

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



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire de Génie de l'Environnement
Mémoire de Fin de Cycle
En vue de l'obtention du diplôme
MASTER

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par :

LARAB Wissam et DJOUADI Lamia

Thème

**Adsorption de deux colorants cationiques sur une
hydroxyapatite préparée à partir du phosphate
naturel de Djebel Onk**

Soutenu le 02/07/2023

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Université	
M ^{me} N. BENGHANEM	Maitre de conférences classe B	Université de Bejaia	Présidente
M ^{me} W. DJOUDI	Maitre de conférences classe A	Université de Bejaia	Examinatrice
M ^{me} S.MESKI	Maitre de conférences classe A	Université de Bejaia	Encadrante
M ^{me} S.YALA	Maitre de conférences classe B	Université de Bejaia	Co-Encadrante

Année universitaire : 2022-2023

Remerciements

Nous remercions en premier lieu ALLAH le tout puissant, qui nous a donné le courage et la force d'achever notre travail. Sans sa miséricorde ce travail n'aurait pas vu le jour. C'est à lui que revient notre plus grand éloge, pour la santé et la patience qu'il nous a accordé durant toutes nos années d'études.

Nous remercions notre promotrice M^{me} MESKI. S qui nous a conduits sous sa supervision et ses conseils pour obtenir une aide précieuse dans la réalisation de cet humble travail.

Nous remercions notre Co-encadrent, M^{me} Yala. S pour ses conseils et sa précieuse aide.

Nous remercions toute l'équipe de laboratoire de génie d'environnement qui nous a aidé à accomplir nos manipulations.

Nous remercions les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Nous remercions tous les responsables de l'université en particulier les enseignants. A toute personne ayant participé de près ou de loin à notre formation et à tous ceux qui nous ont apporté leur soutien et leurs encouragements durant la réalisation de ce travail

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mon père

A ma mère

Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui m'a poussé Vers le succès vous été toujours les plus importants dans ma vie.

A mes frères, Yassine et Adel

A mes sœurs, Samira et Fouzia

Enfants :

GHiles et Aksil

A mes chers amis : Rafika, Dahia, Louiza, Hamama.

Lamia

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail.

Aux deux êtres qui me sont très chers, eh oui, ma maman et mon papa, vous qui m'avez élevé et éduqué... vous qui avez toujours été là pour moi et n'avez jamais cessé de croire en moi, aucun mot ni aucune langue ne pourrait exprimer ma profonde gratitude à votre égard.

A mon adorable petite sœur Dounia qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.

A mon frère Allaoua pour l'amour qu'il me réserve.

A tous les membres de ma grande famille. Mes tantes et mes cousines.

A mon adorable encadreur Mme Meski.

Sans oublier ma binôme Lamia pour son soutien sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

A tous ce qui ont participé à ma réussite et à tous qui m'aiment.

A toute la promotion Génie chimique 2023.

Ouissam.

Liste des abréviations et symboles

A : Absorbance ;

ADN : Acide désoxyribonucléique ;

ARN : Acide ribonucléique ;

BM : Bleu de Méthylène ;

C : Concentration massique du composé dosé (g/L)

C_0 : Concentration initiale d'adsorbat (mg/L) ;

C_e : Concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L) ;

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

DRX : Diffraction des rayons X ;

EDTA : Acide éthylène diamine tétra-acétique ;

FX : Fluorescence X ;

H (%) : Taux d'humidité ;

HAP : Hydroxyapatite Phosphocalcique ;

HAP_{pure} : L'hydroxyapatite pure ;

HAP_{MS1} : L'hydroxyapatite modifiée avec les méta silicates de sodium avec un taux de 25% ;

HAP_{MS2} : L'hydroxyapatite modifiée avec les méta silicates de sodium avec un taux de 50% ;

I_0 : Intensité du faisceau incident (A) ;

I : Intensité du faisceau émergent (A) ;

JB : Jaune brillant ;

IR : Infrarouge ;

k_1 : Constante cinétique du premier ordre de la réaction d'adsorption (min^{-1}) ;

k_2 : Constante de vitesse de pseudo second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ;

K_F : Constante de Freundlich ;

K_L : Constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) ;

L : Epaisseur de la cuve (cm)

MEB : Microscopie électronique à balayage ;

m : La masse (g) ;

T : Temps (min) ;

q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : Quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche (mg/g) ;

q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

R^2 : Coefficient de corrélation ;

PZC : Point de charge zéro ;

UV : Ultraviolet ;

V.P.T : Volume poreux total (cm^3/g) ;

V_{app} : Volume apparent (mL) ;

V_c : Volume réel du phosphate (mL) ;

V_m : Volume de méthanol utilisé (mL) ;

V_t : Volume total (mL) ;

λ : Longueur d'onde (\AA) ;

ρ_{app} : Masse volumique apparente (g/mL) ;

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

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) ;

Liste des figures

Figure I.1. Les différents types de pollution physique.....	4
Figure I. 2 : les différents types de polluants chimiques.....	5
Figure I.3. La pollution microbiologique.....	5
Figure I.4 : les sources de pollution	6
Figure I.5 : Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement.....	10
Figure II.1 : Phénomène d'adsorption.....	15
Figure II.2 : Représentation schématique des surfaces interne et externe d'un adsorbant.....	18
Figure II.3. Le mécanisme d'adsorption.....	19
Figure III.1 : Représentation de la structure cristalline de l'hydroxyapatite HA : projection sur le plan (001).....	29
Figure III.2 : Environnement des atomes de calcium site Ca (I)(a) et site Ca(II) (b) dans la structure de l'HAP.....	30
Figure III.3 : Spectre IR d'une hydroxyapatite.....	34
Figure III.4: Diffractogramme de l'hydroxyapatite.....	35
Figure IV.1 : Les étapes de synthèse de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel.....	43
Figure IV.2: Le méta silicate de sodium.....	44
Figure IV.3: à chaque plan réticulaire du cristal correspond un cône de rayons diffractés, à la condition que sa distance réticulaire soit supérieure à $\lambda/2$, de façon que la relation de Bragg donne une valeur de $\sin \theta$ plus petiteque.....	45
Figure IV. 5 : Diagrammes DRX des poudres préparées.....	46
Figure IV.6 : Spectrophotomètre infrarouge.....	47
Figure IV.7: Spectres Infrarouge des poudres préparées.....	47
Figure IV.8 : Photo MEB des poudres HAP _{pure} et HAP _{MS2}	48
Figure IV.9 : La fluorescence X.....	49
Figure IV.1 : Le pH du point de charge nulle de l'hydroxyapatite modifiée (HAP _{MS2}).....	50
Figure V .1. : Formule chimique : (a) : du bleu méthylène et (b) : du jaune brillant.....	56
Figure V.2 : Solutions mères (BM et JB).....	57
Figure V.3 : Spectrophotomètre UV-Visible.....	57
Figure V.4 : La loi de Lambert-Béer.....	58
Figure V.5: Courbe d'étalonnage du jaune brillant.....	58
Figure V.6: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	59

Figure V.7: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.....	60
Figure V.8 : Effet de la masse du méta silicate ajoutée sur le taux d'adsorption du JB, BM et du mélange (JB+BM).....	61
Figure. V.9: Evolution de taux d'adsorption en fonction du temps de contact entre : BM et JB.....	62
Figure. V.10 : Evolution de taux d'adsorption des deux colorants en fonction de pH de la solution.....	63
Figure V.11 : Evolution du pH_{Final} des deux solutions (JB et MB) en fonction du $pH_{Initial}$	
Figure V.12: Evolution de taux d'adsorption et la quantité adsorbée en fonction de concentration initiale du bleu de méthylène (BM).....	64
Figure V.13 : Evolution du taux d'adsorption et de la quantité adsorbée en fonction de concentration initiale en jaune brillant (JB).....	64
Figure. V.14 : Evolution de la quantité adsorbée des deux colorants en fonction de la masse de HAP_{MS2}	65
Figure V.15 : Isothermes d'adsorption du JB et du BM sur l'hydroxyapatite modifiée.....	66
Figure V.16 : La représentation de la forme linéaire du modèle de Langmuir pour les deux colorants.....	67
Figure V.17: La représentation de la forme linéaire du modèle de Freundlich pour les deux colorants.....	68
Figure V.18. Représentation de la forme linéaire de la cinétique du pseudo-premier ordre pour les deux colorants.....	69
Figure V.19. Représentation de la forme linéaire de la cinétique du pseudo-second ordre pour les deux colorants.....	70
FigureV.20 : Cinétique d'adsorption des colorants pour différentes concentrations en mélange binaire.....	72

Liste des tableaux

Tableau I. 1. Les principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	7
Tableau I.2 : Principaux colorants selon leurs structures chimiques.....	8
Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants.....	9
Tableau II. 1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption.....	16
Tableau IV.1 : Propriétés du méta silicate de sodium.....	44
Tableau IV.2 : Les résultats de l'analyse chimique déterminés par fluorescence X (FX)	49
Tableau IV.3 : Résultats de la caractérisation physique des échantillons préparées.....	53
Tableau V.1. Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène et du jaune Brillant...	56
Tableau V.2. Les paramètres du modèle de Langmuir caractéristiques de l'adsorption des deux colorants sur HA _{PMS2}	67
Tableau V3. Les paramètres du modèle de Freundlich caractéristiques de l'adsorption des deux colorants sur HA _{PMS2}	68
Tableau V.4: résultats des paramètres cinétiques du modèle du premier ordre de l'adsorption des colorants.....	69
Tableau V.5: résultats des paramètres cinétiques du modèle du second ordre de l'adsorption des deux colorants sur l'apatite modifiée.....	70

Sommaire

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Généralités sur la pollution de l'eau et les colorants

I.1. Généralités sur la pollution 4

I.2. La pollution physique 4

I.3. La Pollution chimique..... 5

I.4. La pollution microbiologique 5

I.5. Les sources de pollution..... 6

I.6. Généralités sur les colorants 6

I.6.1. Définition des colorants 7

I.6.2. Classification des colorants..... 8

I.6.3. Toxicités des colorants 9

I.6.4. Traitement des eaux usées chargées en colorants 11

Références bibliographiques 13

Chapitre II: Généralités sur l'adsorption

II.1. Définition de l'adsorption..... 15

II.2. Les différents types d'adsorption..... 15

II.2.1. Adsorption physique ou physisorption 15

II.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption 16

II.3. Facteurs influençant le processus d'adsorption 16

II.3.1. La nature d'adsorbat..... 16

II.3.2. Influence des conditions opératoires 17

II.3.3. La nature de l'adsorbant 17

II.4. Mécanisme d'adsorption	18
II.5 Les isothermes d'adsorption	19
II.5.1. Classification des isothermes	19
II.5.2. Modèles d'isothermes d'adsorption	20
II.6. Cinétique d'adsorption	22
II.6.1. Cinétique du premier ordre	22
II.6.2. Cinétique du second ordre	23
II.7. Les Types d'adsorbants	24
II.7.1. Les charbons actifs	24
II.7.2. Adsorbants à base de polymère	24
II.7.3. Adsorbants minéraux	24
Références Bibliographiques	26

Chapitre III: Généralités sur les apatites

III.1. Les apatites	28
III.2. Hydroxyapatite	28
III.2.1. La structure cristallographique de l'hydroxyapatite	28
III.3. Méthodes de synthèses	30
III.3.1. Méthode par voie aqueuse	30
III.3.2. Méthode par sol-gel	31
III.3.3. Méthode par voie sèche	31
III.3.4. Synthèse par irradiation micro-ondes	31
III.4. Propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite	32
III.4.1. Stabilité thermique	32
III.4.2. Stabilité chimique	32
III.4.3. Solubilité de l'hydroxyapatite	33
III.4.4. Charge de la surface	33
III.4.5. Propriété de substitution	33

III.5. Caractérisation de l'hydroxyapatite.....	34
III.5.1. Spectroscopie IR	34
III.5.2. La diffraction des Rayon X (DRX)	35
III.6. Origine des apatites	35
III.6.1. Apatite naturelle	35
III.6.2. Apatite synthétique	36
III.7. Domaines d'applications des HAp	36
III.7.1. Applications médicales.....	36
III.7.2. Applications en archéologie et climato-paléontologie	37
III.7.3. Applications chimique.....	37
III.7.4. Application dans le domaine environnemental	37
III.8. Mécanisme de rétention des produits organiques par les apatites.....	37
Références bibliographiques	39

Chapitre IV: Synthèse et caractérisation de l'hydroxyapatite modifiée

IV.1. Préparation du phosphate naturel	42
IV.2. Synthèse de l'hydroxyapatite à partir de phosphate naturel	42
IV.3. Synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par le méta silicate de sodium.....	43
IV.4. Caractérisation des poudres préparées.....	44
IV.4.1. Diffraction des rayons X.....	44
IV.4.2. Spectroscopie infrarouge (IR)	46
IV.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	48
IV.4.4. Analyse élémentaire par la fluorescence X.....	49
IV.4.5. Le pH de point de charge nulle (pH _{PZC})	50
IV.4.6. Caractérisation physique.....	51
Références Bibliographiques.....	54

Chapitre V: Adsorption de jaune brillant et du bleu méthylène sur l'hydroxyapatite modifiée

V.1. Matériel et produit.....	55
V.1.1. Matériel utilisé	55
V.1.2. Produits chimiques.....	55
V.2. Caractéristiques des colorants.....	55
V.3. Procédure expérimentale du processus d'adsorption.....	57
V.3.1. Préparation des solutions mères du JB et du BM	57
V.3.2. Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible	57
V.3.3. Essais d'adsorption	59
V.4. Etude de l'effet de quelques paramètres influençant sur le taux d'adsorption des deux colorants	60
V.4.1. Effet de la quantité de méta silicate de sodium sur le taux d'adsorption des deux colorants	60
V.4.2. Effet du temps de contact.....	61
V.4.3. Effet du pH.....	62
V.4.4. Effet de la concentration initiale en colorant	64
V.4.5. Effet de la masse de l'adsorbant	65
V.5. Isothermes d'adsorption.....	66
V.5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	67
V.6. Cinétique de l'adsorption.....	68
V.6.1. Cinétique du premier ordre	69
V.6.2. Modèle de pseudo-second ordre	70
V.7. Cinétique d'adsorption en mélange binaire	71
Références Bibliographiques.....	73
Conclusion générale	74
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est un élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le niveau de développement social. L'augmentation de l'activité industrielle et agricole augmente la pression sur les réserves en eau douce de la terre. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau. [1]

Ces dernières années, le traitement de la pollution de l'eau est devenu un enjeu de plus en plus important, et les colorants rejetés dans l'environnement ne représentant qu'une petite portion de la pollution de l'eau, mais les colorants sont visibles même en petites quantités en raison de leur brillance. Le resserrement de la législation gouvernementale oblige les industries textiles à traiter leurs effluents résiduels à un niveau de plus en plus élevé. De nombreuses méthodes et techniques pour le traitement des eaux sont développées au cours des dernières années. Parmi ces techniques, nous citons les procédés membranaires, la coagulation-floculation, biologiques, les procédés d'oxydation avancée, etc. De telles méthodes sont souvent très coûteuses et bien que les colorants soient éliminés. L'accumulation de boues concentrées crée un problème d'élimination. Il existe un besoin de trouver un traitement alternatif qui soit efficace pour éliminer les colorants de grands volumes d'effluents et à faible coût [2].

La technique d'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Cependant l'efficacité de cette technique dépend du choix d'un bon adsorbant.

Plusieurs matériaux adsorbants ont été proposés dans la littérature, à savoir les argiles, les zéolites, le gel de silice, les biomasses, les résidus agricoles, les sous-produits industriels et le charbon actif, etc [3].

Au cours de ces dernières années, de nouveaux matériaux à base de phosphates de calcium en général et des apatites en particulier ont été élaborés. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques et texturales très variées, ces matériaux phosphatés sont capables d'établir des liaisons avec des molécules organiques de différentes tailles [4].

Dans le cadre de ce travail et à la recherche de nouveaux adsorbants qui unissent efficacité, disponibilité et faible coût nous nous sommes intéressés à une ressource naturelle très disponible en Algérie, qui est le phosphate de Djebel Onk [5]. À cet effet, nous avons étudié la possibilité d'utiliser ce matériau comme précurseur pour synthétiser de l'hydroxyapatite puis l'utiliser comme adsorbant pour fixer les colorants.

Le mémoire s'articule autour de deux parties :

La première partie est un état de l'art bibliographique sur le sujet et elle est composée de trois chapitres. Le premier chapitre décrit la pollution de l'eau et les différents contaminants de cette dernière et plus spécifiquement les colorants. Le second chapitre est consacré au procédé d'adsorption et des différents paramètres influant ce dernier. Le troisième chapitre illustre une synthèse bibliographique sur l'hydroxyapatite.

La seconde partie du mémoire expose les protocoles expérimentaux et tous les résultats obtenus. Cette partie est subdivisée en deux chapitres :

Le chapitre IV, dédié pour détailler le matériel et les méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse de l'hydroxyapatite pure et modifiée et également pour leurs caractérisations.

Le chapitre V, illustre les résultats des tests d'adsorption des deux colorants choisis sur les matériaux préparés, et ceux de l'étude cinétique et des isothermes d'adsorption.

Enfin nous terminerons avec une conclusion ou nous présenterons les principaux résultats obtenus.

Références Bibliographiques

- [1] **L. Chami.** Dégradation et minéralisation du colorant jaune brillant par voie d'oxydation douce. Mémoire de Master, Université du Tizi -Ouzou, 2013.
- [2] **S. Djerad, M. Sissaoui.** Décoloration des eaux en milieu hétérogène. Mémoire de Master, Université de Annaba ,2020.
- [3] **N. Berkane.** Développement et caractérisation d'un nouvel adsorbant pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueux. Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, 2019.
- [4] **N. Baraka.** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat, Université ibon zohr Faculté des sciences d'Agadir, Maroc,2008.
- [5] **N. Filali.** Utilisation des composés naturels (phosphate) dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds. Thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2015.

Chapitre I

Généralités sur la pollution de l'eau et les colorants

Chapitre I : Généralités sur la pollution de l'eau et les colorants

I.1. Généralités sur la pollution

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau ou autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature » [1].

La pollution n'est pas toujours visible. L'eau d'une rivière ou d'un lac peut sembler propre, même si elle est encore polluée. Dans les eaux souterraines, sur lesquelles la population compte pour s'approvisionner, les polluants sont particulièrement difficiles à détecter. En outre, les effets de la pollution ne sont pas nécessairement immédiats ; ils peuvent prendre des années à se manifester [2]. Trois grandes familles caractérisent la pollution :

I.2. La pollution physique

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets industriels et domestiques on distingue : **(Figure I.1)**



Pollution solide



Pollution radioactive



Pollution Thermique

Figure I.1. Les différents types de pollution physique.

I.3. La Pollution chimique

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances chimiques toxiques dans les cours d'eaux, par exemple : les métaux lourds, les produits pharmaceutiques, hydrocarbures, les pesticides, les colorants, ...et autres éléments toxiques [3]. (Figure I.2)



Les colorants

Les métaux lourds

Les hydrocarbures

Les produits pharmaceutiques

Figure I. 2 : les différents types de polluants chimiques.

I.4. La pollution microbiologique

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [4].



Figure I.3. La pollution microbiologique.

