

Mémoire de fin de cycle

Présenté par

M^{elle} BENDELLALI Hayet & M^{elle} HAMDAOUI Soria

En vue de l'obtention du diplôme Master II en Génie des
procédés

Option : Génie chimique

Thème

*Elaboration d'un composite
hydroxyapatite/Zéolithe et son
application à la rétention du mélange
ternaire Pb-Cd-Ni en milieu aqueux*

Soutenu le: 28/ 06 /2015

Devant le jury composé de :

M^{me} BOURAS Kahina

Présidente

M^{me} BELAID Taous

Examinatrice

M^{me} TAKORABET Lynda

Rapporteur

Mr KHIREDDINE Hafit

Co-Rapporteur

Année Universitaire 2014/2015

Remerciements

Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour effectuer ce travail.

Au cours de la rédaction de ce mémoire et des recherches qui en sont à l'origine, nous avons eu la chance de bénéficier de nombreux soutiens. Il nous est particulièrement agréable d'exprimer notre gratitude et nos remerciements à tous ceux qui, par leur enseignement, leur soutien et leurs conseils, nous ont aidés à sa réalisation.

Notre gratitude va d'abord à Mme *L. TAKORABET*, qui a encadré ce mémoire tout au long de cette année, qui nous a guidée et encouragée avec une bienveillance jamais démentie. Nous tenons également à vous témoigner notre sincère reconnaissance pour vos conseils avisés, et la confiance que vous nous avez accordée, nous a permis de mener à bien ce projet..

Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements à notre co-promoteur Mr H. *KHIREDDINE* de nous avoir accueillis dans son laboratoire et d'avoir accepté de diriger ce travail. Nous lui témoignons aussi notre reconnaissances, pour tous les conseils assez utiles et fructueux, qu'il nous a prodigué.

Nous remercions profondément les membres de jury d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes ingénieurs et techniciens du laboratoire de Génie des Procédés. Nous tenons à témoigner notre gratitude particulièrement à toutes ses personnes.

Enfin, nous nous remercions mutuellement d'avoir supporté les humeurs et les défauts de chacune !

Dédicaces

A mes deux adorables et agréables parents, mon

Guide dans ma vie, le symbole de tendresse

Ma chère mère et le généreux père

Je prie dieu le tout puissant de les protéger et de leur

accordés une longue vie

A mon autre moitié et mon soutien,

Mon mari Noussin

A ma petite sœur ziri

A mes frères et sœurs, ainsi que leurs petites

Familles

A ma belle famille, père, mère, frères et sœur

A tous mes amie(e)s.

Hayet

Dédicaces

Je dédie ce présent travail :

*Celui qui ma indiqué la bonne voie en me
rappelant que la volonté fait toujours les grands
hommes et femmes « mon père »*

*Celui qui attendue avec patience le fruit de sa
bonne éducation « ma mère »*

A mon unique cher frère « Yacine »

*A mes très chères sœurs « Zina et Sihem » et leurs
maries « Slimane et Youva »*

A mon adorable neuve Aylan

*Mon binôme hayet et sa famille et à tous mes
amies*

A toute la promotion Génie chimique 2015

Soria

Liste des abréviations

BET : Méthode Brunauer-Emett-Teller.

C₀ : Concentration initiale en cations (mg/l)

C_e : Concentration des ions à l'équilibre (mg/l) ;

DRX : Diffraction des rayons X;

ETM : éléments traces métalliques.

HAP : Hydroxyapatite;

HAP_{natur} : Hydroxyapatite naturelle.

HAP10Z : Hydroxyapatite à 10% de zéolithe.

HAP20Z : Hydroxyapatite à 20% de zéolithe.

IR : Infra-Rouge.

IRTF : Spectres Infrarouges par Transformée de Fourier.

k₁ : Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min⁻¹) ;

k₂ : Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-second ordre (g/mg.min) ;

K_f: Constante de freundlich ;

K_L: Constante de Langmuir ;

m : Masse d'adsorbant introduite en solution (g) ;

pH_{pzc} : pH du point de charge zéro ou nulle.

