Adsorption : phénomène d'interface qui permet la fixation de molécules à la surface d'un solide par des liaisons physiques ou chimiques.</p>
Electrochimiques	<p>Electrodialyse : sert à concentrer les espèces ioniques contenues dans une solution sous l'influence d'un champ électrique.</p> <p>Cémentation : est un procédé hétérogène dans lequel des ions métalliques présents en solution sont précipités par un métal plus réducteur, par le biais d'une réaction d'oxydoréduction.</p>
Thermique	<p>Incinération : utile pour les métaux volatilisables comme Cd, Pb ou Zn, récupérés avec les gaz puis recyclés.</p>

I.2. Généralités sur l'adsorption

La problématique des eaux contenant des composés peu biodégradables tels que les composés organiques et les métaux lourds a conduit au développement de procédés efficaces. Parmi eux, on trouve le procédé d'adsorption qui a déjà démontré ses potentialités [13]. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz [11].

Le terme générique « adsorption » est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide et des surfaces solides [27].

I.2.1. Adsorption

L'adsorption est un phénomène d'accumulation d'un soluté (nommé adsorbat) sur une surface d'un solide (adsorbant). Elle est utilisée dans différents domaines à savoir [28] :

- Environnement : dans la récupération des molécules organiques et inorganiques contenues dans les eaux résiduaires industrielles, la récupération du gaz carbonique des fumées industrielles...
- Séparation et purification des gaz et des liquides, comme: la séparation du dioxyde de soufre de gaz d'évents par adsorption sur les zéolithes, séparation des molécules génératrices de goûts et d'odeur de l'eau potable par leur adsorption sur du charbon actif, séparation de sucres (adsorption du fructose sur des zéolithes pour le séparer du glucose et obtenir un sucre blanc)...
- Pétrochimie : dans la purification des gaz naturels.

I.2.2. Types d'adsorption [27, 28]

- **Adsorption physique ou physisorption**

La physisorption est un processus impliquant une faible perturbation de la structure électronique de la molécule, atome ou ion lors de l'adsorption. Elle met en jeu des forces faibles, de type Van Der Waals (forces de Keesom, de Debye et London) et des forces d'interaction électronique dues à la polarité des surfaces et à la polarisation des molécules. Ces forces, sur une surface ouverte, sont moins importantes que celles dans les micropores. Dans ces derniers, l'adsorption est due au recouvrement des forces sur les deux parois du micropore. Au fur et à mesure que la largeur du pore augmente le potentiel d'adsorption diminue jusqu'à ce que le pore devienne l'analogue de deux surfaces ouvertes.

Etant exothermique et réversible, l'adsorption physique est accélérée à basse température et se produit sans modification de la structure moléculaire de l'adsorbât.

- **adsorption chimique ou chimisorption [27]**

La chimisorption est un processus impliquant des liaisons covalentes et parfois ioniques entre les atomes de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbât.

Contrairement au phénomène d'adsorption chimique s'observe aux hautes températures, elle met donc en jeu une chaleur d'adsorption assez grande. La chimisorption dépend fortement de la nature de l'adsorbant et donc implique l'existence à la surface du solide d'un certain nombre de sites d'adsorption sur lesquels les molécules, radicaux ou ions

peuvent se fixer. Elle engendre une couche mono moléculaire et elle est souvent difficilement réversible.

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont récapitulées dans le tableau I.6.

Tableau I.6: caractéristiques de l'adsorption physique et chimique [29]

Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption basse	Chaleur d'adsorption élevée
Non spécifique	Très spécifique
Formation de monocouche ou de multicouches	Formation de monocouche seulement
Rapide, réversible	Peut être lente et irréversible
Pas d'échange d'électrons	Formation de liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption à une température constante, donne la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface liquide-solide.

I.2.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption :

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption [29], parmi ces facteurs sont :

I.2.3.1. Nature de l'adsorbat [9,13, 30, 31]

a) La solubilité

Les composants les moins solubles sont adsorbés plus facilement

b) Structure moléculaire

Plusieurs paramètres liés à la structure moléculaire de l'adsorbat influent de façon très variée sur l'adsorption, parmi eux on peut citer :

- Les chaîne à ramification sont plus facilement adsorbées que les non ramifiés ;
- Les molécules contenant des liaisons insaturées sont plus facilement adsorbés que les molécules à liaison saturées ;
- La nature des groupements fonctionnels de surface

c) Polarité

Plus une substance est polaire, plus est grande son adsorption sur une surface polaire.

De même, moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire.

I.2.3.2. Nature de l'adsorbant

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, parmi ces caractéristiques nous citons.

a) La surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique du solide. Elle est classée en deux types : surface interne et surface externe.

- Surface interne : est la surface microporeuse et méso poreuse représentée par les parois des micropores. Elle peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme.
- Surface externe : est la surface non-microporeuse ou la surface externe qui comprend les parois des micropores et la surface externe.

b) Le volume des pores et leurs distributions

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

I.2.3.3. Conditions opératoires**a) La température**

L'adsorption étant exothermique, les résultats sont meilleurs à froid. Par conséquent, toute élévation de la température diminue l'efficacité de l'adsorption sauf pour la chimisorption qui nécessite plus d'énergie. En choisissant une température appropriée, on peut optimiser l'adsorption.

b) Le pH

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. Généralement les composés acides s'adsorbent à faible pH et les composés basiques à un pH élevé.

I.2.4. Isothermes d'adsorption :

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbé sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. Selon le couple adsorbé-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La figure I.4 montre cinq types d'isothermes, établis par l'IUPAC (International Union Of Pure And Applied Chemistry) [29]. Ces types d'isothermes se rencontrent dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse comme aussi en phase aqueuse.

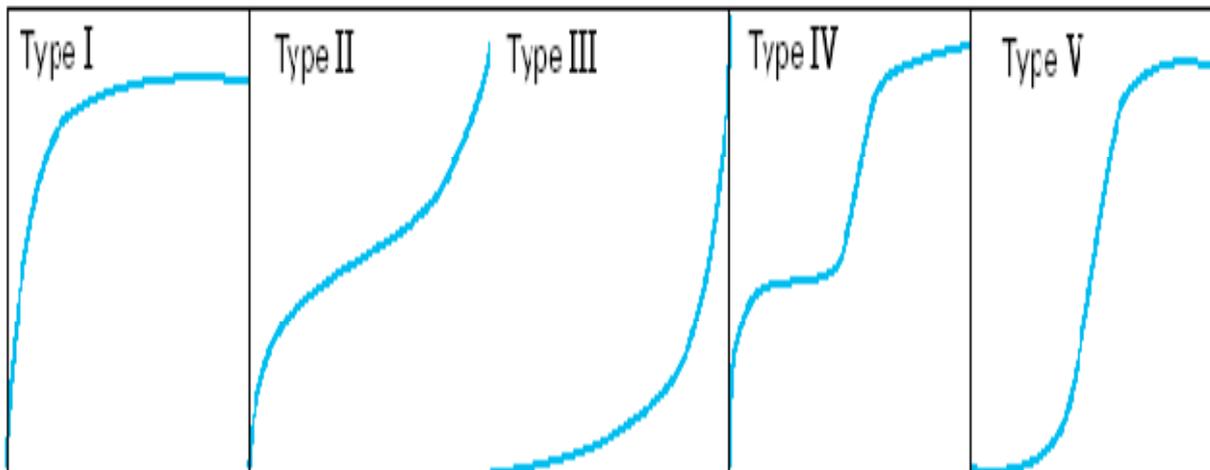


Figure I.4 : différents types d'isothermes d'adsorption.

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

- **Isotherme d'adsorption de type I :**

Isotherme de type **I** est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouche. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir et dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

- **Isotherme d'adsorption de types II et III :**

Les isothermes de types **II** et **III** sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en synthèse bibliographique multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type **I** et **II**.

- **Isotherme d'adsorption de type IV :**

Les isothermes de type **IV** sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la

seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

- **Isotherme d'adsorption de type V :**

Les isothermes de type **V** sont caractéristiques d'adsorbant microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type **III**, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.

Après avoir la saturation ($P/P_0=1$), en déterminant les volumes de vapeur restant adsorbée sur le solide pour les valeurs de pression relatives (P/P_0) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur P/P_0 donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes **IV** et **V**, et parfois pour les isothermes **II** et **III**. Les différentes formes des boucles d'hystérésis classées par l'IUPAC sont représentées sur la figure I.5 [32].

- La boucle d'hystérésis **H1** présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de pores de taille uniforme et sans présence d'interconnexion.
- La boucle d'hystérésis **H2** présente une branche d'adsorption inclinée et une branche de désorption quasi verticale : elle est observée dans le cas d'adsorbants
- La boucle d'hystérésis **H3** est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- La boucle d'hystérésis **H4** est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des pores en fentes. Elle est généralement rencontrée dans les isothermes de type **I**.

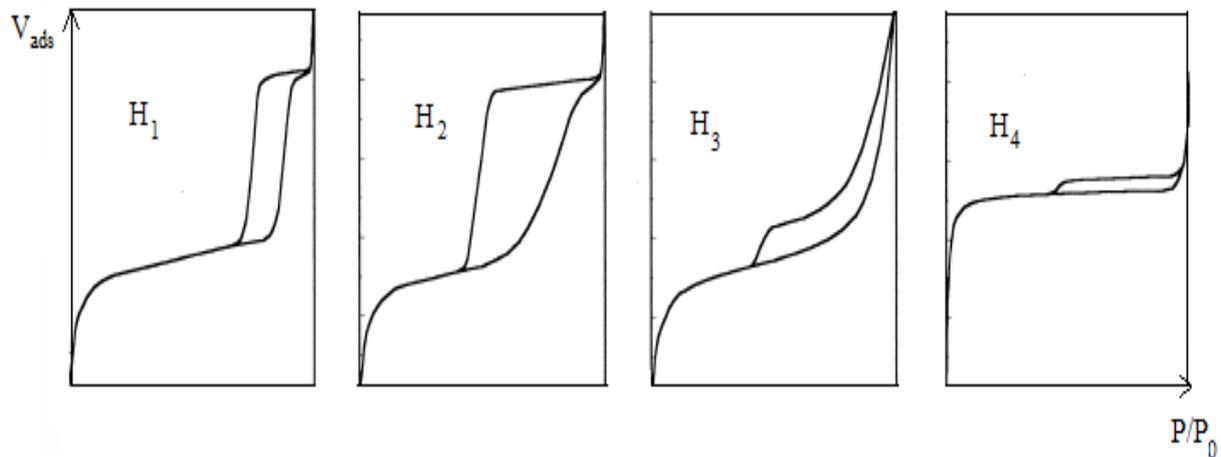


Figure I.5: classification des boucles d'hystérésis selon l'IUPAC.

L'absence d'hystérésis indique que le solide ne contient que des micropores ou que les pores du solide sont tubulaires et fermés à une extrémité.

I.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption [33]

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche.

Toutefois l'adsorption du soluté en multicouche a été observée dans certains cas, en se basant sur la forme des isothermes établies et sur le fait que la surface spécifique évaluée à partir de l'hypothèse d'une monocouche est trop faible. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante:

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / m \quad (I.1)$$

Où :

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbé en (mg/l);

C_t : concentration du métal à l'instant t dans la solution en (mg/l);

m : masse de l'adsorbant;

q_t : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g);

V : volume de la solution (L).

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées.

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir aux à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.

I.2.5.1. Modèle de Langmuir

Modèle de Langmuir, proposée en 1918 repose sur les hypothèses ci-dessous.

- ✚ Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- ✚ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon activé.
- ✚ Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- ✚ L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

Le développement de la représentation de Langmuir, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- ✚ la surface du solide est uniforme
- ✚ la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide
- ✚ l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche
- ✚ il y a équilibre entre les molécules des deux phases.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante:

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

Où :

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

q_m : la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg)

C_e : la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

L'équation est linéarisable de la manière suivante:

$$C_e / q_e = K_D / q_m + C_e / q_m \quad (I.3)$$

En traçant la droite $C_e / q_e = f(C_e)$, on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche, en ce qui concerne l'adsorption en phase liquide, le modèle de Langmuir donne plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant (figure I.6).

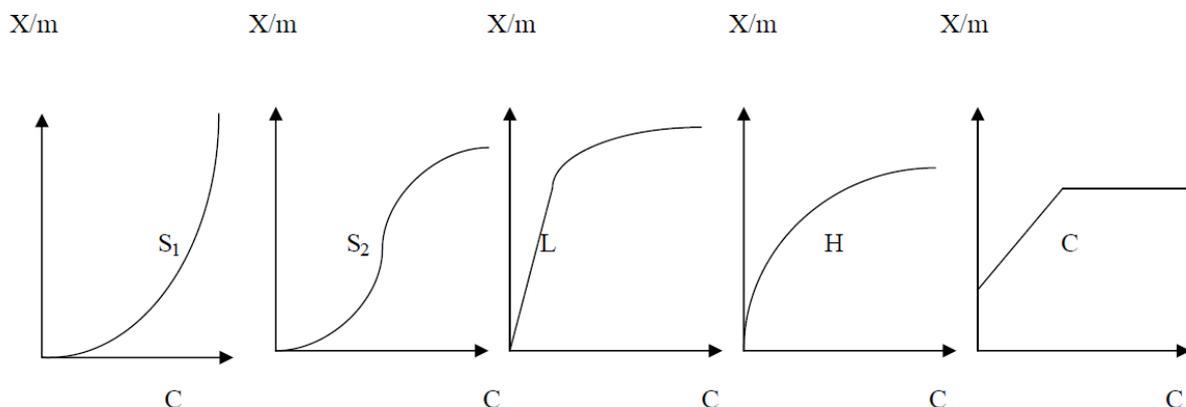


Figure I.6: Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse

➤ **Type S**

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

➤ **Type L**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

➤ **Type H**

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

➤ **Type C**

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage

I.2.5.2. Modèle d'adsorption de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés.

En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations suivantes:

La tension superficielle d'un corps dissout à la concentration C peut s'exprimer par la relation:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha C_e^{1/n} \quad (I.4)$$

En divisant l'équation par rapport à la concentration du corps dissout, on obtient $d\sigma/dC_e$, qu'on peut reporter dans l'équation de Gibbs qui devient:

$$\Gamma = K_f \cdot (C_e/RT) \cdot \alpha \cdot C_e^{(1/n)-1} \quad (I.5)$$

L'équation de Freundlich s'écrit alors:

$$q_e = (X/m) = K_f C_e^{1/n} \quad (I.6)$$

Où :

σ : tension superficielle (énergie accumulée en surface);

Γ : excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface;

X : nombre de grammes de substance adsorbée;

$q_e = (X/m)$: quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l);

K_f et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

Des valeurs élevées de K_f et n traduisent une forte adsorption des solutés, n a toujours une valeur supérieure à 1 et souvent voisine de deux.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante:

$$\ln (X/m) = 1/n \ln C_e + \ln K_f \quad (I.7)$$

En portant $\ln (X/m)$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_f$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_f et n .

I.2.5.3. Modèle de Temkin

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.

L'isotherme de Temkin représenté par l'équation suivante:

$$\theta = (R.T/ \Delta Q). \ln K_0.C_e \quad (I.8)$$

θ : représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation:

$$\theta = (X/m) / (X/m)_0 \quad (I.9)$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre, en (mg/l);

K_0 : constante d'équilibre;

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption;

(X/m) : quantité du soluté fixée par unité de masse du solide (mg/g);

$(X/m)_0$: capacité initiale d'adsorption, en (mg/g).

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante:

$$(X/m) = (X/m)_0. (R.T/ \Delta Q). \ln K_0 + (X/m)_0. (R.T/ \Delta Q). \ln C_e \quad (I.10)$$

Si on trace $(X/m) = f(\ln C_e)$, on obtient une droite de la pente et d'ordonné à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et ΔQ .

I.2.5.4. Modèle B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées, représentée sur la figure I.7.

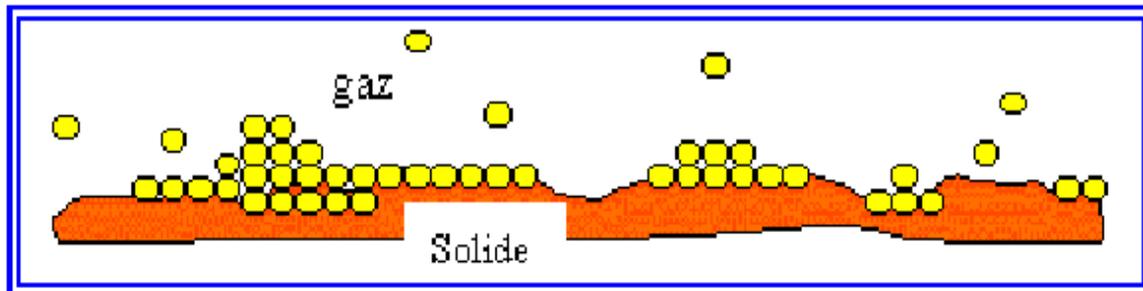


Figure I.7: Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration C_s de saturation.

L'isotherme de (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption reliant la première couche des molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante:

$$\frac{C}{(C_s - C)} \left(\frac{X}{m} \right) = \frac{1}{A \cdot X_0} + \frac{A - 1}{A X_0} \left(\frac{C}{C_s} \right) \quad (\text{I.11})$$

Où :

C_s : concentration de saturation, en (mg/l);

X_0 : masse d'impuretés adsorbée par la première couche;

A : constante déterminée empiriquement.

I.2.6. 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 là où les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques [34].

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

I.2.6.1. Modèles basés sur la réaction

a) Modèle de pseudo-premier ordre

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

Supposons maintenant qu'une molécule d'un colorant, après avoir traversé le film, rencontre au site actif du solide et réagisse suivant une cinétique de premier ordre, l'équation différentielle de Laguerre 1898 est [35]:

$$dq_t/dt = K_1 (q_e - q_t) \quad (I.12)$$

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à un instant t . k_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de q_t en mg/g à l'instant t est obtenue par l'équation I.1.

L'intégration de l'équation I.12 entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant et entre 0 et q_t pour les quantités adsorbées, conduit à :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (I.13)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . l'ordonnée à l'origine et la

la pente de la droite obtenue permet de calculer q_e théorique est la constante de vitesse du premier ordre respectivement.

b) Modèle de pseudo- second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre et son équation différentielle s'écrit [36]:

$$dq_t/dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (I.14)$$

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

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

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + K_2 t \quad (I.15)$$

Ou encore :

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

I.2.6.2. Modèles basés sur la diffusion :

a) Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitant, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [37]:

$$\ln C_t/C_0 = -K_f A/V .t \quad (I.16)$$

Avec :

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

A/V : Rapport entre la surface externe d'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}).

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

b) Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitant dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire [38]:

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (I.17)$$

Avec :

K_d : constante de diffusion intra particulaire ; C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite ;

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

I.2.7. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant [39]. L'adsorption du soluté sur la surface d'un adsorbant se produit principalement en trois étapes placées en série. La première étape est le transfert de matière externe (couche limite) et la deuxième est le transfert de matière interne (dans la structure poreuse du solide) et le dernier est le processus d'adsorption est limité par la vitesse de la réaction d'adsorption (figure I.8).

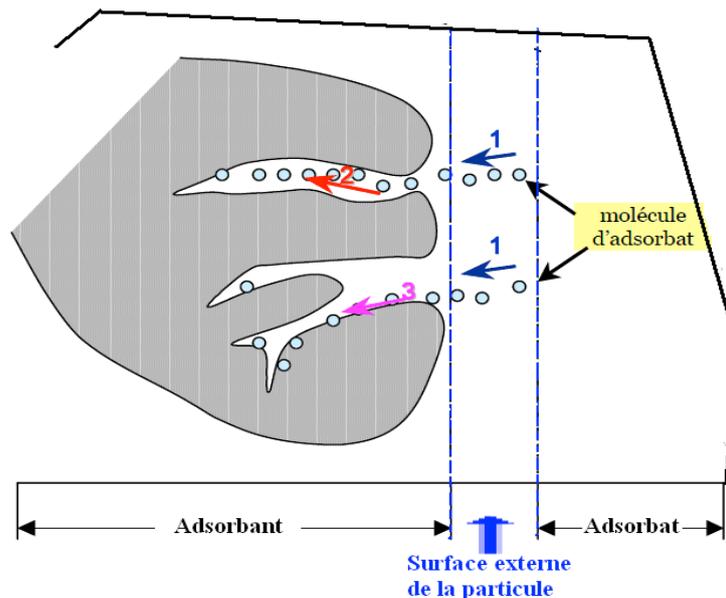


Figure I.8 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.

1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- diffusion de surface.

I.2.8. Principaux types d'adsorbants

Les principaux types d'adsorbants sont :

a. Les argiles

Les argiles sont connues comme adsorbants de certains ions métalliques. Ils peuvent être utilisés comme adsorbants en phase aqueuse pour éliminer la matière organique. Plusieurs types d'argiles sont utilisés en particulier la bentonite et la kaolinite, grâce à leur porosité d'adsorption et leur capacité d'échange cationique intéressante. Par ailleurs, la capacité de rétention des argiles reste toujours moins importante comparée à d'autres adsorbants [40].

b. Les zéolithes

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

Les zéolithes se distinguent des autres types d'adsorption par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme. Elles sont constituées d'un arrangement de SiO_4 et AlO_4 qui sont connectées par leurs sommets, une faible partie seulement de ces zéolithes existe à l'état naturel la plupart sont synthétisées [41].

c. Le gel de silice

Le gel de silice est un hydroxyde de silicium $\text{Si}(\text{OH})_4$, préparé à partir des silicates de sodium. L'intérieur de chaque grain de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène. La présence de groupements hydroxyles confère une polarité à la surface, ce qui fait que les molécules polaires telles que l'eau, les alcools, les phénols et les amines sont adsorbés préférentiellement par rapport aux molécules non polaires. Les grains de gel de silice sont poreux et la taille des pores dépend fortement de la méthode de préparation utilisée. La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800 m^2/g [40].

d. Charbon actif

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée, possédant une surface spécifique très développée, et un haut degré de porosité, possédant un réseau de micropores très développés, ce qui leur confère un pouvoir d'adsorption très élevé. Ce sont des carbones que l'on a activés afin

d'accroître leur pouvoir adsorbant. C'est un adsorbant non ou peu spécifique qui est actuellement l'un des plus fabriqués et des plus utilisés industriellement pour l'élimination des composés organiques et quelques métaux lourds en traces [37].

e. Les phosphates naturels et les apatites

De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer le pouvoir de rétention des phosphates naturels et synthétiques vis-à-vis des métaux lourds, contenus dans les sols et les eaux. Le processus de rétention des métaux dépend largement des caractéristiques physicochimiques de ces phosphates de calcium.

La capacité de rétention du phosphate naturel peut être améliorée par son activation, qui est basée surtout sur la modification des propriétés de sa surface par la création de sites actifs, ou l'amélioration de sa porosité. L'activation dépend de plusieurs facteurs en particulier la granulométrie du phosphate et les conditions de son traitement. Dans ce but, l'attention des scientifiques est concentrée sur la famille des phosphates de calcium qui semblent être appropriés, en tant que matériaux fixateurs, comme les apatites qui ont une forte capacité d'immobiliser des ions métalliques quand ils sont mis en contact d'une solution. La solution pour accomplir la haute performance à un prix bas était trouvée dans l'utilisation comme adsorbant de métaux lourds : de l'hydroxapatite, composante inorganique importante trouvée dans le corps humain [42].

CHAPITRE II

**Structure, méthodes d'élaboration et caractérisation de
l'hydroxyapatite**

Les phosphates de calcium évoluent en milieu naturel vers la structure apatitique. L'apatite est donc le minéral phosphaté le plus abondant sur terre et se forme dans un grand nombre d'environnement [43].

Par ailleurs dans les milieux vivants, les phosphates de calcium apatitiques jouent un rôle crucial dans les processus biologiques. Ils constituent la phase minérale des tissus calcifiés (os et dents) et contribuent par conséquent aux fonctions vitales de l'organisme [44].

Les phosphates de calcium, et plus particulièrement l'hydroxyapatite, sont étudiés pour piéger et stocker les métaux lourds contenus dans les déchets solides ou les effluents liquides. Ces minéraux présentent, en effet, de nombreuses propriétés ayant un intérêt particulier pour ces applications [21].

Les biomatériaux ont été développés pour préserver l'intégrité et le confort de vie des personnes souffrant de déficiences fonctionnelles graves ou victimes de blessures ou de brûlures. L'objectif de leur développement est de permettre la fabrication de dispositifs d'assistance corporelle capables de suppléer les fonctions des organes lésés.

II-1. Généralités sur les apatites

Le terme générale <<apatite>> est donné à quatre types de composés : la fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) qui est la plus répondeuse, la chlorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), et la bromoapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br}$). Les cations Ca^{2+} constituant les différents cations tels que Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Mn^{2+} ; tandis que les oxyanions AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, SO_4^{2-} et SiO_4^{4-} peuvent remplacer PO_4^{3-} [45].

Les apatites existent naturellement soit sous forme de roches phosphatées à base de fluoroapatite carbonatée [46]; soit sous forme de tissu solide constituant l'édifice des os et de l'émail dentaire, et il est dans ce cas constitué essentiellement d'hydroxyapatite. Parmi les apatites précitées, l'hydroxyapatite calcique suscite l'attention des chercheurs grâce à ses diverses propriétés et son **importance** [47].

Les phosphates de calcium apatitiques présentent de nombreuses compositions chimiques. Ils peuvent apparaître sous forme d'hydrate, d'hydroxydes ou d'anhydrides. Suivant le rapport molaire Ca/P, on distingue différents types de phosphates de calcium regroupés dans le tableau II.1 [48].

II.2. Composition et Structure de l'hydroxyapatite :

C'est un sel très peu soluble, qui peut être synthétisé par précipitation à partir des solutions de phosphates de calcium [49]. Sa formule générale typique est $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ avec une structure cristalline hexagonale, et rapport Ca/P allant de 1,2 à 2 ; pour une HAP stœchiométrique idéale, le rapport Ca/P est de 1,67 et la densité égale à 3,219 [50].

L'hydroxyapatite est l'apatite la plus simple, de paramètres cristallographiques $a = 9,421 \text{ \AA}$, $c = 6,884 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$ [51,52]. La structure cristallographique de l'hydroxyapatite est représentée sur la figure II.1. L'hydroxyapatite est formée d'un empilement de tétraèdres d'ions phosphate qui constituent deux types de tunnels parallèles à l'axe c :

- le premier correspond à l'axe ternaire du cristal. Il est occupé par des ions calcium.
- le second correspond à l'axe sénaire hélicoïdal et situé au sommet de la maille élémentaire. Les parois de ce tunnel sont constituées d'atomes d'oxygène ou de calcium et il est occupé par les ions hydroxyde.

Tableau II.1: principaux phosphates de calcium [48]

Phosphates de calcium	Formule chimique	Nom abrégé	Ca/P
Phosphate mono calcique anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	0,50
hydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MCPM	0,50
Phosphate dicalcique anhydre (monétite)	CaHPO_4	DCPA	1,00
Hydraté (brushite)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1,00
Phosphate de calcium α , β ou γ	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$		1,00
Phosphate octocalcique triclinique	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCPT	1,33
Apatite	$\text{Ca}_8\text{H}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6$	OCPa	1,33
amorphe	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	OCPam	1,33
Phosphate tricalcique α ou β	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CP (α ou β)	1,50
Apatite	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	TCPa	1,50
amorphe	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2$	ACP	1,50
Hydroxyapatite phosphocalcique	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1,67
Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

Les ions qui se trouvent dans les tunnels sont peu liés au reste du réseau qui constitue l'édifice stable, ce qui confère aux apatites des propriétés d'échangeur d'ions et d'accepteur de petites molécules (O_2 , H_2O ,...). Comme cela est illustré dans la Figure II.2, l'environnement entourant le calcium dans les deux sites est différent. Chaque site Ca(I) est coordonné de neuf atomes d'oxygène (O) appartenant à six différents anions de PO_4^{3-} ; six de ces oxygènes sont localisés à moins de 2.55 Å du cation, tandis que les trois autres sont plus loin. Les cations Ca(II) ont une coordination septuple moins régulière : Ils sont entourés de six atomes d'oxygènes appartenant à cinq différents anions phosphates et à un groupe hydroxyle[53].

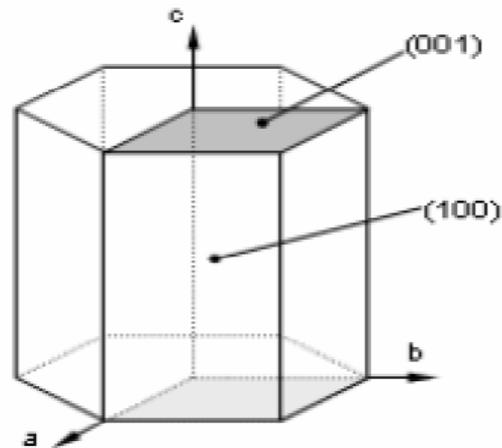


Figure II.1.: Structure cristalline de l'hydroxyapatite [54].