I.5. Les sources de pollution

Les principales sources de pollution sont rassemblées dans le diagramme ci-dessous :

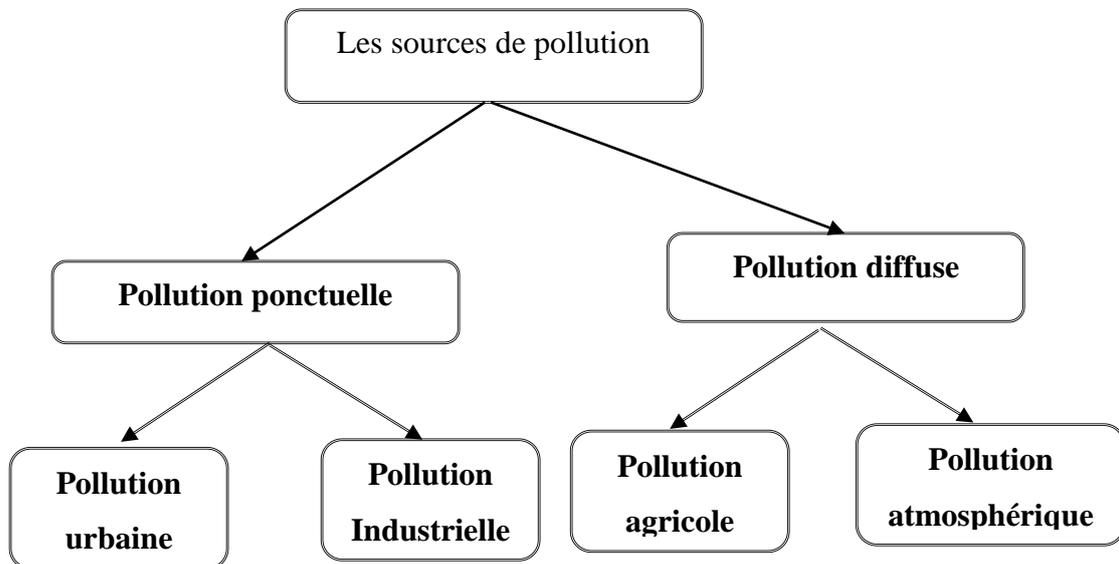


Figure I.4 : les sources de pollution.

Parmi toutes les formes de pollutions connues, la pollution industrielle est la plus dangereuse, car elle engendre des conséquences désastreuses, même dans les régions non industrialisées, c'est pourquoi il est primordial de trouver des solutions.

L'industrie textile est parmi les industries anciennes et technologiquement complexes dans le monde. Les effluents textiles sont classés parmi les effluents les plus pollués dans les différents secteurs. Ce sont des mélanges complexes contenant plusieurs substances polluantes : colorants, métaux lourds, et des additives chimiques utilisés au cours des opérations de teinture et d'impression. Ces composés sont caractérisés par une très bonne stabilité à la lumière, à la température, aux détergents et aux attaques chimiques et microbiologiques [5].

I.6. Généralités sur les colorants

Depuis l'aube de l'humanité, les colorants ont été utilisés pratiquement dans tous les aspects de la vie quotidienne, y compris la peinture et la coloration du papier, la coloration de la peau et des vêtements, etc. Les colorants utilisés étaient des substances organiques naturelles jusqu'à milieu du 19^{ème} siècle. Des pigments inorganiques ont été utilisés, notamment l'hématite, l'oxyde de manganèse et l'encre. En outre, des colorants organiques naturels ont été utilisés, en particulier dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des

composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W.H Perkin dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence au début de 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels [6].

I.6.1. Définition des colorants

Les colorants sont des produits qui peuvent teinter une substance de façon permanente, Ils consistent en un assemblage de groupements chromophores (groupes aromatiques conjugués, comportant des doublets non liants ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et des structures aromatiques conjuguées. Ces groupements se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 780 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par les groupements chromophores [7]. Les principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I. 1. Les principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [7].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.6.2. Classification des colorants

Il existe deux façons de classer les colorants : une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...).

I.6.2.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [8]. Les différentes familles de colorants sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.2 : Principaux colorants selon leurs structures chimiques [8-9-10].

Les colorants	Description	Application
Azoïques	Composés azoïques, le groupe azo relie deux noyaux benzéniques.	-Teinture des fibres cellulosique
Triphénylméthanés	Hydrocarbure possédant trois cycles phényle lié à un carbone central.	-Industrie textile -Industrie papetière
Indigoïdes	Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent.	-Additifs dans les produits pharmaceutiques et les diagnostics médicaux
Xanthènes	Des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée.	-Produits Alimentaires -Textile -Produits cosmétiques -Impression
Anthraquinoniques	Leurs formules générales dérivés de l'anthracène montrent que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.	-Produits pharmaceutiques -Produits cosmétiques
Nitrés et Nitrosés	Structure moléculaire caractérisé par présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur.	-Fabrication des peintures.
Phtalocyanines	Ils ont une structure complexe possédant un atome métallique central,	-Fabrication des encres et des peintures.

I.6.2.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants, il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants. On distingue différentes catégories citées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants [10-11].

Classe des colorants	Description	Application
Acide (anionique)	Très soluble dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxyle.	-Alimentaire -papier - polyester modifié - nylon
Basique (cationique)	Colorant soluble, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides, colorants très lumineux.	-coton -polyamide - polyester modifié
De cuve	Insoluble dans l'eau, les colorants les plus anciens et les plus complexe chimiquement.	-Rayonne et laine -coton
Réactifs	Composés hydrosolubles, anioniques.	-Laine -teinture coton -polyamide
Directs	Des colorants capables de former des charges négatives ou positives.	-Peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant
Mordants	Des colorants appliqués sur un mordant, le mordant peut être un sel métallique qui est fixé sur le fibre par un traitement préalable à la teinture.	-Industries textiles
Dispersé	sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture	-industries de Teinturier

I.6.3. Toxicités des colorants

Les colorants rejetés par les industries textiles, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent une nuisance visuelle dans les

eaux contaminées contribuant ainsi aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger certain pour l'homme et les écosystèmes. La toxicité des colorants est due aux groupes cancérigènes tels que les groupements aromatiques, de baryum et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [13].

Les différents impacts environnementaux provoqués par les colorants sont schématisés sur la figure ci-dessous :

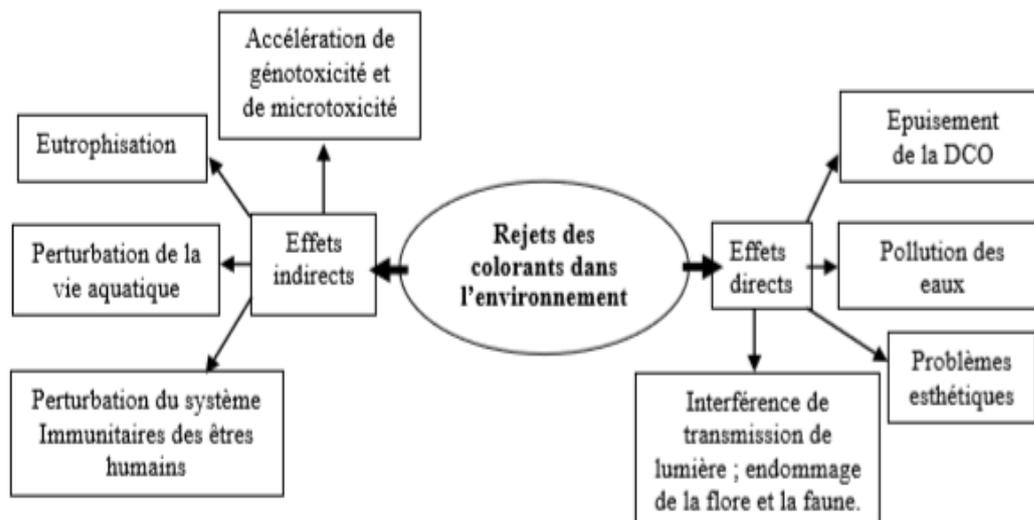


Figure I.5 : Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement [13].

I.6.3.1. Toxicité sur la santé humaine

La toxicité des colorants sur la santé humaine est une préoccupation croissante. Certaines recherches suggèrent que certains colorants synthétiques utilisés dans l'industrie alimentaire et cosmétique peuvent avoir des effets négatifs sur notre organisme. Par exemple, certains colorants artificiels tels que le tartrazine (E102) et le rouge allura (E129) ont été associés à des réactions allergiques, des troubles respiratoires et des hyperactivités chez les enfants. De plus, certains colorants peuvent contenir des métaux lourds tels que le plomb, le mercure et le cadmium, qui sont toxiques pour la santé humaine. Bien qu'il y ait encore des

débats et des études en cours sur ce sujet, il est recommandé de limiter la consommation de produits contenant des colorants artificiels et d'opter autant que possible pour des alternatives naturelles et sûres [13].

I.6.3.2. Toxicité sur les milieux aquatiques

La toxicité des colorants pour les milieux aquatiques est un problème grave qui peut avoir des conséquences néfastes sur les écosystèmes aquatiques. Lorsque les colorants sont rejetés dans l'eau, ils peuvent altérer la qualité de l'eau, affecter la photosynthèse des plantes aquatiques, perturber la respiration des organismes aquatiques et causer des déséquilibres dans les populations de poissons et d'autres espèces aquatiques. Certains colorants peuvent également être bioaccumulatifs, ce qui signifie qu'ils s'accumulent dans les tissus des organismes aquatiques au fil du temps, entraînant ainsi des effets nocifs à long terme. Il est donc crucial de prendre des mesures pour limiter l'utilisation et le rejet des colorants dans les milieux aquatiques afin de préserver la santé et l'équilibre des écosystèmes aquatiques [13].

I.6.4. Traitement des eaux usées chargées en colorants

Le traitement des rejets textiles, généralement de composition hétérogène se fait selon plusieurs étapes.

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble (sable, les huiles, les graisses...), par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques. Il est considéré comme une étape importante à mettre en application afin de garantir ensuite un traitement performant [14].

La deuxième étape du traitement fait intervenir des techniques qui peuvent être subdivisées en trois types : physiques, chimiques et biologiques.

➤ Physique ou physicochimique :

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération

➤ Chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),

- Réduction (NaSO_4),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions

➤ Biologique :

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes grâce à sa facilité de mise en œuvre, son faible coût, et à son efficacité, pour cela, dans ce travail, notre choix s'est porté sur le procédé d'adsorption pour éliminer des colorants cationiques. De ce fait, nous présentons dans ce qui suit une brève revue bibliographique, portant sur le phénomène d'adsorption [14].

Références bibliographiques

- [1] **F. Ramade.** Dictionnaire encyclopédique de l'eau. Edition Dunord, paris, 2005.
- [2] **F. Bouchemal .**Cours du module Pollution des eaux. Université Echahid Hamm Lakhdar, El Oued, 2020.
- [3] **L. Touati.** Cours de pollution des eaux. Université Frères Mentouri Constantine1, 2021.
- [4] **L. Benkaddour.** Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'oued Cheliff (Algérie). Thèse de Doctorat, Université de Perpignan via Domitien, et Université de Mostaganem, 2018.
- [5] **N. Boucherit.** Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme. Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, 2016.
- [6] **S. Hammami.** Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat, Université Tunis El Manar, 2008.
- [7] **N. Berkane.** Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, 2019.
- [8] **N. Baraka.** Elimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat, Université ibon zohr ,2008.
- [9] **E.R. Nestmann, G. R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel.** Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in salmonella and DNA damage in Chinese hamster ovary cells. Journal of cancer research, 1979, 39, 4412-4417.
- [10] **H. Ben Mansour.** Dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods. Journal of water science, 2010, 24, 209-238.
- [11] **A. Demirbas.** Agricultural based activated carbons for the removal of dyes form aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167, 1-9.
- [12] **A. Medekhel.** Adsorption du bleu de méthylène par charbon actifs. Mémoire de Master Université Echahid hamma Lakhdar – el oued, 2018.

[13] **A. Babuponnusami, K Muthukumar.** A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environnementale Chemical Engineering*, 2014, 2, 557–572.

[14] **W. Lemikchi.** Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co précipitation. Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, 2012.

Chapitre II

Généralités sur l'adsorption

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un processus fondamental pour la purification et la séparation des substances indésirables. Le terme d'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, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [1].

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un processus physique et / ou chimique dans lequel des molécules d'un liquide s'immobilisent à la surface d'un solide, augmentant ainsi la concentration des molécules de ce liquide à la surface du solide sans modifier le volume de ce milieu poreux [2]. L'adsorbat étant la substance retirée de la phase liquide et l'adsorbant : la phase solide sur laquelle l'accumulation a lieu. (**Figure II.1**)

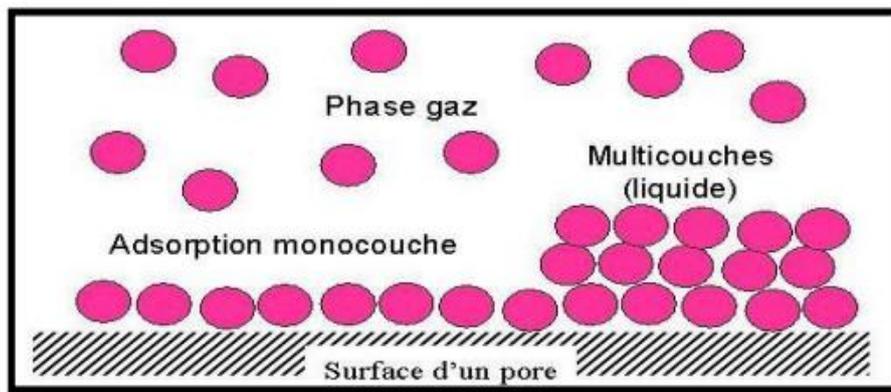


Figure II.1 : Phénomène d'adsorption [3].

II.2. Les différents types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption selon la nature des interactions mises en jeu : la physisorption et la chimisorption [4].

II.2.1. Adsorption physique ou physisorption

La physisorption est un phénomène dans lequel l'adhérence des molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant se produit principalement par les forces de Van der Waals (liaison de type électrostatique). Cela se fait sans modifier la structure moléculaire et est entièrement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en abaissant la pression ou en augmentant la température). La physisorption est rapide et implique des forces intermoléculaires relativement faibles agissant entre deux particules adjacentes. Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique qui conduit à la formation de plusieurs couches [4].

II.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible [4]. Les différences principales entre les deux types d'adsorption sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau II. 1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption [4].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 84 KJ/mole	> 84 KJ/mole
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

II.3. Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

II.3.1. La nature d'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur l'adsorbant.

II.3.1.1. La solubilité

La solubilité ou l'affinité de l'adsorbat pour le solvant joue un rôle important dans son adsorption sur l'adsorbant. Plus la solubilité est élevée, plus la force qui lie le soluté au solvant est forte et plus l'adsorption est faible. Par exemple, les molécules de méthanol et d'éthanol fortement solvées (de petite taille) sont mal adsorbées sur le charbon actif. En effet,

l'adsorption dépend principalement de l'interaction entre les groupements hydroxyles de la molécule et les groupements fonctionnels de la surface carbonée. Moins une substance est soluble dans un solvant, plus elle est facile à adsorber [5].

II.3.1.2. La polarité

Plus une substance est polaire, plus son adsorption sur les surfaces polaires est importante. Moins une substance est polaire, plus son adsorption sur les surfaces non polaires est importante [5]

II.3.1.3. Structure moléculaire

La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire [5].

II.3.2. Influence des conditions opératoires

II.3.2.1. Influence du pH

Le pH est un paramètre clé dans le processus d'adsorption. Cela affecte directement l'état de charge des adsorbants et des adsorbats. Son impact sur la rétention des contaminants a été largement étudié. Dans la plupart des cas, un pH bas favorise l'adsorption des anions et un milieu alcalin favorise l'adsorption des cations [6].

II.3.2.2. Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de multiples processus à l'interface solide-liquide. Il peut être exothermique, endothermique ou athermique. Par conséquent, l'augmentation de la température favorise le processus de chimisorption et la diminution de la température favorise la physisorption [6].

II.3.3. La nature de l'adsorbant

Le choix de l'adsorbant adéquat pour effectuer une séparation dépend de plusieurs paramètres :

II.3.3.1. La surface spécifique

La surface spécifique peut être définie comme la surface développée par unité de masse d'adsorbant. Il a un effet très important sur la capacité d'adsorption.

Cette surface peut être divisée en deux types : surface externe et surface interne (Figure II. 2).

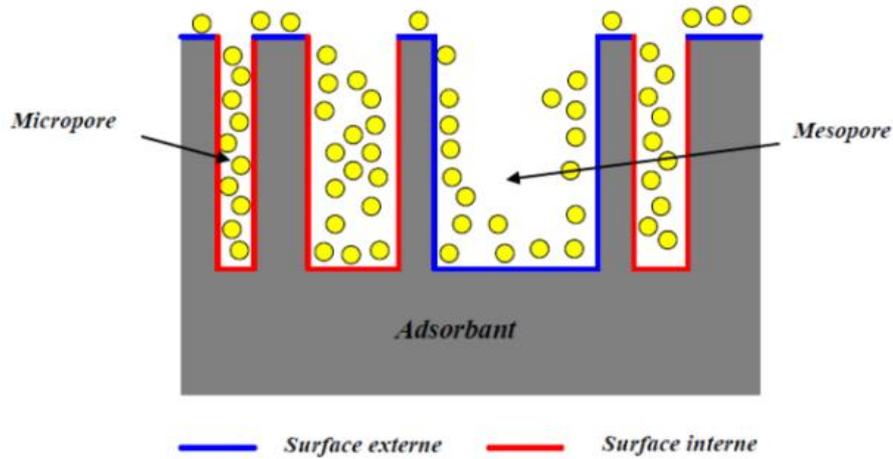


Figure II.2 : Représentation schématique des surfaces interne et externe d'un adsorbant [5].

La surface interne formée par les parois des pores peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. La surface externe comprend les parois des mésopores et des micropores.

II.3.3.2. La distribution de la taille des pores

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

III.3.3.3. La nature des groupements fonctionnels à la surface d'adsorbants

Bien que les propriétés mentionnées ci-dessus (surface spécifique et porosité) jouent un rôle important dans la capacité d'adsorption, ce sont les groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui affectent principalement la capacité d'adsorption [5].

II.4. Mécanisme d'adsorption

Lors de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules de la phase liquide vers le centre de l'adsorbant se produit comme suit (**figure II.3**) :

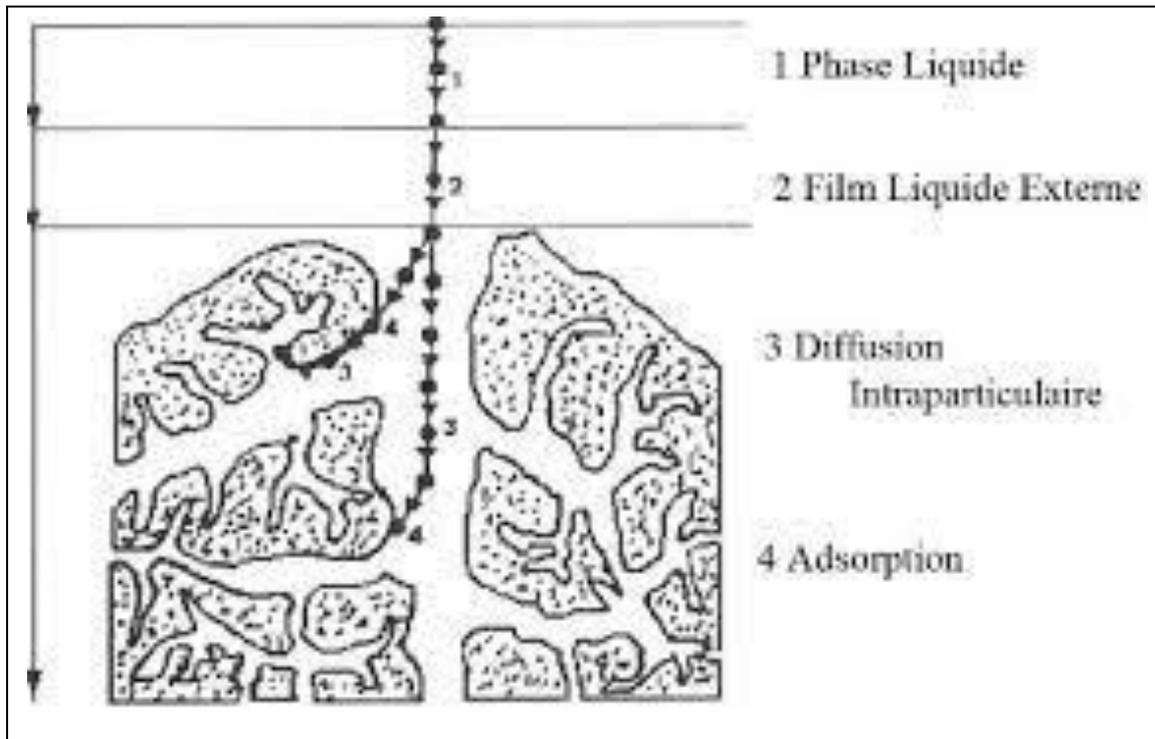


Figure II.3. Le mécanisme d'adsorption.