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté / g d'adsorbant) ;

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t(mg/g) ;

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

R : Le taux d'adsorption ;

R² : Coefficient de corrélation ;

SAA : Spectrophotomètre d'Adsorption Atomique ;

T : Température absolue (K) ;

t : Temps ;

V : Volume de la solution (ml ou l).

UICPA : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Liste des figures

Chapitre I: Généralités sur l'adsorption

Figure I.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	6
Figure I.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbé au sein d'un grain.....	8
Figure I.3 : Classes des isothermes d'après Gilles et Coll.	12
Figure I.4 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.	13
Figure I.5 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.	15
Figure I.6 : Les perles de gel de silice.....	17
Figure I.7 : Zéolithes naturelles.	18
Figure I.8 : tétraèdre $(\text{SiO}_4)^{4-}$	19
Figure I.9 : Structure de la faujasite.	21
Figure I.10 : Représentation de la structure de Mordénite.	22
Figure I.11 : structure de zéolithe ZSM-5.	23

Chapitres II: Généralités sur l'hydroxyapatite et les métaux lourds

Figure II.1 : Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite.	27
Figure II.2 : Structure de la maille d'hydroxyapatite, projection selon l'axe (001)...	28
Figure II.3 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH d'après les travaux de Wu et col.	30
Figure II.4 : Spectre infrarouge (IR) de l'HAP.....	32
Figure II.5 : Diagramme de la diffraction des rayons x de l'HAP.....	33
Figure II.6 : courbe de distribution de plusieurs espèces Cd^{2+} hydroxylées en fonction du pH d'après les travaux Smi iklas et al.	44
Figure II.7 : Courbe de distribution des espèces Pb^{2+} hydroxylées en fonction du pH d'après les travaux de S. Montinaro et coll	44
Figure II.8 : Diagramme de spéciation du nickel, 3.10^{-3} M à 25°C et à force ionique	

nulle..... 45

Chapitre III: Synthèse et caractérisation de l'hydroxyapatite

Figure III.1: Diffractomètre de type « X'Pert PRO»..... 49

Figure III.2: Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate noir
($125 < d < 355 \mu\text{m}$)..... 50

Figure III.3: Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de la zéolithe
pure et impure..... 51

Figure III.4: Diffractogramme DRX de la poudre HAP naturelle..... 53

Figure III.5: Diffractogramme DRX des mélanges préparés en présences de
la zéolithe à différents pourcentages. 54

Figure III.6: appareil infrarouge utilisée..... 55

Figure III.7: Spectre infrarouge des poudres de la zéolithe pure et non pure..... 56

Figure III.8: Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite naturelle..... 57

Figure III.9: Spectre infrarouge des poudres d'hydroxyapatite à différents
pourcentages de zéolithe. 58

Figure III.10: Détermination du pH_{zc0} (point de charge zéro) pour HAP avec
zéolithe à 10%. 60

Figure III.11: Détermination du pH_{pzc} (point de charge zéro) pour HAP avec
zéolithe à 20%. 61

Figure III.12: Détermination du pH_{pzc} (point de charge zéro) pour la zéolithe. 61

Chapitre IV: Adsorption des métaux lourds sur l'hydroxyapatite

Figure IV.1: Appareil Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) utilisée. . 65

Figure IV.2: Evaluation du taux d'adsorption des poudres en fonction du temps
de séjour en cadmium..... 66