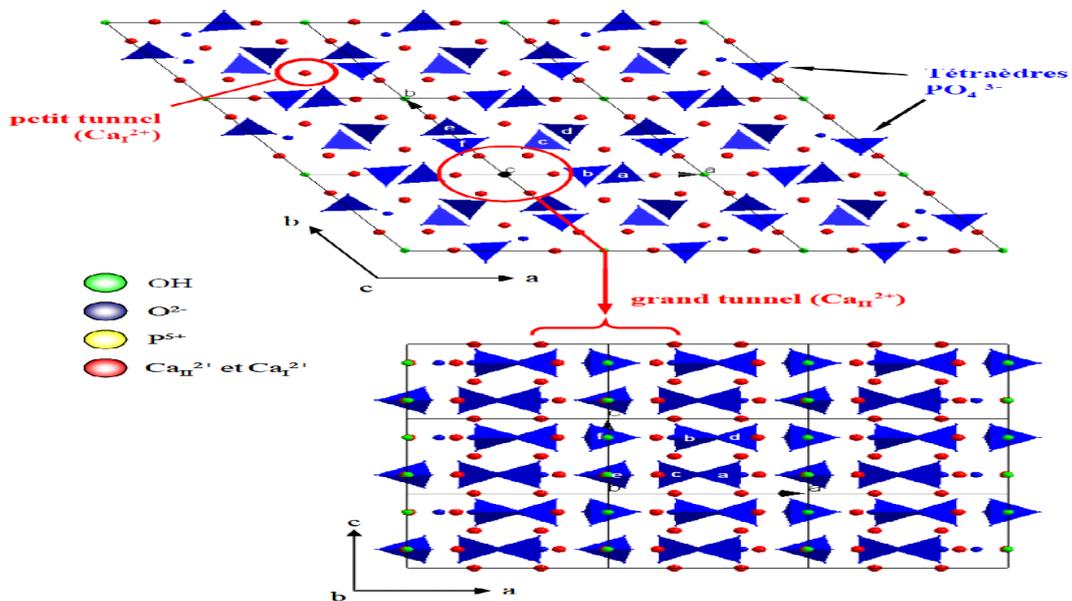


Figure II.2: Projection de la structure de l'hydroxyapatite sur les plans (001) et (010) [55].

II.3. Propriétés de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite présente de nombreuses propriétés ayant un intérêt dans le domaine de rétention des métaux lourds telles que :

- La capacité d'accueillir de très nombreux ions.
- La stabilité chimique.

- La stabilité thermique.
- La rétention de métaux lourds se trouvant en très faibles quantités en solution.

II.3.1. substitution dans le réseau apatite

Le réseau apatite est très flexible, il peut admettre à la fois des substitutions anioniques et cationiques. Ces substitutions engendrent de manière générale une baisse de cristallinité, une diminution de la stabilité thermique, ainsi qu'une augmentation de la solubilité [56].

Les différentes apatites dérivent de l'HAP par la substitution totale ou partielle des cations et anions par d'autres cations ou anions ou des lacunes [57].

La présence de deux tunnels offre à l'apatite d'autres possibilités de substitutions, tout en gardant sa structure. L'ion Ca^{2+} peut être facilement échangé par d'autres cations dont la taille et la charge peuvent être différentes de celle de Ca^{2+} [56]. Il peut être indifféremment remplacé par un ion monovalent, bivalent ou trivalent, voir par une lacune.

Les ions PO_4^{3-} peuvent être substitués partiellement ou totalement par les groupements divalents, par des ions trivalents, ou par des ions tétravalents. Mais l'existence d'apatites contenant des sites PO_4^{3-} lacunaire n'a jamais été rapportée. Le second site anionique (OH^-) peut être aussi être occupé par des ions monovalents, bivalents ou des lacunes [58].

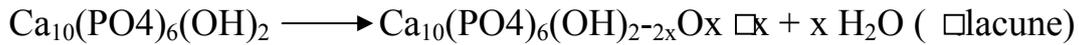
Nous rassemblons dans le tableau II.2 ci-dessous les principaux cas de substitution :

Tableau II.2: quelques substitutions dans la structure apatitique [58].

Me			XO ₄			Y		
Ca^{2+}	Sr^{2+}	Cd^{2+}	PO_4^{3-}	SiO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	OH^-	F^-	Cl^-
Mg^{2+}	Ba^{2+}	Pb^{2+}	SO_4^{3-}	MnO_4^{3-}	VO_4^{3-}	Br^-	I^-	□
Cu^{2+}	Zn^{2+}	□	CrO_4^{3-}	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	S^{2-}	O^{2-}	CO_3^{2-}
Na^+	K^+	U^{4+}	SiO_4^{4-}					

II.3.2. Stabilité thermique :

La composition chimique, la cristallinité et la morphologie de l'HAP dépendent fortement des processus de synthèse. En raison de sa structure stable, l'HAP ne se décompose, en l'absence de l'eau, qu'à des températures très élevées [59]. A partir de 1000°C jusqu'à 1360°C l'HAP perd graduellement ses groupements (OH^-) favorisant l'apparition de l'oxyapatite (OAP) [60].



Cette réaction est réversible et la déshydratation de l'oxyapatite sous atmosphère de vapeur d'eau à 900°C peut être utilisée pour déterminer la teneur en OAP.

Au dessus de 1360°C, l'oxyapatite se décompose en phosphate tétracalcique (TTCP) ($\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$) et en phosphate tricalcique α (α TCP) ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Il faut noter que l'HAP ne se déshydrate pas complètement avant décomposition.



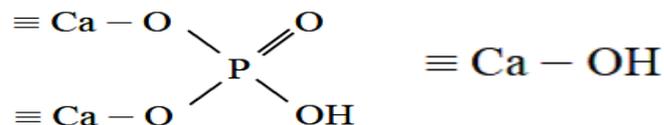
Cette réaction est aussi réversible. Le mélange des phases TTCP et α TCP mène, suite à un refroidissement progressif à l'OAP [31].

II.3.3. Stabilité chimique

L'hydroxyapatite possède une stabilité chimique très importante qui est liée à sa faible solubilité et aux groupes fonctionnels de sa surface, ces deux derniers sont considérés comme les principaux facteurs de rétention des métaux lourds.

- **Surface de l'HAP : groupes fonctionnels de surface** [54]

D'après la littérature, l'HAP présente à sa surface des sites réactionnels de nature différente : des groupements fonctionnels phosphate et des groupements fonctionnels hydroxyle. La surface de l'HAP a des propriétés amphotères et porte les sites suivants :

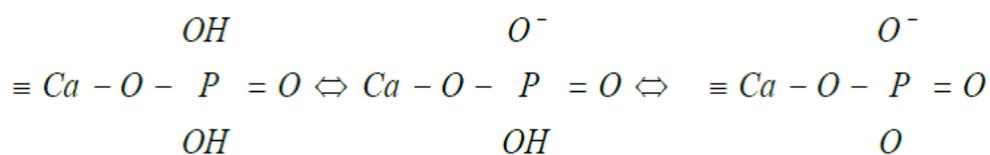


Ces derniers sont susceptibles d'adsorber ou de libérer des ions hydrogène selon les réactions

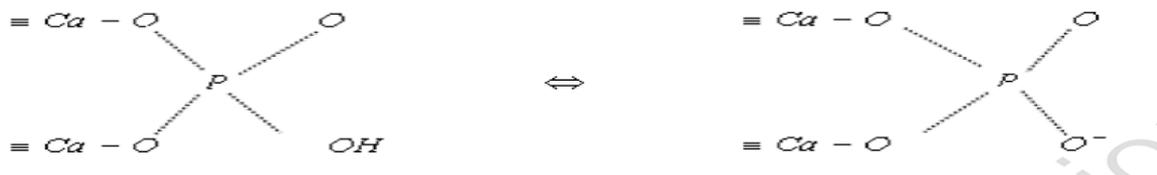
- Site calcium monodendate [61]



- Site phosphate mononucléaire [61]:



- Site phosphate binucléaire [61]:



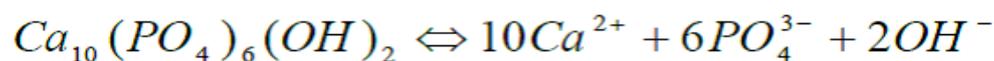
Voilà, quelques concentrations en sites Ca et P facilement accessibles à la surface d'une HAP relevées dans la littérature (tableau II.3).

Tableau II.3: Estimation de nombre de sites calcium et phosphore facilement accessibles à la surface de l'HAP

Site Ca-OH/ m ² -	Sites P-OH/ m ² -	Références
5,3-5,8.10 ¹⁸	6,23.10 ¹⁸	Ballido- Alamaraz [62]
5,08.10 ¹⁸	3,08.10 ¹⁸	Cases et al [63]
3,98.10 ¹⁸	2,80.10 ¹⁸	Neumann et al [64]
12,3.10 ¹⁸	12,3.10 ¹⁸	Wu et al [65]

II.3.4. Solubilité de l'HAP

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



L'équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation K_{sp} , appelée produit de solubilité, défini comme suit : $K_{sp} = (Ca^{2+})^{10}(PO_4^{3-})^6(OH^-)^2$

Où les parenthèses représentent respectivement l'activité chimique de l'espèce considérée (assimilée à la concentration dans le cas des solutions diluées).

La solubilité de l'HAP diminue lorsque le pH augmente. Même pour la température, la solubilité diminue lorsque la température du précipité augmente ($K_{sp}=2,2.10^{-117}$ à 25°C, $K_{sp}=5,5.10^{-118}$ à 37°C) [60].

Le tableau II.4 ci-dessous rassemble quelques valeurs de produit de solubilité proposées dans la littérature.

Tableau II.4: constante de solubilité de l'HAP a différentes températures [54]

Ksp	Température (°C)	Références
2,2.10 ⁻¹¹⁷	25	MC.Dowell [66]
5,5.10 ⁻¹¹⁸	37	
2,7.10 ⁻¹⁵²	37	P.P.Mahapatra [67]
1,76.10 ⁻¹⁵²	52	
6,62.10 ⁻¹²⁶	25	J.C.Elliot [68]
2,15.10 ⁻¹²⁶	25	P. Vieillard et Y.Tardy [69]

II.4. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

en raison des nombreuses application de l'HAP, que cela soit dans le domaine médical comme substitut osseux ou dans le domaine environnemental comme adsorbant de métaux lourds toxiques, plusieurs méthodes de synthèse ont été mise en œuvre. Les synthèses de l'HAP s'opèrent soit par voie sèche où les précurseurs sont mélangés à l'état solide, soit en milieu humide en utilisant des réactifs en solution [59].

II.4.1. Synthèse par voie humide

La synthèse chimique par voie humide est la méthode la plus utilisée. Cependant cette méthode à quelques inconvénients, principalement la difficulté de maintenir le pH au dessus de 9 pour éviter la formation d'HAP déficiente en calcium qui se décompose facilement en phosphate tricalcique lors du frittage [70]. La méthode de synthèse par voie humide fait appel à la précipitation à partir des solutions aqueuses ou à l'hydrolyse d'un phosphate de calcium. Généralement elle permet d'obtenir de fines particules (poudres) d'HAP de grande surface spécifique. Cependant, les hydroxyapatites obtenues par ce processus de synthèse ne sont pas toujours stœchiométriques et ont une basse cristallinité dont le degré dépend d'ailleurs de plusieurs paramètres tels que le pH, la température et le temps de vieillissement des solutions ainsi que la nature et la concentration des réactifs mis en jeu [71].

❖ méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode électorive pour la préparation des poudres très pures grâce à la possibilité d'un contrôle strict des paramètres du procédé. Cette méthode offre un mélange moléculaire du calcium et du phosphore qui est capable d'améliorer l'homogénéité chimique.

Le produit dérivant du procédé sol-gel est caractérisé par un nano taille des particules primaires ceci est un paramètre très important pour améliorer le contact et la stabilité à l'interface os artificiel/os naturel. En outre la forte réactivité de la poudre résultant du procédé sol-gel permet une réduction de la température du procédé et de tous phénomènes de dégradation se produisant lors du frittage.

Les facteurs majeurs limitant le procédé sol-gel sont liés à l'hydrolyse des phosphates et au cout élevé des précurseurs [70].

❖ Synthèse par précipitation

La précipitation est la technique de synthèse de l'hydroxyapatite la plus utilisée, certainement grâce aux faibles couts engendrés. Il existe deux approches de synthèse : la précipitation par double décomposition et la méthode de précipitation par neutralisation de l'acide orthophosphorique [72].

• Synthèse par double décomposition

Une solution de sel de phosphates est ajoutée à une solution de sel de calcium [73,74]. Le pH et la température sont réglés. Jarcho et al [75] ont utilisé du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, du dihydrogénophosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) et de l'ammoniaque concentré pour porter le pH des solutions initiales entre 11 et 12. Dans ce cas, l'équation de la réaction de précipitation est :



Le mélange réactionnel peut être porté à ébullition afin d'éliminer par évaporation le nitrate d'ammonium formé.

• Synthèse par neutralisation de l'acide orthophosphorique :

Il s'agit d'une méthode de neutralisation de l'acide orthophosphorique par l'hydroxyde de calcium (chaux éteinte) selon la réaction :



L'hydroxyde de calcium est peu soluble dans l'eau, la précipitation de l'acide orthophosphorique montre qu'il dépend du pH. La précipitation dépend de la dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de la diffusion des ions Ca^{2+} et OH^- ainsi que de l'hydrolyse de H_3PO_4 : ceci rend

donc complexe le contrôle de la réaction afin d'obtenir des poudres de caractéristiques désirées [76,77].

Cependant, cette méthode reste intéressante en vue d'une application industrielle car l'unique sous-produit est l'eau.

Osaka et al [78] ont utilisé cette méthode afin d'étudier l'effet de la température de réaction, du rapport atomique initial Ca/P, de la vitesse d'ajout des réactifs sur les propriétés des poudres obtenues. Une addition trop rapide de l'acide dans la solution de calcium entraîne la formation d'un précipité déficient en calcium qui se révèle, après traitement thermique, un précurseur du TCP.

❖ synthèse hydrothermale

La méthode hydrothermale permet de préparer des cristaux bien cristallisés, homogènes en forme et en taille et une composition contrôlée et non agglomérée et qui peut être achevée à basse température. La méthode hydrothermale fut d'abord utilisée pour la formation d'HAP directement à partir des coraux qui est un carbonate de calcium naturel a structure aragonite par Della Roy [71].

Le protocole de synthèse hydrothermale fait appel à des pressions supérieures à la pression atmosphérique permettant ainsi une élévation de la température du mélange réactionnel au-dessous de 100°C en conservant l'eau à l'état liquide. Ce procédé est utilisé afin de produire de fines poudres homogènes. Les réactifs de synthèse utilisés sont variables. Jingbing et Coll [79] utilisent par exemple de la chaux éteinte et de l'hydrogénophosphate de calcium selon la réaction :



L'utilisation de hautes pressions et de températures élevées entraîne un coût considérable et semble par conséquent peut appropriée pour une application industrielle.

II.4.2. Synthèse par voie sèche

La méthode par voie sèche a le grand avantage d'obtenir une composition stœchiométrique (**Ca/P=1,67**) en comparaison avec la méthode par voie humide [71].

Il s'agit d'une réaction entre des composés solides pouvant être réalisée à haute température ou encore par broyage [80]. Il existe différents protocoles employant par exemple les couples de réactifs $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Ca(OH)}_2$, $\text{CaHPO}_4/\text{Ca(OH)}_2$ ou encore $\text{Ca(OH)}_2/\text{P}_2\text{O}_5$. Dans le cas du dernier couple, la réaction s'écrit :



Ces méthodes permettent d'obtenir des produits de grande pureté, cependant, le coût énergétique reste élevé et ce mode de synthèse ne peut être actuellement envisagé que dans le cas d'une production à haute valeur ajoutée tels que les biomatériaux utilisés pour les prothèses.

II.4.3. Synthèse par une réaction en sels fondus

Cette méthode permet d'approcher les conditions de synthèse dans lesquelles ont été obtenues certaines apatites naturelles. On a pu ainsi préparer des cristaux de phosphates en utilisant des réactifs de départ en excès [61].

II.5. utilisations de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite trouve des applications dans divers domaines :

II.5.1. domaine biomédical

De nombreux travaux fondamentaux et cliniques ont montré l'intérêt de l'HAP dans le domaine de la reconstruction osseuse. Elle présente d'excellentes propriétés de biocompatibilité et de bioactivité, et n'expose pas à la transmission infectieuse [81]. Elle est utilisée comme substituts osseux, dentaires, ou encore dans recouvrement des prothèses [58].

II.5.2. domaine de la catalyse

L'hydroxyapatite est employée comme catalyseur pour des réactions de déshydrogénation des alcools [49], 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) [54].

II.5.3. domaine environnemental

La surface de l'hydroxyapatite présente une grande capacité d'adsorption, cette propriété est exploitée dans le domaine de la purification des eaux et des sols, ainsi l'HAP est utilisée comme adsorbant minéral des métaux lourds (Pb, Cd, Zn, Sr, Cr, Ni,...) [82]

Xu et coll [83] ont étudié la rétention du plomb sur l'HAP à partir des eaux contaminées. Ils ont réussi à obtenir une concentration finale de 5mg/L des ions Pb^{2+} partant d'une teneur initiale de 1000mg/L, à température ambiante, avec un temps de contact de 30min, à pH=2 et une concentration de 5g/L de l'adsorbant. Cette réduction de concentration des ions Pb^{2+} de 1000mg/L jusqu'à 5mg/L (ordre de ppm), soit une rétention de plus de 99% des cations du métal est très impressionnante et intéressante.

D'autres investigations ont été menées sur d'autres métaux lourds : Cd^{2+} , Sr^{2+} [82], Zn^{2+} [81,83], Cu^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} [84], qui démontrent ainsi le pouvoir de rétention de l'HAP de ces éléments.

II.6. Caractérisation de l'hydroxyapatite

Le rapport (Ca/P) final des poudres, c'est-à-dire leur stœchiométrie, peut-être évaluée de façon relativement simple par le biais de leur stabilité thermique. En effet, lors d'un traitement thermique supérieur à 800°C de nouvelles phases peuvent apparaître fonction du rapport (Ca/P) final.

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Ces techniques incluent [14] :

- ✚ Le dosage des ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^- par absorption (flamme et four), spectroscopie UV-visible,...
- ✚ L'analyse Thermogravimétrique (pouvant être couplée à la mesure du flux de chaleur c'est-à-dire la calorimétrie) pour évaluer la stabilité thermique des poudres, la quantité et la nature des sous produits contenus dans les poudres.
- ✚ La résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton ^1H et notamment ^{31}P .
- ✚ La microscopie électronique à balayage (MEB) pour visualiser la morphologie des cristaux.
- ✚ Mesure de la surface spécifique et les isothermes par le biais du BET.

Les deux principales méthodes courantes sont : Les spectres infrarouge par transformée de fourrier (IRTF) et les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) sont principalement utilisés afin de valider la présence de l'hydroxyapatite.

II.6.1 Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite

Le spectre IR d'une poudre d'hydroxyapatite commerciale préparée par la méthode de précipitation en solution aqueuse, montre des bandes caractéristiques des groupements (OH^-) et (PO_4^{3-}) [14]. Ce spectre est représenté sur la figure II.3. Les bandes ainsi que leur intensité sont regroupées dans le tableau II.5.

La figure II.3 suivante représente le spectre IR de l'hydroxyapatite de référence.

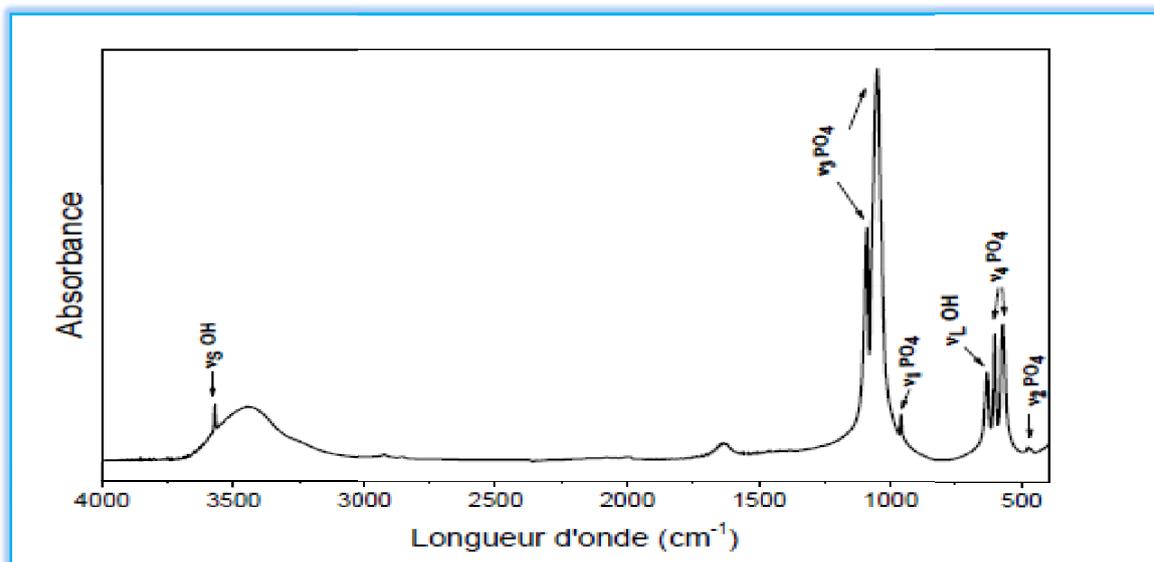


Figure II.3 : Spectre IR de l'hydroxyapatite [81].

Tableau II.5 : Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite [81].

Position des bandes (cm. ¹)	Intensité	Attributions
470	Faible	(ν ₂) PO ₄ ³⁻
572 602	Moyenne	(ν ₄) PO ₄ ³⁻
963	Forte	(ν ₁) PO ₄ ³⁻
1052 1092	Très Forte	(ν ₃) PO ₄ ³⁻
632	Moyenne	(ν _L) OH ⁻
3573	Moyenne	(ν _S) OH ⁻

II.6.2. Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite

Le diffractogramme DRX d'une hydroxyapatite commerciale préparée par la méthode de précipitation en solution aqueuse est reporté sur la figure II.4 (unités d'intensité arbitraires). L'indexation des raies ainsi que leur intensité sont regroupées dans le tableau II.6 [82].

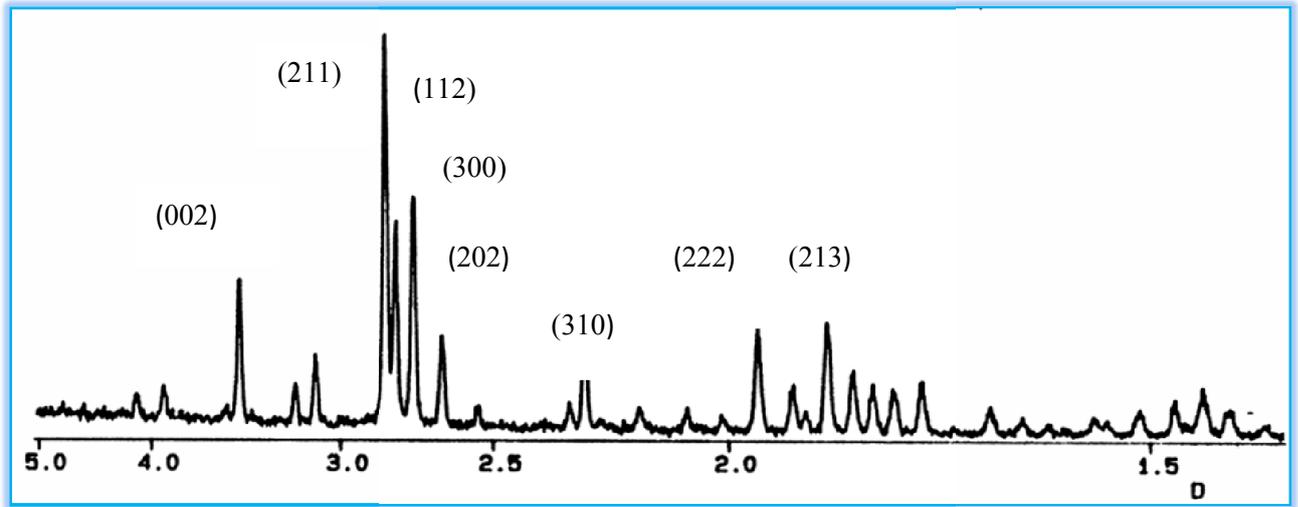


Figure II.4 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite [82].

Tableau II.6: Distances interarticulaires et intensités des 10 principales raies DRX de l'hydroxyapatite [82].

D Théorique (Å)	I/I ₀	h k l
3,44	40	002
2,81	100	211
2,78	60	112
2,72	60	300
2,63	25	202
2,26	20	310
1,94	30	222
1,84	40	213

II.7. Quelques exemples sur l'adsorption des métaux lourds sur l'hydroxyapatite

La rétention des métaux lourds et des polluants organiques par les biocomposites telle que l'hydroxyapatite est un sujet abordé par plusieurs chercheurs, néanmoins jusqu'à présent l'application de leurs travaux à l'échelle industrielle s'avère limitée.

Ces biocomposés peuvent être des matières revalorisées à partir des déchets industriels, agricoles, biologiques ou issus de la biomasse microbienne, ou tout simplement des matériaux

naturels (argiles) [84]. Ils possèdent de grandes aptitudes de rétention des métaux lourds, allant jusqu'à retenir des concentrations en éléments traces de 100mg/L jusqu'à 1 mg/L [84].

- ❖ En effet, beaucoup d'articles portent sur l'utilisation d'hydroxyapatite comme biosorbant, par exemple en 2000, Cheung et al [85], ont étudié l'adsorption du cadmium sur un biosorbant préparé à partir de l'os. Ils ont remarqué que la capacité d'adsorption de celui-ci est importante et ils ont conclu que l'os calciné peut être considéré comme un adsorbant souhaitable pour le traitement d'une eau polluée par le cadmium.
- ❖ Dans le but d'évaluer l'influence du traitement thermique sur la capacité d'adsorption d'un biosorbant, Ozawa et al [86], ont préparé deux biosorbant (hydroxyapatite) à partir de l'os de poisson (cru et fritté à 600°C) puis ils ont utilisé ces derniers pour l'élimination du plomb. Ces auteurs concluent que l'os du poisson fritté à 600°C donne une capacité d'adsorption importante.
- ❖ Dahbi et al [87], ont employé ce biosorbant pour la rétention du Cr^{+3} , un rendement de 90% a été obtenu pour pH=2, avec 2g/L de suspension et au bout de 30 min. Quant à Abdel-Halim et al [88], ils ont comparé les propriétés adsorbants d'un biosorbant préparé à partir de l'os avec celle d'autres adsorbants (céramique, charbon actif et une plante (Nile rose)). Ils ont montré que la capacité du biosorbant préparé à partir de l'os est supérieure à celle d'autres adsorbants.
- ❖ Meski et al [58], ont préparé des poudres d'hydroxyapatite à partir des nitrates, de carbonates et des coquilles d'œufs crues. Puis ils ont utilisés ce dernier pour l'adsorption des ions de plomb dans les solutions aqueuses. Ils concluent que cette apatite donne une capacité d'adsorption importante au bout d'une heure avec un taux de sorption qui atteint 99%.

Partie expérimentale

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POUDRES D'HYDROXYAPATITE

Au cours de ce chapitre nous décrivons les protocoles expérimentaux de synthèse de l'hydroxyapatite, la préparation des poudres issues de mélange hydroxyapatite et magnétite ainsi que les appareils et dispositifs utilisés pour les différentes analyses et caractérisations.

Différentes méthodes d'analyse ont été utilisées pour déterminer les caractéristiques physico chimique des adsorbants à savoir :

- Analyse structurale des poudres par diffraction des rayons X (DRX).
- Etude structurale des poudres par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).
- Mesures des aires spécifiques des poudres par la méthode de Brunauer Emmet et Teller (BET).

- Analyse chimique par fluorescence des rayons X (FX).
- Spectrométrie par torche à plasma (ICP).

III.1. Généralités sur le phosphate noir

Les phosphates naturels constituent une source de matière première absolument indispensable pour l'humanité. Compte tenu de leurs applications potentielles dans de nombreux secteurs industriels : engrais, métallurgie, textile, détergents, pharmacie, chimie et autres, un intérêt particulier est porté à leur exploitation et à leur valorisation [80].