1. Transfert de matière par diffusion du soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains.
3. Transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
4. Adsorption sur les sites actifs ; une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [7].

II.5 Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une relation mathématique qui décrit la quantité d'un composé adsorbé à la surface d'un matériau en fonction de la pression ou de la concentration dans la phase gazeuse ou liquide. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption utilisés pour caractériser ce phénomène [8].

II.5.1. Classification des isothermes

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbé – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al en quatre principales classes.

- **L'isotherme de type S :**

Les isothermes de ce type présentent une concavité tournée vers le haut. Ce phénomène se produit lorsque l'interaction entre la surface de l'adsorbant et le soluté est inférieure à celle entre le solvant et le soluté. Les molécules adsorbées attirent d'autres molécules, par les forces de Van Der Waals [9].

- **L'isotherme de type I :**

Les isothermes de cette classe présentent, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible [10].

- **L'isotherme de type H :**

Les isothermes de type H sont obtenues lorsqu'il y a affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. A très faible concentrations, les courbes ne débutent pas par zéro mais par une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, ou bien un échange d'ion [11].

- **Les isothermes de types c**

Les isothermes de ce type se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de ce type sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement [12].

II.5.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption utilisés pour caractériser ce phénomène [8]. Les modèles les plus couramment utilisés sont celui de Langmuir et Freundlich.

II.5.2.1. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption des molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche
- Le nombre des sites d'adsorption sur la surface est limité.

Ce modèle est difficile à utiliser pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée [13].

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$q_{\varepsilon} = q_{max} \times \frac{k_L C_{\varepsilon}}{1 + k_L C_{\varepsilon}} \quad (II.1)$$

Avec

q_{max} : Quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'une couche moléculaire (mg/g)

q_{ε} : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

k_L : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹)

C_{ε} : Concentration de l'adsorbât (mg. L⁻¹)

La linéarisation de l'équation nous donne l'équation suivante :

$$\frac{C_{\varepsilon}}{q_{\varepsilon}} = \frac{1}{q_{max}} C_{\varepsilon} + \frac{1}{k_L q_{max}} \quad (II.2)$$

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimés par une constante sans dimension appelée le facteur de séparation (RL), défini par la relation suivante :

$$R_l = \frac{1}{(1 + k_L C_0)} \quad (II.3)$$

Ce coefficient est utilisé pour évaluer la faisabilité de l'adsorption, il suppose que

- L'isotherme est : irréversible lorsque (RL = 0),
- Adsorption favorable lorsque 0 < RL < 1,

- Linéaire quand $R_L = 1$
- Défavorable pour $R_L > 1$

II.5.2.2. Modèle de Freundlich

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui fut appliquée 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 [13].

Cette équation prend la forme suivante :

$$q_e = k_f \times C_e^{1/n} \quad (II.4)$$

Avec :

q_e : Quantité de soluté adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration d'adsorbât dans la solution à l'équilibre (mg/L).

k_f : Constantes de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

$1/n$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption

La linéarisation du modèle de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f \quad (II.5)$$

II.6. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique procédée d'adsorption fournit des informations relatives aux mécanismes d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [14]. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption. Nous présentons ci-dessous quelques modèles.

II.6.1. Cinétique du premier ordre

L'équation de la cinétique du premier ordre est écrite comme suit [15].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (II.6)$$

Avec :

q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

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

k_1 : Constante de la vitesse (min^{-1})

La forme linéaire de l'équation de cinétique du premier ordre est écrite comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (II.7)$$

Le tracé de la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps permet de déterminer la constante k_1 et la quantité adsorbée calculée.

II.6.2. Cinétique du second ordre

La cinétique d'adsorption d'ordre deux est exprimée par l'équation différentielle suivante [16] :

$$La \frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (II.8)$$

Avec :

q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

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

K_2 : La constante de vitesse ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

La forme linéaire de l'équation de cinétique du second ordre s'écrit comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (II.9)$$

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

II.7. Les Types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont :

II.7.1. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe des centaines de types de charbon actif en fonction de la matière première et des conditions de traitement.

Il existe également des charbons actifs dits "chimiques", qui s'activent par la chaleur en présence de produits chimiques déshydratants comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc, et sont des adsorbants hydrophobes de surfaces spécifiques comprises entre 500 et 1500 m²/g [17]. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

II.7.2. Adsorbants à base de polymère

La plupart de ces produits sont en cours de développement et n'ont actuellement que des applications très spécifiques. Les plus courants sont les copolymères de styrène et de di vinylbenzène [17].

II.7.3. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

II.7.3.1. Les argiles activées

Les argiles sont des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels utilisés surtout pour le séchage [17].

II.7.3.2. Les zéolithes

La zéolite est un matériau absorbant à structure cristalline tridimensionnelle de silicate d'aluminium constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de formule universelle (AlO₂M, nSiO₂) où M représente souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 types de zéolithes, différant par la valeur n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse constituée de cavités et de canaux qui leur confèrent des propriétés absorbantes et se trouvent sous forme de poudre, granulaire ou extrudé. La surface marquée ne dépasse pas 900 m²/g, mais elle montre une bonne sélectivité [17].

II.7.3.3. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par analyse thermique du tri-hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, ce qui donne un produit de formule approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ des molécules d'eau [17].

II.7.3.4. Les gels de silices

La préparation des gels de silice se fait par l'utilisation de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification de silicate de sodium, ou à partir d'une solution de silice. Les groupes Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène [17].

II.7.3.5. Les apatites

Ce sont des matériaux phosphatés de formule générique : $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ où M représente généralement un cation bivalent (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , . . .), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{-3} , AsO_4^{-3} , VO_4^{-3} , MnO_4^{-3} , . . .) et Y un anion monovalent (OH^- , F^- , Cl^- , Br^-). Ces apatites présentent des capacités de rétention élevée vis-vis des métaux lourds et d'autres polluants [18]. Dans ce travail notre choix est porté sur cette famille d'adsorbant. De ce fait dans ce qui suit, nous présentons une synthèse bibliographique sur les apatites et plus spécifiquement sur l'hydroxyapatite.

Références Bibliographiques

- [1] **Z. Belkebir.** Valorisation des déchets agro-alimentaire cas des grignons d'olives. Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, 2007.
- [2] **B. Mebarki.** Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire. Constantine. Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2017.
- [3] **H. Boukrah.** Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Skikda. Mémoire de Magister, Université du 20 août 1955, 2008.
- [4] **H. Zeghache.** Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux «charbon actif». Oum-El-Bouaghi. These de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi, 2019.
- [5] **Y. Bentahar.** Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines. application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Nice. Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2016.
- [6] **E. Errais.** *Réactivité de surface d'argiles naturelles "Etude de l'adsorption de colorants anioniques.* Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [7] **D. Louragini.** Élimination du cuivre en solution par la scirure de bois. Mémoire de Master, Ecole de technologie supérieure. Quebec, 2016.
- [8] **R. Babba. Moulay.** Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois. Nancy. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I, 2004.
- [9] **A. Benyaba, M. Alioua.** Adsorption isotherme et thermodynamique du colorant organique (Rhodamine B). Mémoire de master, Université de Adrar, 2020.
- [10] **N. Bougdah.** Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels. Thèse doctorat, Université de Skikda, 2016.
- [11] **F. Boudreham.** Contribution à l'étude de l'adsorption des ions Pd^{+II} par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé. Thèse de magister, Université de Bejaia, 2006.
- [12] **N. Lamri.** Eilimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2010.
- [13] **A. Khoualdi, A. B. Medjani.** Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile. Mémoire de Master, Université de Oum el Bouaghi, 2017.

[14] **N. Bouchelkia.** Etude de l'élimination de plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actifs préparé à base des noyaux de jujube. Mémoire de Magister, Université de Bejaïa, 2015.

[15] **K. Bendellal,** Régénération d'une terre usée utilisée dans la décoloration des huiles végétales. Application de la terre régénérée à la décoloration par adsorption de solutions synthétiques. Mémoire de Magister, Université de Bejaia ,2012.

[16] **E.L. Cochran et al,** A comparison of low –cost biosorbants and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Mater*, 2006, 137,198-206.

[17] **N. Sedira.** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Souk-Ahras. Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia, 2013.

[18] **Z. Ben anoun, K. Bouazizi.** Préparation et caractérisation chimique de l'hydroxyapatite par différentes méthodes. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2021.

Chapitre III

Généralités sur les apatites

Chapitre III : Généralités sur les apatites

III.1. Les apatites

Les apatites sont un groupe de minéraux qui se composent principalement de phosphate de calcium, bien que d'autres éléments tels que le fluor, le chlore et l'hydroxyle puissent également être présents. Ils se présentent sous forme de cristaux hexagonaux ou prismatiques, avec une dureté relativement élevée et une couleur variable allant du blanc au vert, en passant par le bleu et le jaune [1]. Les apatites se trouvent dans de nombreux types de roches, notamment les roches ignées, métamorphiques et sédimentaires. Ils sont souvent associés à des minéraux tels que le quartz, le feldspath, le mica et la calcite [1].

En plus d'être un constituant important des roches, les apatites ont également de nombreuses utilisations industrielles et médicales. Par exemple, ils sont utilisés dans la production d'engrais, de verre et de céramique, ainsi que dans la fabrication de prothèses dentaires et de revêtements pour implants orthopédiques [1].

III.2. Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HA) phosphocalcique ; de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; fait partie de la famille des apatites de formule chimique générale: $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$ dont Me représente un cation divalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , SiO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} ...) et Y un anion ou groupement ionique monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ...). Selon le rapport molaire Ca/P dans la structure apatitique, La composition chimique de l'HAp peut varier. Une HAp ayant un rapport atomique Ca/P de l'ordre de 1,67 est dite stœchiométrique alors que les autres apatites ($1,5 < \text{Ca/P} < 1,67$) sont appelées apatites déficientes. Toutes les apatites sont souvent caractérisées par leur rapport atomique Ca/P qui traduit l'écart de composition par rapport à une hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique de référence $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [2,3].

III.2.1. La structure cristallographique de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HAp) est une forme naturelle d'apatite de calcium. Elle appartient au groupe des ortho phosphates de calcium. La formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ représente la maille élémentaire de l'hydroxyapatite synthétique. La structure cristallographique d'hydroxyapatite est en générale hexagonale (P63/m), de paramètres de maille : $a=b = 9.432 \text{ \AA}$ et $c=6.881 \text{ \AA}$. Rarement, ou la structure cristallographique de HA est monoclinique (P21/b) [4, 5].

Sa structure consiste en un empilement de groupements phosphate qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c (figure III.1). Le premier coïncide avec l'axe ternaire de la structure. Ces tunnels sont occupés par des ions calcium notés Ca (I). Le second type de tunnel, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, est bordé par des atomes d'oxygène et les autres ions calcium, notés Ca (II) [6].

Les tunnels de type I : de diamètre égal à environ 2,5 Å, sont occupés par des cations Ca^{2+} , notés Ca I. Il existe 4 CaI par maille. Ceux-ci sont placés sur les axes ternaires de la structure apatitique et s'organisent en une symétrie de type C_h . Chaque CaI est entouré de neuf anions O^{2-} provenant des groupements PO_4 (figure III.2). [7].

Les tunnels de type II : de diamètre compris entre 3 et 3,5 Å, sont centrés sur l'axe sénaire hélicoïdal (axe c) et sont structurés par les 6 cations Ca^{2+} restants, notés CaII. Les Ca II sont localisés à la périphérie de ces tunnels et s'organisent en une symétrie de type C_s . Ils sont regroupés par 3 au niveau $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ de la maille cristalline respectivement. Ils forment deux triangles équilatéraux, décalés de 60° autour de l'axe c . Au centre de chaque triangle équilatéral se situe un groupement OH, matérialisant un site A. Chaque CaII est alors entouré de six anions O^{2-} , cinq provenant des groupements PO_4 et un du groupement OH. Les groupements OH sont théoriquement localisés le long de l'axe c du réseau cristallographique, aux niveaux $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$. Cependant, des mesures en diffraction de rayons X (DRX) et de diffraction de neutron ont identifié quatre positions différentes pour les atomes d'oxygène des groupements OH : $z = 0,2$; $z = 0,3$; $z = 0,7$ et $z = 0,8$. Les écarts aux plans définis par $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ s'expliquent par des forces de répulsion entre les cations Ca_{II} et l'extrémité H^+ du dipôle OH, qui imposent un léger décalage par rapport au centre du triangle formé par les 3 Ca_{II} chargés positivement. Le respect de la symétrie $P63/m$ du réseau cristallographique (plan miroir à $z = \frac{1}{4}$) impose alors une orientation aléatoire des dipôles OH le long de l'axe c (figure III.2). [8]

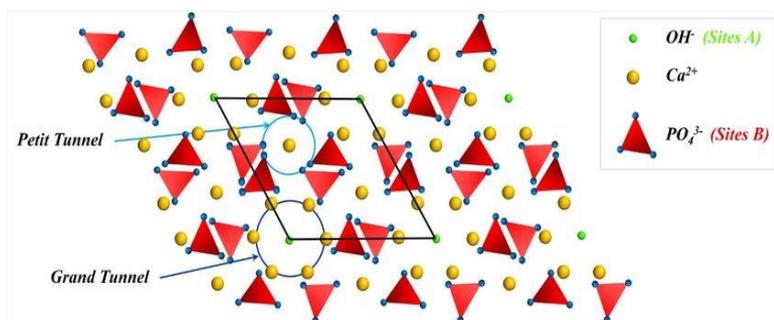


Figure III.1 : Représentation de la structure cristalline de l'hydroxyapatite HA : projection sur le plan (001).

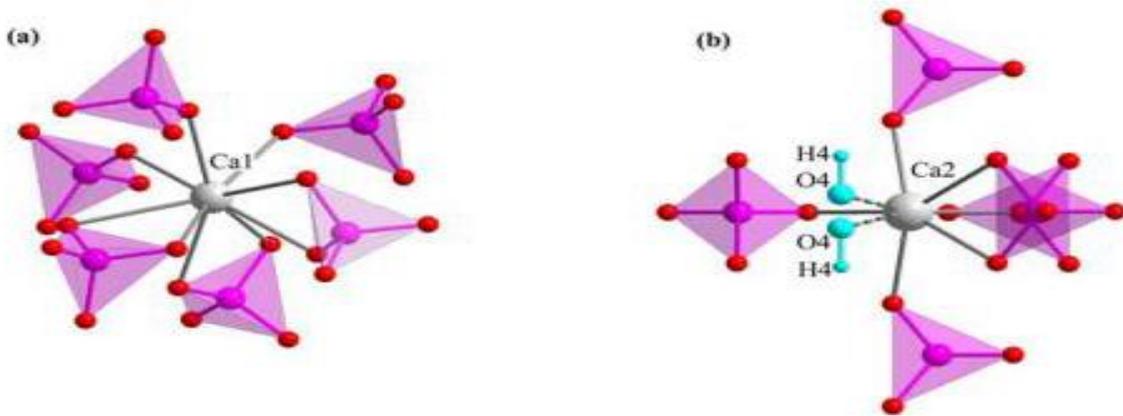


Figure III.2 : Environnement des atomes de calcium site Ca (I)(a) et site Ca(II) (b) dans la structure de l'HAP.

III.3. Méthodes de synthèses

Ils existent plusieurs voies pour la synthèse de l'hydroxyapatite, nous citons ici les principales méthodes : la méthode par voie sèche (réactions à l'état solide) [9] et les méthodes par la voie humide. Ces dernières peuvent se diviser en trois groupes principaux :

- La précipitation ou Co-précipitation ;
- La méthode hydrothermale ;
- La voie sol-gel.

Parmi ces méthodes, la technique de précipitation est la voie la plus prometteuse pour l'élaboration des nanoparticules d'apatites [9]. En plus, la taille de particules précipitées peut être contrôlée en maîtrisant le pH et la température de synthèse [9]. Ils existent aussi d'autres techniques alternatives de synthèse à savoir : pyrolyse spray [10], irradiation sous micro-onde [11] et la technique d'émulsion (ou microémulsion). Chaque méthode est choisie selon le domaine d'application.

III.3.1. Méthode par voie aqueuse

Les synthèses des apatites en phase aqueuse se font selon deux procédés différents : la méthode par double décomposition (Co-précipitation) et la méthode par neutralisation. Ces deux procédés sont actuellement utilisés pour la production industrielle d'apatites [12].

III.3.1.1. Méthode par Co-précipitation

La méthode par double décomposition consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation Me^{2+} dans une solution du sel de l'anion XO_4^{3-} à une température de 80°C de

telle façon que le pH du mélange reste compris entre 9 et 10. Le précipité obtenu est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me1/Me2 [13].

III.3.1.2. Méthode de neutralisation

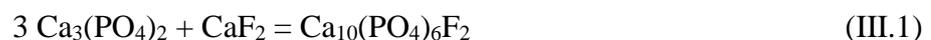
Elle consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique. Dans le cas de la préparation des apatites, en particulier celle au baryum $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{OH}^-$, F^-), la méthode de neutralisation de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ par l'acide phosphorique H_3PO_4 , en présence ou non de NH_4F , est la plus utilisée. La méthode permet d'obtenir une apatite stœchiométrique bien cristallisée [14].

III.3.2. Méthode par sol-gel

Au cours de cette synthèse on utilise des alkoxydes de phosphore et de calcium dans des conditions de pH et de température adéquates. Cependant, ces réactifs ne sont pas souvent disponibles et donnent lieu parfois un mélange de phases après le traitement thermique du précipité à 900°C [15]

III.3.3. Méthode par voie sèche

Classiquement, les apatites phosphatées sont obtenues par voie sèche à des températures comprises entre 700 et 1000°C . Par cette voie, les méthodes de préparation font généralement appel au chauffage. Dans le cas de la fluor apatite phosphocalcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, la préparation est réalisée à partir d'un mélange de réactifs $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et CaF_2 en proportions stœchiométriques selon le schéma réactionnel suivant :



Les traitements thermiques sont effectués d'une manière progressive par palier de 100°C jusqu'à 900°C et moyennant des broyages intermédiaires dans un mortier en agate. La substitution du calcium par des ions monovalents est soigneusement réalisée par cette méthode [16].

III.3.4. Synthèse par irradiation micro-ondes

La méthode d'irradiation par micro-ondes est une variante des méthodes plus classiques et utilise donc principalement les mêmes précurseurs (nitrate de calcium et phosphate d'ammonium). En effet par rapport à une synthèse en autoclave classique, le temps de synthèse et la température nécessaires sont largement abaissés. Néanmoins les propriétés, les

textures et la morphologie des matériaux obtenus sont modifiés par rapport à une synthèse hydrothermale typique [17]. Dans ces synthèses, sont parfois ajoutés des agents chélatants type EDTA qui vont former des complexes Ca-EDTA.

III.4. Propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite

Les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration. Leurs caractéristiques physico-chimiques déterminantes sont en particulier leur surface spécifique et leur composition chimique [18]. Parmi les facteurs qui influent sur la stabilité des apatites, nous citons en particulier la température, la pression et la composition chimique [18].

III.4.1. Stabilité thermique

Les hydroxyapatites possèdent une structure très stable, elles ne se décomposent qu'à des températures très élevées (au-delà de 1300°C) et en l'absence de vapeur d'eau. Les phosphates de calcium apatitiques se comportent différemment à haute température selon leur composition chimique de départ. Deux méthodes d'analyses sont utilisées pour déterminer le rapport atomique Ca/P d'un composé après un traitement à haute température : La diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge.

Ainsi, lors de la calcination à 900°C pour une longue durée (pendant 12h) d'un solide phosphocalcique, si le rapport atomique Ca/P est [19] :

- $\text{Ca/P} > 1,67$: formation d'une HAP de rapport $\text{Ca/P} = 1,67$ avec formation de chaux (Ca/P).
- $\text{Ca/P} = 1,6$: formation d'une HAP de rapport molaire $\text{Ca/P} = 1,67$ seulement. C'est-à-dire que l'HAP stœchiométrique n'est pas modifiée lors de la calcination.
- $1,5 < \text{Ca/P} < 1,6$: l'apatite non stœchiométrique se décompose en phosphate tricalcique β de rapport $\text{Ca/P} = 1,5$ et en HAP de rapport $\text{Ca/P} = 1,67$.
- $\text{Ca/P} < 1,5$: le solide se décompose en phosphate de calcium de rapport $\text{Ca/P} = 1$ et phosphate tricalcique β de rapport $\text{Ca/P} = 1,50$.