Figure IV.3: Evaluation du taux d'adsorption des poudres en fonction du temps

de séjour en plomb.	67
Figure IV.4: Evaluation du taux d'adsorption des poudres en fonction du temps	
de séjour en nickel.	67
Figure IV.5: Evaluation du pH d'adsorption des poudres en fonction du temps	
de séjour en plomb.	69
Figure IV.6: Evaluation du pH d'adsorption des poudres en fonction du temps	
de séjour en cadmium.	69
Figure IV.7: Evaluation du pH d'adsorption des poudres en fonction du temps	
de séjour en nickel.	70
Figure IV.8: Evaluation du taux d'adsorption du plomb, cadmium et nickel	
respectivement en fonction du temps.	71
Figure IV.9: L'évolution du taux d'adsorption de HAP20Z en fonction	
du temps pour différentes concentrations en plomb.	72
Figure IV.10: L'évolution du taux d'adsorption de HAP20Z en fonction	
du temps pour différentes concentrations en cadmium.	72
Figure IV.11: L'évolution du taux d'adsorption de HAP20Z en fonction	
du temps pour les différentes concentrations en nickel.	73
Figure IV.12: L'évolution du taux d'adsorption du plomb en fonction	
du temps pour différentes masses de HAP20Z.	74
Figure IV.13: L'évolution du taux d'adsorption du cadmium en fonction	
du temps pour les différentes masses de HAP20Z.	74
Figure IV.14: L'évolution du taux d'adsorption du nickel en fonction	
du temps pour différentes masses de HAP20Z.	75

Figure IV.15: Représentation graphique selon le modèle de premier ordre pour le cadmium.....	76
Figure IV.16: Représentation graphique selon le modèle de pseudo-premier ordre pour le plomb.	76
Figure IV.17: Représentation graphique selon le modèle de pseudo-premier ordre pour le nickel.....	77
Figure IV.18: représentation graphique selon le modèle de pseudo- second ordre pour le plomb.	78
Figure IV.19: Représentation graphique selon le modèle de pseudo- second ordre pour le cadmium.....	78
Figure IV.20: Représentation graphique selon le modèle de pseudo- second ordre pour le nickel.....	79
Figure IV.21: Représentation graphique selon le modèle de diffusion intra-particulaire pour le plomb.	80
Figure IV.22: Représentation graphique selon le modèle de diffusion intra-particulaire pour le cadmium.....	80
Figure IV.23: Représentation graphique selon le modèle de diffusion intra-particulaire pour le nickel.....	81
Figure IV.24: Isotherme d'adsorption du plomb sur le mélange HAP 20% de zéolithe.	82
Figure IV.25: Isotherme d'adsorption du cadmium sur le mélange HAP 20% de zéolithe.	82
Figure IV.26: Isotherme d'adsorption du nickel sur le mélange HAP 20% de zéolithe.	83

Figure IV.27: Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir relative à
l'adsorption des ions Pb^{2+} sur l'apatite préparée HAP 20%Z..... 85

Figure IV.28: Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir relative à
l'adsorption des ions Cd^{2+} sur l'apatite préparée HAP 20%Z..... 85

Figure IV.29: Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir relative à
l'adsorption des ions Ni^{2+} sur l'apatite préparée HAP 20%Z 86

Figure IV.30: Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir relative à
l'adsorption des ions Pb^{2+} sur l'apatite préparée HAP 20%Z..... 88.

Figure IV.31: Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir relative à
l'adsorption des ions Cd^{2+} sur l'apatite préparée HAP 20%Z..... 88

Figure IV.32: Représentation linéaire de l'isotherme de Freundlich relative à
l'adsorption des ions Ni^{2+} sur l'apatite préparée HAP 20%Z. 89

Liste des tableaux

Chapitre I: Généralités sur l'adsorption

Tableau I.1: Distinction entre l'adsorption Physique et l'adsorption Chimique.....	5
Tableau I.2: Caractéristiques des zéolithes utilisées.....	20

Chapitres II: Généralités sur l'hydroxyapatite et les métaux lourds

Tableau .II.1: Exemples de substitutions dans la structure apatitique.....	26
Tableau II.2: liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'hydroxyapatite.	29
Tableau II.3. : Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P.....	31
Tableau. II. 4: Position et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite	32
Tableau II.5: Distances interarticulaires et intensités des principales raies DRX de l'hydroxyapatite.	33
Tableau. II.6: Les effets néfastes de quelques métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux	38
Tableau II. 7: Principales propriétés physico-chimiques du cadmium.....	39
Tableau II.8: Principales propriétés physico-chimiques du plomb.	41
Tableau II.9: Principales propriétés chimiques du nickel.	42
Tableau II.10: Constante de première hydrolyse de quelques cations.	43

Chapitre III: Synthèse et caractérisation de l'hydroxyapatite

Tableau III.1: position et identification des bandes d'absorption infrarouge de l'hydroxyapatite naturelle.	57
Tableau III.2: Surface spécifique des apatites préparées et calcinées à 200°C.....	59