Dans notre étude ; le précurseur naturel utilisé pour l'élaboration de l'hydroxyapatite naturelle est le phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa) en Algérie.

La région de Djebel Onk est située au Sud-est de l'Algérie, à 100 km au sud de la wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne. Cette région, constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien.

Le massif de Djebel Onk, forme un ensemble calcaire de 20 km de largeur qui culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Ce massif constitue l'extrémité orientale des monts de Nemancha, qui prolonge vers l'Est le massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied de Djebel-Onk, sont d'environ 635 m [81].

III.1.1. Caractérisation du phosphate noir de djebel Onk Tébessa

Avant d'entamer la préparation de l'hydroxyapatite naturelle à partir du phosphate noir du gisement de djebel Onk, une caractérisation de ce minerai est jugée utile pour déterminer ses caractéristiques minéralogiques et chimiques. La technique de caractérisation utilisée est la Spectrométrie par torche à plasma (ICP).

III.1.1.1. Préparation des échantillons

Afin de pouvoir utiliser le phosphate noir dans notre synthèse, nous nous sommes d'abord occupées de la répartition selon la taille des grains. L'homogénéité, la granulométrie et la composition sont des paramètres importants à maîtriser.

Les grains de phosphate noir ont subi un classement dimensionnel par tamisage. Ce dernier repose sur le principe de la méthode classique de séparation en fractions granulaires à l'aide d'un vibro-tamis d'amplitude 50 pendant 10 min sur une série de quatre tamis, donnant lieu à 5 tranches granulométriques limitées chacune par des dimensions des ouvertures de mailles de

tamis successifs. Lorsque l'opération de tamisage est terminée, nous avons récupéré à chaque fois le fond de tamis (refus). Ces derniers représentent la série de classes granulométriques de nos échantillons. L'échantillon choisi dans notre cas pour élaborer les poudres d'hydroxyapatite est celui présentant le diamètre intermédiaire ($125 < D < 315$). Ce choix est dicté par la teneur en calcium et en phosphate[82].

III.1.1.2 Caractérisation par ICP

❖ Procédure de dissolution

On utilise pour cela la dissolution du phosphate noir par la méthode d'attaque acide

- Peser, 0.5 mg de l'échantillon préparé dans 100 ml de solution pour essai (selon la norme NF 11464 et d'une granulométrie inférieure à $250\mu\text{m}$) dans une capsule en quartz ou en platine.
- Placer la capsule dans un four puis élever progressivement la température à $450\text{ }^\circ\text{C}$ en 1h environ. Maintenir cette température pendant 3h.
- Retirer la capsule du four et laisser refroidir à température ambiante.
- Transférer le résidu obtenu dans une capsule en polytétrafluoroéthylène (PTFE) à l'aide de quelques millilitres d'eau déminéralisée.
- Opérer sous hotte plastique et équipée d'un système de captage de vapeurs.
- Ajouter 5 ml d'acide fluorhydrique et 1,5 ml d'acide perchlorique. Porter sur plaque chauffante et laissé évaporer à sec (plaque à température d'environ 160°C).
- Ajouter au résidu 1 ml d'acide chlorhydrique et quelques millilitres d'eau déminéralisée. Porter sur une plaque chauffante pour dissolution à chaud du résidu.
- Transférer quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 50 ml en polypropylène et compléter au volume par de l'eau déminéralisée.
- En cas de trouble, révélant une mise en solution incomplète, centrifuger ou filtrer la solution avant analyse.

Essai blanc :

Effectuer parallèlement un essai à blanc en utilisant les mêmes réactifs mais sans la prise d'essai.

❖ Résultats et discussions

L'analyse chimique du phosphate noir de Djebel Onk montre la présence des composants suivants : Na_2O , K_2O , P_2O_5 , MgO , CaO , SiO_2 et Al_2O_3 .

Les résultats des ICP obtenue sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau III.1: les compositions minéralogiques existant dans le phosphate noir

Echantillons	%Ca	%P	%S	%Mg	%Al	%Si
Phosphate brut	26.65	14.27	1.65	0.65	0.92	1.32

Au vu de ces résultats, les phases minérales apatitiques recherchées (hydroxyapatite) sont présentes telles qu'une composition minéralogique qui donne 26,65% du calcium et 14,27% du phosphore ainsi que d'autres composants à faible concentration considérés comme traces.

III.2. Elaboration des différentes poudres d'hydroxyapatite

Nous avons procédé à la préparation des poudres d'hydroxyapatite greffés à 10 et 20% par de la magnétite (Fe_3O_4).

La magnétite est un oxyde mixte de Fe^{2+} et Fe^{3+} de structure spinelle inverse (Fe^{+3}) tétra [Fe^{+3} , Fe^{+2}] octa. Les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent et les sites octaédriques par les cations divalent et trivalent. Son paramètre de maille est égal à $0,8396 \pm 0,0001$ nm à température ambiante [83].

III.2.1. Synthèse de l'hydroxyapatite

Le principe de notre synthèse est basé sur la réaction de dissolution du phosphate naturel dans l'acide nitrique (HNO_3) pour libérer particulièrement les ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} . Le solide est ensuite obtenu par précipitation des ions en solution à l'aide d'une solution ammoniacale (NH_4OH à 25%).

❖ Protocole expérimental

Une masse de 30 g du phosphate naturel de djebel Onk Tébessa de granulométrie ($125 < D < 315 \mu\text{m}$) est introduite dans un réacteur fermé de 1 L. La réaction de dissolution du

minéral est réalisée par l'ajout d'un volume de 500 ml d'une solution d'acide nitrique HNO_3 à 1,5M. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 heures à la température ambiante. Après dissolution totale du phosphate naturel brut, le mélange obtenu est filtré. Le filtrat obtenu est ensuite neutralisé par un volume d'ammoniaque concentrée (25%) de telle sorte à obtenir une valeur de pH comprise entre 10 et 11 pour éviter la formation des phosphates acides. Le précipité formé est laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures.

Après agitation le précipité est filtré, lavé à l'eau distillée puis séché dans l'étuve à 100°C pendant 24 heures. La solution récupérée est greffée à différents pourcentages de Fe_3O_4 (10 et 20%)

III.2.2. Synthèse des composites hydroxyapatite/magnétite

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

❖ Protocole expérimental

Dans un réacteur batch d'un litre qui contient 500ml en solution d'hydroxyapatite, nous avons introduit une masse de 2,784g; 5,568g en Fe_3O_4 (10%, 20%) respectivement. L'ajout de NH_4OH (25%) permet d'ajuster le pH du milieu réactionnel à 11 pour éviter la précipitation d'autre forme de phosphates acides. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation continue pendant 6h à une température de 37°C , puis filtré et lavé à l'eau distillée. Le filtrat est séché à 100°C pendant 24heures.

III.2.3. Préparation des poudres pour la caractérisation

Après séchage, les poudres sont dissociées par broyage à sec avec un broyeur électrique pour avoir des particules de taille homogène

Les poudres ont subies également une calcination à 200°C avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ dans un four pendant 6h.

III.3. Caractérisation des poudres préparées:

La caractérisation et l'étude structurale des poudres ainsi préparées ont été réalisées en utilisant des techniques de caractérisation adéquates: La diffraction des rayons X (DRX), la

spectroscopie d'absorption infrarouge (IR), la mesure de la surface spécifique et la fluorescence X.

III.3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

❖ Technique et principe de la DRX

Les échantillons solides finement broyés, sont montés sur des porte échantillons adéquats, puis soumis à un faisceau des rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes ; En effet il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; Celle-ci est régie par la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

(Où λ =longueur d'onde en angströms, d = distance réticulaire en angströms et θ = angle de diffraction ou de réflexion en degrés).

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de marque PANALYTICAL (X'Pertpro), sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Et éventuellement l'utilisation de RIR (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel HighScore Plus du fichier PDF-ICDD permet l'estimation semi quantitative des phases correspondantes détectées quand celle-ci est requise et/ou possible.

❖ Résultats et interprétations

L'analyse par diffraction des rayons X des différents échantillons, nous a permis d'obtenir les diagrammes illustrés dans les figures ci-dessous :

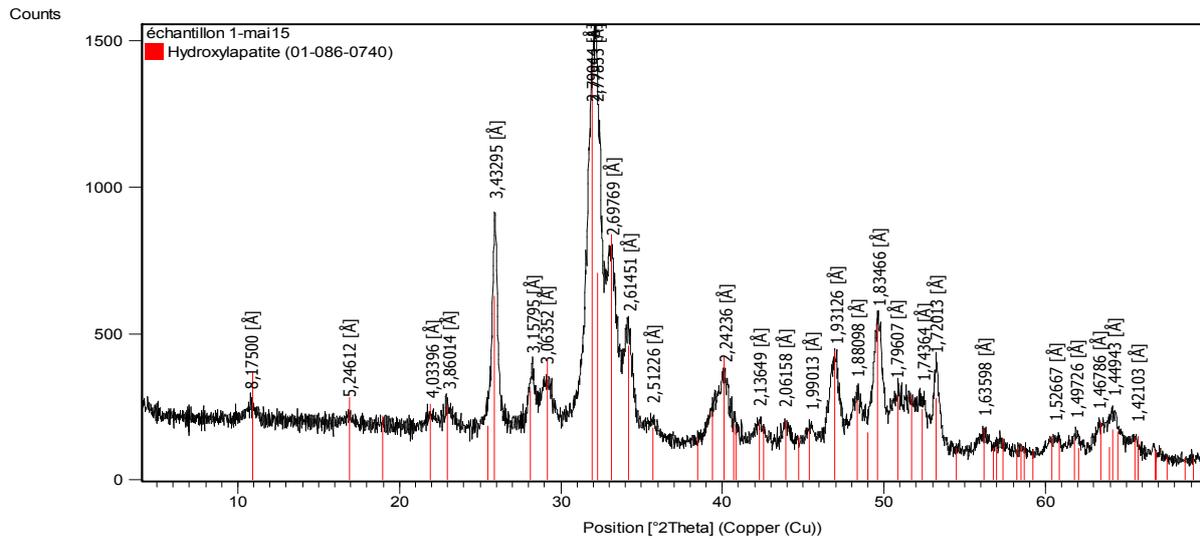


Figure III.1: Diffractogramme de l'hydroxyapatite naturelle calcinée à 200°C.

En comparant le diagramme de HAP naturelle avec celui obtenu dans la littérature (figure II.4), nous remarquons une similarité, en effet tous les pics inscrits dans le diagramme de l'hydroxyapatite pur sont présents dans les diagrammes de la poudre étudiée. Il s'agit donc bien d'une structure d'hydroxyapatite comme phase majoritaire.

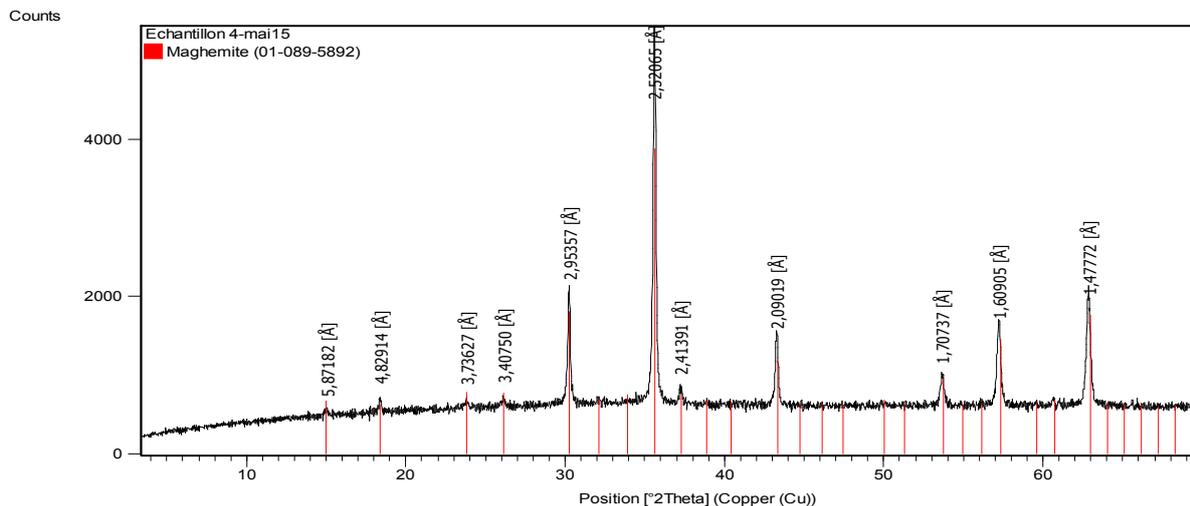


Figure III.2: Diffractogramme de la magnétite (Fe_3O_4) calcinée à 200°C.

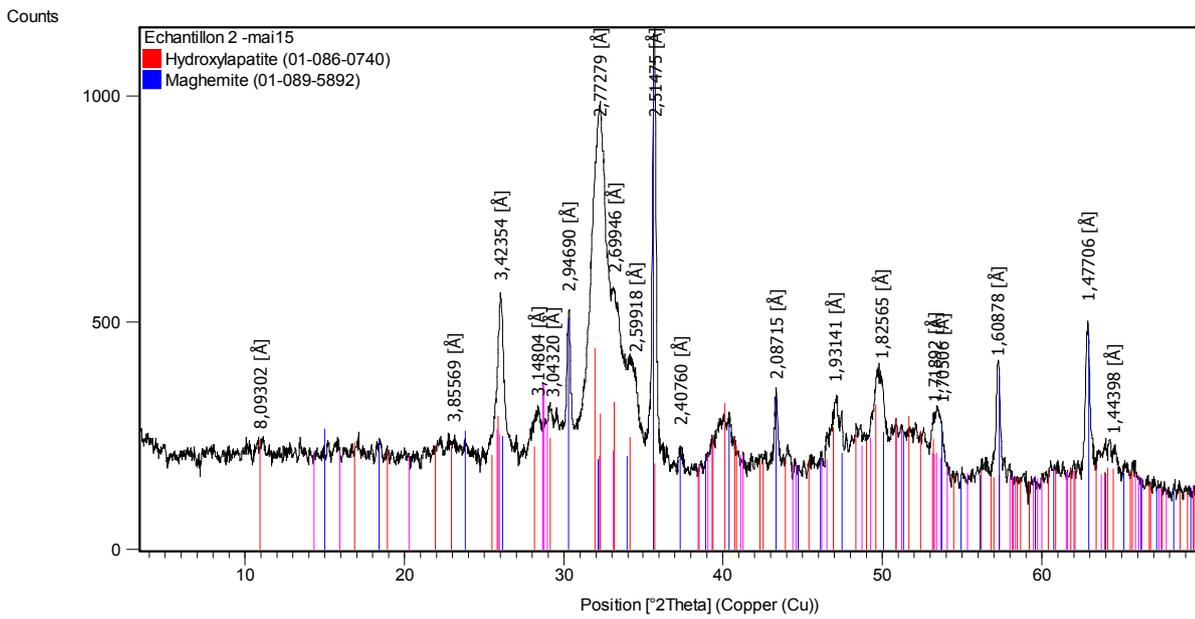


Figure III.3: Diffractogramme de l'hydroxyapatite greffée par 10% de Fe₃O₄ calcinée à 200°C.

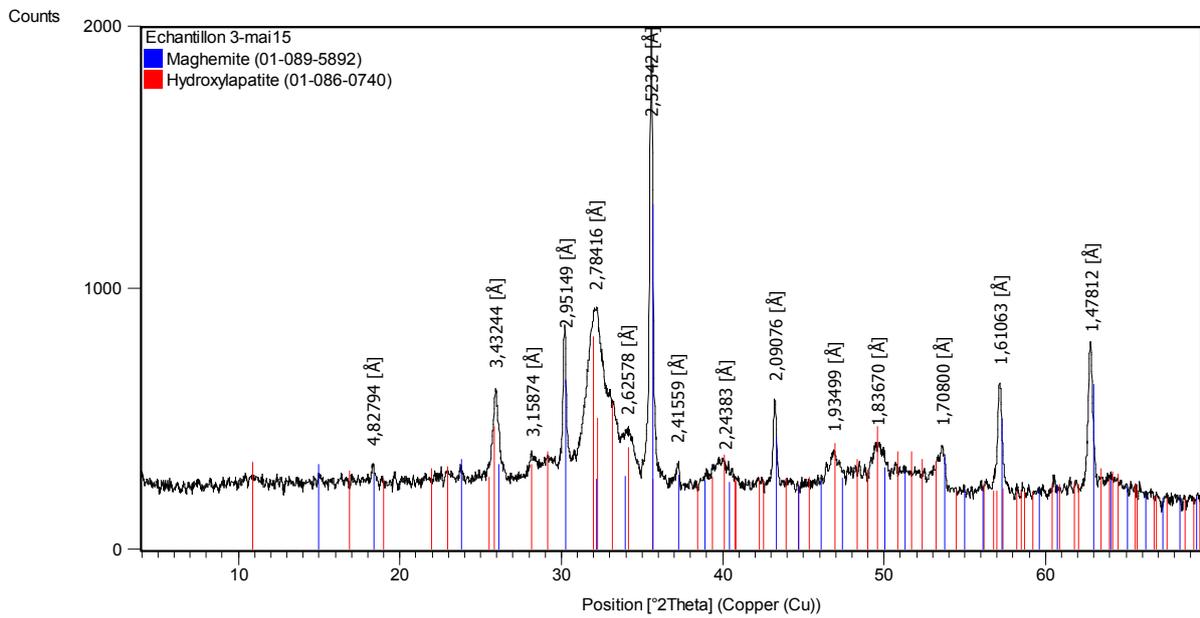


Figure III.4: Diffractogramme de l'hydroxyapatite greffé par 20% de Fe₃O₄ calcinée à 200°C.

L'analyse de ces diagrammes montre que les mélanges d'hydroxyapatite à différents pourcentages de Fe_3O_4 conduit à la modification de la structure apatitique de l'hydroxyapatite et à l'apparition d'une nouvelle phase caractéristique à la magnétite.

Les figures III.3 et III.4 montrent les diagrammes de DRX pour les adsorbants composites HAP / Fe_3O_4 . Tous les pics sont cohérents avec ceux de fichiers de référence PDF-ICDD. Les principaux pics à $2\theta = 30.1^\circ$, 35.4° , 43.1° , 56.9° , et 62.5° , qui étaient en accord avec les pics de DRX pur de Fe_3O_4 , ont été observées dans le composite HAP / Fe_3O_4 . De plus, un large pic de diffraction à environ $2\theta = 32.1^\circ$ était un pic caractéristique de HAP. Ainsi, DRX a confirmé en outre la formation de HAP / Fe_3O_4 .

III.3.2. Analyse structurale par spectroscopie IR

a) Technique de caractérisation

La spectroscopie Infrarouge est l'une des méthodes spectrales les plus efficaces et répandues pour l'identification des groupements fonctionnels présents dans une molécule à partir de leurs propriétés vibrationnelles, et plus utilisées pour caractériser un échantillon, plus précisément. Le domaine spectral étudié dans l'intervalle du nombre d'onde s'étend entre 400-4000 cm^{-1} avec une résolution de 2cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF « Shimadzu FTIR-8300 » piloté par un micro ordinateur.

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme Infrarouge des radiations électromagnétiques.

Les mesures sont réalisées en absorbance au travers de pastilles de KBr dans lesquelles les poudres à analyser sont diluées. Une masse de 2mg de poudre, préalablement broyée dans un mortier en agathe, est intimement mélangée à 300mg de KBr. La pastille est formée en pressant ce mélange dans une matrice en acier. Les analyses spectrométriques sont réalisées à température ambiante. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

b) Résultats et interprétation

Les spectres infrarouges des poudres préparées sont regroupés dans la figure III.5.

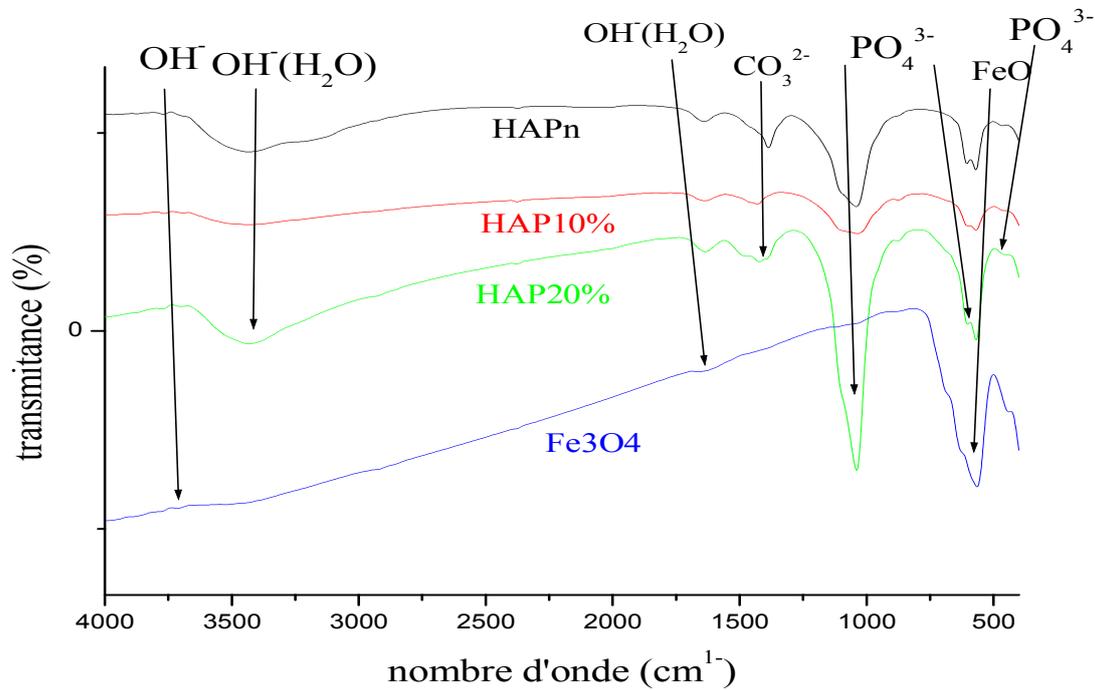


Figure III.5: spectres infrarouges (HAPn, HAP10%, HAP20% et Fe₃O₄) à 200°C.

Sur cette figure on remarque que toutes les bandes caractéristiques de HAP sont apparues dans le spectre IR de HAP /Fe₃O₄, comme prévu. En outre, il est à noter qu'une nouvelle bande à 568 cm⁻¹ est apparue dans le spectre IR de nanoparticules HAP / Fe₃O₄, qui a été attribuée à Fe₃O₄. L'analyse infrarouge nous a confirmé la formation de HAP/ Fe₃O₄encapsulées par HAP, mais aussi a indiqué qu'aucune interaction évidente existait entre Fe₃O₄ et HAP, à savoir des particules de Fe₃O₄ ont été intégrés dans la coque par HAP procédé de précipitation homogène.

Le tableau ci-dessous représente les groupements et leurs longueurs d'ondes correspondantes de valence caractéristiques en infrarouge (IRF).

Tableau III.2: représentation des groupements fonctionnels et leurs longueurs d'ondes pour les différents échantillons préparés.

Différents poudres	Groupement	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Fe ₃ O ₄	FeO	568,526
	OH ⁻ (H ₂ O)	10655,673
	OH ⁻	3700,564
HAP/20% Fe ₃ O ₄	PO ₄ ⁻³	466,959
	FeO	559,498
	PO ₄ ⁻³	605,391
	PO ₄ ⁻³	1047,774
	CO ₃ ⁻²	1425,464
	OH ⁻ (H ₂ O)	1646,645
	OH ⁻ (H ₂ O)	3424,451
HAP/10% Fe ₃ O ₄	OH ⁻	3691,536
	PO ₄ ⁻³	466,959
	FeO	568,526
	PO ₄ ⁻³	605,391
	PO ₄ ⁻³	1037,993
	CO ₃ ⁻²	1443,510
	OH ⁻ (H ₂ O)	1636,865
	OH ⁻ (H ₂ O)	3461,316
HAP _n	OH ⁻	3774,249
	PO ₄ ⁻³	476,739
	PO ₄ ⁻³	605,391
	CO ₃ ⁻²	1378,808
	OH ⁻ (H ₂ O)	1646,645
	OH ⁻ (H ₂ O)	3442,507
	OH ⁻	3774,294

III.3.3. Analyse chimique par fluorescence des rayons X(FX)

❖ Technique et principe de la FX

Une molécule, restant à son niveau excité singulet S1 de plus basse énergie peut émettre une radiation lumineuse appelée fluorescence. La transition conduisant à la fluorescence a lieu entre le niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité singulet S1 et un niveau de vibration quelconque de l'état fondamental [84]. Ainsi, nous pouvons dire que le spectre d'absorption décrit les niveaux de vibration du premier état excité et le spectre de fluorescence décrit les niveaux de vibration de l'état fondamental.

L'échantillon naturel séché, réduit en poudre est mélangé à du tétraborate de lithium, porté à une fusion à 1200°C afin d'obtenir un verre transparent homogène (perle boratée) qui sera utilisé pour l'analyse des éléments majeurs. En ce qui concerne l'analyse des traces, l'échantillon est mélangé à de la cire pour subir un pressage et obtenir une pastille.

La perle ou la pastille obtenue est soumise à une source de rayonnements X primaires. Il s'ensuit une excitation des atomes qui vont émettre un rayonnement X secondaire de fluorescence caractéristique de la composition chimique de l'échantillon analysé. Selon un programme d'analyse établie préalablement sur des standards internationaux par type d'échantillon, la concentration des éléments chimiques composant l'échantillon est déterminé.

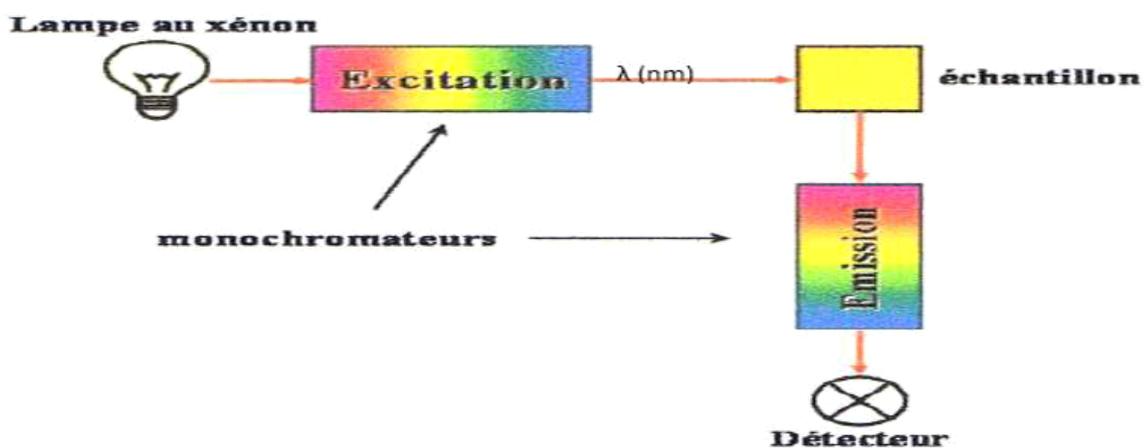


Figure III.6. Schéma du principe d'un spectrophotomètre de fluorescence (Bruker S8 Tiger)

❖ Résultats et interprétations

Sur les tableaux III.3, III.4, III.5 et III.6 sont regroupés les résultats d'analyses chimiques semi quantitatives des éléments majeurs et des éléments en traces des poudres préparées. Il en ressort de ses résultats que les éléments majeurs sont principalement le CaO et le P₂O₅ pour toutes les poudres à exception de la poudre Fe₃O₄. On remarque aussi que la quantité de Fe₂O₃ augmente dans la composition chimique des poudres avec l'augmentation du taux de gréffage.

Tableau III.3: Résultats d'analyses chimiques semi quantitative des éléments majeurs et des éléments en traces exprimés en pourcentage massique (%) de l'échantillon HAP fusionné à 1200°C.

Echt	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SrO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	ZnO
HAP	45.22	29.43	1.69	1.52	0.74	0.34	0.23	0.22	0.12	0.04	0.03	0.03	0.02	0.01

Tableau III.4: Résultats d'analyses chimiques semi quantitatives des éléments majeurs et des éléments en traces exprimés en pourcentage massique (%) de l'échantillon HAP/10%Fe₃O₄ fusionné à 1200°C.

Echt	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SrO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Y ₂ O ₃	ZnO
HAP10%	38.98	23.08	0.88	0.63	0.57	0.11	10.88	0.00	0.19	0.03	0.00	0.08	0.02	0.01

Tableau III.5: Résultats d'analyses chimiques semi quantitatives des éléments majeurs et des éléments en traces exprimés en pourcentage massique (%) de l'échantillon HAP/20%Fe₃O₄ fusionné à 1200°C.