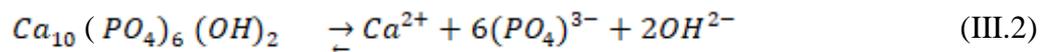
III.4.2. Stabilité chimique

L'hydroxyapatite possède une stabilité chimique très importante, au milieu de pH neutre et basique, qui est liée à sa faible solubilité rétrograde : elle diminue quand la température augmente, et aux groupes fonctionnels de sa surface [20].

III.4.3. Solubilité de l'hydroxyapatite

La solubilité de l'hydroxyapatite augmente avec l'acidité de la solution. À des pH acides, l'hydroxyapatite peut se dissoudre lentement en libérant des ions phosphate et des ions calcium dans la solution. Cela peut se produire, par exemple, lorsque l'émail des dents est exposé à des acides présents dans les boissons acides ou les aliments sucrés, entraînant une déminéralisation de l'émail.

La solubilité de l'hydroxyapatite peut également être affectée par d'autres facteurs tels que la taille des particules, la présence d'impuretés et la température. Par exemple, à des températures élevées, l'hydroxyapatite peut se dissoudre plus facilement dans l'eau [21]. L'équilibre de solubilité de l'HAP s'écrit comme suit :



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation K_{dp} , appelée produit de solubilité, défini comme suit [22]:

$$K_{dp} = (Ca^{2+})^{10} (PO_4^{3-})^6 (OH^-)^2 = 6.26 * 10^{-12} \quad (III.3)$$

III.4.4. Charge de la surface

La charge d'une surface peut être caractérisée par un potentiel zêta décrivant la distribution des charges autour de la surface (adsorption et formation de la couche de Stern).

La charge de la surface de l'hydroxyapatite est importante car elle influence les interactions de la surface avec les ions et les molécules environnantes, ce qui peut avoir un impact sur les propriétés et les applications du matériau [23].

III.4.5. Propriété de substitution

La capacité de la structure apatitique à accueillir un grand nombre d'ions différents dans chaque site de son réseau permet d'envisager des matériaux pour de nombreuses applications dans des domaines variés, de la médecine au nucléaire, en passant par la biologie et la géologie. Si l'on considère l'hydroxyapatite phosphocalcique, chaque groupement ionique peut être remplacé en substitution par un autre groupement ionique de même valence ou de valence différente [24].

Il existe deux types de substitutions possibles [24] :

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

III.5. Caractérisation de l'hydroxyapatite

La caractérisation de l'hydroxyapatite peut être effectuée à l'aide de différentes techniques d'analyses, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge (IR) ou la spectroscopie Raman. Ces techniques permettent de déterminer la structure cristalline de l'hydroxyapatite, la taille et la forme des particules, ainsi que les propriétés physico-chimiques telles que la composition chimique, la densité et la porosité.

III.5.1. Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge est une technique couramment utilisée pour caractériser les propriétés moléculaires et les interactions d'un matériau. Dans le cas de l'hydroxyapatite, la spectroscopie infrarouge peut fournir des informations sur la composition chimique du matériau [25] (**Figure III.3**).

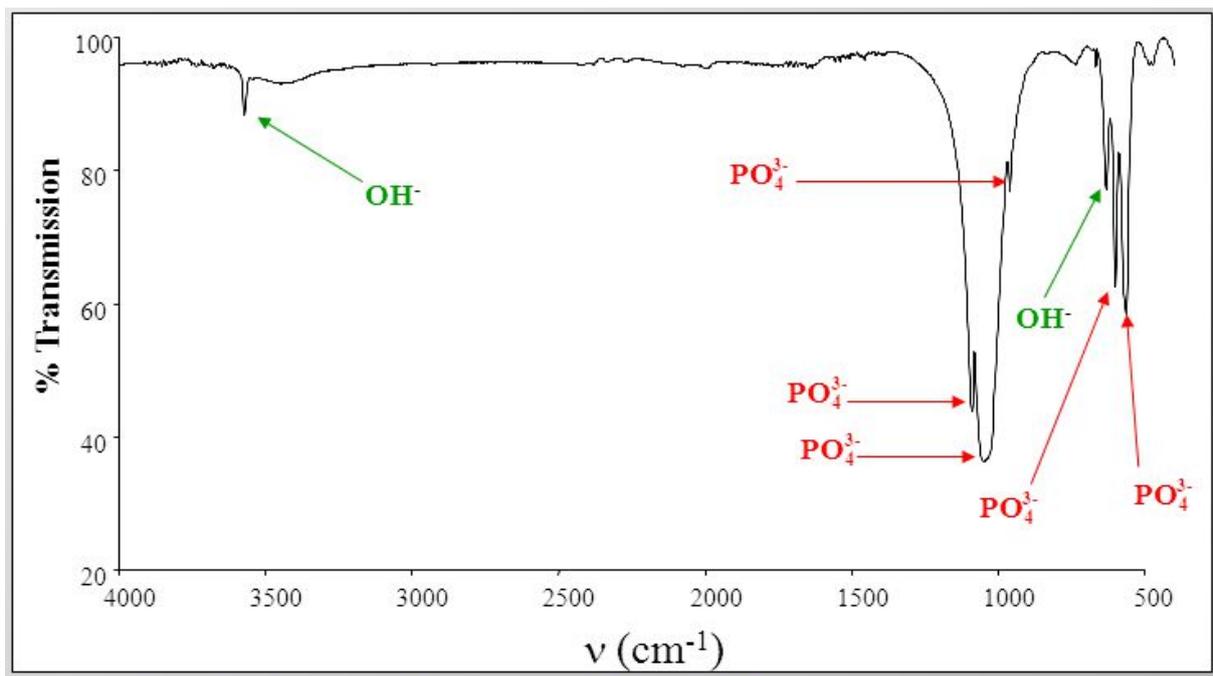


Figure III.3 : Spectre IR d'une hydroxyapatite.

Les bandes les plus importantes sont les suivantes :

- La bande autour de 3570 cm^{-1} est associée aux vibrations d'étirement de l'ion OH présent dans l'hydroxyapatite.
- La bande autour de 1640 cm^{-1} est associée aux vibrations de l'eau adsorbée sur la surface de l'hydroxyapatite.
- Les bandes autour de $1020\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$, 954 , 631 , et 470 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'étirement des groupements phosphate (PO_4^{3-}) présents dans l'hydroxyapatite.

III.5.2. La diffraction des Rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique, elle permet d'identifier les différentes phases dans la matière cristallisée ; elle permet aussi de différencier les structures cristallographiques de même composition chimique dans un produit polyphasique. On l'applique aussi pour révéler l'aspect amorphe des produits non cristallins [26]. Le diffractogramme DRX d'une hydroxyapatite est présenté sur la Figure III.4. L'indexation des raies ainsi que leur intensité sont également indiquées sur cette figure.

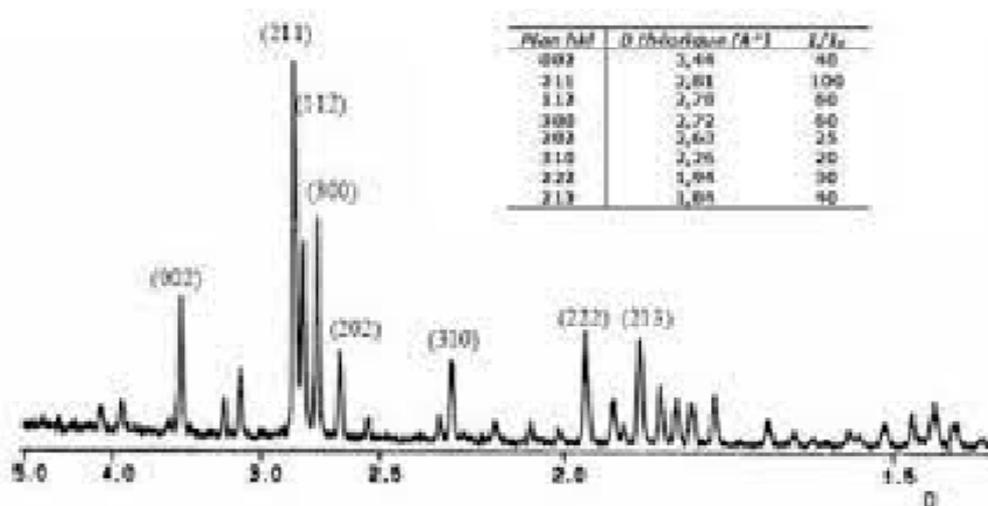


Figure III.4: Diffractogramme de l'hydroxyapatite.

III.6. Origine des apatites

L'hydroxyapatite peut être d'origine naturelle et synthétique.

III.6.1. Apatite naturelle

Il existe deux sortes de sources d'apatites naturelles : l'une biologique et l'autre obtenue par les gisements minéraux.

Les minéraux naturels d'apatite se trouvent dans les roches ignées, spécialement les pegmatites et aussi dans les roches sédimentaires et métamorphiques. Les minéraux les plus abondants sont les minéraux phosphatés, et parmi eux, les variétés ou les espèces minérales les plus répandues sont [27]:

- Fluorapatite : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
- Chlorapatite : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
- Hydroxyapatite: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
- Podolite: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$
- Dahllite: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$
- Francolite: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{F}, \text{OH})_2$

Dans le cas de la source biologique nous avons **l'os naturel** ainsi que la dent.

III.6.2. Apatite synthétique

Plusieurs précurseurs chimiques et méthodes ont été mises en œuvre pour synthétiser l'apatite.

III.7. Domaines d'applications des HAp

Les utilisations de l'hydroxyapatite varient dans plusieurs domaines en fonction de leur importance.

III.7.1. Applications médicales

Comme évoqué précédemment, les HAp en tant que constituant minéral principal des os et de l'email dentaire, possèdent de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou des protéines [28]. Elles sont donc utilisées fréquemment dans le domaine de la médecine et de la pharmacie. Les HAp servent par exemple de matériaux de substitution pour le remplacement ou la régénération de tissus malades ou endommagés. Par couplage d'une HAp à un polymère il est possible de créer des implants composites céramique-polymère bioactifs et mieux tolérés par l'organisme [29].

Les HAp sont également fréquemment utilisées comme « enduit » sur des prothèses en titane pour faciliter l'ostéointégration ou encore pour empêcher l'usure due à des micromouvements oscillatoires à l'interface entre l'implant et l'os conduisant même parfois à une rupture de la prothèse [30].

III.7.2. Applications en archéologie et climato-paléontologie

Les HAP sont des matériaux qui sont également étudiés en archéologie et en paléontologie. L'analyse des HAP provenant de restes humains ou animaux (dents, os), il est possible de connaître la qualité de la nutrition pendant cette période. En effet il a été prouvé que le rapport strontium sur calcium (Sr/Ca) permet d'identifier le type d'alimentation de l'animal et permet même de faire la distinction entre herbivores et omnivores. [31]

De la même façon, ils permettent aussi d'identifier la nature des plantes ingérées par les animaux, et là encore et donc d'en déduire des données climatologiques de l'époque à l'endroit où ils vivaient. [32]

III.7.3. Applications chimique

D'autres spécificités que la biocompatibilité, l'HAP peut également être mise à profit telle son aptitude à la substitution qui lui permet de dépolluer des eaux contaminées par des cations métalliques en jouant le rôle d'échangeur inorganique de cation [33]. Elles sont aussi employées très fréquemment en chromatographie pour séparer les protéines et autres biomolécules. Les HAP sont efficaces grâce aux effets combinés des groupes calcium et phosphates exposés à la surface du cristal qui donnent au matériau une sélectivité pointue permettant la séparation de mélanges complexes. [34]

III.7.4. Application dans le 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, Sr, Zn, Cr, Ni,) [35].

III.8. Mécanisme de rétention des produits organiques par les apatites

Le mécanisme de rétention des produits organiques par les apatites est principalement basé sur des processus d'adsorption et d'échange ionique. Lorsque les produits organiques entrent en contact avec les apatites, ils peuvent être piégés à la surface des cristaux ou incorporés dans leur structure.

- L'adsorption des produits organiques sur la surface des apatites produit en raison des forces d'attraction entre les molécules organiques et les sites réactifs présents sur la surface des cristaux d'apatite. Ces sites peuvent être des groupes fonctionnels, des défauts de surface ou des ions adsorbés. Les forces engagées dans l'adsorption comprennent des

interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène, des forces de Van der Waals et des interactions hydrophobes.

- L'échange ionique est un autre mécanisme important de rétention des produits organiques par les apatites. Ces dernières ont la capacité de libérer et de fixer des ions dans leur structure cristalline. Lorsque des produits organiques sont présents dans l'environnement des apatites, les ions présents à la surface des cristaux peuvent être échangés avec les ions organiques contenus dans les produits. Cela permet la rétention des produits organiques dans la structure des apatites. [36]

Il convient de noter que l'efficacité de la rétention des produits organiques par les apatites peut varier en fonction de nombreux facteurs, tels que la taille et la charge des molécules organiques, la composition chimique des apatites, la surface spécifique des cristaux, les conditions environnementales (pH, température, etc.) et la concentration des produits organiques.

Les apatites modifiées ou fonctionnalisées peuvent également être utilisées pour améliorer la rétention des produits organiques. Par exemple, des modifications de surface spécifiques peuvent être réalisées pour augmenter les sites disponibles pour l'adsorption ou pour introduire des groupes fonctionnels spécifiques qui empêchent l'interaction avec certains produits organiques [36].

En résumé, les mécanismes de rétention des produits organiques par les apatites comprennent l'adsorption à la surface des cristaux et l'échange ionique dans leur structure. Ces mécanismes offrent des opportunités pour l'utilisation des apatites comme matériaux de rétention dans divers domaines, tels que la dépollution environnementale et le traitement des eaux usées.

Références bibliographiques

- [1] **A. Williams, M. Charle Stern, G. Martin.** Apatite: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilizations, and Geologic and Biologica, livre Springer-Verl, 1990 ISBN: 978-03879 79252.
- [2] **F. SAHLAMEN.** Immobilisation de l'Uranium et des Terres Rares par l'Hydroxyapatite et les Sulfates de Calcium : Conditions, Quantifications et Mécanismes. Thèse de Doctorat. Université Mohammed V-Agdal: Rabat, 2012.
- [3] **R-Z. Le Geros, A. Ito, K. Ishikawa, T.Sakae, P. Legeros.** Fundamentals of Hydroxyapatite and Related Calcium Phosphates, In Advanced Biomaterials, Journal All Science Classification, 2010, 34,19-52.
- [4] **M. Palard,** Synthèse et frotage d'hydroxyapatite Phosphocalciques silicatées, Thèse de Doctorat, Université de Limoges 2007.
- [5] **S. Aynaud, E. hampion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas.** Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. Biomaterials, 2002,23, 1073-80.
- [6] **F-Z Mezahi.** Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux : Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2009.
- [7] **A. Boyer.** Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo silicatées, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2014.
- [8] **J. C.Elliott.** Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, American Journal of Analytical Chemistry, 1994, 05, 80-90.
- [9] **F. Yataghene Ferguene.** Préparation de l'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs : application pour l'adsorption du plomb, Mémoire d'ingénieur, Université de Bejaia, 2009.
- [10] **A. Williams, M. Stern, G. Frost.** Apatite: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilizations, and Geologic and Biological Occurrences, 1990.
- [11] **L. Hermansson, J. EJ Drennan.** Hydroxyapatite and Related Materials: Synthesis Properties and Applications, Institute of Chemical and Engineering Sciences, 2012,47,30203-30220.

- [12] **L. El Hammari.** Synthèse et études physicochimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption, Thèse Doctorat, Université Bejaïa, 2007.
- [13] **M. Hadioui.** Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse (France) ,2007
- [14] **J. Livage, P. Barboux, M.T. Vandenborre, C. Schmutz and F. Taulelle, J. Non-Cryst Solids.** Sol gel chemistry, Methods of Apatite Neutralization in Environmental, 1992,145,11-19.
- [15] **D.-M. Liu, T. Troczynski and W.J. Tseng,** Biomaterials.Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel, 2002, 23, 1227-1236.
- [16] **C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin.** Bioactif ceramics physical chemistry, Comprehensive Biomaterials, 2011, 1,187-221.
- [17] **S-J. KALITA, S. VERMA.** Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using Materials Science and Engineering, 2010, 30, 295–303.
- [18] **A. Mechay.** Elaboration de biomatériaux apatitique nanostructures en milieu polyos : Caractérisation Physico-chimiques et études et études mécanique après compaction par spark plasma sintering. Thèse de Doctorat, Université de Paris ,2014.
- [19] **C-J. Liao, F-H. Lin, K-S. Chen, J-S. Sun,** Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere, Biomaterials. 1999, 20, 1807-1813.
- [20] **C. Frédéric.** De phosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore, Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [21] **S. Ben Abd-el-Kader, I. Khattech, M. Jemal.** Produit de solubilité apparents des hydroxyapatite cadmiée, 2001,4, 1111-1124.
- [22] **J-C. Elliot.** Structure and chemistry of the CaP coating and other calcium ortho phosphates, Journal of Materials Science 1994, 42, 1061-1095.
- [23] **B. Bourvellec.** Elaboration et caractérisation de céramiques hydrothermales d'apatite et de phosphate de zirconium chargé en césium, Thèse Doctorat, Ecole supérieur d'ingénieurs de Chambéri, 2003.

- [24] **J.-S. Prener**, Nonstoichiometry in calcium chlorapatite, *Journal of Solid State Chemistry*, 1971, 3, 49-55.
- [25] **C. Emmanuelle**. Mise en œuvre de méthodes nucléaires et de diffraction pour l'analyse de la structure de l'hydroxyapatite dopée et des transferts d'éléments métalliques à partir de biomatériaux implantés in vivo, 2001.
- [26] **F. ZOHRA MEZAH**. Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bio activité des biomatériaux : Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel, Thèse de Doctorat, Université, Mentouri Constantine, 2009.
- [27] **H-A.Lowenstam, S-W Peter**. Apatite: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilizations, and Geologi Biological, 1989.
- [28] **M. Tagaya, T. Ikoma, N. Hanagata, T Yoshioka, J.Tanaka**. Competitive adsorption of fibronectin and albumin on hydroxyapatite nanocrystals, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2010, 12,1468-6996.
- [29] **M. Wang**. Developing bioactive composite materials for tissue replacement. *Biomaterials* ,2003.
- [30] **D. Marchat**. Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2005
- [31] **J.-H. Cho, J-P. Garino, S.-K. Choo, K.-Y. Han, J.-H. Kim and H.-K. Oh** Clinics in Orthopaedic Surgery, 2010, 2, 214.
- [32] **A-M. Pollard, C. Heron**. *Archaeological Chemistry*, Published by the Royal Society of Chemistry, 2008,438, ISBN: 085442628.
- [33] **A. Kahina, B. Hamida**. Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux, Université de-Bejaia, 2014.
- [34] **S. Kadouche**. Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2013.
- [35] **T. Suzuki, T. Hatsushika, Y. Hayakawa**. Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers. *Journal of the Chemical Society*, 1989, 77, 1059- 1062.
- [36] **J-O. Nriagu**. *Geochi. Cosmo. Acta*, 1974, 37,887-898.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation de l'hydroxyapatite modifiée

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de l'hydroxyapatite modifiée

IV.1. Préparation du phosphate naturel

Le phosphate naturel de Djebel Onk est extrait de la mine de Djebel Onk, située dans la région de Tébessa, en Algérie. Avant d'être utilisé comme source pour la synthèse de l'hydroxyapatite, ce dernier est soumis aux étapes suivantes :

- **Le lavage** : le phosphate naturel est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée afin d'éliminer toutes sortes de poussières ou d'impureté jusqu'à l'obtention des eaux de lavage claires.
- **Le séchage** : le séchage du matériau a été réalisé dans une étuve, pendant 24h à 80 °C
- **Le broyage** : cette opération consiste à réduire le diamètre des grains du phosphate en utilisant un broyeur mécanique.
- **Le tamisage** : la taille des particules utilisées pour la synthèse de l'hydroxyapatite a été isolée mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à des diamètres : entre 100 et 400µm. L'échantillon est ensuite conservé dans un flacon.