Chapitre IV: Adsorption des métaux lourds sur l'hydroxyapatite

Tableau IV.1: constante de vitesse du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour les trois métaux avec HAP20Z..... 77

Tableau IV.2: constante de vitesse du modèle cinétique second ordre pour les trois métaux avec HAP20Z. 79

Tableau IV.3: constantes de vitesse du modèle intra particulaire pour les trois métaux avec HAP20Z. 81

Tableau IV.4: données d'équilibres à différents métaux et concentrations. 82

Tableau IV.5: valeurs des constantes des isothermes de Langmuir sur HAP 20%.. 86

Tableau IV.6 : valeurs de R_L pour différents métaux et concentrations initiales. 87

Tableau VI.7: valeurs des constantes de modèle de Freundlich à différents métaux.90

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

PREMIERE PARTIE : PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : Généralités sur l'adsorption

I.1.Définition	3
I.2.Types d'adsorption	4
I.2.1.Adsorption physique (ou physisorption).....	4
I.2.2.Adsorption chimique (ou chimisorption).....	4
I.3. Facteurs influents sur l'adsorption.....	5
I.3.2. pH.....	5
I.3.3.Présence d'espèces compétitives	5
I.3.4. Effet de la surface spécifique	6
I.3.5.Masse de l'adsorbant.....	6
I.3.6. Effet de la porosité d'adsorbant	6
I.3.7.Nature des groupements fonctionnels	7
I.3.8.Solubilité de l'adsorbat	7
I.3.9.Polarité	7
I.3.10.Structure moléculaire de l'adsorbat	7
I.3.11.Masse moléculaire de l'adsorbat.....	7
I.4.Description du mécanisme d'adsorption.....	7
I.5. Domaines d'applications de l'adsorption.....	8

I.6. Les Modèles cinétique d'adsorption	8
I.6.1.Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre (Modèle Lagergren).....	9
I.6.2.Modèle de la cinétique de pseudo-second ordre	9
I.6.3.Modèle de la diffusion intra-particulaire	10
I.7.Les isothermes d'adsorption	10
I.7.1.Classification des isothermes d'adsorption.....	10
I.7.2.Modèles d'isothermes	12
I.7.2.1. Modèle de Freundlich	12
I.7.2.2.Modèle de Langmuir.....	13
I.7.2.3. Modèle d'Elovich.....	15
I.8. Les adsorbants.....	15
I.9. Principaux types d'adsorbants	16
I.9.1. Les charbons actifs.....	16
I.9.2. Les alumines activées	16
I.9.3. Les gels de silice	17
I.9.4.Les argiles activées	17
I.9.5. Les zéolithes.....	18
I.10. Généralités sur les zéolithes	18
I.10.1. Formule minéralogique générique	18
I.10.2. Structure.....	19
I.10.3. Les différents types de zéolithes	20
I.10.3.1. La faujasite.....	20

I.10.3.2. La Mordénite.....	21
I.10.3.3. La ZSM-5.....	22
I.10.3.4. La Natrolite.....	23
I.10.3.5. La Chabazite.....	23

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'HYDROXYAPATITE ET LES METAUX LOURDS

II.1.Introduction.....	24
II.2.Généralités sur les apatites.....	25
II.2.1.La substitution.....	25
II.2.2.Sources des apatites.....	26
II.2.2.1. Source naturelle.....	26
II.2.2.2. Source biologique.....	26
II. 3. L'hydroxyapatite.....	27
II.3.1. Structure de l'hydroxyapatite.....	27
II.3.2 Propriétés de l'hydroxyapatite.....	28
II.3.2.1. Stabilité thermique.....	28
II.3.2 .2.Stabilité chimique.....	28
II.3.2.3.Solubilité de l'hydroxyapatite.....	29
II.3.2.4.Surface de l'hydroxyapatite.....	29
II.4.Caractérisation de l'hydroxyapatite.....	31
II.4.1.Spectre Infra rouge de l'hydroxyapatite.....	31
II.4.2.Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite.....	32
II.5.Méthode de synthèse de l'hydroxyapatite.....	33