Echt	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SrO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Y ₂ O ₃	ZnO
HAP20%	35.76	20.77	0.60	1.33	0.60	0.08	20.16	0.05	0.18	0.02	0.02	0.14	0.02	0.02

Tableau III.6: Résultats d'analyses chimiques semi quantitatives des éléments majeurs et des éléments en traces exprimés en pourcentage massique (%) de l'échantillon Fe₃O₄ fusionné à 1200°C.

Echt	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SrO	Cr ₂ O ₃	MnO	ZnO
Fe ₃ O ₄	0.15	0.02	0.10	0.07	0.00	0.02	87.55	0.00	0.00	72ppm	0.67	0.02

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

Tableau III.7: Composition chimique de l'apatite naturel

Poudres	Ca (% atomique)	P (% atomique)	Ca/P
HAP _n	0,807	0,414	1,95

Nous observons d'après les données du tableau que le rapport Ca/P est différent du rapport Ca/P = 1.67, caractéristique d'une apatite stœchiométrique. Ceci indique que la nature du précurseur et les conditions de synthèse jouent un rôle dans la réaction de formation d'une apatite stœchiométrique[85]. Nous constatons également que le rapport Ca/P du précipité ne dépend pas directement du rapport Ca/P des réactifs initiaux Il a été montré que la structure des nanocristaux d'apatite non-stœchiométrique, qu'elle soit d'origine biologique ou synthétique, est composée d'un cœur comprenant des sites apatitiques bien identifiés et d'une couche hydratée en surface [86, 87]. Cette dernière est structurée et comporte des environnements spécifiques d'ions minéraux dits □non apatitiques□ (hydrogénophosphate, phosphate, carbonate...) qui ne présentent pas les caractéristiques des ions constituant le réseau cristallin de l'hydroxyapatite.

III.3.4. Analyse chimique par BET

Des expériences d'adsorption de l'azote à 77°K sur les échantillons ont été effectuées. Les mesures texturales des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type quantachrome.

a) Technique de caractérisation

La surface développée par unité de masse du solide, qui tient compte de toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire, est l'une des caractéristiques les plus importantes de ses propriétés physico-chimiques. La mesure de la surface spécifique des apatites préparées a été réalisée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) avec un Quantachrome Nova 2000e qui utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz d'azote à 77,3 K. Elle repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche monomoléculaire à la surface du solide. La connaissance du volume de ce gaz fixé, nous permet de déterminer la surface recouverte et donc l'aire spécifique du matériau étudié.

La théorie BET (Brunauer Emmet et Teller) permet quant à elle de déterminer la surface spécifique de la poudre analysée. Cette technique consiste à injecter un volume V_1 d'azote gazeux, jusqu'à la pression P_0 , dans une enceinte maintenue à -196°C et contenant l'échantillon de poudre à étudier. Comme la température du milieu est proche de la température de condensation de l'azote, ce dernier va s'adsorber sous forme liquide à la surface de la poudre. La pression d'azote dans l'enceinte va alors diminuer jusqu'à une pression d'équilibre P_1 . Une fois cet équilibre atteint, on injecte dans l'enceinte un volume V_2 d'azote, jusqu'à obtenir de nouveau la pression P_0 .

Lorsque l'équilibre en pression est atteint, après adsorption du gaz sur l'échantillon, on a la pression P_2 . On poursuit sur ce principe jusqu'à ce que la pression d'équilibre après d'adsorption soit égale à la pression P_0 elle-même. La courbe représentant les rapports P_1/P_0 , P_2/P_0 ... en fonction des volumes d'azote injectés V_1 , V_2 ... permet, par son exploitation à l'aide de la théorie BET, de déterminer la surface spécifique et la distribution de pores de l'échantillon.

L'allure des isothermes d'adsorption physique est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales des matériaux étudiés.

b) Résultats et interprétation

Les figures III.7, III.8, III.9 et III.10 illustrent les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 à 77K sur la surface des échantillons préparés.

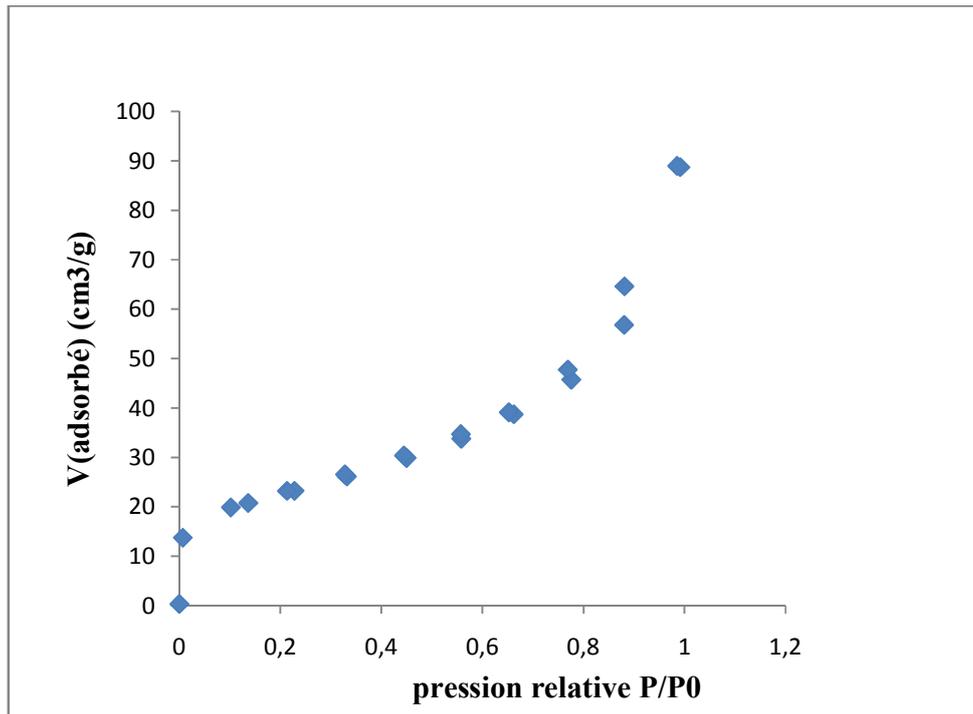


Figure III.7: Isotherme d'adsorption et désorption de HAP naturelle à 200°C.

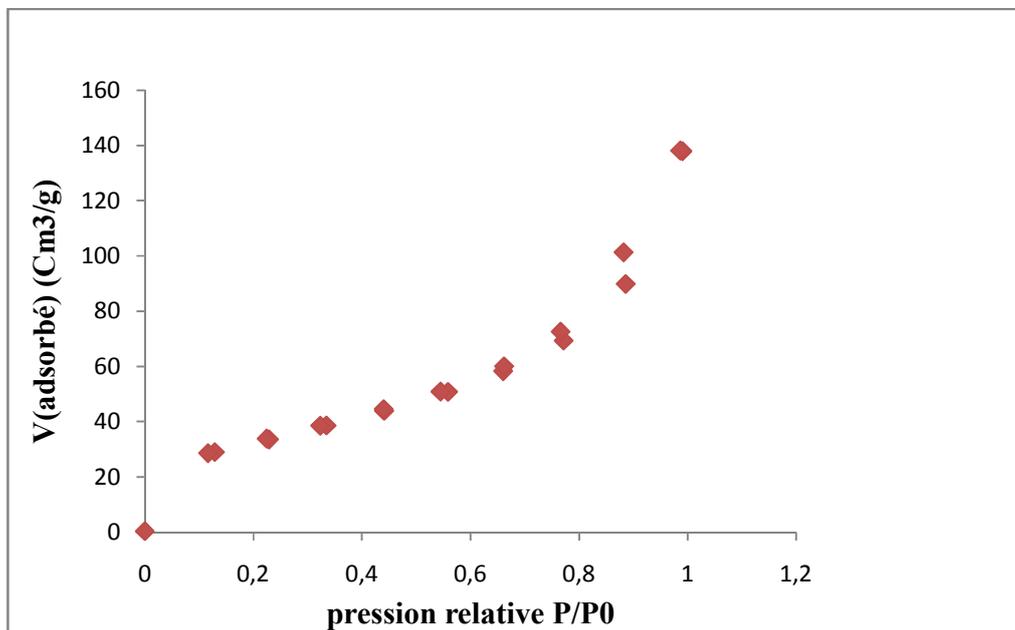


Figure III.8: Isotherme d'adsorption et désorption de HAP/10% Fe₃O₄ à 200°C.

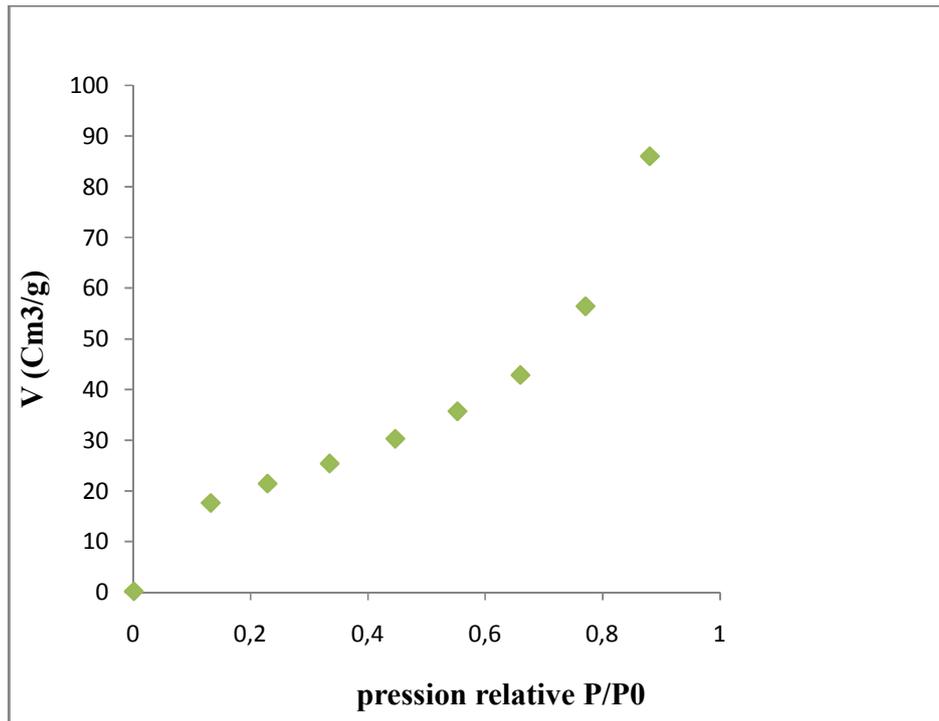


Figure III.9: Isotherme d'adsorption et de HAP/20% Fe₃O₄ à 200°C.

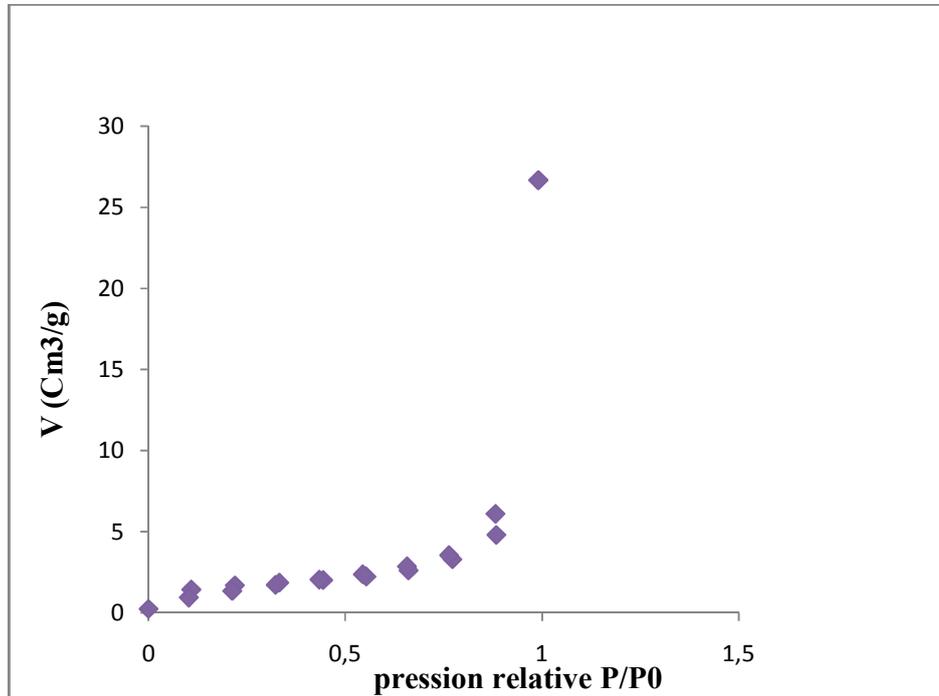


Figure III.10: Isotherme d'adsorption et désorption de Fe₃O₄ à 200°C.

Les isothermes d'adsorption obtenue dans notre cas est de types II selon la classification IUPAC [88], ce type d'isotherme est caractérisé par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative P/P_0 . Pour des pressions relativement élevées, l'isotherme est caractérisée par un palier de saturation, caractéristiques des adsorbants mésoporeux (le rayon des pores est compris entre 200 et 500 Å dans lesquels il y a une condensation capillaire. Le processus de désorption dans ce cas n'est pas réversible ce qui est caractérisé par une hystérésis de désorption par rapport à l'adsorption.

Les surfaces spécifiques des apatites ont été mesurées selon la méthode de BET, en utilisant des données d'adsorption dans la gamme de la pression relative de (P/P_0) allant de 0,05 à 0,4. Le tableau III.8 comprend la surface spécifique des hydroxyapatites préparées à différents précurseurs et méthodes, calcinées à 200°C

Tableau III.8: Surface spécifique des poudres préparées à 200°C.

Poudres	Surface spécifique (m ² /g)
Fe ₃ O ₄	5,398
HAPn	75,07
HAP/10% Fe ₃ O ₄	112,6
HAP/20% Fe ₃ O ₄	77,04

D'après les résultats nous remarquons que la surface spécifique est arrivée à une valeur maximale de 112,6 m²/g, pour un taux de greffage de 10% (il est arrivé à saturation), le matériau s'est densifié (ses particules sont devenues plus dense), puis nous observons une diminution de la surface spécifique avec l'augmentation du taux de greffage, donc la surface spécifique est rétrograde en fonction du taux de greffage.

III.3.5. Détermination du pH charge point zéro

Le point de charge nulle (de pzc), en chimie physique, est un concept relatif au phénomène d'adsorption, et il décrit la densité de charge électrique sur une surface lorsqu'elle est égale à zéro [89-91]. Il est généralement déterminé en fonction du pH de l'électrolyte, et la valeur pzc est affectée à un substrat donné ou une particule colloïdale.

Point de charge zéro est d'une importance fondamentale dans les sciences de surface. Par exemple, dans le domaine de la science de l'environnement, il détermine la facilité avec laquelle un substrat est capable d'adsorber des ions potentiellement nocifs. Il a également de nombreuses applications dans la technologie des colloïdes, par exemple, flottation de minéraux [91].

❖ Mode opératoire

Afin de déterminer le pH_{pzc} de l'hydroxyapatite, nous avons procédé à un titrage potentiométrique donné par ces étapes :

- ❖ Préparer une solution de KCl à 0,01N.
- ❖ A l'aide des deux solutions ainsi préparées (solution basique de KOH (1N) et une autre d'acide chlorhydrique (1N), on ajuste les solutions de KCl à différentes pH initial respectivement (2, 4, 5,6.5, 7, 8,10 et 11).
- ❖ Introduire 0,1g de la poudre dans un petite béccher contenant 50ml de KCl à pH bien défini.
- ❖ Agiter la suspension pendent 24h, filtrer puis prélever le pH final pour chaque solution.

Enfin pour obtenir la valeur du pH_{pzc} de notre poudre, on trace les courbes représentatives du pH final en fonction du pH initial pour la solution de KCl et la valeur pour laquelle se forme un palier représentant la valeur du pH_{pzc}.

❖ Résultats et interprétations

Le protocole a été bien suivi pour la détermination du point de charge nulle de la poudre d'hydroxyapatite. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

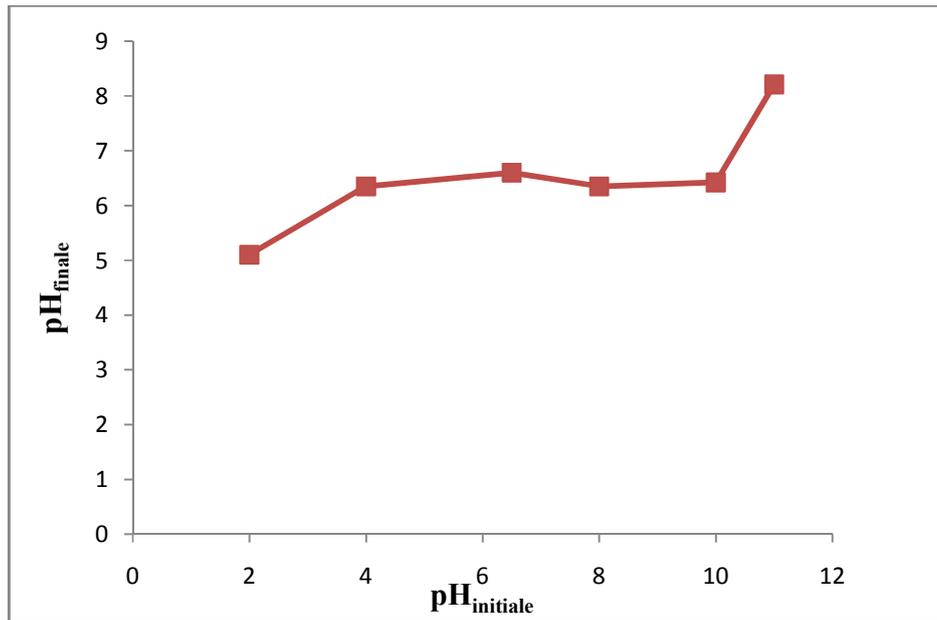


Figure III.11: le point de charge nulle de la poudre d'hydroxyapatite (HAP/20% Fe₃O₄), calcinée à 200°C

Les résultats obtenus pour le pH_{PZC} sont regroupés dans le tableau III.9.

Tableau III.9 Le point de charge nulle des poudres élaborées.

Matériaux	HAP _N	Fe ₃ O ₄	HAP/ 20% Fe ₃ O ₄
pH _{PZC}	6,8	5,8 [92]	6,4

En dessous de cette valeur de pH_{PZC}, la surface de l'hydroxyapatite est globalement positive, et au-dessus globalement négative.

On constate que l'ajout de Fe₃O₄ à l'hydroxyapatite a fait diminuer la valeur de pH_{pzc} de cette dernière.

CHAPITRE IV

**ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR LES
POUDRES D'HYDROXYAPATITE**

La magnétite Fe_3O_4 a l'avantage d'être utilisée comme matériau support d'adsorbant composite car elle peut être facilement manipulée par un champ magnétique externe [93]. A nos jours plusieurs études ont été réalisées sur la modification de surface des nanoparticules de Fe_3O_4 pour l'adsorption de métaux lourds [94-98], mais il y a très peu de documents sur les composites HAp/ Fe_3O_4 pour l'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses.

Dans cette étude, un adsorbant composite hydroxyapatite / magnétite (HAp / Fe_3O_4) a été préparé pour étudier leur capacité d'élimination de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} à partir de solutions aqueuses . A cet effet, toutes les poudres préparées sont testées dans la sorption du plomb, cadmium et nickel et les résultats ainsi obtenus sont commentés. Une discussion sur les avantages et les inconvénients de ces différentes poudres sera présentée. La sélection de la poudre à étudier sera ensuite mise en évidence.

L'analyse chimique des suspensions tout au long des expériences, permet de déterminer les conditions opératoires optimales de mise en œuvre de l'adsorption des trois

métaux (Cadmium, Plomb, Nickel) sur l'hydroxyapatite à différents pourcentages, en fonction des paramètres suivants : temps de séjour, pH initial de la solution, quantité d'adsorbant mis en solution et la concentration.

IV.1. Protocole expérimental d'adsorption

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé comporte un réacteur agité fermé ayant une capacité d'un litre, placé dans un bain marie. La température du mélange réactionnel est fixée à 20°C et contrôlée grâce à une sonde de température. Le suivi du pH de la solution est réalisé avec un pH mètre de marque JENWAY modèle 3510 avec l'ajout de deux solutions d'acide et de base de HNO₃ à 0,1M et KOH 0,1M respectivement. Afin d'améliorer le contact entre la biomasse et la solution préparée, la suspension est agitée en permanence à l'aide d'un agitateur à hélice comportant trois lames. L'hélice est reliée à un moteur d'agitation mécanique dont la vitesse de rotation est fixée à 300tr/min.

On verse dans un réacteur un volume de 500ml de la solution de concentration connue de cadmium, de plomb ou de nickel, on déclenche l'agitation et on attend que la température du mélange se stabilise à la température de 20°C. Une fois l'équilibre thermique est atteint, on verse rapidement une quantité précise de l'adsorbant choisi dans le réacteur tout en déclenchant simultanément le chronomètre. Des échantillons du mélange réactionnel sont prélevés à des intervalles de temps bien défini jusqu'à 2h. La séparation de la phase liquide (adsorbat) de la phase solide (adsorbant) a été réalisée au moyen de filtration en utilisant du papier filtre. Les filtrés sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) à des longueurs d'onde d'ordre 283.3 nm, 232.0 nm et 228.8 nm pour le cadmium, le nickel et le plomb respectivement.

IV.2. Analyse des solutions par spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode qualitative et quantitative d'un grand nombre d'éléments chimiques, elle est très utilisée pour doser des métaux présents en solution. Elle est basée sur l'absorption de radiations lumineuses par une population d'atomes à l'état de vapeur.

Ces atomes sont éclairés par un rayonnement lumineux de longueur d'onde λ , d'intensité I_0 . Lors de passage de ce rayonnement au travers du nuage atomique, les atomes au niveau fondamental E_0 peuvent absorber de la lumière, de telle sorte que, à la sortie du nuage, l'intensité lumineuse est égale à I à la même longueur d'onde. Les atomes qui sont

passés à l'état excité E_1 vont très rapidement revenir à l'état fondamental en émettant un photon de même énergie que celle de celui qui a été absorbé, et par conséquent, à la même longueur d'onde .

La quantité d'énergie à absorber est directement proportionnelle au nombre d'atomes à doser. L'absorption d'une radiation obéit à la loi de Berr-Lambert :

$$\log (I_0/I) = \epsilon.L.C$$

Avec:

I_0 : Intensité de la radiation incidente ;

I : Intensité de la radiation après absorption ;

ϵ : Coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser ;

C : Concentration de l'élément à doser ;

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

L'analyse de nos adsorbants par la spectrophotométrie d'adsorption atomique a été effectuée au centre de Recherche et Développement Boumerdes (CRD), à l'aide d'un appareil de type <<ZEENIT 700>>, logiciel << WIN. A.A.S vers 3.17.0>> composé d'une lampe à cathode creuse (enveloppe de verre scellée contenant une cathode creuse constituée de l'élément dosé) servant de source lumineuse, d'un brûleur associé à un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un photodétecteur relié à un dispositif d'acquisition des données (figure IV.1). Le brûleur permet la création d'une flamme à partir d'un mélange comburant/carburant.

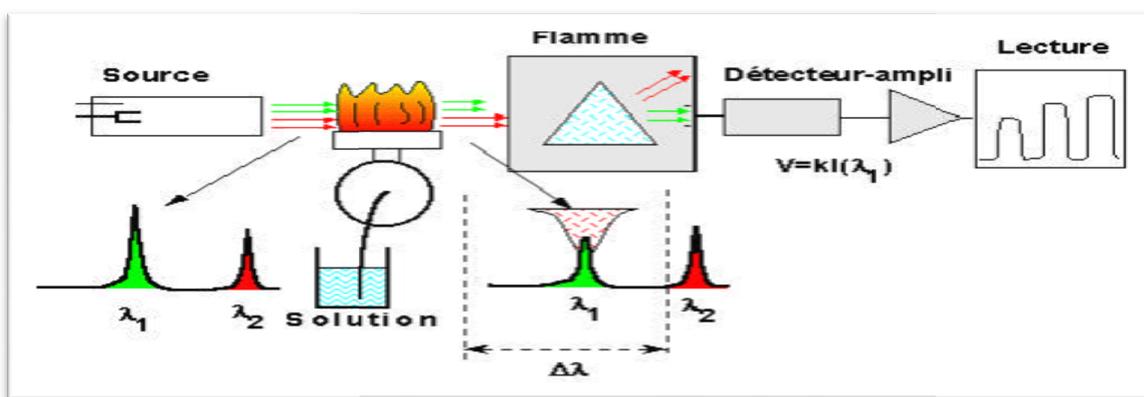


Figure IV.1: représentation schématique d'un spectromètre d'absorption atomique.

La solution analysée est aspirée par un capillaire jusqu'au nébuliseur ou elle est transformée en un aérosol (dispersion colloïdale de gouttes de liquide dans un gaz). Cet aérosol pénètre dans le brûleur, puis dans la flamme. Les sels et particules solides sont alors

fondus, atomisés, puis ionisés sous l'effet de la température. Les ions sont alors excités dans des états de plus haute énergie en absorbant la lumière émise par la source. Le photodétecteur disposé face à la lampe émettrice mesure l'intensité lumineuse en sortie de flamme et un traitement électronique permet la lecture de l'absorbance **A** et le calcul de la concentration **C**.

Un étalonnage spécifique à l'élément choisi est effectué avant chaque série de mesures de concentration de façon à déterminer la gamme de dosage pour laquelle la courbe $A=f(C)$ est une droite.

IV.3. Traitement des données expérimentales

IV.3.1. Calcul des quantités adsorbées

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

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

Où :

q_t : quantité adsorbée (mg/g) ;

V : volume de la solution en (L) ;

M : masse de l'adsorbant (g) ;

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

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

IV.3.2. Pourcentage d'adsorption

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

$$Y(\%) = 100 * (C_0 - C_t)/C_0$$

IV.4. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption

IV.4.1. Influence de la nature de l'adsorbant sur la quantité des solutés adsorbés

Nous avons effectuée dans cette étude préliminaire, des essais d'adsorption du cadmium, plomb et nickel séparément sur nos adsorbants préparés (HAP, HAP/20%Fe₃O₄ et HAP/10%Fe₃O₄).

Les essais préliminaires, qui consistent en l'élimination des métaux étudiés séparément par les différents adsorbants préparés, ont été réalisés selon le protocole

expérimental cité ci-dessus. Les adsorbats sont dissous dans l'eau distillée à raison de 400 mg/L, à 20 °C avec une concentration en adsorbant de 1g/L et sous une agitation de 300 tr/min pendant 2heures. Ces essais ont permis de montrer que la nature du précurseur à une influence sur la capacité d'adsorption des métaux étudiés. En effet, Les résultats obtenus sont représentés par les figures IV.2, IV.3et IV.4.

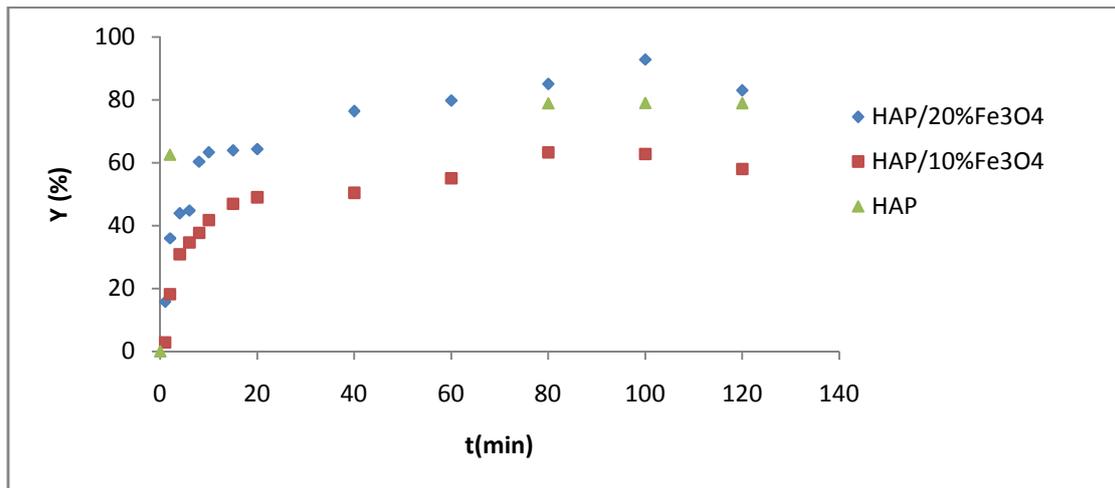


Figure IV.2: Effet de la nature de l'adsorbant sur le taux d'adsorption en plomb en fonction du temps. $[Pb^{2+}] = 400\text{ppm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $C_{\text{susp}} = 1\text{g/l}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$ $\text{pH} = 4,7$.