IV.2. Synthèse de l'hydroxyapatite à partir de phosphate naturel

Les poudres d'apatites ont été préparées par réaction de précipitation en milieu liquide. La méthode de synthèse consiste à la dissolution d'une quantité de phosphate dans l'acide nitrique (HNO_3). Le mélange obtenu est agité à la température ambiante pendant 2 heures afin d'obtenir une dissolution totale du phosphate. Le mélange est ensuite filtré avec papier filtre et le filtrat récupéré est neutralisé par l'ajout d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). Le mélange réactionnel est maintenu à un pH basique (entre 10 et 11). Le précipité formé est laissé sous agitation pendant 24 heures à la température ambiante, puis filtré, lavé avec l'eau distillée et séché à 80°C pendant 24 heures. Enfin le solide obtenu est broyé à l'aide d'un mortier en agate et est conservé dans un flacon. (**Figure. IV.1**)

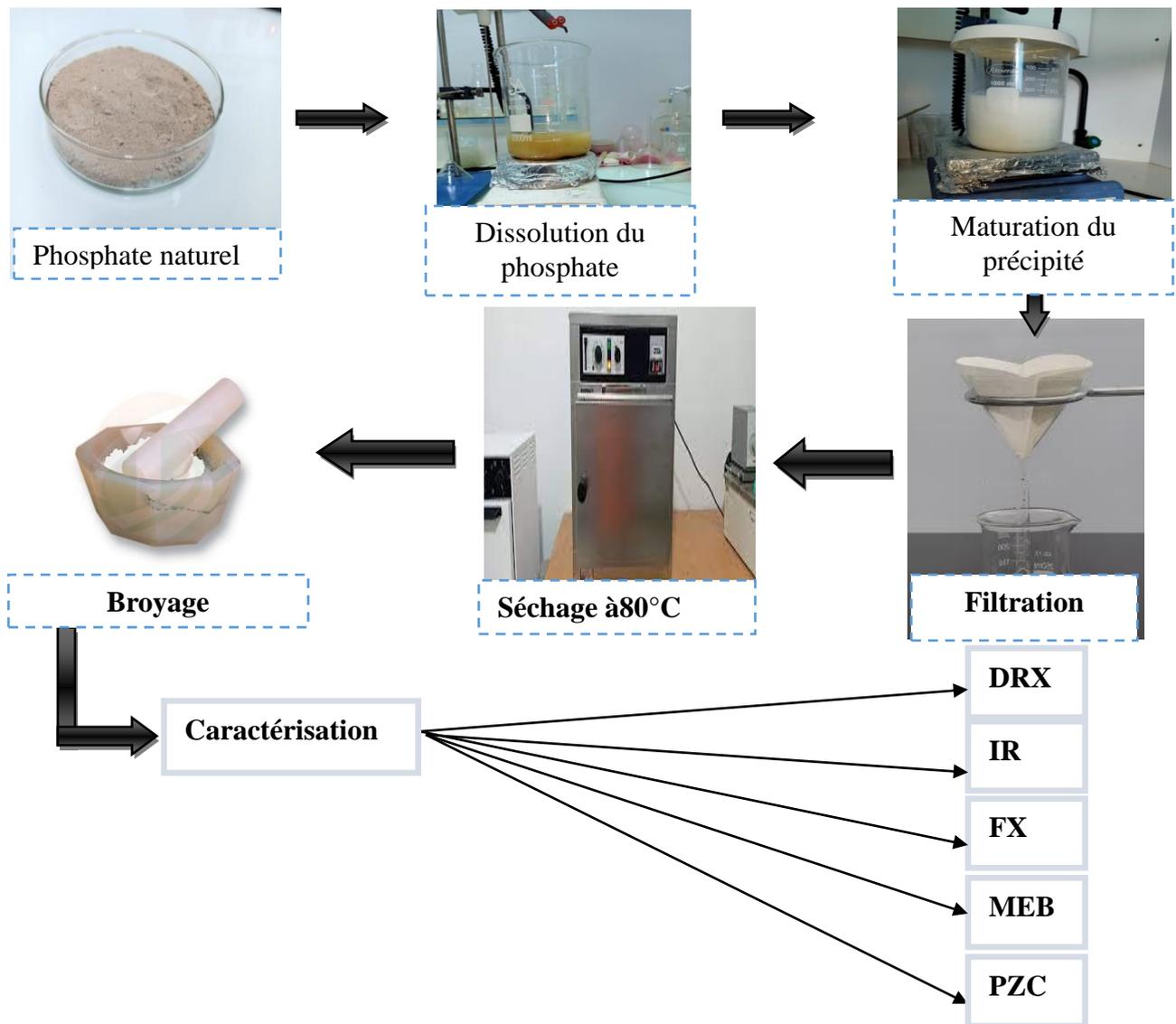


Figure IV.1 : Les étapes de synthèse de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel.

IV.3. Synthèse de l'hydroxyapatite modifiée par le méta silicate de sodium

Le même protocole expérimental précédent est adopté pour la synthèse de l'hydroxyapatite modifiée. La seule différence, est que, dans cette synthèse, nous avons ajouté une masse bien déterminée de méta silicate de sodium au filtrat récupéré de la dissolution du phosphate naturel. Les différentes propriétés physico-chimiques du méta silicate de sodium sont présentées dans le tableau suivant :

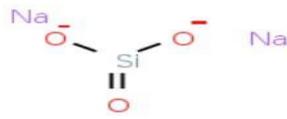


Figure IV.2: Le méta silicate de sodium.

Tableau IV.1 : Propriétés du méta silicate de sodium.

Propriétés	Valeurs
Formule brute	Na ₂ SiO ₃
La masse volumique	2,6 g.cm ⁻³
La masse molaire (g/mol)	122,06
La solubilité	200 g/L dans l'eau à 20°C
Marque	Sigma Aldrich

Les trois poudres préparées sont nommées comme suit

- HAP_{pure}: L'hydroxyapatite pure.
- HAP_{MS1}: L'hydroxyapatite modifiée avec les méta silicates de sodium avec un taux de 25% :
- HAP_{MS2}: L'hydroxyapatite modifiée avec les méta silicates de sodium avec un taux de 50% :

IV.4. Caractérisation des poudres préparées

IV.4.1. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique, elle permet d'identifier les différentes phases dans la matière cristallisée ; elle permet aussi de différencier les structures cristallographiques de même composition chimique dans un produit polyphasique [1]. La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon

a) Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous

forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté. Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg [2].

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

d_{hkl} : la distance inter réticulaire (espacement entre 2 plans parallèles du cristal);

n : l'ordre de la diffraction;

λ : longueur d'onde de la source (du faisceau de rayons X) ;

θ : angle de Bragg entre le faisceau incident et le réseau de plan.

Toutes les analyses de DRX ont été menées sur un diffractomètre de marque Siemens de type D50 (**Figure IV.4**)

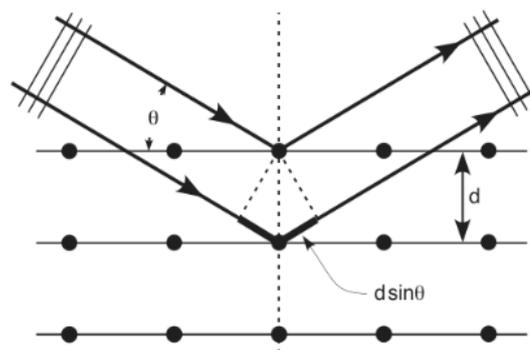


Figure IV.3: à chaque plan réticulaire du cristal correspond un cône de rayons diffractés, à la condition que sa distance réticulaire soit supérieure à $\lambda/2$, de façon que la relation de Bragg donne une valeur de $\sin \theta$ plus petite que [2].



Figure IV.4 : Le diffractomètre à rayon X.

b) Résultats et discussions

Les diagrammes DRX des poudres synthétisées sont présentés sur la figure ci-dessous :

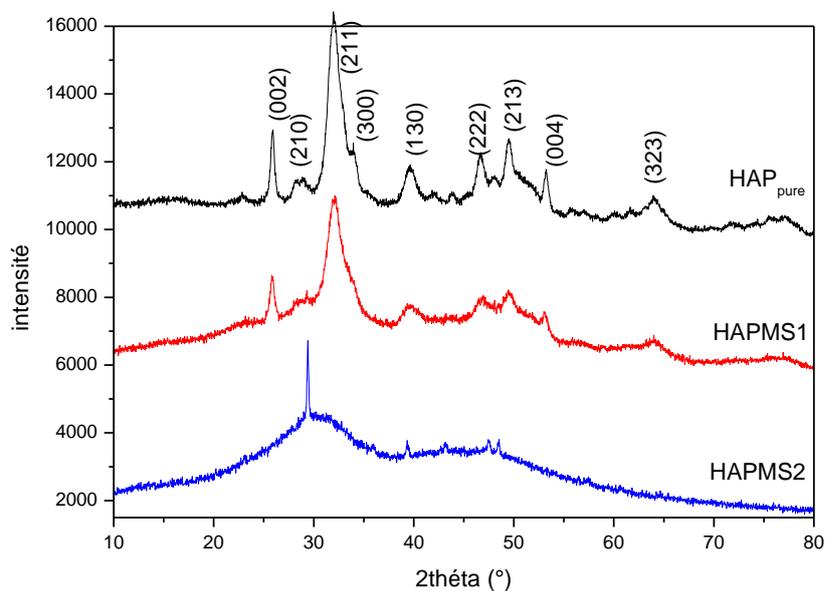


Figure IV. 5 : Diagrammes DRX des poudres préparées.

Nous remarquons sur le diagramme DRX de la poudre HAP_{pure}, la présence de tous les pics caractéristiques d'une hydroxyapatite moyennement cristallisée [3]. Nous constatons également que l'ajout du métasilicate de sodium provoque la diminution de la cristallinité de notre matériau.

Pour la poudre HAP_{MS2}, le diffractogramme ne présente que deux larges pics centrés sur 32 et 48° (2θ). Ces derniers correspondent aux pics de la phase apatitique (211 et 213) mais qui dans ce cas ne serait que faiblement cristallisée.

IV.4.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode spectroscopique qui traite la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle est employée pour l'identification des composés ou, pour déterminer la composition d'un échantillon [4].

a) Principe

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde, lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière [4]. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

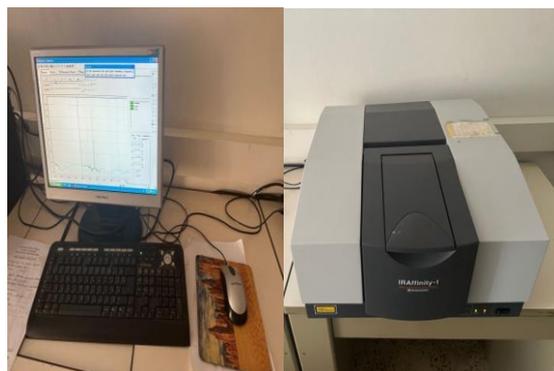


Figure IV.6 : Spectrophotomètre infrarouge.

La spectroscopie Infrarouge permet ainsi de prévoir la présence de groupements fonctionnels dans les molécules.

b) Résultats et discussions

Les spectres infrarouges des poudres synthétisées (HAP pure, HAP_{MS1} et HAP_{MS2}) sont donnés sur la (Fig.IV.7).

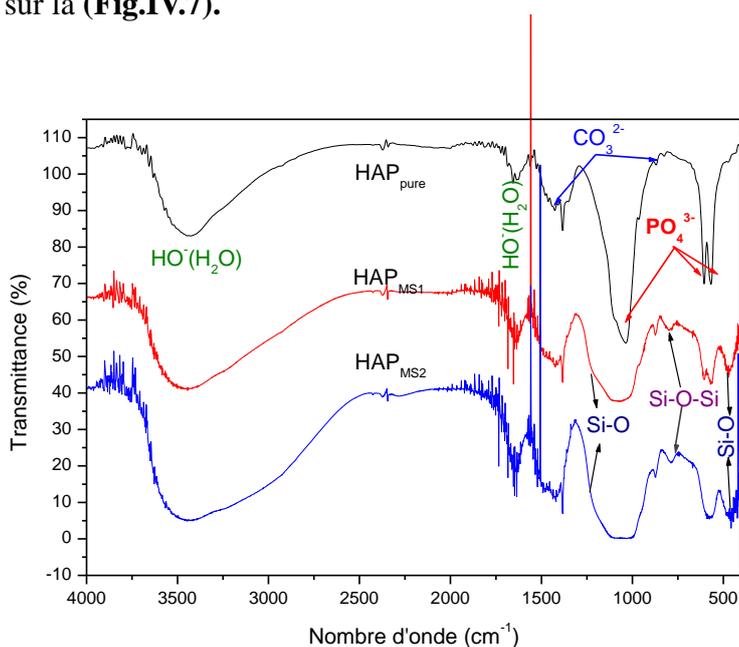


Figure IV.7: Spectres Infrarouge des poudres préparées.

Les bandes observées vers (565 , 605 et 1035 cm^{-1}) caractérisent le groupement PO_4^{3-} . Ces bandes sont proches de celle publiées dans la littérature [5]. Le spectre comporte d'autres bandes qui sont attribuées de la façon suivante :

– Les bandes détectées à 870 et 11470 cm^{-1} caractérisent la présence des ions carbonates CO_3^{2-}

– Les bandes détectées à 3450 et 1640 cm^{-1} sont relatives à l'eau d'hydratation.

Les spectres des deux poudres modifiées HAP_{MS1} et HAP_{MS2} , présentent d'autres bandes supplémentaires à savoir : la bande 800 cm^{-1} , caractéristique du groupement Si-O-Si et les bandes à 465 et 1200 cm^{-1} , sont attribuées au groupement Si-O [6].

IV.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La **microscopie électronique à balayage** est une technique de microscopie électronique qui par balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons est capable de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide [7].

a) Principe

Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons - matière ; elle est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Si une surface est bombardée par un faisceau d'électrons primaires, plusieurs rayonnements peuvent être émis.

b) Résultats et discussions

La figure IV.8, présente les clichés MEB des poudres synthétisées HAP_{pure} et HAP_{MS2} . L'image MEB de la poudre HAP_{pure} indique qu'elle est composée de petites particules de formes irrégulières. Alors que le cliché de la poudre modifiée montre, que les particules obtenues sont plus fines que celles de HAP pure et présente une surface poreuse.

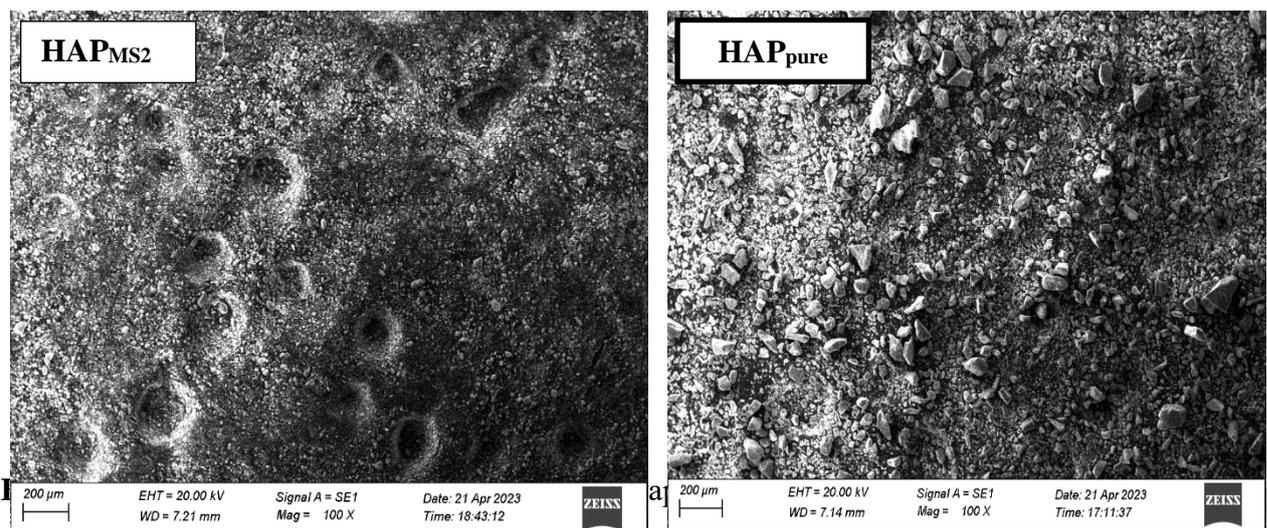


Figure IV.8 : Photo MEB des poudres HAP_{pure} et HAP_{MS2} .

IV.4.4. Analyse élémentaire par la fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (FX, ou XRF pour *X-ray fluorescence*) est une technique élémentaire non destructive utilisant une propriété physique de la matière ; la fluorescence de rayon X. Elle est utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un échantillon.

a) Principe

La technique d'analyse par spectrométrie de fluorescence X est basée sur le bombardement de la surface d'un échantillon par un rayonnement primaire X, de faible longueur d'onde et donc de forte énergie. Les électrons gravitant autour du noyau et constituant le cortège électronique se situent sur des niveaux d'énergie correspondant aux couches K, L, M et N. Au niveau atomique, l'énergie du rayonnement X primaire doit être supérieure à l'énergie de liaison pour qu'un électron soit éjecté de son orbite, l'atome est alors ionisé, créant un état instable jusqu'à son remplacement par un autre électron.



Figure IV.9 : La fluorescence X.

Cette transition électronique d'une couche supérieure à une couche interne plus proche du noyau s'accompagne soit de l'émission d'un photon X (fluorescence X) soit d'une transmission d'énergie à un des électrons atomiques (émission Auger). Les électrons Augers peuvent exciter à leur tour les atomes et provoquer l'émission d'un rayonnement. [8].

b) Résultats et discussion

L'analyse chimique de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un appareil à fluorescence X portatif de marque « Sci'Abs ». Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

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

Elément (%)	E.L	Si	Ca	Cu	Rb	Al	P	Fe	Zn	Sr	S
HAP _{pure}	26,94	1,14	50,03	/	/	1,37	19,4	0,192	0,013	19,4	0,628
HAP _{MS1}	36,75	11,72	37,26	0,003	0,003	0,564	13,20	0,032	0,021	0,186	0,259
HAP _{MS2}	39,46	14,64	34,40	0,018	0,002	0,402	10,84	0,03	0,036	0,160	/

Les résultats indiquent que le calcium et le phosphore sont les éléments dominants dans les trois poudres préparées. D'autres parts ces résultats montrent que la quantité de ces derniers (Ca et P) diminue avec l'augmentation de la quantité du silicium ajoutée pour préparer les apatites modifiées. Ce tableau révèle aussi la présence d'autres éléments en faibles quantités.

IV.4.5. Le pH de point de charge nulle (pH_{PZC})

Le point de charge nulle est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. C'est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur la surface, les ions OH^- et H^+ dans la solution changent le potentiel de charges de surface des adsorbants [9].