II.5.1.Synthèse par voie aqueuse	34
II.5.1.1 Méthode par voie humide	34
II.5.2.Synthèse par voie neutralisation	34
II.5.3.Synthèse par voie sol-gel	35
II.6.Domains d'applications des hydroxyapatites	36
II.6.1. Applications dans le domaine biomédical	36
II.6.2. Applications dans le domaine de l'industrie.....	36
II.6.3. Application dans le domaine environnemental	36
II.6.4. Autres applications chimiques.....	37
II.7.Généralités sur les métaux lourds	37
II.7.1.Origine des métaux lourds	37
II.7.2.La toxicité des métaux lourds	38
II.8.Généralité sur le cadmium	39
II.9. Généralités sur le plomb	40
II.10. Généralités sur le nickel.....	41
II.11. Hydrolyse des métaux lourds	43

DEUXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE L'HYDROXYAPATITE

III.1. Généralités sur les phosphates naturels	47
III. 2. Présentation des phosphates de Djebel Onk	47
III.2.1. Situation géographique de Djebel Onk	47

III.2.2. Composition chimique du phosphate noir.....	47
III.2.3. Composition minérale du phosphate noir.....	47
III.2.4. Caractérisation du phosphate noir de djebel Onk Tébessa	48
III.2.4.1. Préparation des échantillons.....	48
III.2.4.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	48
a) Technique et principe de la DRX	48
b) Résultats et interprétations	50
III. 3. Présentation de la zéolithe naturelle du tuf de Tinebdar	50
III.3.1. Situation géographique du tuf	50
III.3.2. Composition chimique du tuf.....	50
III.3.3. Composition minérale du tuf.....	50
III.3.4. Caractérisation de la zéolithe	51
III.3.4.1. Préparation des échantillons.....	51
III.3.4.2. Caractérisation par DRX	51
III.4. Synthèse des poudres d'hydroxyapatite	51
III.4.1. Synthèse de l'hydroxyapatite à base d'un processus naturel	52
III.4.2. Synthèse des composites hydroxyapatite/Zéolithe.....	52
III.4.3. Préparation des poudres pour la caractérisation.....	53
III.5. Caractérisation physico-chimique de l'hydroxyapatite.....	53
III.5.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	53
III.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	55
a) Technique de caractérisation	55
b) Résultats et interprétation	56
III.5.3. La surface spécifique par la théorie de BET	58
a) Technique de caractérisation	58
b) Résultats et interprétation	59
III.5.4. Détermination du point de charge zéro (pHpzc).....	59
a) Mode opératoire	60

b) Résultats et interprétation	60
--------------------------------------	----

CHAPITRE IV: ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR LES POUDRES D'HYDROXYAPATITE

IV.1. Protocole expérimental d'adsorption	64
IV.2. Analyse des solutions par spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	64
IV.3. Traitement des données expérimentales	65
IV.3.1. Calcul des quantités adsorbées	65
IV.3.2. Pourcentage d'adsorption.....	66
IV.4. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption.....	66
IV.4.1. Influence du temps de contact adsorbant – solution	66
IV.4.2. variation du pH au cours de l'adsorption	68
IV.5. Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption du mélange ternaire.....	70
IV.5.1. Influence du pH initial de la solution.....	70
IV.5.2. Influence de la concentration des métaux lourds sur le rendement de l'adsorption.....	72
IV.5.3. Effet de la concentration en adsorbant sur l'adsorption.....	73
IV.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption	75
IV.6.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	75
IV.6.2. Modèle cinétique de pseudo- seconde ordre	78
IV.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire	80
IV.7. Isothermes d'adsorption	82
IV.7.1. Modélisation des isothermes	84
IV.7.1.1. Modèle de Langmuir	84
IV.7.1.2. Modèle de Freundlich	87
Conclusion générale	91

Introduction générale

Depuis un siècle, les sociétés humaines prélèvent, transforment, dégradent massivement leurs territoires, jusqu'à porter atteinte aux cycles essentiels à travers lesquels se reproduisent les conditions de la vie sur terre [1].