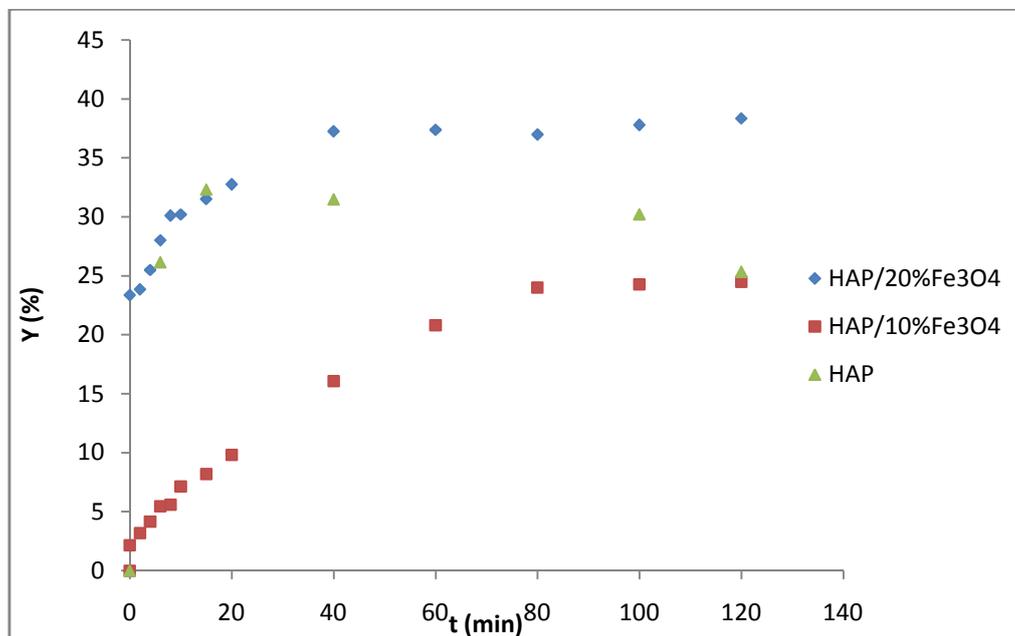


Figure IV.3: Effet de la nature de l'adsorbant sur le taux d'adsorption en cadmium en fonction du temps. $[Cd^{2+}] = 400\text{ppm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $C_{\text{susp}} = 1\text{g/l}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$ $\text{pH} = 5,8$

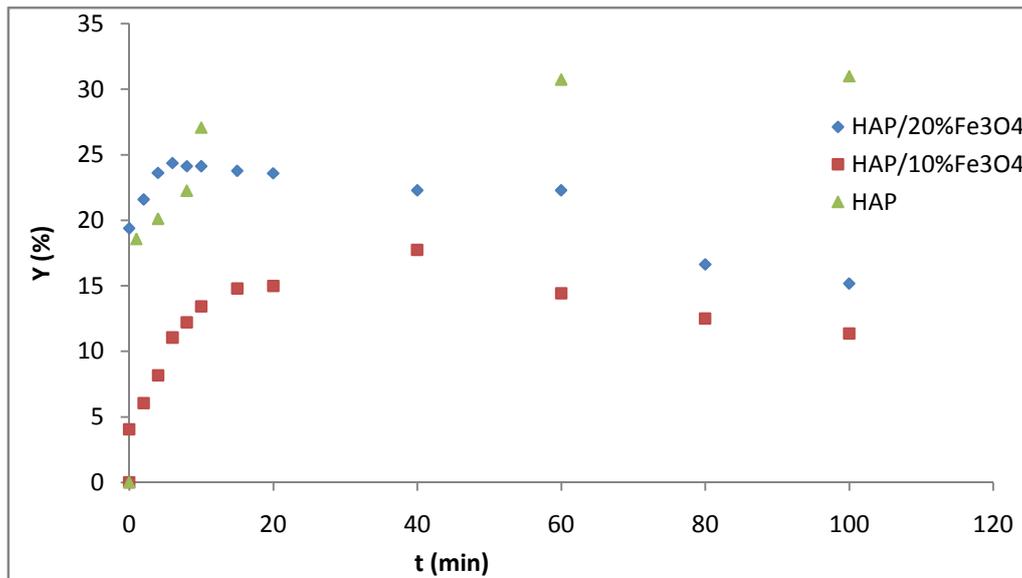


Figure IV.4: Effet de la nature de l'adsorbant sur le taux d'adsorption en nickel en fonction du temps. $[\text{Ni}^{2+}] = 400\text{ppm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $C_{\text{susp}} = 1\text{g/l}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$, $\text{pH} = 5,8$

D'après nos résultats on remarque que les taux d'adsorption du plomb et du cadmium par HAP/20%Fe₃O₄ sont plus élevés que ceux obtenus par les deux autres poudres. Par contre pour le nickel, la HAP est plus favorable.

L'allure des courbes correspondantes à l'évaluation du taux d'adsorption en fonction du temps de séjour montre également que l'adsorption se fait en deux étapes. Au début de l'expérience, l'adsorption est rapide, Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement, les sites d'adsorption sont vacants donc facilement accessibles aux ions métalliques d'où un taux plus élevé d'adsorption, en plus du fait aussi que le gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est assez élevé au début de la mise en contact des phases solides et liquides. Cependant, après la période initiale, l'adsorption devient moindre due à une diffusion plus lente car il y a de moins en moins de sites actifs sur lesquels les métaux se fixent. Nous constatons également que l'équilibre est atteint au bout de 10, 20 et 60mn pour le plomb, le cadmium et le nickel respectivement.

Le pH final des solutions mesuré au cours de nos expériences préliminaires. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV. 5, IV.6 et IV.7.

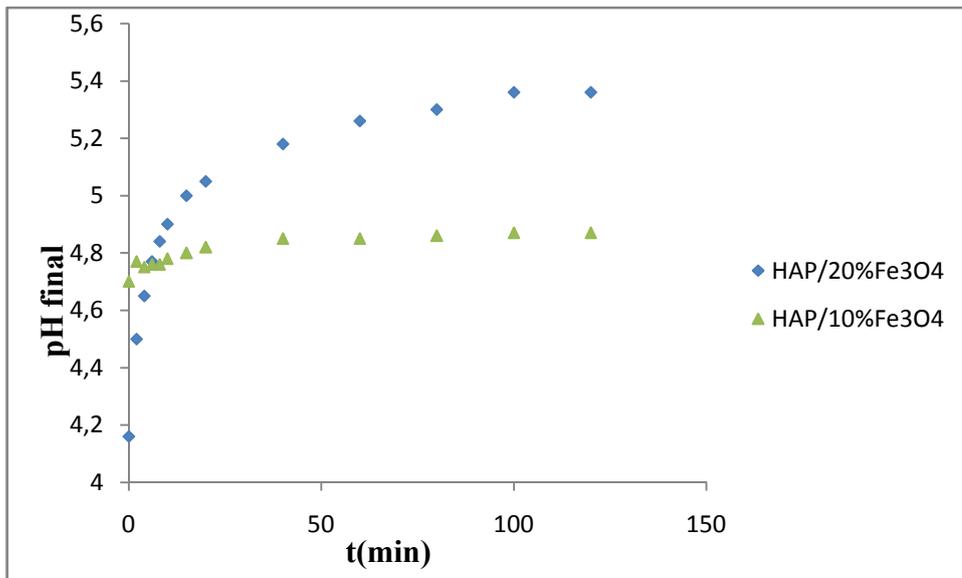


Figure IV.5 : Evolution du pH final en fonction du temps des deux poudres synthétisées en présence du plomb. $[Pb^{2+}] = 400\text{ppm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $C_{\text{susp}} = 1\text{g/l}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$.

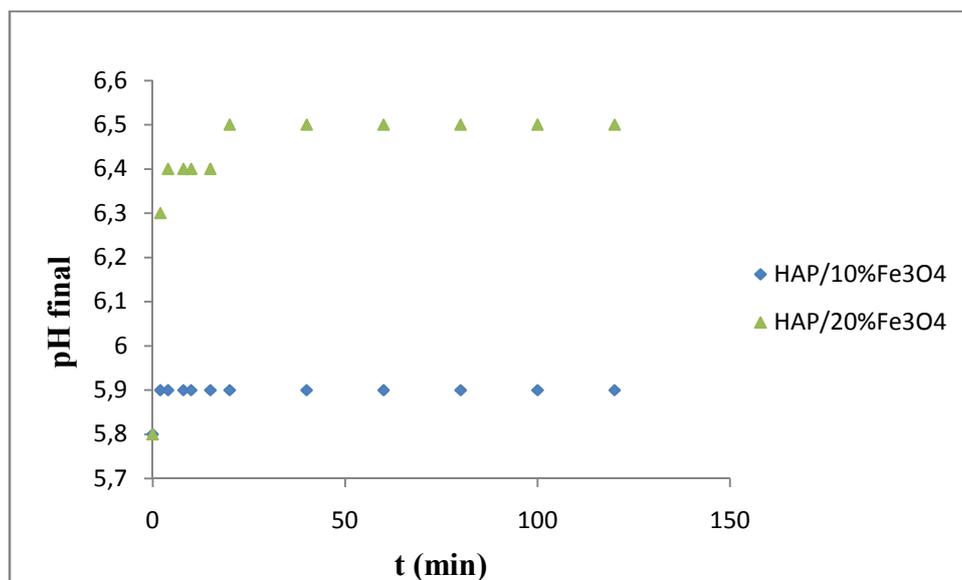


Figure IV.6 : Evolution du pH final en fonction du temps des deux poudres synthétisées en présence du cadmium. $[Cd^{2+}] = 400\text{ppm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $C_{\text{susp}} = 1\text{g/l}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$.

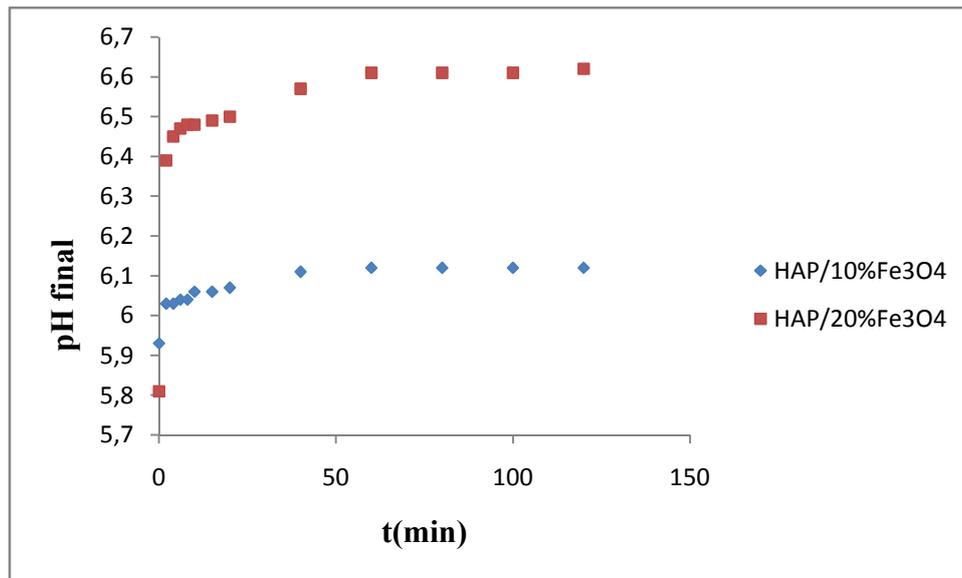


Figure IV.7 : Evolution du pH final en fonction du temps des deux poudres synthétisées en présence du nickel. $[Ni^{2+}] = 400\text{ppm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $C_{\text{susp}} = 1\text{g/l}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$.

L'augmentation du pH final en fonction du temps peut être attribuée au remplacement des ions alcalins (Ca^{2+}) situés dans les sites de l'hydroxyapatite avec les ions du plomb, du cadmium et du nickel qui se trouvent dans la solution. Ceci interprète bien l'augmentation du taux d'adsorption en fonction du temps.

Voire les taux d'adsorption obtenus, nous favorisons la poudre HAP/20%Fe₃O₄ par rapport à la poudre HAP/10%Fe₃O₄. Un temps de contact de 120mn et la poudre HAP/20%Fe₃O₄ sont choisis pour la suite de cette étude.

IV.4.2 Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption du mélange ternaire

Afin de déterminer les paramètres opératoires susceptibles d'avoir une influence sur l'élimination des métaux, nous avons réalisés des essais d'adsorption dans un réacteur agité fermé contenant 500 ml de la solution du mélange ternaire Pb-Cd-Ni à des concentrations connues.

IV.4.2.1. Influence du pH initial de la solution

Le pH des solutions est convenablement choisi d'une part, pour éviter la précipitation des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sous forme hydroxyle $Pb(OH)_2$ et $Cd(OH)_2$ et $Ni(OH)_2$ (comme indique dans les diagrammes de phases des trois éléments cités dans le chapitre I (Figures I. 1, I.2 et I.3)) et d'autre part, pour avoir un milieu comparable aux

effluents industriels généralement acides. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV. 8, IV.9 et IV.10.

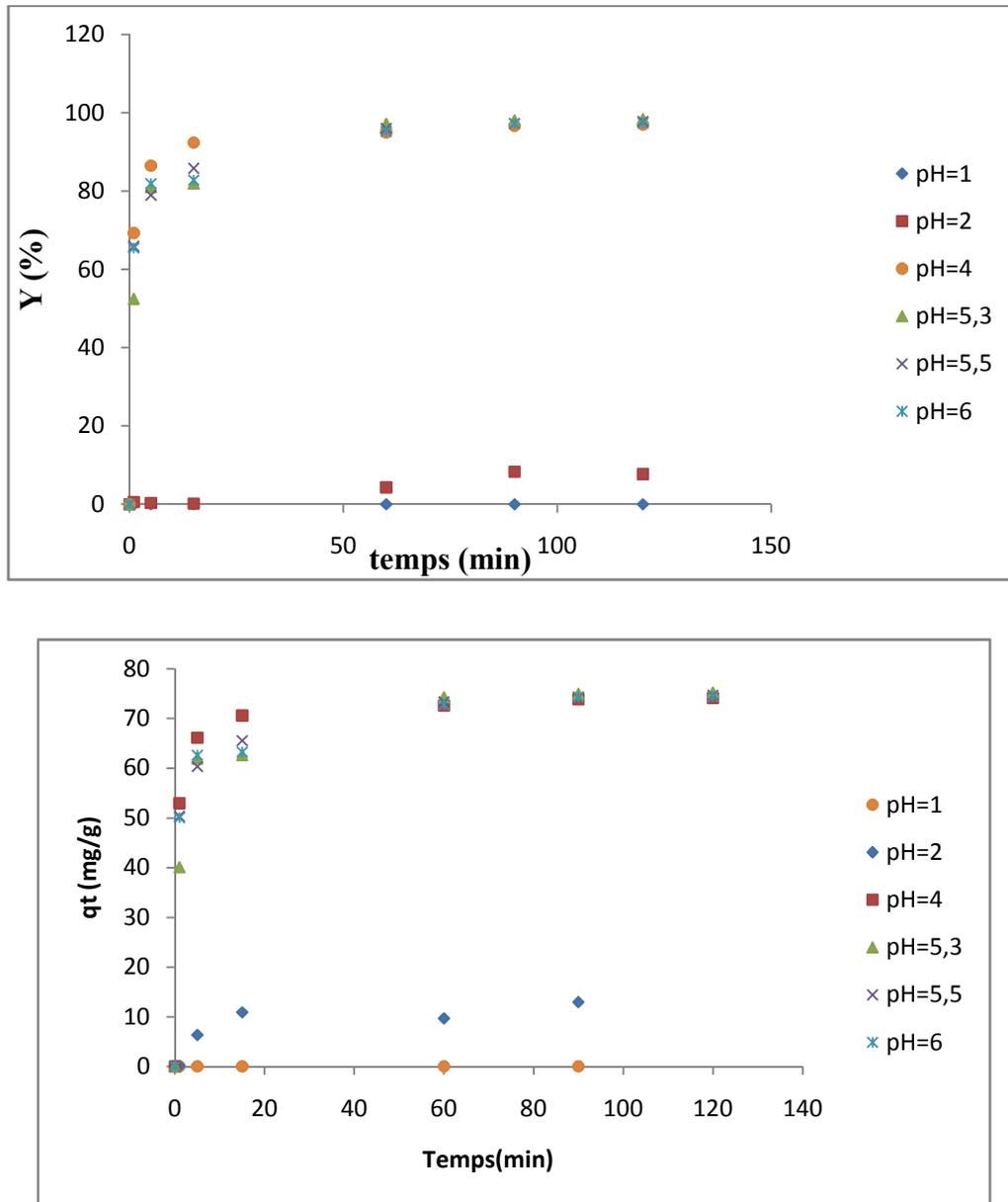


Figure IV.8: Effet du pH sur la quantité du plomb (Pb) piégée sur la poudre HAP/20%Fe₃O₄
(T=20°C, C_{susp}=1g/l, t=2h, C=100ppm,)

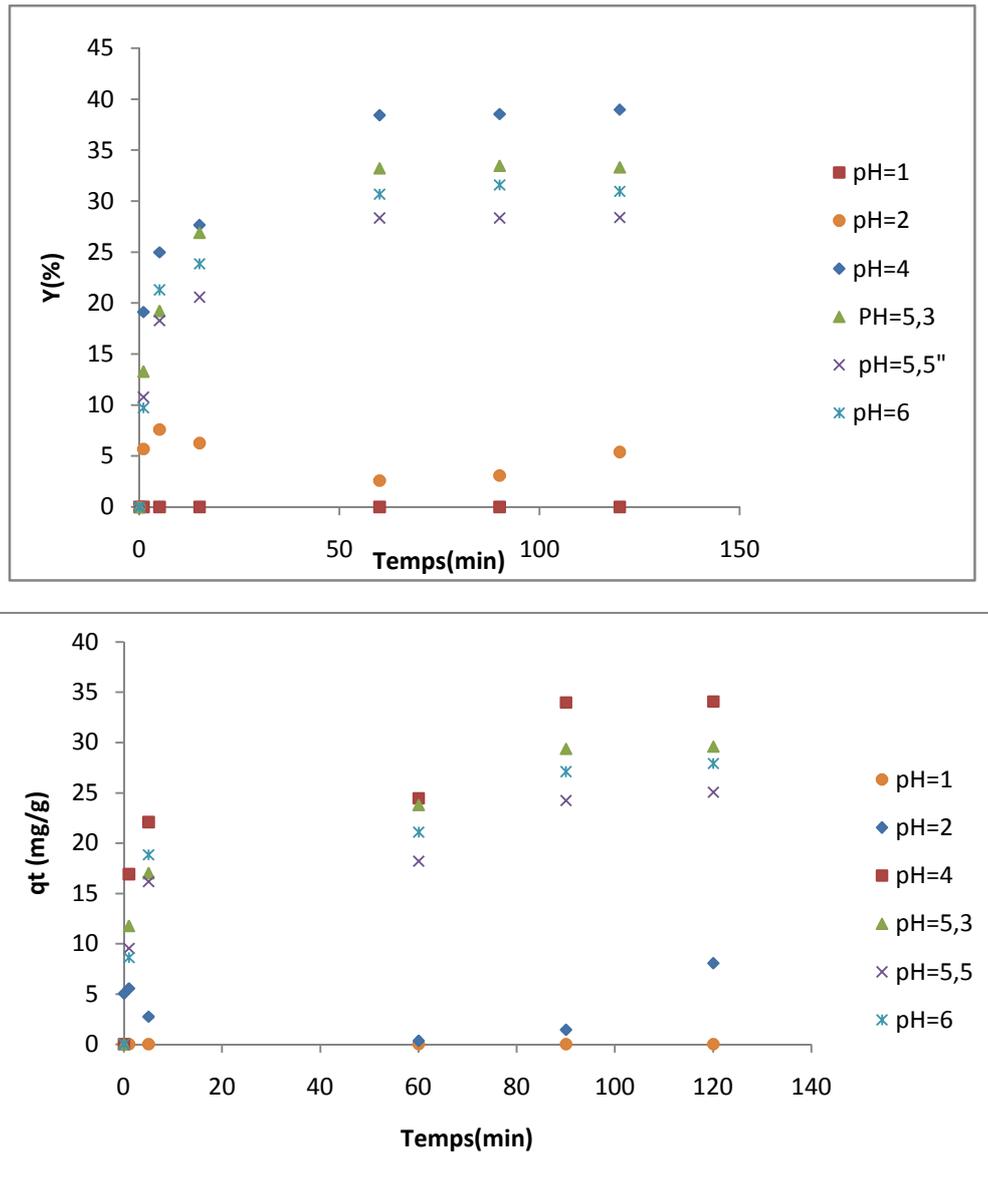


Figure IV.9: Effet du pH sur la quantité du cadmium (Cd) piégée sur la poudre HAP/20%Fe₃O₄ (T=20°C, Csusp=1g/l, t=2h, C=100ppm,)

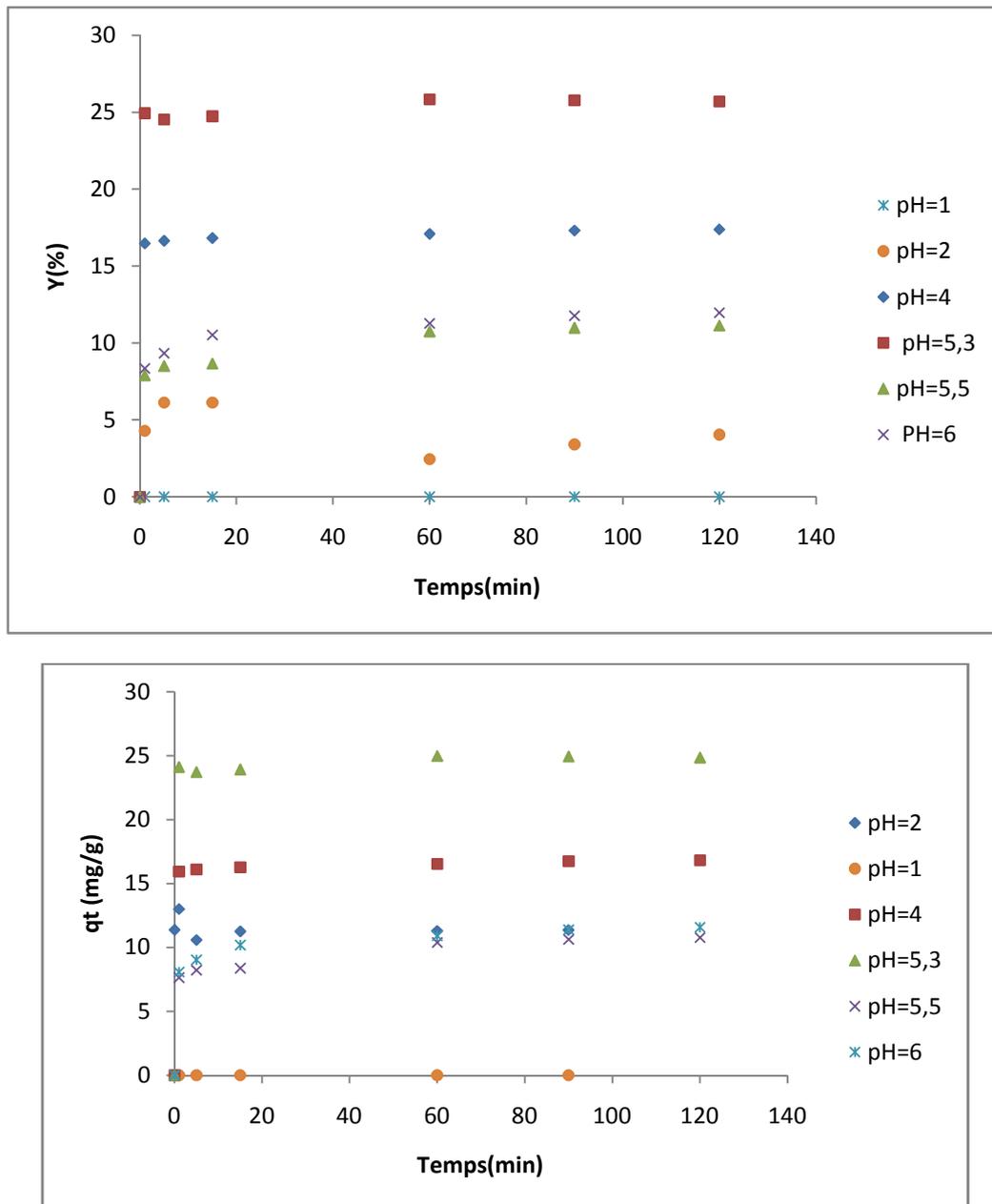


Figure IV.10: effet du pH sur la quantité du nickel (Ni) sur la poudre HAP20% Fe₃O₄

(T=20°C, C_{susp}=1g/l, t=2h, C=100ppm,)

Les résultats de la sorption du plomb, nickel et cadmium sur la poudre sélectionnée montrent que tous les pH favorisent le processus de sorption, la figure indique que l'équilibre est atteint pratiquement au bout d'une heure pour l'HAP20%. Elle montre également que l'adsorption se fait en deux étapes. Au début de l'expérience, l'adsorption est rapide, ce qui est dû à la grande disponibilité de sites actifs vacants sur la surface des adsorbants. Cette étape est suivie d'une seconde étape plus lente car il y a de moins en moins de sites actifs sur

lesquels les trois métaux se fixent. La quantité du plomb qui s'adsorbe tend à se stabiliser ce qui est mis en évidence par l'apparition d'un palier.

IV.4.2.2. Influence de la concentration initiale en métal

L'effet de la concentration initiale en métaux lourds a été étudié en agitant à une vitesse égale à 300 rpm, 1 L de solution contenant le polluant, au pH optimal (pH= 5,5)), mélangé avec 1g du composite. Les concentrations choisies sont entre 25 et 300 mg/L pour les trois métaux.