Des masses de 0,12 g de l'hydroxyapatite modifiée (HAP_{MS2}) sont ajoutées à des solutions de NaCl de volume de 30 ml et de concentration 0,1 M, ajustées à différents pH (1 jusqu'à 12) par l'ajout de HCL (0,1N) ou de NaOH (0,1N). Les mélanges sont ensuite agités pendant 24 h à la température ambiante. Après ce temps, nous avons mesuré le pH_{Final} des solutions. L'intersection de la courbe pH_{Final} en fonction de $\text{pH}_{\text{Initial}}$ avec la bissectrice donne le point de charge nulle.

c) Résultats et discussion

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

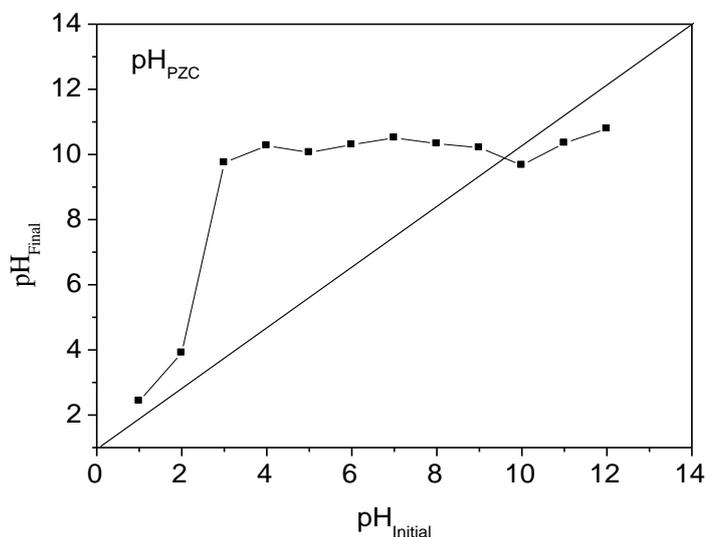


Figure IV.11 : Le pH du point de charge nulle de l'hydroxyapatite modifiée (HAP_{MS2}).

La figure montre que l'hydroxyapatite modifiée présente un (pH_{PZC}) égal à 9,6 . Ainsi, la charge globale en surface est positive pour les solutions dont le pH est inférieur à cette valeur et négative pour les pH supérieurs au (pH_{PZC}).

IV.4.6. Caractérisation physique

IV.4.6.1. Le taux d'humidité (H %)

L'humidité est la quantité d'eau absorbée par un matériau lors de son contact avec l'air, jusqu'à un point d'équilibre inhérent à chaque matériau [10]. Le rapport du poids de l'eau contenue dans un matériau, au poids du même matériau sec est appelé teneur en humidité (en pourcentage).

L'humidité des poudres préparée a été déterminée à l'aide de la méthode de séchage à l'étuve. A cet effet, 15,318g de matériau contenus dans un creuset sont placés dans une étuve à 100°C, pendant 24 h. Après refroidissement, la masse du phosphate est ensuite mesurée.

L'Humidité (% H) est alors calculée selon la relation :

$$\% H = \frac{\text{Masse humide } (m_1) - \text{Masse sèche } (m_2)}{\text{Masse humide } (m_1)} * 100 \quad (\text{IV.2})$$

Avec, m_1 = masse du phosphate avant étuvage (g) (masse humide) et m_2 = masse du phosphate après étuvage (g) (masse sèche).

IV.4.6.2. Masse volumique réelle ($\rho_{\text{réelle}}$)

La masse volumique réelle c'est le rapport entre la masse de matériau et le volume réel des grains. Un échantillon de HAP est introduit dans une étuve à 80 °C pendant 24 h afin de le débarrasser de toute son humidité. Une masse connue de HAP est mise dans un pycnomètre (10 ml) taré et rempli de méthanol.

La connaissance du volume du pycnomètre, de la masse du matériau utilisé et de la masse volumique de méthanol, permet de calculer la masse volumique réelle de notre matériau.

Avec :

$$V_m = \frac{m_2}{\rho_m} ; V_c = V_t - V_m ; \rho_{\text{réelle}} = \frac{m_1}{V_c} \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

m_1 = masse du HAP ;

m_2 = masse de méthanol ;

m_t = masse totale du pycnomètre ;

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

V_m = volume de méthanol utilisé ;

V_c = volume réel du phosphate HAP.

IV.4.6.3. Masse volumique apparente

La masse volumique apparente, c'est le rapport de la masse du matériau avec son volume apparent [11].

La procédure consiste à ajouter une quantité de notre matériau, égale au volume apparent désiré dans une éprouvette graduée. Pour éviter l'adhésion de la poudre sur les parois de l'éprouvette, il est nécessaire de secouer l'ensemble afin d'obtenir un bon tassement de celle-ci. La connaissance de la masse de l'échantillon m_p et le volume apparent (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente du matériau.

$$\rho_{app} = \frac{m_p}{V_{app}} \quad (IV.4)$$

Soit :

m_p : masse de l'échantillon HAP ;

V_{app} : volume apparent.

IV.4.6.4. La porosité

La porosité est calculée à partir des masses volumiques apparente et réelle selon la relation ci-dessous :

$$\text{Porosité} = 1 - \left(\frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}} \right) \quad (IV.5)$$

IV.4.6.5. Volume poreux total (VPT)

Le volume poreux total (VPT) est calculé à partir des masses volumiques apparente et réelle.

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réel}} \quad (IV.6)$$

Les résultats de la caractérisation physique des échantillons préparés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.3 : Résultats de la caractérisation physique des échantillons préparés.

Propriétés	H(%)	$\rho_{réelle}(g/cm^3)$	$\rho_{app}(g/cm^3)$	V.P.T(cm^3/g)	Porosité
HAP _{pure}	4,27	1.02	0,79	0,53	0,42
HAP _{MS1}	6,6	0,99	0,45	1 ,27	0,54
HAP _{MS2}	4,8	0,92	0,32	1,96	0,63

Ces résultats montrent que la porosité et le volume poreux total augmentent avec l'augmentation du taux de méta silicate de sodium rajouté.

Références Bibliographiques

- [1] **A. Grine.** Elaboration et caractérisation par RX d'oxydes sous forme de couches minces. Mémoire de Magister, Université Frères Mentouri, 2015.
- [2] **W. Ismail, S. Cheurfa.** Modélisation par la méthodologie des plans d'expérience de l'adsorption d'un mélange de polluants (plomb + jaune brillant) sur une hydroxyapatite préparée à partir du phosphate de Djbel Onk. Mémoire de Master, Université de Bejaia, 2022.
- [3] **M. Cotte, J. Susini, P. Dumas.** Les nouveaux développements en micro spectroscopie infrarouge utilisant le rayonnement synchrotron. Colloque SF. Grenoble 2007.
- [4] **A. Mechay.** Elaboration de biomatériaux apatitique nanostructures en milieu polyos , Caractérisation Physico-chimiques et études et études mécanique après compaction par spark plasma sintering .Thèse de Doctorat, Université de paris.2014.
- [5] **O. Bibba, S. Meski, H. Khirddine.** Removal of a basic textile dye by releases of djbelOnk phosphates. *StudiaUniversitatis Babes-Bolyai, Chemia*, 2022, 67.
- [6] **M. Totika, A. Brozek, M. Handke.** Phospho-silicate and silicate layers modified by hydroxyapatite particles. *Journal of Molecular Structure*. 2005, 744, 589-595.
- [7] **A. Gadiri.** Synthèse et caractérisation du polyvinylpyrrolidone application à la rétention des métaux. Thèse de Doctorat, Université AboubekerBelkaid, Tlemcen. 2018.
- [8] **S. NugrahaEdhi.** Developpement De Films Biodegradables A Base De Chitosane: Etudes du Mélange Chitosane/PLA, de la Plastification et de laCompatibilisation ». Thèse de Doctorat, Université de Reims, 2006.
- [9] **F. Yataghane. N. Ferguene.** Préparation de l'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs : Application pour l'adsorption du plomb. Mémoire d'Ingénieur d'état, Département de Génie des Procédés, Université de Bejaia, 2009 ;
- [10] **W. Amrane, Y. Hachmaoui.** Modélisation par la méthode des surfaces de réponses de l'adsorption d'un mélange de colorants synthétiques sur le phosphate naturel de djbel Onk. Mémoire de Master, Université de Bejaia, 2022.
- [11] **A. Khalfallah.** Caractérisation et étude de débit et de la distribution de vitesse découlent d'une matière carnaire dans un silo. Mémoire Magister, Université de hadji Mokhtar, Annaba, 2014.

Chapitre V

Adsorption de jaune brillant et du bleu méthylène sur l'hydroxyapatite modifiée

Chapitre V : Adsorption du jaune brillant et du bleu méthylène sur l'hydroxyapatite modifiée

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié l'efficacité des absorbants synthétisés à partir du phosphate naturel pour purifier des solutions aqueuses contenant des colorants (le bleu de méthylène (BM) et le jaune brillant(JB)).

Dans un premier temps, nous avons présenté le protocole expérimental suivi pour les essais d'adsorption, d'une description du mode de préparation des solutions et leurs analyses. Ensuite, nous avons examiné les effets de plusieurs paramètres sur la capacité d'adsorption, notamment le temps du contact, la concentration initiale, le pH de la solution et la concentration de la suspension. Nous avons également étudié les isothermes et la cinétique d'adsorption.

V.1. Matériel et produit

V.1.1. Matériel utilisé

- pH –mètre
- Balance
- Agitateur magnétique
- Spectrophotomètre UV

V.1.2. Produits chimiques

- Acide hydrochlorique (HCl), de pureté 36,5-38 % et de masse molaire égale 36,46 g/mole
- Hydroxyde de sodium(NAOH), de pureté 98 % et de masse molaire égale à 40 g/mole
- Bleu de méthylène $C_{16}H_{18}ClN_3S$,
- Jaune brillant $C_{10}H_2ClN_2O$,

V.2. Caractéristiques des colorants

Dans notre étude nous avons utilisé deux colorants, le Bleu de méthylène et le Jaune brillant.

- **Bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène a été choisi comme colorant organique modèle, à cause de sa large utilisation en laboratoire et comme colorant de teinture de la soie, du coton et du bois et aussi à cause de sa disponibilité et toxicité [1].

- **Jaune brillant**

C'est un colorant synthétique utilisé par les entreprises de textiles [2].

La structure chimique des deux colorants est représentée sur la figure V.1 et leurs caractéristiques sont regroupées dans tableau V.1.

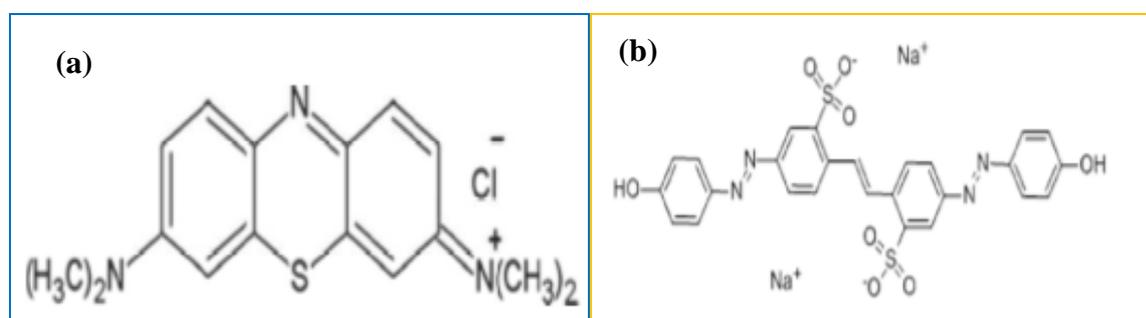


Figure V .1. : Formule chimique : (a) : du bleu méthylène et (b) : du jaune brillant.

Tableau V.1.Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène et du jaune Brillant.

Colorants	Bleu du méthylène	Jaune brillant
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	C ₁₀ H ₂₃ ClN ₂ O
La masse moléculaire (g/mole)	319,86	342,86
Solubilité dans l'eau	Soluble	Soluble
Familles	Colorant cationique	Colorant cationique
Odeur	Inodore	Inodore

V.3. Procédure expérimentale du processus d'adsorption

V.3.1. Préparation des solutions mères du JB et du BM

Deux solutions mères du jaune brillant et du bleu de méthylène de concentration massique de 200 mg/L ont été préparées par dissolution de 0,2g de chacun des deux colorants dans 1L d'eau distillée. Les solutions filles sont préparées par dilutions successives de la solution mère dans l'eau distillée pour obtenir des solutions diluées de concentration allant de 1 à 100 mg/L.



Figure V.2 : Solutions mères (BM et JB).

V.3.2. Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible

a) Principe de la méthode

Les deux colorants choisis pour cette étude ont été dosés par spectrophotométrie UV-visible. En effet, ces composés sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200 nm – 800 nm. Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre à double faisceaux (Modèle SPECORD210 (Figure IV.2) : une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner



Figure V.3 : Spectrophotomètre UV-Visible.

une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant le solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau [3].

L'analyse spectrophotométrique UV-visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Cette technique utilise la loi de Béer Lambert (équation (V.1)), qui est valable que pour les faibles concentrations (Absorbances inférieures à 1).

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon Lc \quad (V.1)$$

Avec

A : Absorbance ;

I_0 : Intensité du faisceau incident (A) ;

I : Intensité du faisceau émergent (A) ;

ε : Coefficient d'extinction molaire, dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($L \cdot cm^{-1} \cdot g^{-1}$) ;

L : Epaisseur de la cuve (cm) ;

C : Concentration massique du composé dosé (g/l) ;

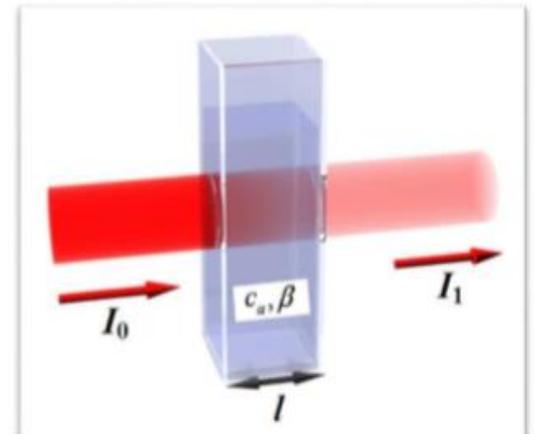


Figure V.4 : La loi de Lambert-Béer.

b) La procédure d'analyse

Les solutions de JB et de MB avant et après adsorption sont analysées par spectrophotométrie UV- Vis à la longueur d'onde déterminée expérimentalement par balayage du domaine de longueurs d'onde allant de 200 nm à 800 nm. Des courbes d'étalonnage ont été tracées dans une gamme de concentrations de 1 à 16 mg/L pour le JB ($\lambda_{max} = 412$ nm) et de 1 à 7 mg/L pour le BM ($\lambda_{max} = 664$ nm). Les résultats obtenus sont présentés dans les figures V.4 et V.5.

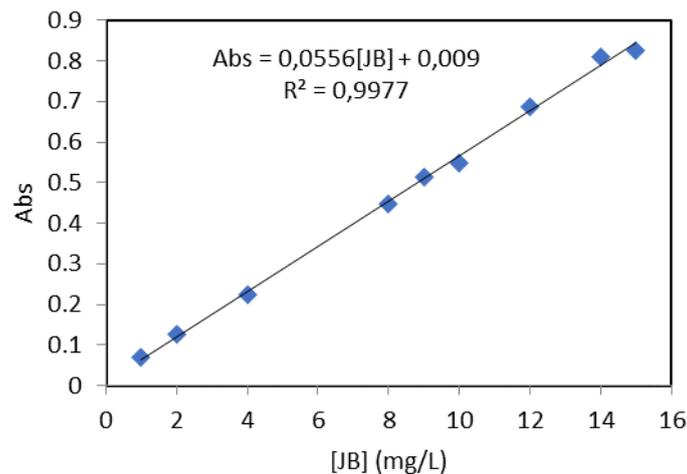


Figure V.5: Courbe d'étalonnage du jaune brillant.

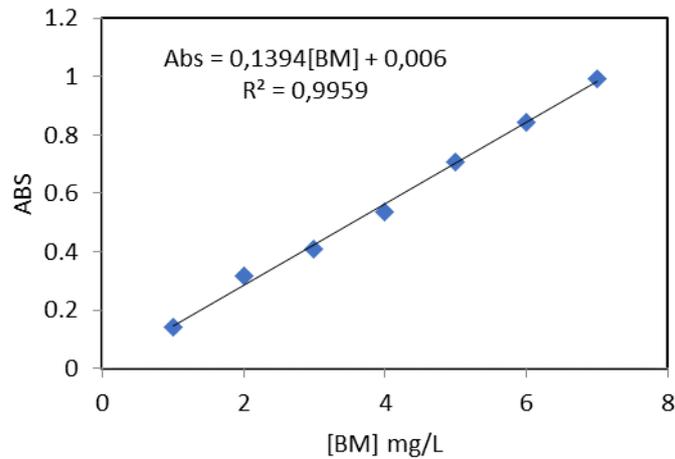


Figure V.6: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

V.3.3. Essais d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été effectués dans un réacteur batch (Figure V.6). Un volume de 250 mL de la solution du colorant de concentration initiale et de pH connus est utilisé pour tous les essais d'adsorption. Une masse d'apatite modifiée est ajoutée à la solution. Le mélange est ensuite agité avec un barreau magnétique à une vitesse de 400 tr/min pendant 120 minutes à la température ambiante. Après agitation, la suspension est filtrée avec du papier filtre et le filtrat est ensuite analysé à la longueur d'onde désirée. La quantité adsorbée et le taux d'adsorption sont calculés en utilisant les formules suivantes.

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

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

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

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

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

C_t : concentration de la solution à un instant t (mg/L)

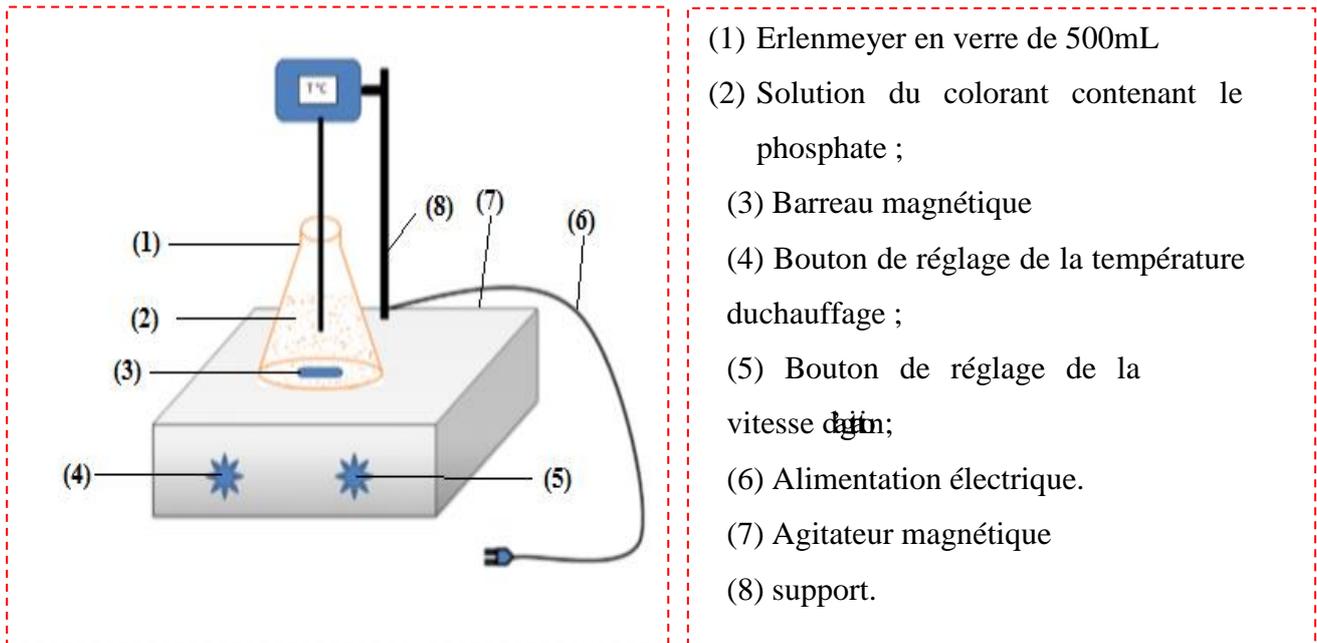
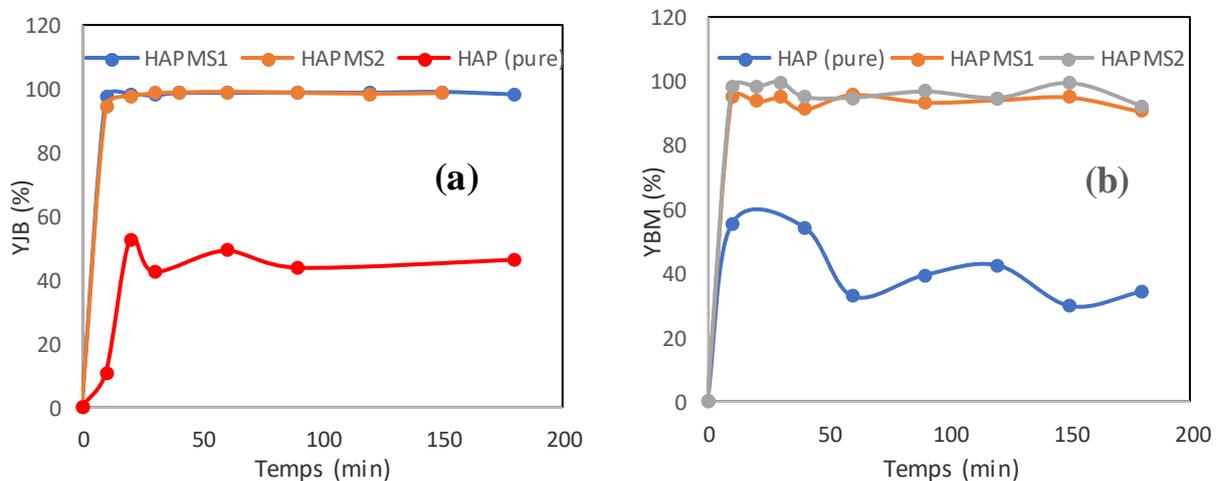


Figure V.7: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.