Notre planète n'a cessé d'être considérée comme un réservoir inépuisable de matières premières. Le problème de la pollution est aujourd'hui très préoccupant pour les pays industrialisés et émergents. Cependant, l'exploitation croissante de ce réservoir la transformée en une décharge. En effet, l'activité humaine portant sur l'extraction, la transformation et l'utilisation de cette matière première constitue une source indiscutable de déchets domestiques, industriels et agricoles courant un risque fatal à l'homme et à l'environnement [2].

De nos jours, le problème des métaux lourds, présents dans des eaux et des sols contaminés, est devenu de plus en plus préoccupant. Les métaux lourds ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles, car leur toxicité se développe par bioaccumulation. L'accumulation de ces derniers dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains concernant les systèmes nerveux, le sang ou la moelle osseuse, et des animaux.

Cette situation alarmante doit pousser les acteurs concernés, de près ou de loin, à trouver des méthodes de dépollution ou de proposer des procédés industriels moins polluants afin de préserver nos ressources en eau et assurer une continuité de la vie à toutes les espèces existantes sur terre et aussi préserver la faune et la flore. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions de métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes de rejets.

Ces dernières années, le développement de techniques efficaces pour décontaminer les sites pollués est devenu indispensable. L'une d'elle, l'adsorption qui est un procédé physico-chimique occupe une place importante parmi les divers procédés de traitement, mais celui-ci est conditionné par le choix d'un adsorbant approprié. Nous avons donc opté pour le développement d'un nouveau matériau, l'hydroxyapatite, qui est un matériau ayant une grande stabilité chimique et thermique et un grand pouvoir d'échangeur d'ions.

Les effets positifs de l'hydroxyapatite sur la remédiation de la plupart des métaux divalents ont été déjà largement montrés [3]. Néanmoins, leur capacité de sorption est limitée par le nombre de sites disponibles lors de l'adsorption. Pour augmenter cette capacité, l'idée est d'associer à l'hydroxyapatite, des « partenaires » chimiques présentant de bonnes affinités vis-à-vis de ces métaux [4].

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

Ce mémoire comporte essentiellement deux parties :

D'abord l'étude bibliographique, divisée en deux chapitres et constituant la première partie de ce manuscrit. Le premier chapitre rassemble les données essentielles sur le processus d'adsorption, la nature des adsorbants et plus précisément de la zéolithe. Le deuxième chapitre est consacré au rappel détaillé sur la structure de l'hydroxyapatite, qui constitue la matrice principale de notre composite. Différentes méthodes de synthèse ainsi que les nombreuses applications de ce biomatériau ont été passées en revue. Quelques généralités sur les adsorbats choisis (le plomb, le Cadmium et le nickel) en raison de leur toxicité sur l'homme et l'environnement ont été aussi décrites dans le chapitre cité.

La deuxième partie de ce manuscrit, qui constitue la partie expérimentale est scindée en deux chapitres. Nous avons le chapitre III qui décrit la synthèse de l'hydroxyapatite, et la préparation des mélanges hydroxyapatite/zéolithe ainsi que leurs caractérisations par différentes techniques disponibles dans notre université. Le quatrième chapitre est dédié à la présentation du phénomène d'adsorption du mélange ternaire Pb-Cd-Ni sur l'hydroxyapatite et sur le composite hydroxyapatite/zéolithe. Dans cette partie nous avons varié différents paramètres tels que : le temps, concentration en adsorbats, concentration de la suspension et le pH. Nous avons clôturé ce chapitre par la présentation d'une cinétique d'adsorption et des isothermes d'adsorption conformes à notre cas.

Pour finir, ce mémoire présente une conclusion sur le travail que nous avons réalisé, nous avons mis en relief les différents résultats obtenus sur les deux adsorbants élaborés. Ce travail a introduit un certain nombre de questions, que nous espérons résoudre éventuellement dans le cadre d'une suite à apporter à cette thématique. Celles-ci font l'objet de perspectives.