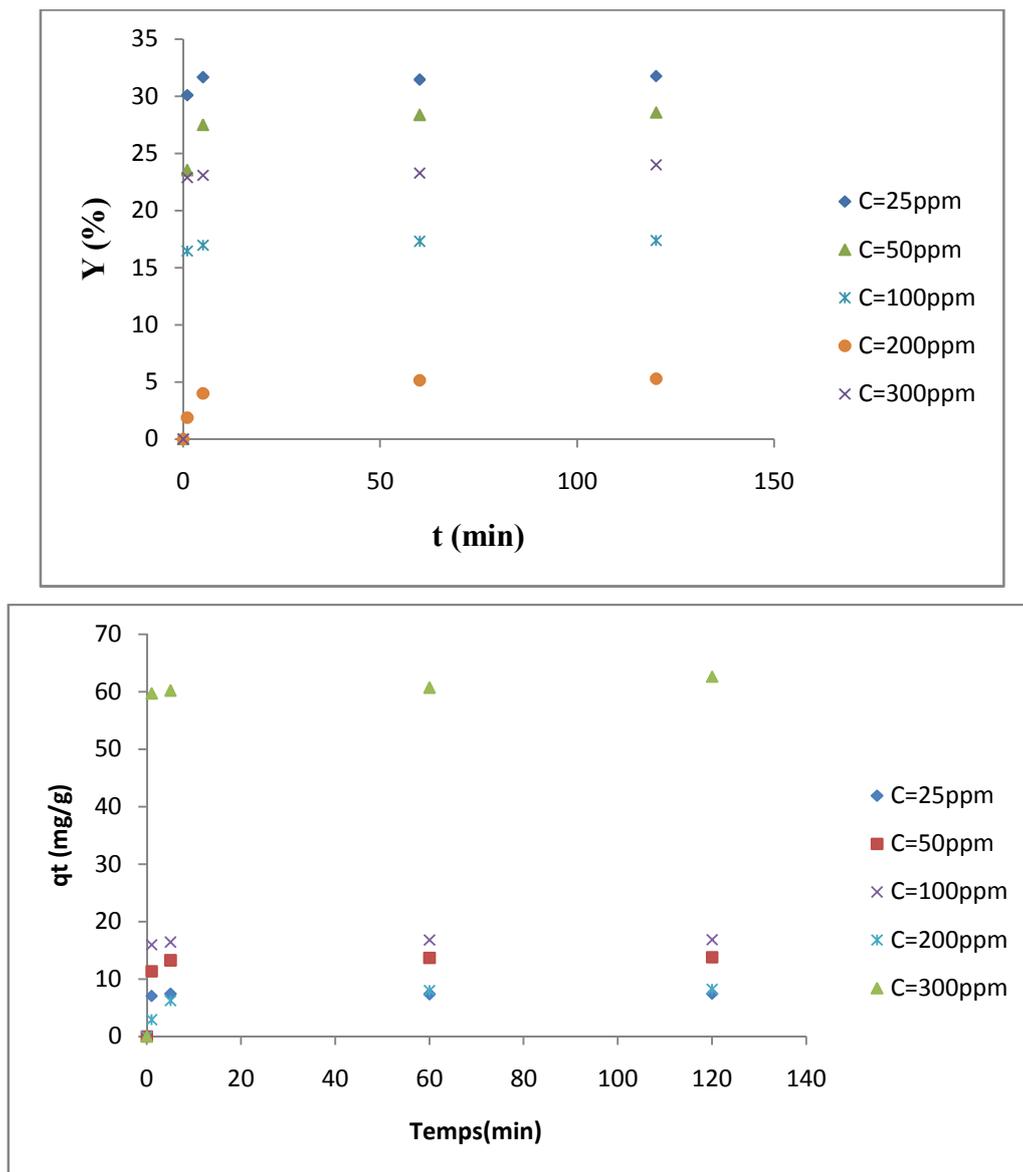


Figure IV.11: Effet de la concentration initiale en polluant sur la quantité de nickel fixée sur la poudre HAP20%Fe₃O₄ (T=20°C, Csusp=1g/l, t=2h, pH=5,5)

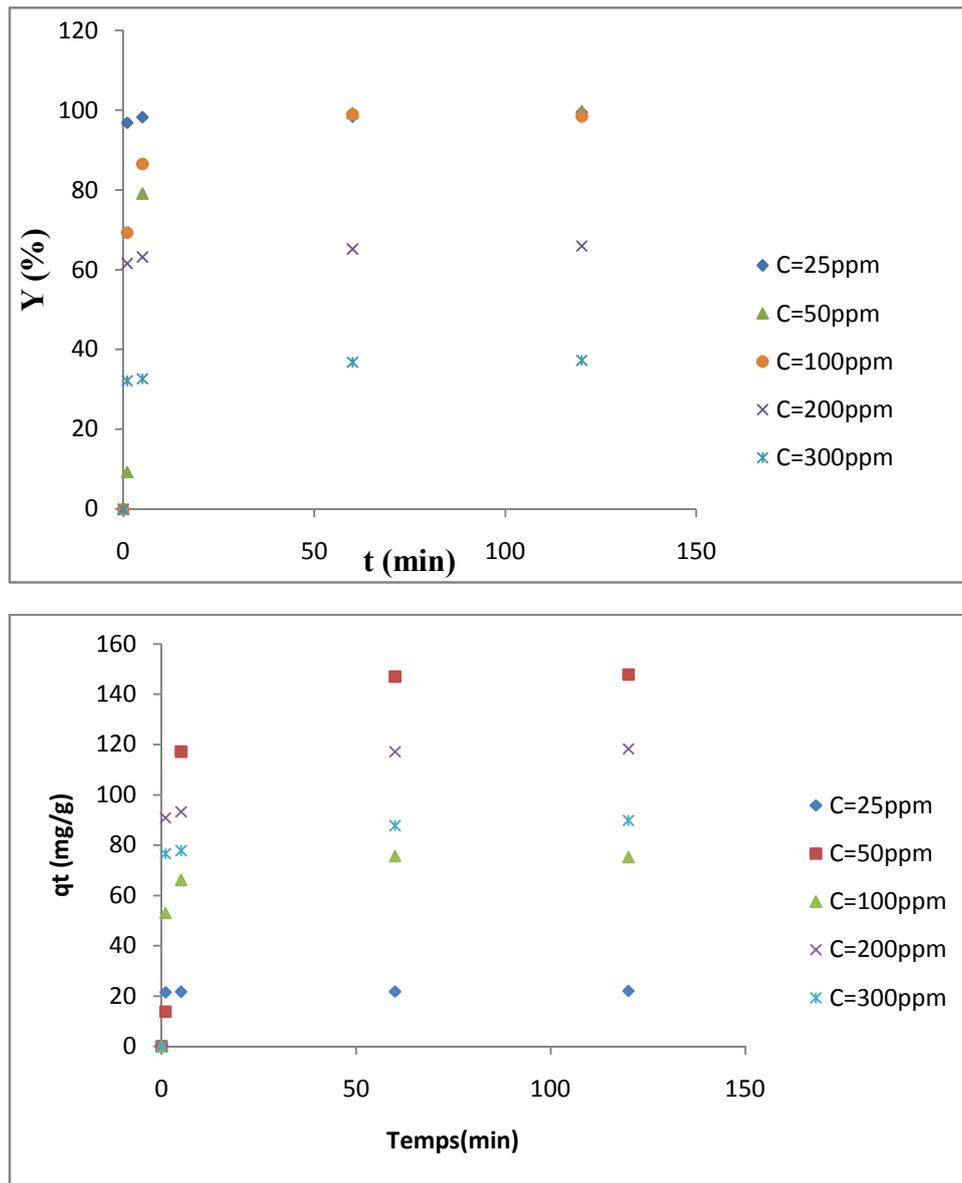


Figure IV.12: Effet de la concentration initiale en polluant sur la quantité de plomb fixée sur la poudre HAP20%Fe₃O₄ (T=20°C, Csusp=1g/l, t=2h, pH=5,5)

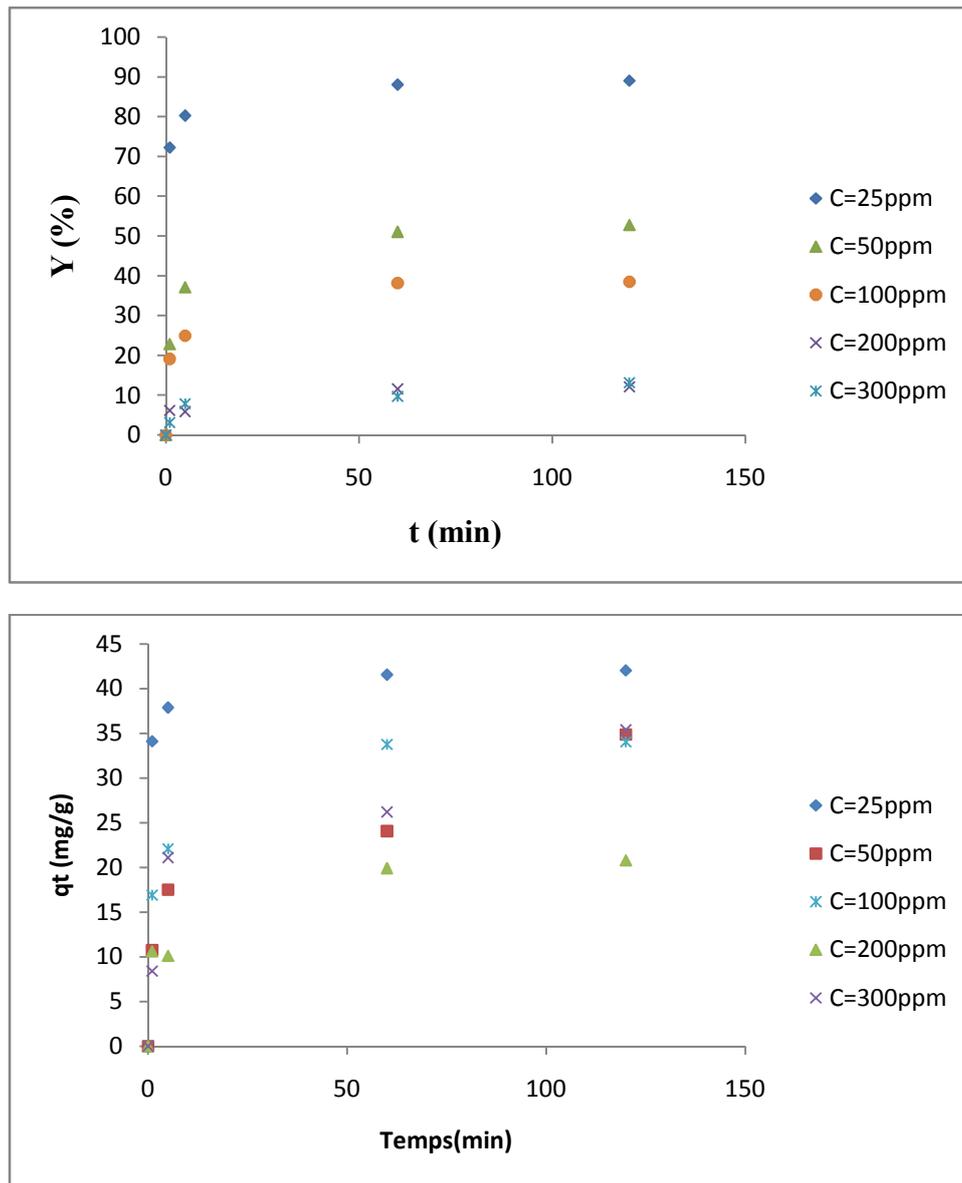


Figure IV.13: Effet de la concentration initiale en polluant sur la quantité de cadmium fixée sur la poudre HAP20%Fe₃O₄ (T=20°C, Csusp=1g/l, t=2h, pH=5,5)

Les figures ci-dessous indiquent que la quantité du plomb, nickel et cadmium adsorbée après 2h de contact adsorbant-adsorbant augmente avec la diminution de la concentration initiale en Pb, Ni et Cd de la solution traitée. Cette augmentation est attribuée à la diminution de gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du HAP20%.

IV.4.2.3. Influence du rapport apatite/solution

Dans le but de déterminer la quantité nécessaire d'apatite correspondant à une élimination maximale, nous avons préparé des suspensions contenant 1 L de solution de polluant à 100 mg/L et des masses d'apatite variant de 1g/L à 5g /L. Le pH des suspensions a

été ajusté au pH optimal (pH= 5,5). Après agitation de 120, les suspensions sont filtrées et analysées pour déterminer la concentration résiduelle des ions métalliques étudiés. Les rendements en sorption des trois métaux lourds augmentent avec l'augmentation de la masse du matériau. A partir d'une masse de 1 g, les taux tendent à se stabiliser avec l'apparition d'un palier de saturation au-delà de cette masse. le rendement de sorption a atteint 99,68%, 82,37% et 26,59% pour le plomb le cadmium et le nickel respectivement

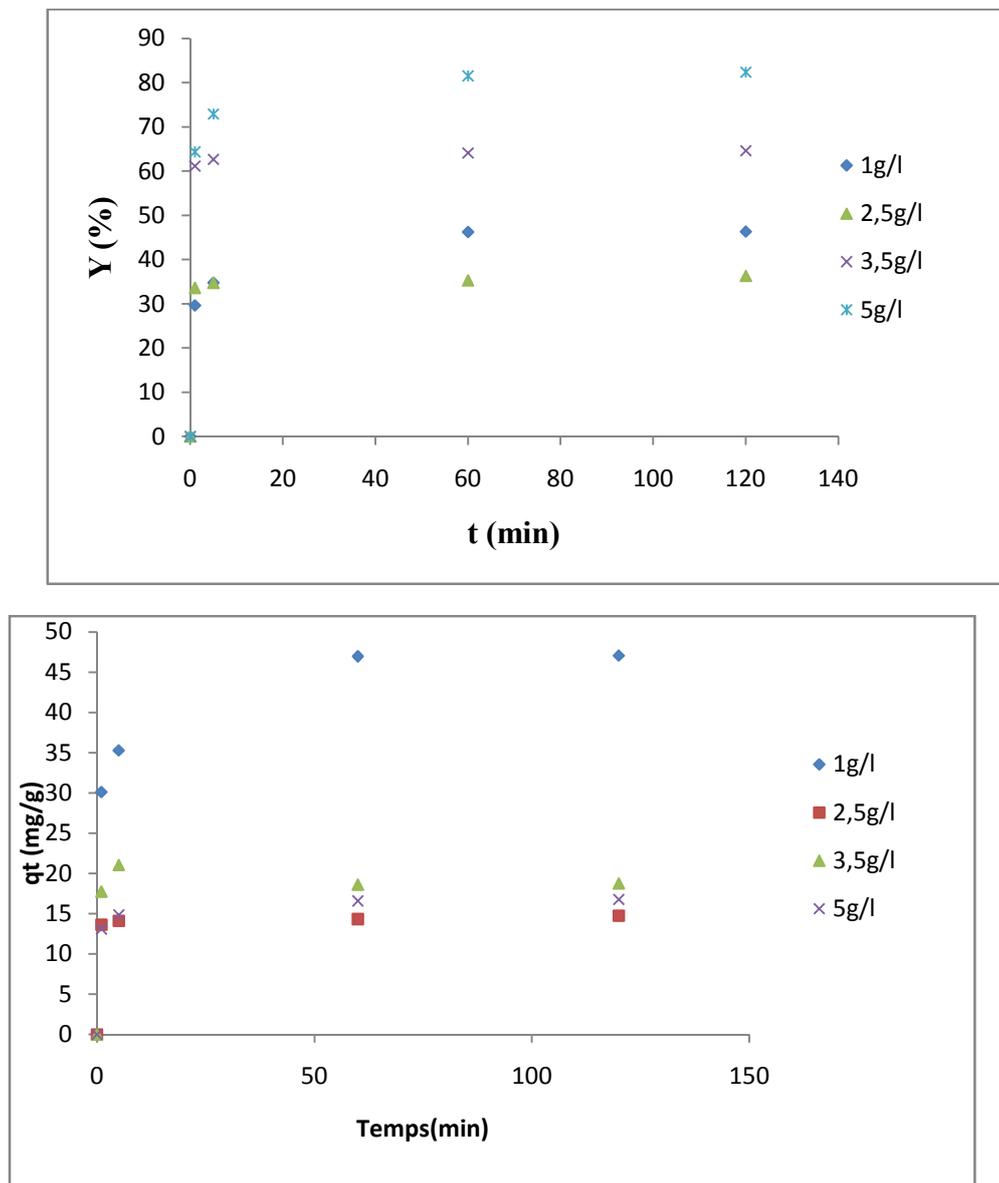


Figure IV.14: Effet du rapport apatite /solution sur le rendement et la quantité de cadmium fixée sur HAP20% (T=20°C, t=2h, C= 100ppm, pH=5,5)

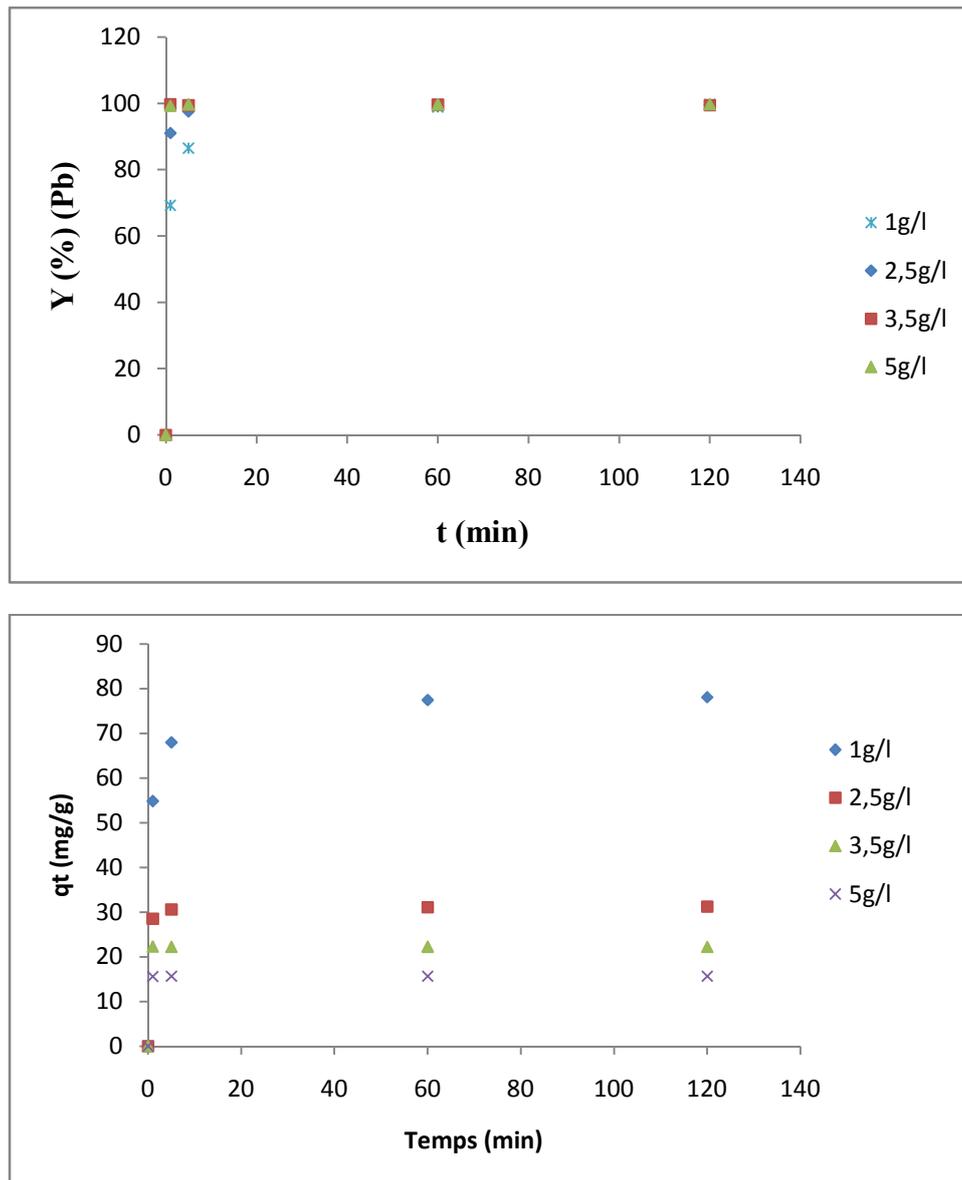


Figure IV.15: Effet du rapport apatite /solution sur le rendement et la quantité de plomb fixée sur HAP20% (T=20°C, t=2h, C= 100ppm, pH=5,5)

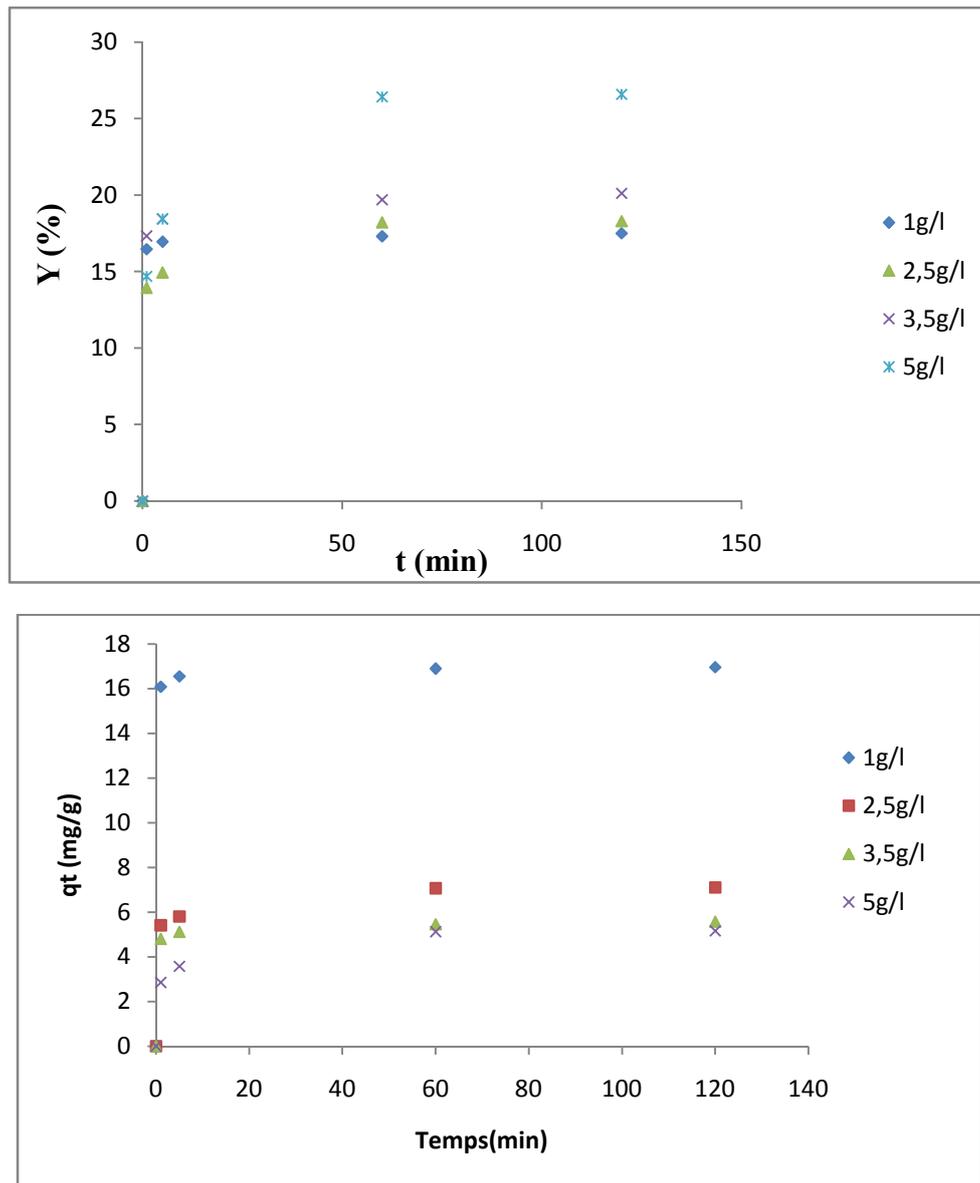


Figure IV.16: Effet du rapport apatite /solution sur le rendement et la quantité de Nickel fixée sur HAP20% ($T=20^{\circ}\text{C}$, $t=2\text{h}$, $C=100\text{ppm}$, $\text{pH}=5,5$)

Toutefois les Figures IV.14, IV.15 et IV.16 qui présentent l'évolution de la quantité sorbée par unité de masse du sorbant en fonction de la concentration de la suspension montrent que les quantités retenues sont maximales pour les faibles rapports et diminuent avec l'augmentation de ce rapport pour se stabiliser à grandes valeurs. Cette variation est due à une augmentation de l'air superficielle libre des grains d'apatites pour les faibles rapports. La hausse des concentrations de sorbant, bien que bénéfique pour accroître les rendements de sorption réduit pour une concentration initiale donnée de métal, les quantités de métal retenues par unité de masse de sorbant utilisé. En effet, la diminution de la concentration de la suspension du matériau, entraîne la dispersion des

grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces sorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres du support aux molécules.

IV.5. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants, il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour les échantillons utilisés.

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'échantillon étudié fournissent les isothermes données sur les figures IV.17, IV.18 et IV.19.:

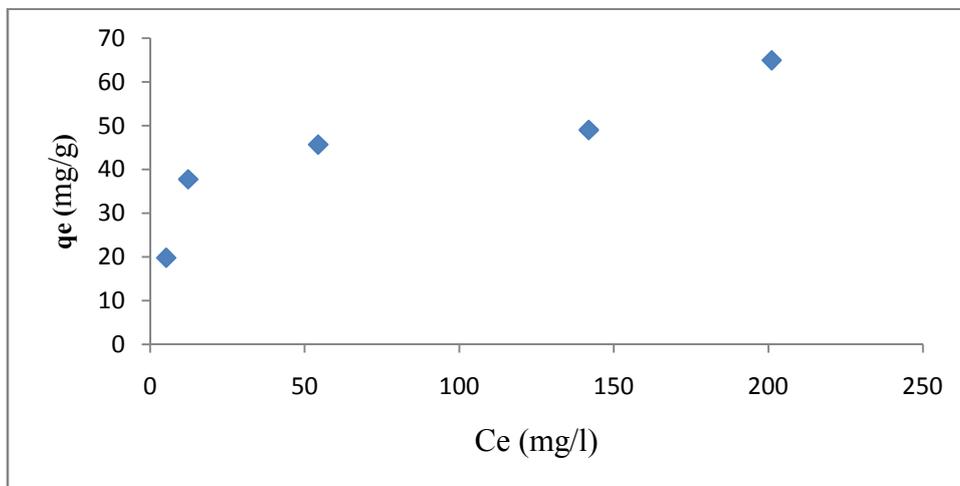


Figure IV.17: Isotherme d'adsorption du Cadmium sur HAP20%

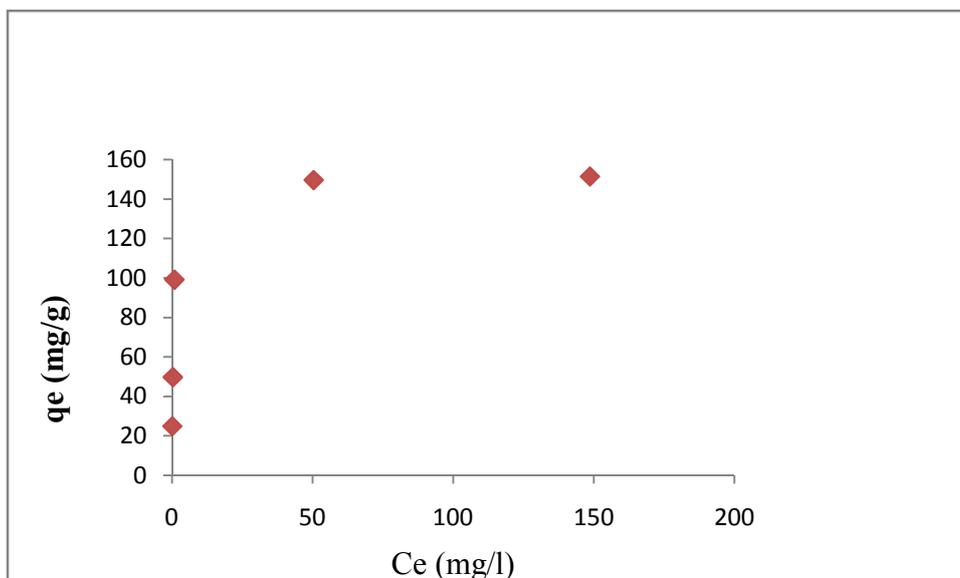


Figure IV.18: isotherme d'adsorption du Plomb sur HAP20%

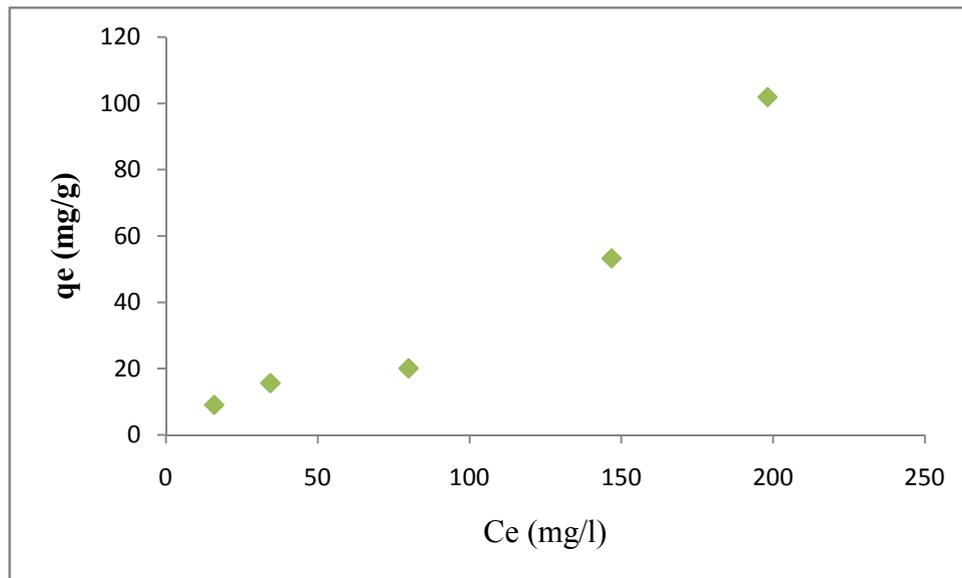


Figure IV.19: Isotherme d'adsorption du nickel sur HAP20%

Les isothermes d'adsorption du plomb, nickel et cadmium sur HAP20% sont de type L dans la classification de Giles et al. Ce type d'isotherme est associé habituellement à une sorption ionique en solution avec une faible compétition avec les molécules du solvant.