V.4. Etude de l'effet de quelques paramètres influençant sur le taux d'adsorption des deux colorants

V.4.1. Effet de la quantité de méta silicate de sodium sur le taux d'adsorption des deux colorants

Après avoir modifié notre apatite avec deux masses différentes du méta silicates de sodium, nous les avons testés dans l'adsorption du jaune brillant (JB), le bleu de méthylène (BM) et le mélange des deux colorants (JB + BM). Ces tests d'adsorption ont été réalisés sur des solutions en colorant, de concentration initiale de 100 mg/L et à une température de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ pour une durée de 2 heures. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous :



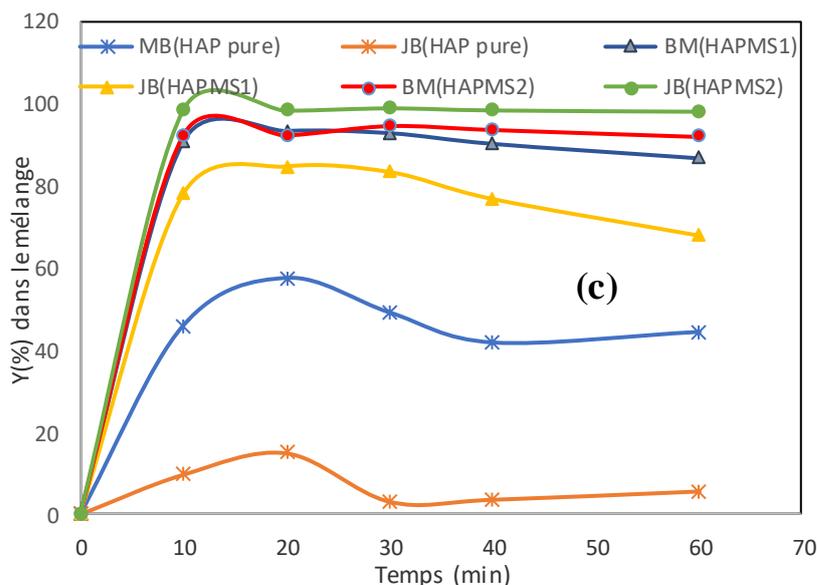


Figure V.8 : Effet de la masse du méta silicate ajoutée sur le taux d'adsorption du JB, BM et du mélange (JB+BM).

Les résultats obtenus montrent que presque 99% du JB et ou du BM sont éliminés au bout de 20 min par les deux poudres d'apatites modifiées (HAP_{MS1} et HAP_{MS2}). Alors que dans le cas de l'hydroxyapatite pure, il n'y a que 55% du JB et du BM qui sont éliminés. D'autres par la courbe (c) représentant l'évolution du taux d'adsorption du mélange binaire (JB + BM) en fonction du temps, révèle que la poudre HAP_{MS2} adsorbe mieux que la poudre HAP_{MS1} . A cet effet, nous avons choisi cette dernière pour le reste de notre travail.

V.4.2. Effet du temps de contact

Le temps de contact est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées. L'examen de cet effet est réalisé par la mise en contact, de 250 ml de solution de concentration 100 mg/L (pour chaque colorant) avec 1 g de l'apatite modifiée (HAP_{MS2}). Les résultats obtenus sont exprimés sous la forme d'une courbe donnant la quantité du colorant BM et mieux adsorbé que (JB) en fonction du temps. (**figure V.9**)

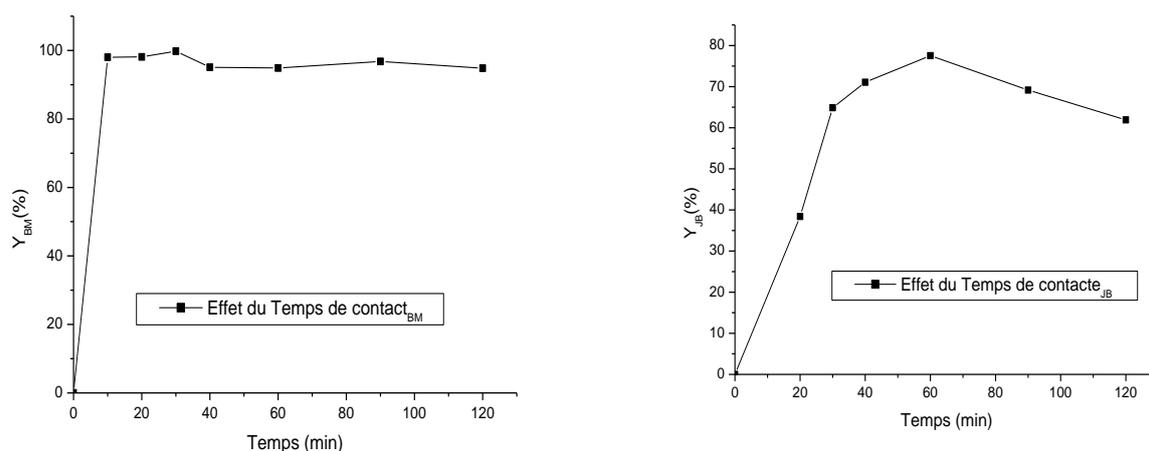


Figure V.9: Evolution de taux d'adsorption en fonction du temps de contact entre : BM et JB.

Conditions : $C_{sus}=1\text{g}/250\text{ml}$; $\text{pH}=7.69$; $W=300\text{ tr/min}$

L'adsorption des deux colorant par l'adsorbant $\text{HAP}_{\text{MS}2}$ dans les conditions examinées se fait selon une cinétique rapide au début puis un équilibre s'étale avec une saturation. Une augmentation rapide de la capacité d'adsorption du colorant a lieu en quelques minutes (10 minutes), elle est due à l'adsorption du colorant (BM ou JB) à la surface des particules de l'adsorbant. Ceci témoigne de la grande réactivité de la surface de l'apatite modifiée vis-à-vis des colorants étudiés.

V.4.3. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. L'effet de ce facteur sur l'évolution du taux d'adsorption des deux colorants a été analysé à différentes valeurs de pH (3, 4, 7, 8, 10) de la solution colorée. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 1 g d'apatite modifiée ($\text{HAP}_{\text{MS}2}$) à 250 mL de la solution colorée (JB ou MB) ($100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) à température ambiante ($22\pm 2^\circ\text{C}$).

Les résultats illustrés sur la figure V.9 montrent que le taux d'élimination des deux colorants (BM et JB) est très peu influencé par les variations de pH. La faible valeur du taux d'adsorption observée à $\text{pH}=3$ dans le cas du jaune brillant peut-être expliqué par la compétition des ions H^+ et des molécules du jaune brillant pour l'occupation des sites actifs.

L'hydroxyapatite modifiée a un caractère basique. Les résultats présentés sur la figure V.10 révèlent une augmentation du pH de toutes les solutions des deux colorants

vers les valeurs basiques quel que soit le pH initial, ce qui a négligé l'effet de ce paramètre lors de cette étude. De ce fait, le pH normal de la solution sans correction a été adopté pour la suite de ce travail.

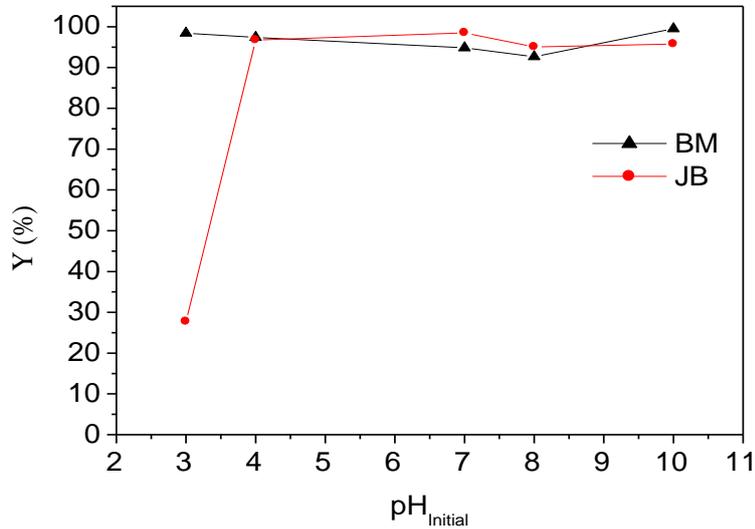


Figure V.10 : Evolution de taux d'adsorption des deux colorants en fonction de pH de la solution.

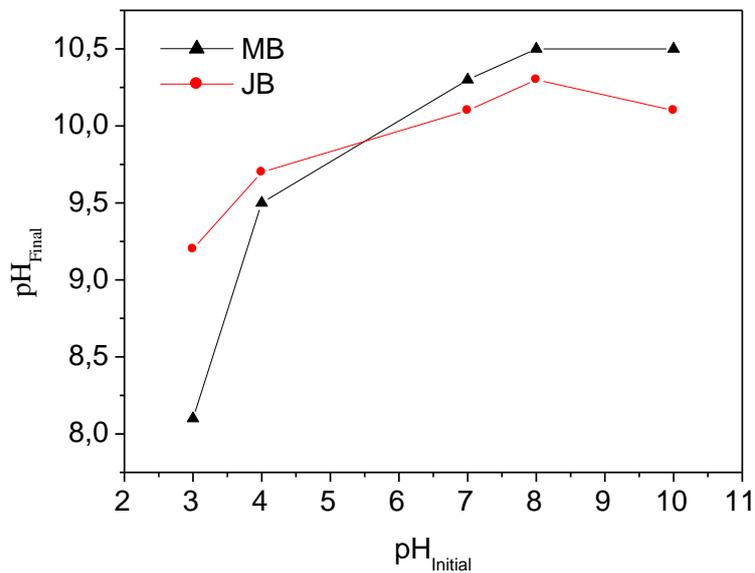


Figure V.11 : Evolution du pH_{Final} des deux solutions (JB et MB) en fonction du pH_{Initial}.

V.4.4. Effet de la concentration initiale en colorant

La concentration initiale du colorant influe amplement sur la capacité de rétention de l'adsorbant. Pour étudier l'effet de ce paramètre sur la capacité d'adsorption, nous avons varié la concentration initiale des deux colorants (JB et BM) entre 10 et 200 mg/L, tout en gardant la concentration de la suspension et le pH de la solution constants. Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure V.11-12.

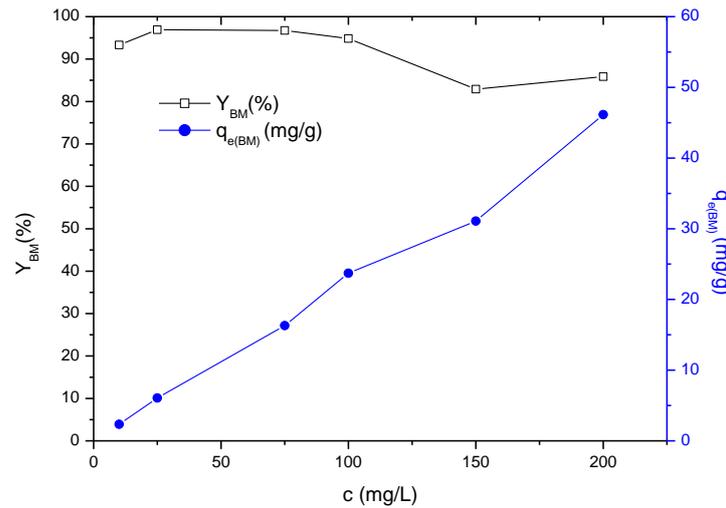


Figure V.12: Evolution de taux d'adsorption et la quantité adsorbée en fonction de concentration initiale du bleu de méthylène (BM).

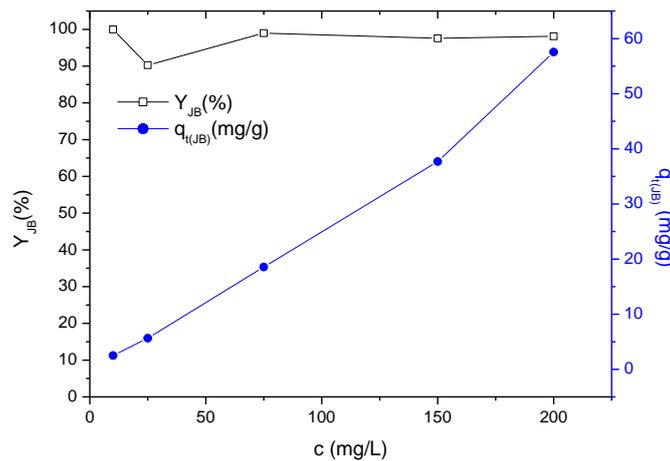


Figure V.13 : Evolution du taux d'adsorption et de la quantité adsorbée en fonction de concentration initiale en jaune brillant (JB).

Nous constatons que la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale en colorant, contrairement au taux d'adsorption qui diminue légèrement. Cette diminution est expliquée par le fait qu'à de faibles concentrations, le rapport entre les sites actifs de la

surface et les ions de colorant totaux dans la solution est élevé, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible [4].

V.4.5. Effet de la masse de l'adsorbant

Pour étudier l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption des deux colorants, nous avons varié la masse de l'adsorbant (HAP_{MS2}) (0,25g ; 0,5g ; 1g ; 1,5 g), et nous avons fixé la concentration initiale en colorant (JB ou BM) à 100 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

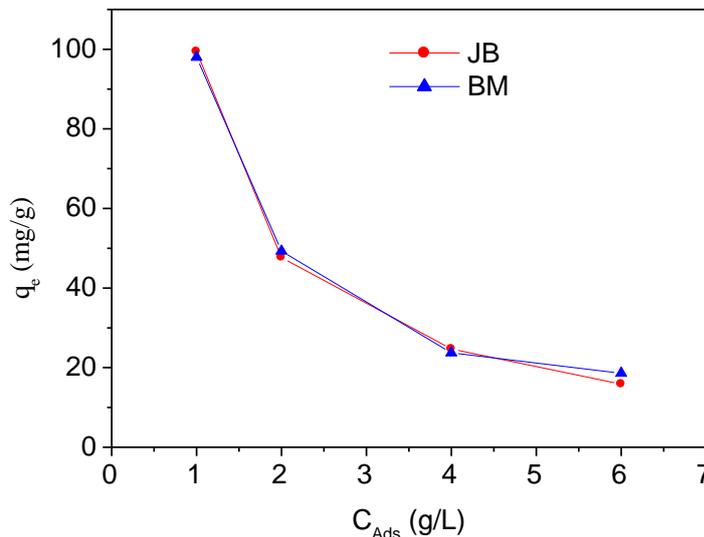


Figure V.14 : Evolution de la quantité adsorbée des deux colorants en fonction de la masse de HAP_{MS2} .

Les courbes obtenues indiquent que les quantités adsorbées en JB et en BM diminuent avec l'augmentation de la masse de l'apatite modifiée HAP_{MS2} . Cette diminution de la quantité adsorbée peut être due à la mauvaise dispersion des particules de l'adsorbant (formation d'agglomérats de particules) et par conséquent, à la diminution de la surface totale d'échange entre l'adsorbant et l'adsorbant. Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature [5-6].

V.5. Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de déterminer la capacité d'adsorption d'un solide pour un soluté donné. Elles permettent également d'estimer approximativement la quantité de solide nécessaire pour atteindre un rendement de traitement. Les isothermes sont des courbes mettant en relation la quantité de polluants adsorbée par unité de masse de matériau (q_e) et la concentration de polluants restant en solution (C_e). La représentation de la répartition à l'équilibre des molécules du colorant entre la phase liquide (C_e) et celles retenues par la poudre d'apatite modifiée (q_e), conduit aux tracés des isothermes d'adsorption suivants :

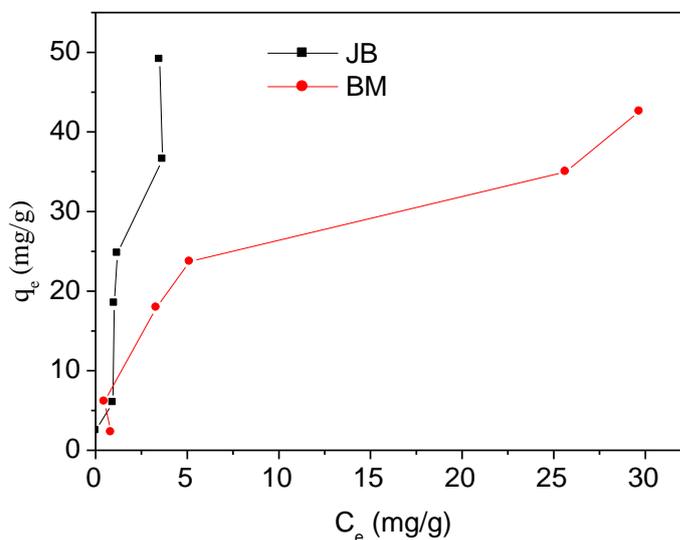


Figure V.15: Isothermes d'adsorption du JB et du BM sur l'hydroxyapatite modifiée.

Nous remarquons que les deux isothermes d'adsorption obtenues sont de type L pour le BM et de type H pour le JB selon la classification de Gilles et al [8].

L'isotherme obtenue dans le cas du jaune brillant (H) présente une partie presque verticale. À basse concentration de soluté dans le solvant, une quantité importante du soluté est adsorbée. Ce type d'adsorption est obtenu lorsque le soluté possède une grande affinité avec l'adsorbant. Cependant dans le cas du BM, l'isotherme obtenue indique que lorsque la concentration initiale du métal augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface de l'apatite HAP_{MS2}. Cette isotherme d'adsorption est associée habituellement à une adsorption mono moléculaire avec une faible compétition avec les molécules d'eau [9].

V.5.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Deux modèles mathématiques à deux paramètres ont été testés pour modéliser les isothermes d'adsorption du JB et du BM sur l'apatite modifiée (HAP_{MS2}), à savoir le modèle de Freundlich et la modèle de Langmuir.

V.5.1.1. Modèle de Langmuir

Les tracés de la forme linéaire du modèle de Langmuir cité dans le chapitre II, équation (II.2), sont présentés sur la **figure V.15** et les paramètres calculés sont rassemblés dans le **tableau V.1**.