Références bibliographiques

- [1] - Cazenave, A. and Nerem, S. Redistributing earth's mass. *Science*, 297, pp.783- 784 (2002).
- [2] - S .El Asri, « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales », Thèse de Doctorat université Mohammed V- AGDAL, (2009).
- [3] - T. Suzuki, K. Ishigaki, M. Miyake, *journal of chemical Society, faraday transaction*, 80 pp. 3157-3165(1994).
- [4] - Marie Jeffroy. « Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales ». Thèse de Doctorat en science université PARIS-SUD 11 (2010).

CHAPITRE I

GENERALITES SUR L'ADSORPTION

L'adsorption est une technique efficace et facile à mettre en œuvre, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc... A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plus efficace dans le domaine des faibles concentrations [1].

I.1.Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles: (liquide/solide) ou (gaz/solide), on parlera donc du couple (adsorbat/adsorbant) [2], le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est appelée adsorbat ou plus couramment soluté pour éviter toute confusion avec adsorbant [3].

I.2.Types d'adsorption

Ce phénomène d'adsorption provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique conduisant à deux types d'adsorption:

I.2.1.Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et les molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas la rétention est le résultat des liaisons de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques [4].

L'adsorption physique est rapide à basse température et généralement limitée par les phénomènes de diffusion, elle est réversible et peu spécifique. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40Kj/mol et considérée faible: la désorption peut donc être totale [5].

I.2.2.Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation des liaisons chimiques (covalentes plus permanente ou ioniques) entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant [6]. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie plus élevée comprise entre 40 et 200Kj/mol [7]. Ce type d'adsorption se développe à haute température et par une fixation irréversible du soluté sur les sites d'adsorption. Elle est très spécifique.

L'adsorption chimique peut se produire uniquement en monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de la formation de couches multimoléculaires.

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces critères est regroupé dans ce tableau I.1.

Tableau I.1: Distinction entre l'adsorption Physique et l'adsorption Chimique [8].

Propriétés	Adsorption Physique	Adsorption Chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison Chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée mais n'atteint pas la température d'ébullition de l'adsorbat
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, Réversible	Lente, irréversible
Chaleur d'adsorption	5 et 40Kj/mol	-40 et 200Kj/mol
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Type de formation	Mono et multicouches	Monocouche

I.3. Facteurs influents sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [9,10]. Il s'agit des facteurs suivants :

I.3.1. Température [11]

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C.

I.3.2. pH [12]

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 aussi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

I.3.3. Présence d'espèces compétitives [13]

En général, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce sur l'adsorbant.

I.3.4. Effet de la surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules (adsorbât), Elle est généralement exprimée en m^2/g . La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure I.1).

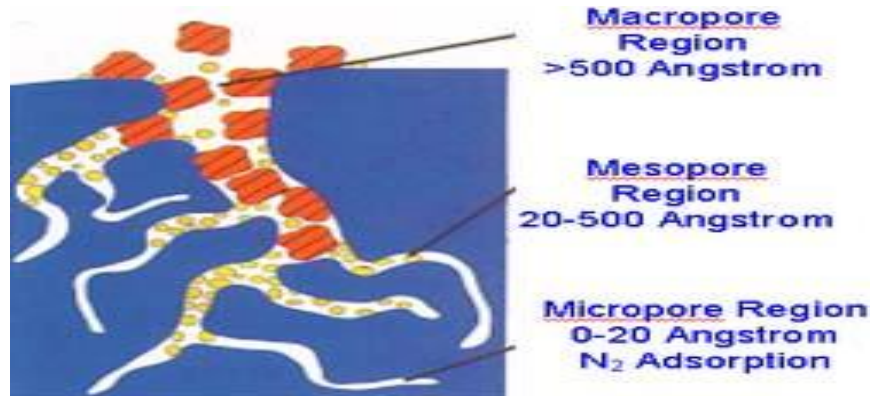


Figure I.1: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [14].

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse ou la surface interne représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme.

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe qui comprend les parois des mésopores et des macropores [15].

I.3.5. Masse de l'adsorbant [16]

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé.