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Dans cette étude on va se contenter de l'étude de deux modèles mathématiques à savoir celui de Langmuir et Freundlich.

a) IV.5.1. Modèle de Langmuir

Pour déterminer les constantes de ces isothermes (voir le tableau IV.1), il suffit de tracer ($1/q_e$) en fonction de ($1/C_e$).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_l \cdot q_m} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$$

q_e : quantité de l'adsorbant (mg/g);

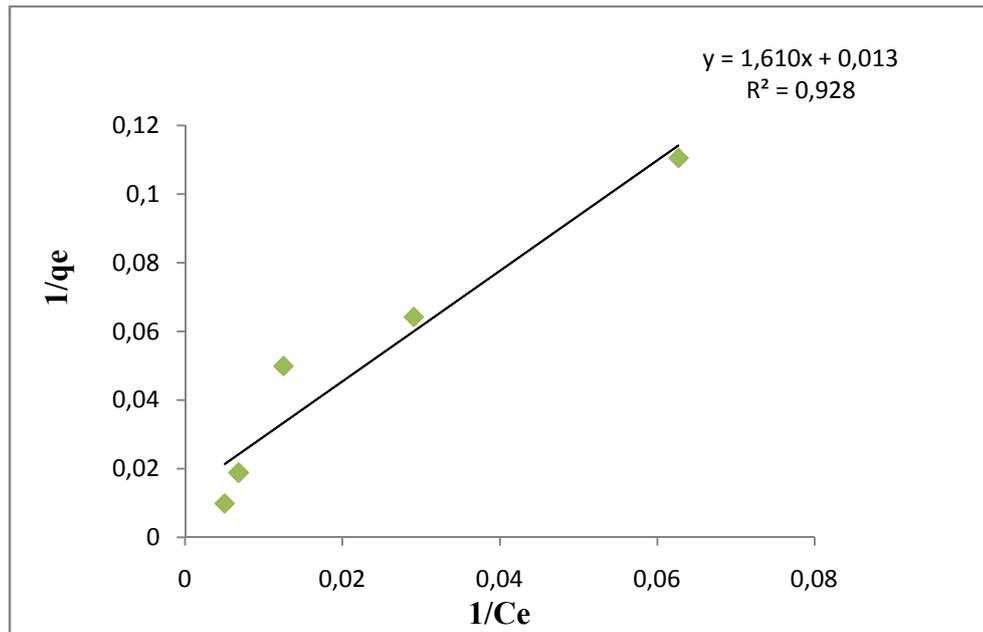
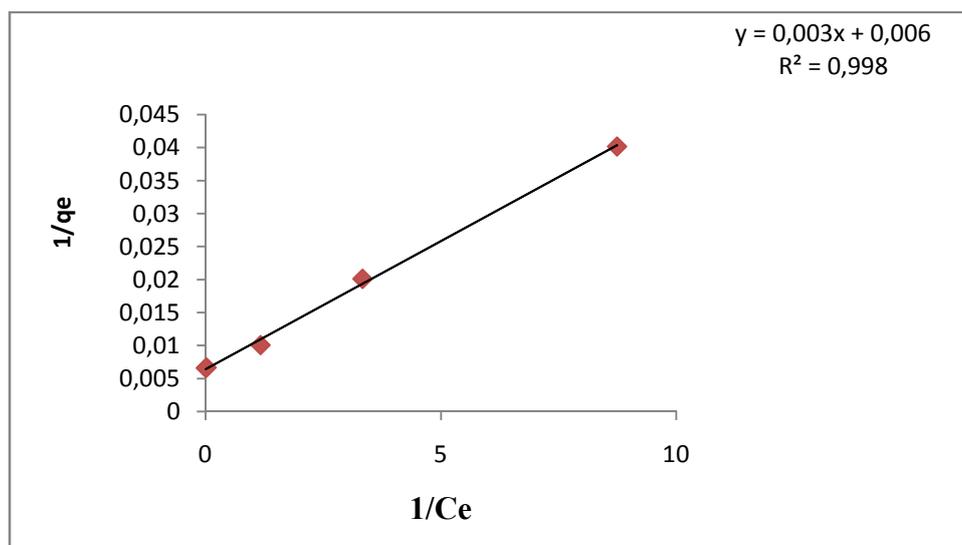
q_m : la capacité monocouche d'adsorption à l'équilibre (mg g⁻¹);

K_l : constante d'équilibre de Langmuir ;

C_e : la concentration d'équilibre de l'adsorbant (mg/l) ;

Tableau IV.1: Constantes des isothermes de Langmuir de l' HAP20%

métaux	R^2	q_m (mg/g)	K_1 (l/mg)
Nickel	0,928	76,923	0,008
Plomb	0,998	166,666	2
cadmium	0,957	62,5	0,095

**Figure IV.20:** Représentation linéaire du modèle Langmuir de l'adsorption du nickel sur HAP20%.**Figure IV.21:** Représentation linéaire du modèle Langmuir de l'adsorption du plomb sur HAP20%.

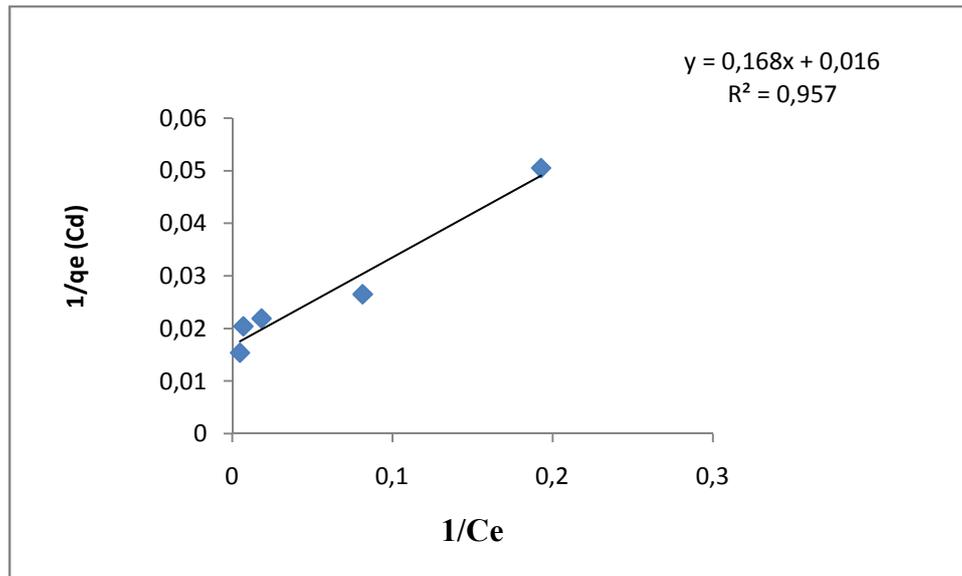


Figure IV.22: Représentations linéaires du modèle Langmuir de l'adsorption du cadmium sur HAP20%.

b) Modèle de Freundlich:

Comme cité dans le chapitre I, le modèle de Freundlich est bien adapté pour décrire l'équilibre dans le domaine des concentrations moyennes. Le tracé de l'équation de ce modèle sous sa forme linéaire, c'est-à-dire en portant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, permet de déterminer les constantes de Freundlich K_F , $1/n$ et n (tableau).

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f$$

q_e : quantité de l'adsorbant (mg/g)

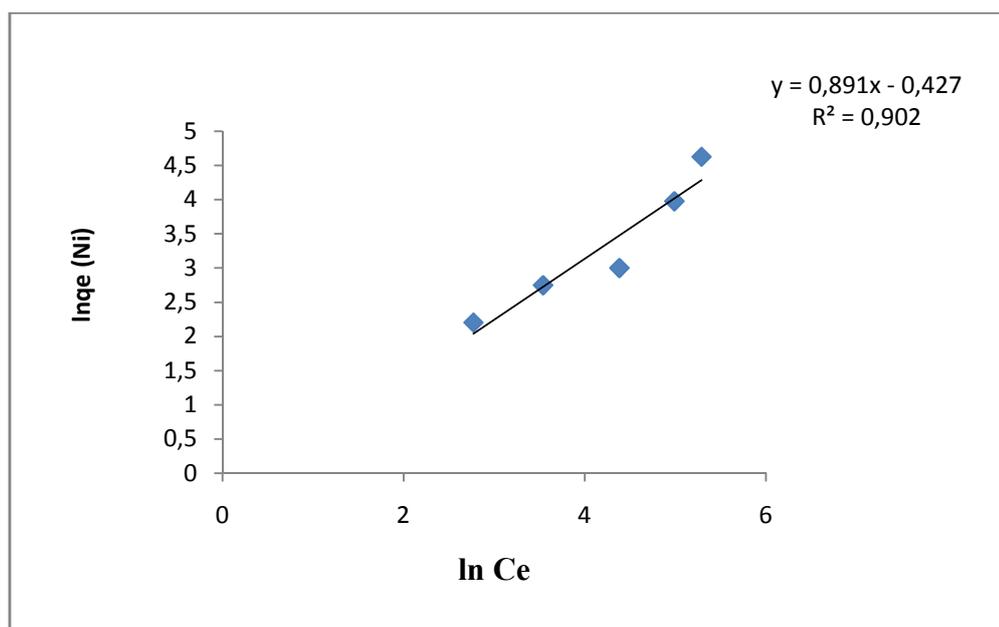
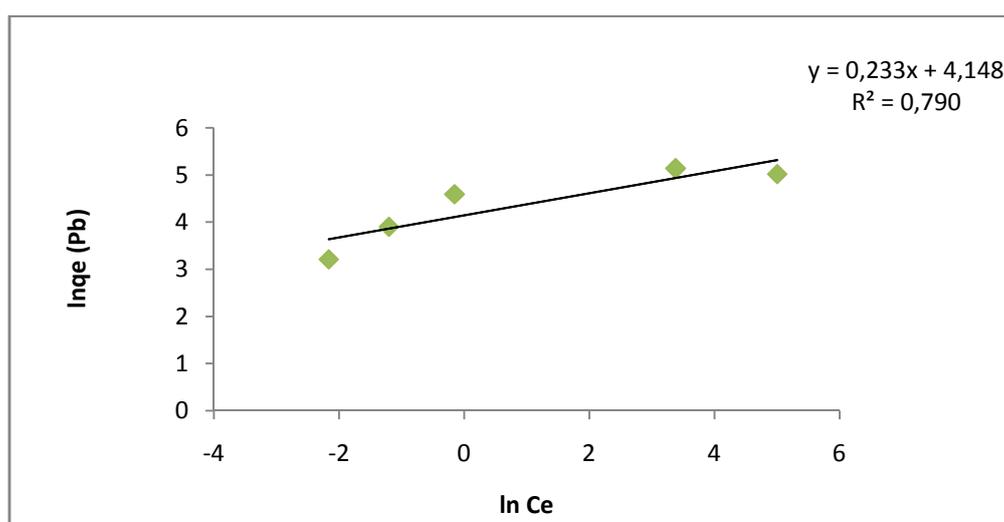
K_f : constante de Freundlich (indice de capacité d'adsorption)

n : constant Freundlich (indice d'intensité d'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface)

C_e : concentration de l'équilibre de l'adsorbant (mg/L)

Tableau IV.2: Constantes des isothermes de Freundlich de l' HAP20%

Métaux	R ²	K _F	1/n	n
Nickel	0,902	0,652	0,891	1,122
Plomb	0,790	63,307	0,233	4,292
cadmium	0,856	15,425	0,261	3,831

**Figure IV.23:** Représentation linéaire du modèle Freundlich de l'adsorption du nickel sur l'HAP20%.**Figure IV.24:** Représentations linéaires du modèle Freundlich de l'adsorption du plomb sur l'HAP20%.

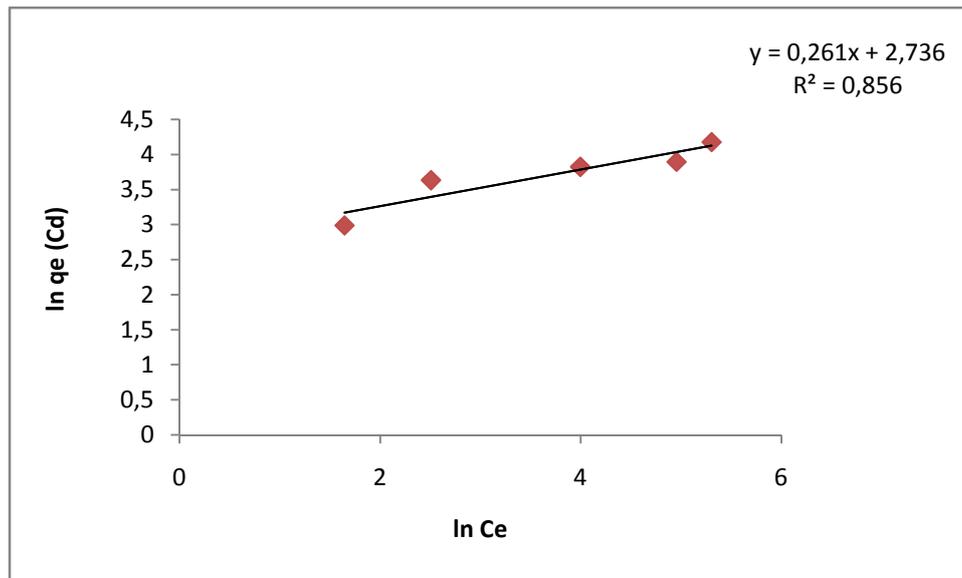


Figure IV.25 : Représentations linéaires du modèle Freundlich de l'adsorption du cadmium sur l'HAP20%.

Isotherme d'équilibre pour l'adsorption des ions métalliques sont présentés dans les figures ci-dessus. On peut voir que l'augmentation de la capacité d'adsorption est en équilibre avec l'augmentation de la concentration d'ions métalliques pour nos différents ions. Ceci peut être présenté dans cet ordre $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$. Les données d'équilibre sont équipées par des modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich. Les valeurs de q_m et K_L sont déterminées à partir de la pente et l'interception des parcelles linéaires de $1/q_e$ par rapport $1/C_e$ et les valeurs de K_f et $1/n$ sont déterminées. Les paramètres d'isothermes et des coefficients de corrélation associés (R^2) sont présentés dans le tableau IV.2. Les données isothermes d'adsorption de tous les ions métalliques de cet adsorbant correspondent plus au modèle d'isotherme de Langmuir ($R^2 > 0,99$) par rapport au modèle de Freundlich. Sur la base des isothermes de Langmuir, l'absorption maximale de Pb^{2+} , Cd^{2+} et des ions Ni^{2+} étaient 166,666; 62,5; 76,923 mg g⁻¹.

IV.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'un des paramètres indicateurs de la performance dépuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la

littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de pseudo premier ordre (modèle de Lagergren) ainsi que le modèle pseudo second ordre.

L'adsorption d'un soluté sur un solide en suspension dans une solution est un phénomène dont les cinétiques sont souvent complexes. En fait, la vitesse d'adsorption est fortement influencée par plusieurs paramètres liés à l'état du solide généralement ayant une surface réactive très hétérogène ainsi que les conditions physico-chimiques dont lesquelles se déroule le processus.

La cinétique peut être régie par une ou plusieurs étapes. La vitesse du processus d'adsorption est gouvernée par l'étape la plus lente. Pour interpréter les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne ce processus.

La cinétique d'adsorption des ions Cd^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} sur la poudre HAP20% a été étudiée afin de déterminer l'étape limitante. Pour ce faire, les modèles de pseudo premier et second ordre ont été testés. .

a) **Modèle cinétique de pseudo-premier ordre :**

Les résultats obtenus en utilisant le modèle de pseudo-premier ordre pour les différentes concentrations initiales en plomb, cadmium et nickel, nous ont permis de déduire les constantes de vitesses K_1 , la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des droites obtenues en traçant la forme linéarisée ($\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t$) du modèle voir les figures (IV.26 IV.27 et IV.28). Les valeurs de ces constantes pour les différents systèmes étudiés sont regroupées dans le tableau IV.3.

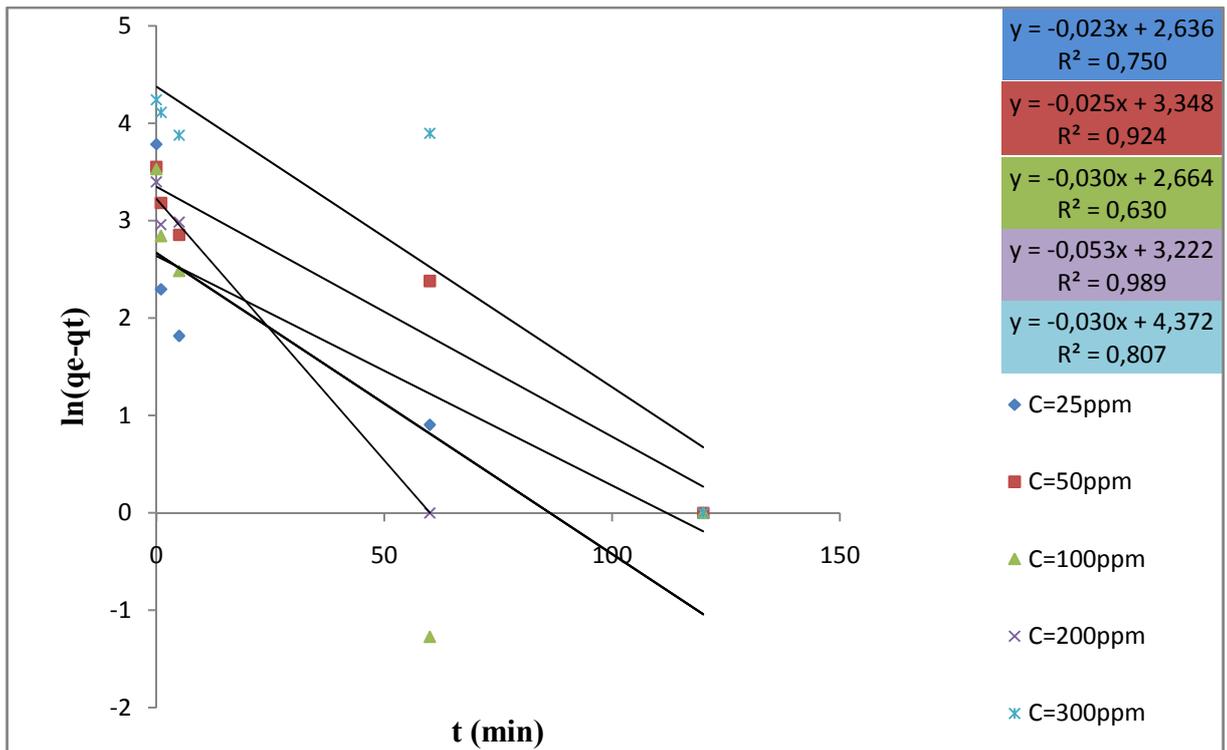


Figure IV.26 : Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le cadmium à différentes concentrations.

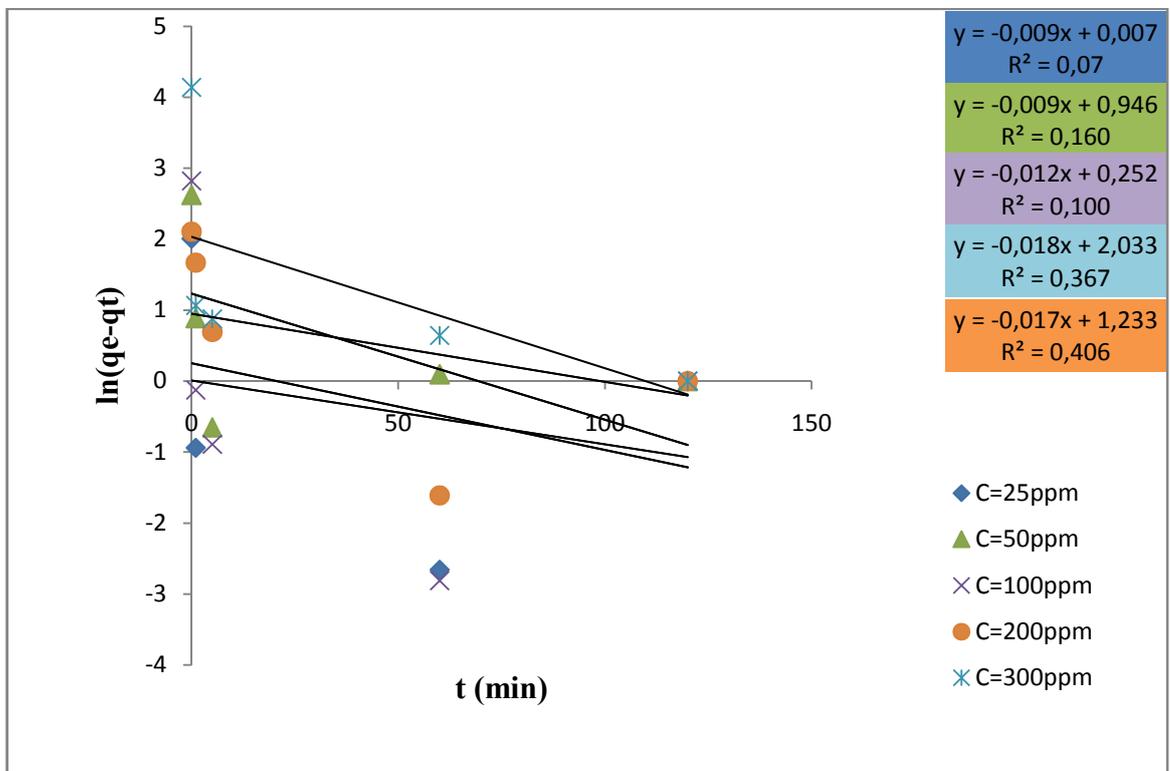


Figure IV.27: Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le nickel à différentes concentrations.

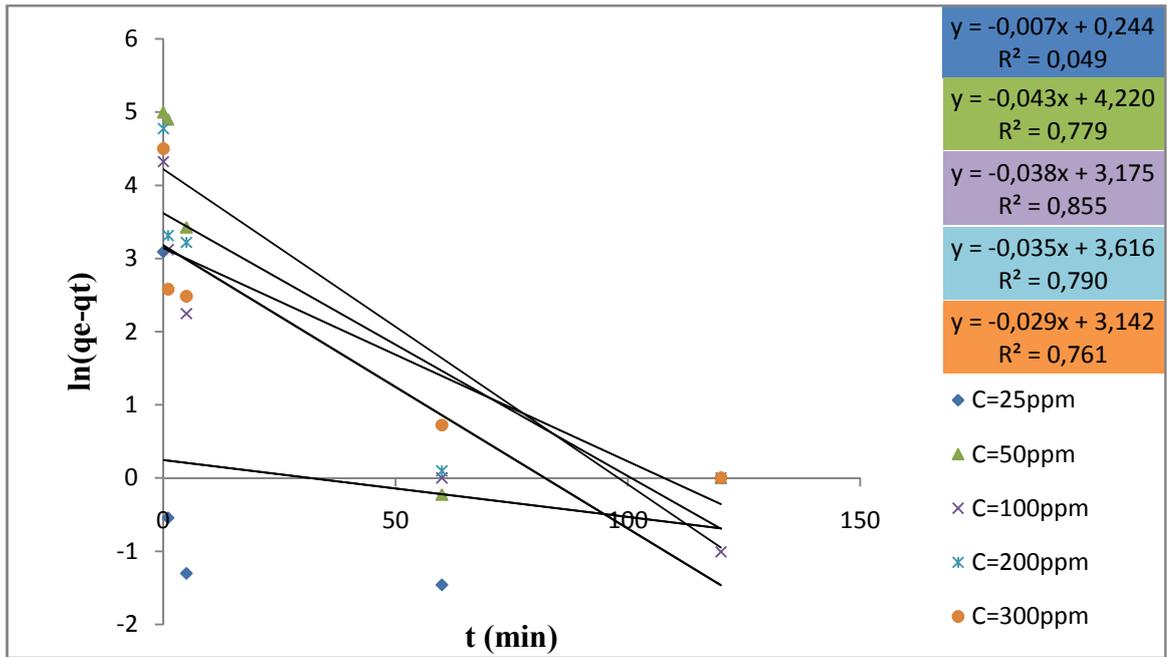


Figure IV.28: Représentations linéaires du modèle cinétique du premier ordre pour le plomb à différentes concentrations.

Tableau IV.3: Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour le plomb, nickel et cadmium à différentes concentrations.

	C_0 (ppm)	K_1	q_e (cal)	q_e (exp)	R^2
Nickel	25	0,009	1,007	9,05	0,493
	50	0,009	2,575	15,59	0,804
	100	0,012	1,286	20,06	0,02
	200	0,017	3,431	53,2	0,406
	300	0,018	7,636	101,8	0,494
plomb	25	0,007	1,276	24,8856	0,787

	50	0,043	68,033	49,7001	0,480
	100	0,038	23,926	99,1433	0,486
	200	0,035	37,188	149,67	0,920
	300	0,029	23,150	151,47	0,761

	C₀(ppm)	K₁	q_e (cal)	q_e (exp)	R²
Cadmium	25	0,023	13,957	19,81	0,750
	50	0,025	28,445	37,72	0,924
	100	0,030	14,353	45,65	0,954
	200	0,053	25,078	48,98	0,989
	300	0,030	79,201	64,9	0,807

On remarque que les ($q_{e,cal}$) sont très différents des ($q_{e,exp}$) et les coefficients de corrélation R^2 sont faibles. On conclut donc que la cinétique n'est pas décrite par le modèle de pseudo-premier ordre.

b) Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Pour tester la validité du modèle de pseudo-second ordre il suffit de porter t/qt en fonction de t . (se référer à l'équation du modèle cinétique du deuxième ordre : $t/q = 1 / K_2 \cdot q_e^2 + 1/q_e \cdot t$) si les tracés obtenus sont des droites, alors l'adsorption des trois métaux sur l'hydroxyapatite est décrite par le modèle de pseudo-second ordre.

Les figures obtenues en portant t/qt en fonction de t sont des droites ce qui nous indique à choisir le modèle pseudo-second ordre. Ces dernières nous ont permis de calculer les valeurs de K_2 , $q_{e,cal}$ et les coefficients de corrélation (R^2). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.4.

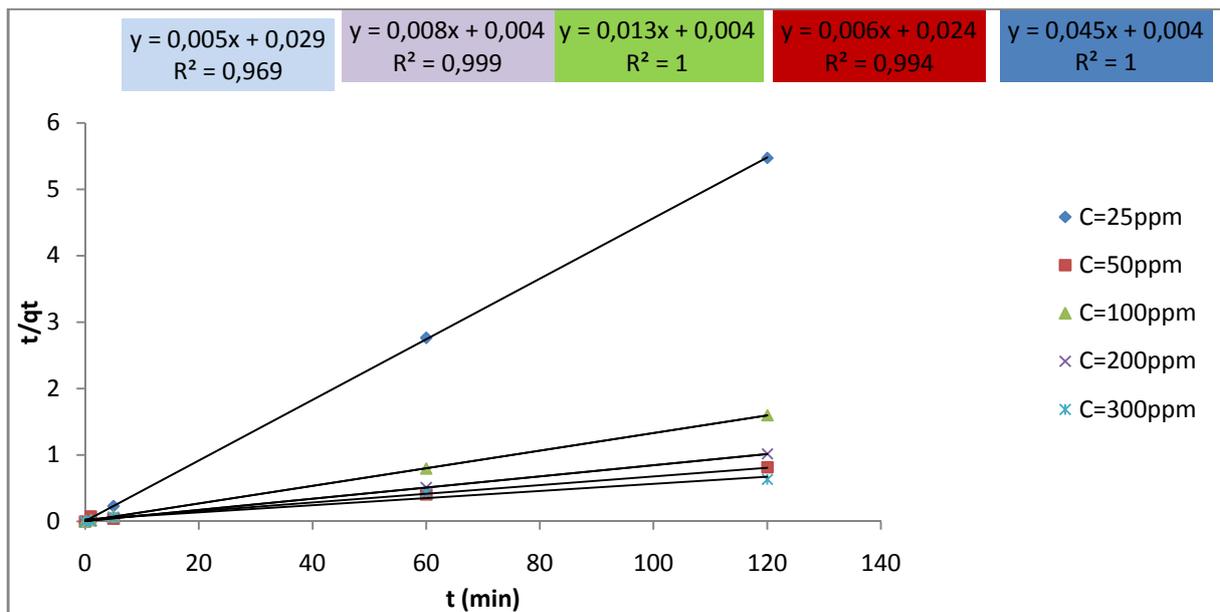


Figure IV.29: Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du plomb sur HAP20%.