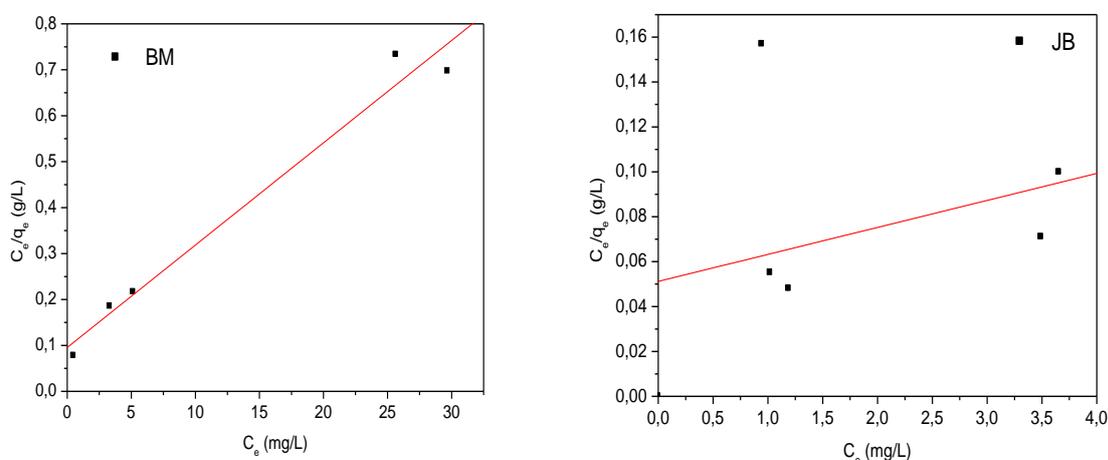


Figure V.16 : La représentation de la forme linéaire du modèle de Langmuir pour les deux colorants.

Tableau V.2. Les paramètres du modèle de Langmuir caractéristiques de l'adsorption des deux colorants sur HAP_{MS2}.

Bleu de méthylène			
q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L
44,843	0,23302	0,9881	0,02 – 0,29
Jaune brillant			
83,991	0,2348	0,347	0,02 – 0,30

V.5.1.2. Modèle de Freundlich

Nous avons également tracé la forme linéaire du modèle de Freundlich donnée par l'équation (II.5) du chapitre II, et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.2 et la figure V.16.

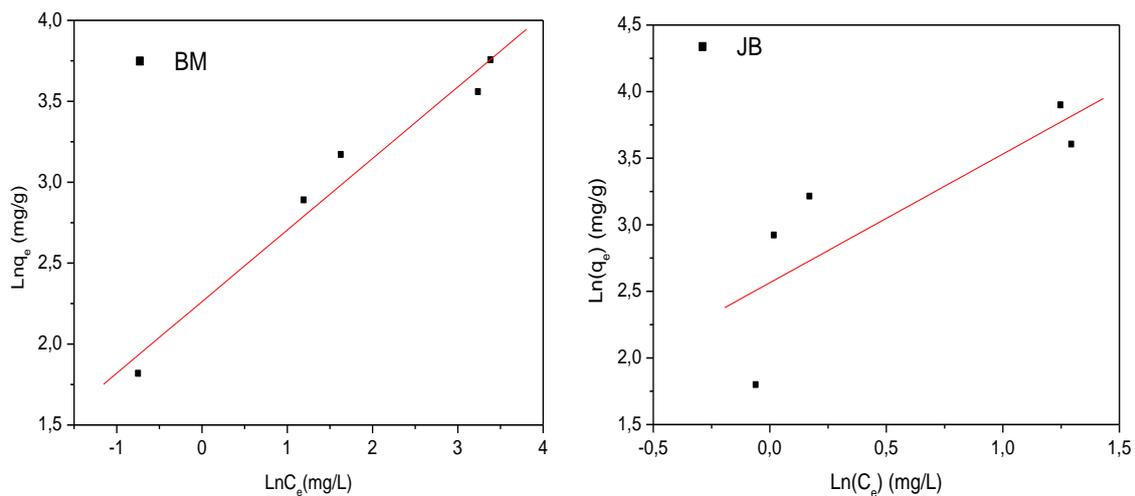


Figure V.17 : La représentation de la forme linéaire du modèle de Freundlich pour les deux colorants.

Tableau V3. Les paramètres du modèle de Freundlich caractéristiques de l'adsorption des deux colorants sur HA_{PMS2}.

Bleu de méthylène (BM)		
1/n	k _F	R ²
0,442	9,606	0,988
Jaune brillant (JB)		
0,966	12,996	0,810

D'après les figures V.15 et 16, nous constatons que la linéarisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les deux modèles Langmuir et Freundlich est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation. Cependant dans le cas du jaune brillant, le modèle de Freundlich semble le mieux adapté que le modèle de Langmuir. Les valeurs (1/n) obtenues pour les deux colorants étant inférieure à 1, ceci indique que l'adsorption est favorable et que la surface du matériau étudié est moyennement hétérogène [10].

D'autre part, les valeurs du facteur de séparation R_L calculées pour les deux colorants sont toutes comprises entre 0,02 et 0,29, ce qui indique que le procédé d'adsorption des deux colorants sur la poudre préparée est favorable dans le domaine des concentrations choisies.

V.6. Cinétique de l'adsorption

La cinétique du processus d'adsorption est décrite par le changement de la quantité d'adsorbat fixée par le solide en fonction du temps, cette dernière peut être contrôlée par

plusieurs étapes et la vitesse du processus, et est contrôlé par l'étape la plus lente. Pour interpréter les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne tout le processus. Nous avons appliqué deux modèles cinétiques (premier et deuxième ordre) pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption.

V.6.1. Cinétique du premier ordre

La cinétique d'adsorption du premier ordre a été réalisée en traçant la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci dessous :

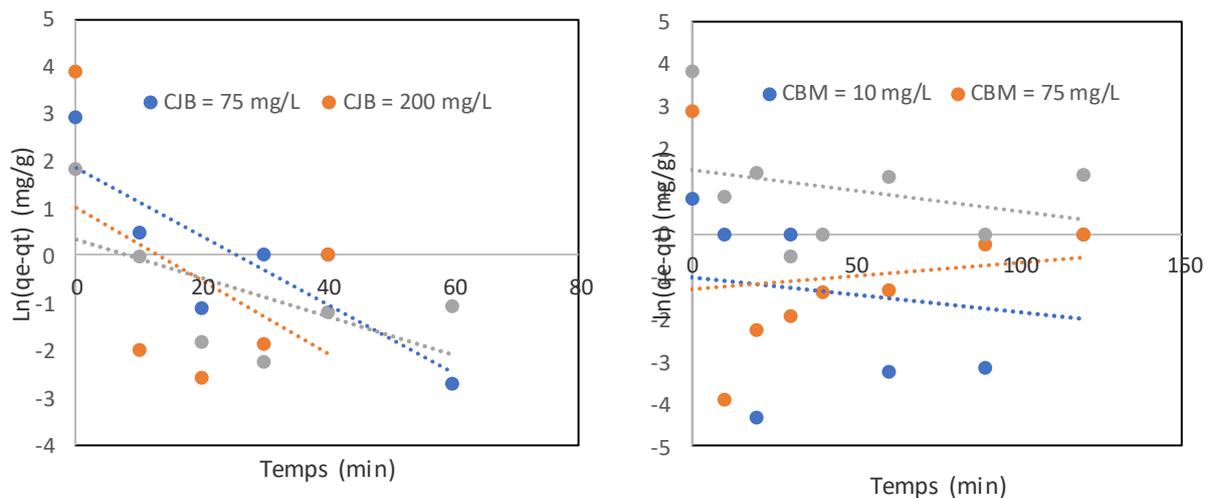


Figure V.18. Représentation de la forme

linéaire de la cinétique du pseudo-premier ordre pour les deux colorants.

Tableau V.4: résultats des paramètres cinétiques du modèle du premier ordre de l'adsorption des colorants.

Bleu de méthylène				
C_0 (mg/L)	q_e (exp) (mg/g)	q_e (Cal) (mg/g)	k_1 (g/mg.min)	R^2
10	2,7580	0,363	0,0084	0,0326
75	7,0850	0,0066	0,266	0,0185
200	42,4139	4,455	0,0096	0,0867
Jaune brillant				
25	5,640	1,404	-0,0409	0,355
75	18,5627	6,466	-0,0727	0,707
200	48,907	18,6567	-0,076	0,208

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\ln(q_e - qt) = f(\text{temps})$ (Figure V.17). Les valeurs des quantités adsorbées par grammes d'adsorbants (q_e), les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 sont présentés sur le tableau V-3. Les valeurs de R^2 ont été trouvées trop faibles et comprises entre 0,0185 et 0,707. Le calcul de q_e montre que les quantités de colorant adsorbées sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du bleu de méthylène et du jaune brillant ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

V.6.2. Modèle de pseudo-second ordre

Les paramètres de la cinétique d'adsorption du second ordre sont déterminés à partir du tracé de la forme linéaire (t/q_t) en fonction du temps, de l'équation (II.9) du chapitre II. Les résultats sont présentés sur la figure V.18. Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-second ordre k_2 et les coefficients de régression R^2 pour les différentes concentrations utilisées sont présentés sur le tableau (V.3).

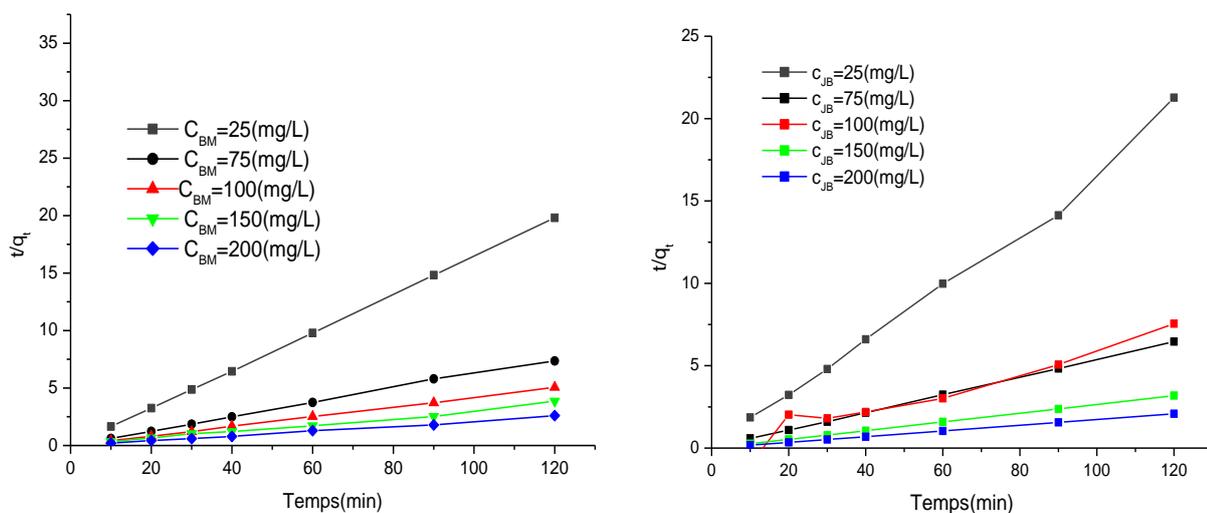


Figure V.19. Représentation de la forme linéaire de la cinétique du pseudo-second ordre pour les deux colorants.

Tableau V.5: résultats des paramètres cinétiques du modèle du second ordre de l'adsorption des deux colorants sur l'apatite modifiée.

Bleu de méthylène				
C₀ (mg/L)	q_e (exp) (mg/g)	q_e(Cal) (mg/g)	k₂(g/mg.min)	R²
10	2,7580	2,7442	5	0,9999
25	7,0850	7,3046	0,03799	0,9927
75	18,2010	17,9211	1,1	0,9991
100	24,9225	24,6305	0,0820	0,9991
150	27,4748	29,2397	0,1026	0,9869
200	42,4139	46,9483	0,02871	0,9963
Jaune brillant				
10	2,5	2,4807	0,2749	0,9895
25	5,6409	5,9844	0,1596	0,9866
75	18,5627	18,6567	0,1762	0,9999
100	15,8977	16,3132	-0,1830	0,9859
150	37,6954	37,7358	-0,2065	1
200	48,9090	49,0196	-0,1300	1

Au vu de ces résultats, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante k_2 diminue. D'autre part, les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre.

V.7. Cinétique d'adsorption en mélange binaire

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'auparavant avec des solutions contenant des mélanges de deux colorants à différentes concentrations initiales. Les courbes de la Figure V.19 donnent l'évolution de la quantité adsorbée des colorants (BM et JB) en fonction du temps pour différents rapports en concentrations massiques initiales

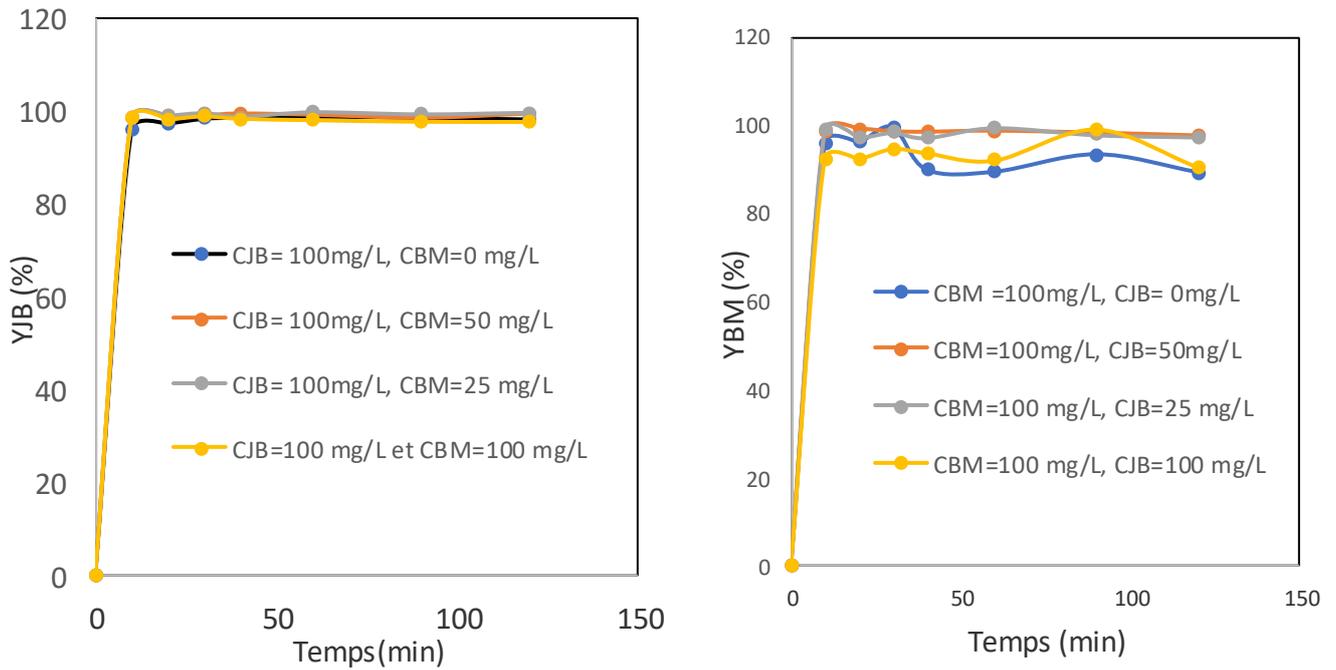


Figure V.20 : Cinétique d'adsorption des colorants pour différentes concentrations en mélange binaire.

D'après ces courbes nous constatons que l'adsorption des deux colorants en mélange binaire n'est pas influencée par l'augmentation de la concentration de l'un de ces colorants.

Références Bibliographiques

- [1] **A. Bennani, B. Mounir.** Élimination du colorant basique « bleu de méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, *Journal of Water Science* 2010, 23,375-388.
- [2] **Z. Benboudjemaa, K. Nedjma.** Contribution à la dépollution d'effluents organiques (bleu de méthylène méthyle orange et jaune brillant) par voie électrochimique. Mémoire de Master, Université de Bejaia, 2016.
- [3] **F. Benamraoui.** Eliminations colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de Magister, Université de SETIF, 2014.
- [4] **N.Bouterfa, L.Mersel.** Elimination d'un colorant cationique le Bleu de Méthylène par les billes composites (Alginate/Epluchure de pomme de terre modifiées). Mémoire de master, Université de Bejaia ,2022.
- [5] **P.Senthil Kumar, M . Palaniyappan,. M. Priyadharshini, A.Vignesh, M.; Thanjiappan, A.; Ebastina Anne Fernando, P. Tanvir Ahmed, R. Srinath.** Adsorption of basic dye onto raw and surface-modified agricultural waste. *Environ. Prog. Sustain. Energy.* **2014**, 33, 87-98.
- [6] **M.T. Yagub.** T.K. Sen, H. Ang. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. *Water Air Soil. Pollute.* **2012**, 223, 5267- 5282.
- [7] **S. Afroze, T.K. Sen, M .Ang, .H. Nishioka.** Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass Eucalyptus sheathing bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Desalin. Water. Treat.* **2016**, 57, 5858-5878
- [8] **R.Babba. Moulay.** Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois. Nancy. Thèse de Doctorat, université Henri Poincaré, Nancy-I, 2004.
- [9] **Kh.Gharbi, Kh.Guentrah .** Isothermes d'adsorption d'un pollution de l'industrie textile .Mémoire de master, Université de Mostaganem, 2021.
- [10] **A. KHoualdi, AB. Medjani.** Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile. Mémoire de Master, Université de l'Oum el Bouaghi ,2017.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail décrit dans ce mémoire, est réalisé au laboratoire de Génie de l'Environnement, il apporte une nouvelle contribution à la recherche concernant la préparation des biomatériaux apatitiques, particulièrement les hydroxyapatites et leurs applications dans la décontamination des eaux chargées par les effluents organiques.

Dans ce travail nous avons synthétisé trois apatites à partir du phosphate naturel de Djbel Onk, Tebessa, Algérie. La première est pure et les deux autres apatites modifiées avec différents pourcentages de méta silicate de sodium.

Les caractérisations physico-chimiques des poudres obtenues par différentes techniques ont permis de confirmer la synthèse de l'hydroxyapatite carbonatée dans les conditions expérimentales étudiées. Ils ont confirmé également l'insertion des groupements silicates dans la structure des apatites modifiées et la modification de leur porosité.

Ces poudres sont ensuite testées dans la rétention de deux colorants le jaune brillant et le bleu de méthylène et les résultats obtenus ont montrés que les poudres modifiées présentent des capacités d'adsorption largement supérieure à celle de l'apatite pure.

Les résultats des essais d'adsorption réalisés dans un réacteur agité fermé nous ont permis de déduire que

1. Le pH de la solution n'influe pas sur le taux d'adsorption des deux colorants.
2. Les tracés des isothermes et la détermination des différents paramètres, ont permis de constater que les deux modèles Langmuir et Freundlich sont les plus adéquats pour l'adsorption du BM, avec de bons coefficients de corrélation. Cependant dans le cas du jaune brillant, le modèle de Freundlich semble le mieux adapté que le modèle de Langmuir.
3. Les résultats de la cinétique nous laissent enregistrer que l'adsorption des deux colorants est bien décrite par le modèle de la cinétique du second ordre.

Résumé

La demande croissante en adsorbants pour le traitement des eaux usées chargées en polluants organiques a incité les experts à innover de nouveaux adsorbants non conventionnels et peu coûteux à partir des sources naturelles.

L'objectif de notre travail consiste à éliminer deux colorants (le bleu de méthylène et le jaune brillant) par le procédé d'adsorption sur l'hydroxyapatite synthétisée à partir de phosphate naturel de Tbessa. Dans un premier temps, nous avons synthétisé et modifié notre adsorbant par les méta silicates de sodium, puis nous avons caractérisé ce dernier par différentes techniques d'analyses (FTIR, DRX, MEB, FX et PHpzc).

Dans la seconde partie, nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur le phénomène d'adsorption telle que (la concentration initiale en colorant, le pH, le temps de contact et la concentration de la suspension). Nous avons également étudié les isothermes et la cinétique d'adsorption

Mots clés : Adsorption, colorants, hydroxyapatite, phosphate naturel.

Abstract

The growing demand for adsorbent for the treatment of wastewater charged with organic pollutants has prompted experts to innovate a new unconventional and inexpensive adsorbent from natural sources.

The objective of this work is to eliminate two dyes (methylene blue and bright yellow) by the process of adsorption on hydroxyapatite synthesized from natural phosphate of Tbessa. First, we synthesized and modified our adsorbent by sodium metasilicates, and then we characterized the latter by different analytical techniques (FTIR, DRX, MEB, FX and PHpzc).

In the second part, we studied the influence of certain parameters on the adsorption phenomenon such as (initial dye concentration, pH, contact time and suspension concentration). We also studied the isotherms and kinetic adsorption.

Keywords: Adsorption, dyes, Hydroxyapatite, rock phosphate.