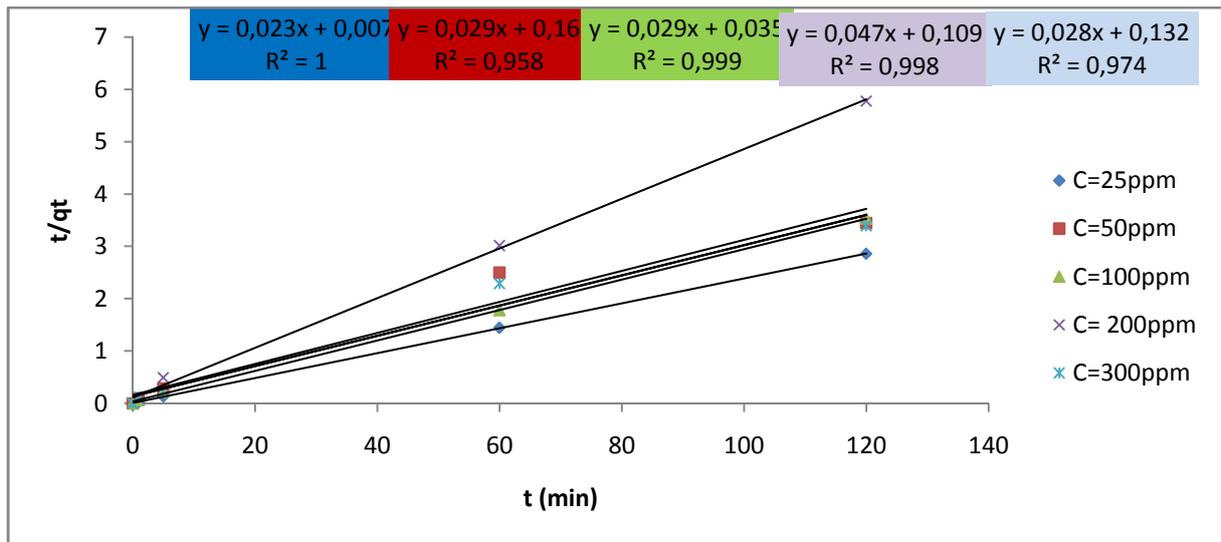


Figure IV.30: Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du cadmium sur HAP20%.

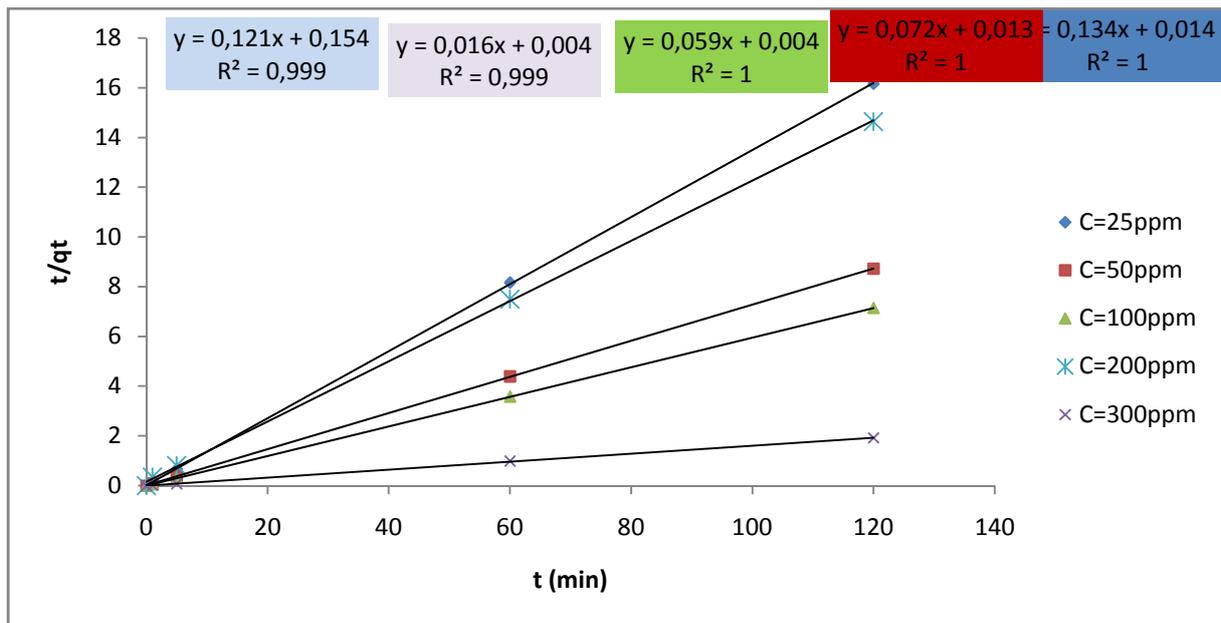


Figure IV.31: Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du nickel sur HAP20%.

Tableau IV.4: Constantes du modèle de pseudo-second-ordre dans le cas de la sorption du plomb, cadmium, nickel sur HAP20%.

	C0 (mg/L)	k2 (g/mg min)	q _{e cal} (mg/g)	q _{e exp} (mg/g)	R2
Pb	25	0,506	22,222	24,8856	1
	50	0,0015	166,666	49,7001	0,994
	100	0,042	76,923	99,1433	1
	200	0,016	125	149,67	0,999
	300	0,0008	200	151,47	0,969
Cd	25	0,075	43,478	19,81	1
	50	0,005	34,482	37,72	0,958
	100	0,024	34,482	45,65	0,999
	200	0,02	21,276	48,98	0,998
	300	0,005	35,714	64,9	0,974
Ni	25	1,496	7,462	9,05	1
	50	0,010	18,867	15,59	0,934
	100	0,007	25,641	20,06	0,929
	200	0,09	8,264	53,2	0,999
	300	0,025	66,666	101,8	0,999

Les coefficients de corrélation sont très élevés. L'effet de la concentration initiale se manifeste sur les valeurs des constantes de vitesse tableau IV.4. Ces derniers, mettent en évidence la diminution des constantes avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce comportement peut être attribué éventuellement, à la saturation des sites actifs dès les premiers instants de contact adsorbant/solution, ce qui ralentit le processus d'adsorption.

IV.7. Analyse chimique par FX de la poudre HAP/20% Fe₃O₄ après adsorption

Après la fixation de tous les paramètres opératoires, la poudre récupérée après adsorption est séchée à l'étuve puis calciné à 400°C. Dans le but de voir la capacité de rétentions des trois métaux étudiés. Cette poudre a subi une analyse semi quantitative par l'analyse fluorescence X. Les résultats obtenus sont illustré dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.5 : Résultats d'analyses chimiques semi quantitatives des éléments majeurs et des éléments en traces exprimés en pourcentage massique (%) de l'échantillon HAP/20%Fe₃O₄ après adsorption des trois métaux.

Echt	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SrO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	NiO	MnO	ZnO
HAP	31.30	20.10	0.55	1.07	0.38	0.07	20.04	0.04	0.17	0.03	0.02	0.76	0.14	0.02

echt	PbO	CdO	Cl
HAP	2.30	1.82	0.05

En comparant les résultats obtenus avant (tableau III.5) et après adsorption(tableau IV.5), nous pouvons confirmer qu'il y a eu adsorption des trois métaux étudiés sur le composite HAP/20%Fe₃O₄. D'après le tableau IV.5 on remarque que la quantité en plomb adsorbée est supérieure à celles obtenues avec le cadmium et le nickel ce qui nous permet de conclure que l'ordre de sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis des trois métaux est comme suit: Pb²⁺ > Cd²⁺ > Ni²⁺ ceci peut être expliqué sur la base de l'électronégativité des ions métalliques.

En conclusion, le composite HAP/20%Fe₃O₄ a une bonne affinité vis-à-vis du plomb par rapport aux autres métaux.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce mémoire, sont réalisés au niveau du CRD (Centre de Recherche et de Développement) Sonatratch de Boumerdes. L'objectif de notre étude était de modifier la surface d'une hydroxyapatite naturelle greffée par la magnétite Fe_3O_4 .

Dans la première partie, nous avons préparé des poudres d'hydroxyapatite à partir de précurseurs naturels, sélectionnés selon une granulométrie bien définie, par la méthode de dissolution-précipitation. Ces poudres ont été soumises à une calcination à 200°C et ensuite caractérisées par différentes méthodes d'analyse disponibles au laboratoire (DRX, IR, FX et BET). Ainsi ses caractéristiques ont été confrontées à celles décrites dans la littérature et qui se sont avérées très proches de notre cas.

Afin d'élaborer notre hydroxyapatite naturelle nous avons eu recours au phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa). L'étude par Spectrométrie torche à plasma (ICP) du précurseur naturel utilisé, nous a assuré de la composition de chacune des fractions.

L'échantillon choisi pour élaborer les poudres d'hydroxyapatite est celui présentant le diamètre intermédiaire ($125 < D < 315$), Ce choix est dicté par la teneur en calcium en phosphate qui donne un rapport Ca/P proche de 1.68, qui caractérise une hydroxyapatite stœchiométrique.

La caractérisation des poudres nous a permis de tirer les résultats ci-dessous :

- L'analyse par DRX a montré que : la magnétite n'a en aucun cas modifié la structure cristalline des hydroxyapatites.
- L'analyse IR a montré que la magnétite s'est bien greffée sur l'hydroxyapatite.
- Le rapport molaire Ca/P est de 1.95, c'est un rapport qui est proche de celui de l'apatite stœchiométrique
- La mesure de la surface spécifique par la méthode BET a montré que la surface spécifique de l'hydroxyapatite augmente d'abord pour un ajout de 10 % en magnétite puis diminue à partir de 20%. Il semblerait qu'au-delà de 10%, hydroxyapatite est saturé par la magnétite.

L'influence de certains paramètres (pH, masse de l'adsorbant, concentration initiale des adsorbats (Cd, Pb, Ni)) sur la capacité de rétention de ces métaux a retenu notre attention. Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- Les conditions optimales assurant le meilleur taux d'adsorption des trois métaux Sont :
 - pH=5,5 ;
 - $C_{\text{susp}}=100\text{mg/L}$;
 - T=20°C ;
 - $C_{\text{susp}}=5\text{g/l}$;
- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 minutes.
- La quantité adsorbée augmente avec la diminution de la concentration de la suspension en solution.
- La vitesse d'agitation du mélange réactionnel est fixée à 300 tr/min.
- L'adsorption est nettement meilleure en milieu légèrement acide (pH=5,5).

Les tracés des isothermes et la détermination des différents paramètres, ont permis de constater que le modèle de Langmuir est le plus adéquate pour l'adsorption des trois métaux.

Concernant l'étude de la cinétique d'adsorption des trois métaux sur l'apatite préparée en utilisant les modèles de pseudo-premier-ordre et de pseudo-second-ordre, il a été montré que c'est le modèle de pseudo-second-ordre qui décrit correctement le phénomène d'adsorption.

Perspectives

Pour la suite de ce travail nous proposons de :

- ✓ Etudier plus profondément le système HAP/magnétite.
- ✓ Introduire d'autres techniques de caractérisation telle que le MEB, ATD/ATG.
- ✓ Etude de la régénération des adsorbants
- ✓ Varier d'autres paramètres d'adsorption telle que la (température, vitesse d'agitation, temps de contact entre adsorbant et adsorbat).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Ozay. O, Ekici. S, Baran. Y, Aktas.N, Sahiner. N, Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels., *Water Research* (43), 4403–4411, 2009.
- [2] Gupta.V. K, & Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal—A Review, *Journal of Environmental Management* (90), 2313–2342, 2009.
- [3] Ali. I & Gupta. V. K, Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols* (1), 2661–2667, 2007.
- [4] Gupta. V. K, Ali. I, & Saini. V. K, Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry, *Water Research* 41(15),3307–3316, 2007.
- [5] Crini. G, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* (30), 38–70, 2005.
- [6] P. Melquiot, G. Bertolini, 1.001 mots et abréviations de l'environnement et du développement durable, Atlas & dictionnaires, recyconsult, 2003.
- [7] C. A. Kan, G. A. L. Meijer, The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed, *Animal Feed Science and Technology* (13), 84-108, 2007.
- [8] M. Verloo, les métaux lourds dans les denrées alimentaires, institut Danone, 2003.
- [9] M. Di Benedetto, génie des procédés ; les métaux lourds, centre SPIN, école nationale supérieure des mines, 1997.
- [10] J.Baptiste Sirven, détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser, Thèse de doctorat université de Bordeaux 1, 2006.
- [11] F. Boudrahem, contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des charbons actifs dans un réacteur agité fermé, Thèse, université de Bejaïa, 2007.
- [12] Feuillet d'information sur les contaminants dans les territoires du nord- ouest, les métaux lourds, ministère des affaires indiennes et du nord de canada, 2002.
- [13] M. Tardat- Henry et J-P. Beaudry, chimie des eaux, Edition revues et corrigés, 1984.
- [14] V. Laforest, Thèse, 1999, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Étienne,
- [15] Plomb et Cadmium, direction de la surveillance et de la prévention des risques, centre anti poison et l'institut national d'hygiène du Maroc, 2005.
- [16] Projet de directives techniques sur le recyclage ou la récupération écologiquement rationnels des métaux et des composés métalliques (R4), conférence des parties a la convention de bâle sur le contrôle des mouvements transfrontières des déchets dangereux et de leurs élimination, septième réunion, Genève , 2004 25-26.

- [17] R. Garnier, toxicité de plomb et ses dérivés, E.M. C- toxicologie (2), 2005, 67-88.
- [18] O. Simon, A. Martin- Garin, fiche radionucléide, Cadmium 109 et environnements, IRSN, 2004,18-10.
- [19] J. Keatcing, Cadmium, secteur minier et ressources naturelles, Canada.
- [20] Yataghen. F, Ferguene. N, préparation de l'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs : application pour l'adsorption du plomb, mémoire d'ingénieur université A-Mira (Béjaia), 2009, 10.
- [21] D. Marchat, fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique, Thèse de doctorat université de limoges, 2005.
- [22] I. D. Smiciklas, S. K. Milonjic, P. Pfendt and S. Raicevic. Separation and Purification Technology, 18(2000) pp.185-194.
- [23] S. Montinaro, A Concas, M.PiSll, G. Cao, Chemical Engineering Journal, 142(2008) pp.271-284.
- [24] Aziri.S "Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbant". Thèse de doctorat Université Mouloud Mameri de TIZI-OUZOU (2012).
- [25] L. Jean, Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés, en présence de complexant: Transfert et accumulation de ces métaux chez *Datura innoxia*, 2007, Groupement de Recherche Eau Sol Environnement de Limoges, GRESE.
- [26] M. Gleason, clinical toxicology of commercial products.3eme edition, Williams and Williams, Baltimore, MD, 1969.
- [27] M.R.Huxstep, Inorganic contaminant removal from potable water by reverse osmosis,(Task 49AS, Treatment of small Community Water Supplies by Reverse Osmosis) Charlotte Harbor (FL) Water Association, Inc, Progress Report,January 1-March 31, U.S. Environmental Protection Agency, 1982.
- [28] A. Pichard, M. Bisson, N.Houeix, G.Gay, Nickel et ses dérivés, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (www.ineris.fr), 2005.
- [29] J.F.Blais, S. Dufresne, G. Mercier, Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels,Rev. Sci. Eau, 12 (4) , 2000;
- [30] W.James, Moore, Inorganic Contaminants of Surface Water, Research and Monitoring Priorities, Springer-Verlag, NewYok , 1991.

- [31] N. Chabane, N. Boudrahem, cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif en grains dans un réacteur tubulaire a lit fixe fonctionnant en circuit fermé et modélisation du procédé en circuit ouvert, Université de Bejaia, 2007.
- [32] J. Palayer, D.P, P. Lohest, V. Mourey, Pereira- ramos, le point sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Agence de l'eau seine- normandie, direction de la recherche et des études l'agriculture et les milieux, service environnement, 1997.
- [33] G. Limousin, J-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes et M. Krimissa, sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, Applied Geochemistry, 2007, 22,pp 249-275.
- [34] S. Khelifi, F. Khetta, Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique, mémoire d'ingénieur. Université de Bejaia, 2008.
- [35] C.O.Ania, B. Cabal, C. Pevida, A. Arenillas, J.B. Rubiera, F.Pis, J.J, effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions, applied surface science, 2007c, 253;5741-5746,
- [36] G. Emschwiller, chimie physique (II) , press universitaire de France, 1961.
- [37] F. edline, l'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, cebedoc SPRL, liège, 1992.
- [38] L. Yang, the adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat- resin particle, water research (37), 2003 1535-1544.
- [39] S. Lagergren, about the theory of so-called adsorption of soluble substance, KSvenska vetenskapsakad handlingar (24) , 1898, 1-39.
- [40] Y. S. Ho and G. Mckay, pseudo-second order model for sorption process, process biochem (34),, 1999, 451- 465.
- [41] O. Bestamin, adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, journal of hazardous materials (129), 2006, 158-163.
- [42] W. J. Weber and J.C.Morris, kinetics of adsorption of carbon from solution, J. Saint, eng, Div, Amer, Civ, eng, (89) ,1963, 31- 63.
- [43] Wei GAO, «Synthèse et caractérisation de revêtement de silicate de lanthane de structure apatite élaborés par projection plasma dédiés aux piles a combustibles IT-SOFCs », Thèse de Doctorat, Université Belfort-Montbéliard, (2008).
- [44] M. Banu, « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005).

- [45] D.F. Williams, Proc. of a Consensus Conf. of the Eur. Soc. for Biomater, Elsevier, New York, March (4), 1986, 3-5.
- [46] V.comte, étude in vitro de fibroblastes gingivaux sur l'alliage nickel-titane : influence des états de surfaces, Mémoire du diplôme de l'Ecole Pratique des Hautes Etudes, 2003 .
- [47] K.D. Jandt, Evolutions, Revolutions and Trends in Biomaterials Science – A Perspective. Advanced Engineering Materials(12), 2007. 9
- [48] El Asri.S, nouveaux matériaux de structure apatite prepares a partir du phosphate naturel marocain a applications environnementals, 19 novembre 2009 , Thèse de doctorat université Mohamed V- Agbal, Maroc.
- [49] Brandl. H.B, interface science and technology: heavy metals in the environment, Elseiver (vol.6), 2005.
- [50] X. Chen,J.V.Wright, J.L.Conca, evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite: water, air and soil pollution (98), 1997, 57-58.
- [51] D.Eichert, C. Drouet, H. Sfihi, C. Rey, C.Combes, nanocrystalline apatite-based biomaterials, 2009, nova science publishers.
- [52] M. Hadioui, synthèse d'hydroxyapatite et de silice greffées pour l'élimination de métaux toxique en solution aqueuse,2007 , Thèse de doctorat université Paul Sabatier, Toulouse , France.
- [53] R.R.Sheha, sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatites, journal of colloid and interface science (310), 2007, 18-26.
- [54] C.Rey, C.Combes, C.Drouet, H.Sfihi, A. Barrong, physico-chemical properties of nanocrystalline apatites : implications for biominerals and biomaterials, materials science and engineering (C27), 2007, 198-205.
- [55] H. Benmoussa, M. Mikou, and J.L. Lacout, Synthesis and physicochemical study of new rare –earth-containing vanadocalcic oxyapatites, Materials Research Bulletin (34), 1999, 1429–1434.
- [56] H. Morgan, R.M. Wilson, J.C. Elliott, S.E.P. Dowker, P. Anderson, Preparation and characterisation of monoclinic hydroxyapatite and its precipitated carbonate apatite intermediate , Biomaterials (21), 2000, 617-627.
- [57] D. Laurencin, N. Almora-Barrios, N. H. de Leeuw, Ch. Gervais, Ch. Bonhomme, Francesco Mauri, W. Chrzanowski, J. C. Knowles, R. J. Newport, A. Wong, Zh.Gan, Mark E. Smith, Magnesium incorporation into hydroxyapatite, Biomaterials (32), 2011, 1826-1837.

- [58] Y. Xu, F. W. Schwartz, lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solution, *journal of contaminant hydrology* (115), 1994, 187-206.
- [59] Chkeir. M, synthèse de gel phosphocalciques issus de déchets industriels carbonates caractéristion physic-chimique, thermique et rhéologique, 2011, Thèse de doctorat université de Toulouse, France.
- [60] L. El. Hammari, synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption, 2007, Thèse de doctorat université Mohammed V. AGDAL.
- [61] O. Britel, modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse du l'hydroxyapatite phosphocalcique, du phosphate tricalcique apatite, du phosphate de calcium apatite carbonate, 2007, Thèse de doctorat université Mohammed V.AGDAL.
- [62] M. Banu, mise en forme d'apatites nanocristallines: céramiques et ciments, 2005, Thèse de doctorat institut national polytechnique de Toulouse.
- [63] F. Cabane, déphosphatation des effluents: précipitation et valorisation du phosphore, 2006, Thèse de doctorat institut national polytechnique de Toulouse, France.
- [64] S. Meski, étude de la rétention des métaux lourds sur les apatites : modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, 2012, Thèse de doctorat université de Béjaia.
- [65] V.E.Ballido- Almaraz, etudes des mécanismes de rétention d'actinides et de produits de fission sur l'hydroxyapatite, 1999, Thèse de doctorat université de Paris-Sud.
- [66] J.M.Cases, P. Jaquier, S.M.Samain, J.E.Poirier et J.Y.Botter, Propriétés électrochimiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité , *Revue de l'industrie minérale* (42), 1989, 122-133.
- [67] W.F.Neuman and M.W.Neuman, *The chemical dynamics of bone mineral*, University of Chicago Press, 1958
- [68] L.Wu.W.Forsling and P.W.Schindler, Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution, *Journal of colloid and Interface science* (147), 1991,178-185.
- [69] H.McDowell,T.M.Gregory and W.E.Brown, Solubility of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in the system $\text{Ca}_2(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5,15,25 and 37°C, *Journal of Research of the national Bureau of Standards* (18A), 1997, 127-128.

- [70] P.P.Muhapatra,H.Mishra and N.S.Checherur, Solubility and thermodynamic data of cadmium hydroxyapatite in aqueous media, journal of thermodynamic Acta (54), 1982,1-8.
- [71] J.C.Elliott, Structure and chemistry of apatites and other calcium orthophosphates Amsterdam-London-New York-Tokyo, Editions Elsevier, 2005.
- [72] J.Livage,P.Barboux, M.Navabi, Solid State Ionics, 131-135,1989.
- [73] M. V. Artemeyer, U. Woggon, R.Wannemacher, nano letters (309), 2001.
- [74] L.Banyai.S.W.Koch, Semiconductors Quantum Dots, World Scientific Publishing, Singapore, 1993.
- [75] J. N. Hay, D. Porter, H. M. Raval, versatile route to organically- modified silicas and porous silicas via the non hydrolytic sol-gel process, journal of materials chemistry (8), 2000, 1811-1818.
- [76] C.Verwilghen, Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'usine d'incinération d'Ordures Ménagères, 2006, Ecole Doctorale de Chimie, spécialité : Chimie, Biologie, Santé,
- [77] E.Hayek, H.Newesely, pentacalcium monohydroxyorthophosphate (hydroxyapatite), inorg syntheses (7), 1963,63-65.
- [78] L.M.Rodriguez-Lorenzo, M. Vallet-Regie, J.M.F.Ferreira, Fabrication of hydroxyapatite bodies by uniaxial pressing from a precipitated powder, Biomat (22), 2001, 583-588.
- [79] M. Jarcho, C.H.Bolen, R.H.Doremus, hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form, journal of the materials science (11), 2017-2035, 1976
- [80] L.Bernard,M.Freche,J.L.Lacout, Preparation of hydroxyapatite by neutralization at low temperature-Influence of purity of the raw material, Powder Technology,(103, 19-25), 1999.
- [81] M. Larouci; Etude de la caractérisation et de la valorisation des phosphates sédimentaire du Djebel Onk/ Algérie Thèse de docteur ingénieur, université Orleon, (1988).
- [82] S.BARKOU, S.ANKIK «Fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de chitosane» mémoire de master, université de Bejaia, (2013).
- [83] JCPDS, international tables of diffraction data, powder diffraction file.
- [84] Robie R. A, Hemingway B. S, Fischer J. R, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascal) pressure and higher temperatures, Geol. Survey Bull (1452), 456, 1978.

- [85] H. Monma, S. Ueno, T. Kanazawa, Properties of hydroxyapatite prepared by the hydrolysis of tricalcium phosphate, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (31), 15- 24, 1981.
- [86] C. Rey, B. Collins, M. Shimizu, M.J. Glimcher, Resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopic study of the environment of phosphate ion in the early deposits of a solid phase of calcium phosphate in bone and enamel and their evolution with age. I: Investigation in the ν_4 PO₄ domain, *Calcified Tissue International* (46), 384-394, 1990.
- [87] D. Eichert, C. Drouet, H. Sfihi, C. Rey, C. Combes, Nanocrystalline apatite-based biomaterials :synthesis, processing and characterization, *Biomaterials Research Advances*, editions JB Kendall, Nova Science Publishers, 93-143, 2007.
- [88] A. Bahdod, S. El asri, A. Saoiabi, T. Coradin, A. Laghzizil, adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: kinetic process and impact of surface properties, *water research* (43), 141-148, 2005.
- [89] Russel, W.B., Saville, D.A., and Schowalter, W.R. (1989). *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, 1989.
- [90] Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*. Academic Press, 1995.
- [91] Kirby, B.J. Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics: Transport in Microfluidic Devices. Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-11903-0, 2010.
- [92] Y.Waseda. S. Suzuki. Characterization of corrosion products on steel surfaces. *Advances in materials research* Springer Science & Business Media, 2006
- [93] Y.C. Chang, S.W. Chang, D.H. Chen, Magnetic chitosan nanoparticles: studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions, *React. Funct. Polym.* 66 335–341(2006).
- [94] S.Y. Mak, D.H. Chen, Binding and sulfonation of poly (acrylic acid) on iron oxide nanoparticles: a novel, magnetic, strong acid cation nano-adsorbent, *Macromol. Rapid Commun.* 26 1567–1571, 2005.
- [95] Y.C. Chang, D.H. Chen, Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions, *J.Colloid Interface Sci.* 283, 446–451,2005.
- [96] S.S. Banerjee, D.H. Chen, Fast removal of copper ions by gum Arabic modified magnetic nano-adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 147; 792–799, 2007.

- [97] S.H. Huang, D.H. Chen, Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solution by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 163 174–179, 2009.
- [98] W. Yantasee, C.L. Warner, T. Sangvanich, R.S. Addleman, T.G. Carter, R.J. Wiacek, G.E. Fryxell, C. Timchalk, M.G. Warner, Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* 41, 5114–5119, 2007.

Résumé

Les travaux décrits dans ce mémoire, sont réalisés au niveau du CRD (Centre de Recherche et de Développement) Sonatratch de Boumerdes. L'objectif de notre étude était de modifier la surface d'une hydroxyapatite naturelle greffée par la magnétite Fe_3O_4 .

La première partie consiste à préparer de l'hydroxyapatite greffée par différents pourcentages de la magnétite. Ces poudres ont été soumises à une calcination à 200°C et ensuite caractérisées par différentes méthodes d'analyse disponibles au laboratoire (DRX, FTIR, FX et BET).

Afin d'élaborer notre hydroxyapatite naturelle nous avons eu recours au phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa). L'étude par Spectrométrie torche à plasma (ICP) du précurseur naturel utilisé, nous a assuré de la composition de chacune des fractions.

La DRX révèle que la structure de l'hydroxyapatite n'est pas modifiée par la magnétite.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude d'effet de quelques paramètres expérimentaux en utilisant une technique d'adsorption en batch. Les résultats ont montré que la rétention des métaux est rapide ou l'équilibre est atteint au bout d'une heure.

Les tracés des isothermes ont permis de constater que le modèle de Langmuir est le plus adéquate pour l'adsorption des trois métaux.

Concernant l'étude de la cinétique, le modèle pseudo-second ordre qui décrit correctement le phénomène d'adsorption.

Mots clés: Hydroxyapatite, métaux lourds, adsorption, greffage, magnétite.

Abstrac

The work described in this specification are made at the CRD (Research and Development Center) Sonatratch Boumerdes. The aim of our study was to modify the surface of a natural hydroxyapatite grafted the Fe_3O_4 magnetite).

The first part consists of preparing hydroxyapatite grafted with different percentages of magnetite. These powders were subjected to calcination at 200°C and then characterized by different analysis methods available in the laboratory (XRD, FTIR, FX and BET).

To develop our natural hydroxyapatite we resorted to black phosphate Jebel Onk (Tebessa). The study by plasma spectrometry (ICP) natural precursor used, we were sure of the composition of each fraction.

XRD shows that the structure of the hydroxyapatite is not changed by the magnetite.

The second part was devoted to the study of effect of some experimental parameters using a batch adsorption technique. The results showed that the retention of metals is rapid or equilibrium is reached after one hour.

The plots of the isotherms have found that the Langmuir model and the most suitable for the adsorption of the three metals.

Concerning the study of the kinetics, the pseudo-second-order model that accurately describes the adsorption.

Keywords: Hydroxyapatite, heavy metals, adsorption, grafting, magnetite.