I.3.6. Effet de la porosité d'adsorbant

En théorie, tous les solides sont des adsorbants mais ils se différencient par leur nature de leur surface. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activés. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et à leurs grandes surfaces spécifiques. La classification des pores adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [17] fondée sur leurs tailles, a défini trois catégories de pores :

- ✓ les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- ✓ les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- ✓ les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

I.3.7. Nature des groupements fonctionnels [18]

Bien que les propriétés précédemment situées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qu'influencent principalement sur celle-ci.

I.3.8. Solubilité de l'adsorbant [19]

La solubilité d'un adsorbant joue un rôle important lors de son adsorption. Les composants les moins solubles sont adsorbés plus facilement.

I.3.9. Polarité [20]

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorption polaire, il faut que l'adsorbant et l'adsorbant soient de polarité voisine.

I.3.10. Structure moléculaire de l'adsorbant [21]

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

I.3.11. Masse moléculaire de l'adsorbant [16]

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande.

I.4. Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [14].

- La diffusion externe : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- La diffusion interne : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- La diffusion de surface : il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [22].

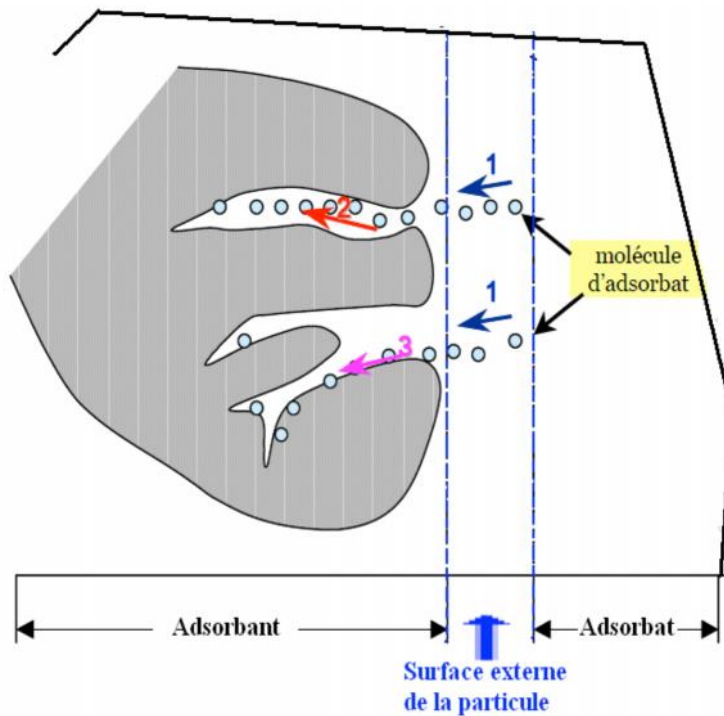


Figure I.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.
1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- diffusion à la surface des pores [14].

I.5. Domaines d'applications de l'adsorption [23]

- Décoloration des jus sucrés ;
- Séparation des composés chimiques ;
- Purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- Traitement des eaux ;
- Dessiccation de produits organiques industriels ;
- Teinturerie, etc.

I.6. Les Modèles cinétique d'adsorption

La vitesse de réaction aboutissant à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide, dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants se fixent sur le matériau mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat [24].

I.6.1. Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre (Modèle Lagergren)

Dans le cas d'une réaction d'ordre pseudo 1, la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_{eq}) et la quantité adsorbée (q_t) à cet instant et que l'adsorption est réversible.

L'expression de Lagergren décrivant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, citée récemment dans plusieurs travaux [25], est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq.I.1})$$

Où :

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo première ordre (min^{-1})

q_e : la quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t : la quantité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Eq.I.2})$$

I.6.2.Modèle de la cinétique de pseudo-second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption est permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergies faible. Il est représenté par la formule suivante [26] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq .I.3})$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

En intégrant l'équation précédente et en appliquant les conditions aux limites, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq.I.4})$$

Les constantes k_2 et q_e sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite en fonction du temps.

I.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de la diffusion intra-particulaire est représenté par l'équation suivante [27] :

$$q_t = k_d t^{1/2} + c \quad (\text{Eq .I.5})$$

Où :

k_d : la constante de diffusion intra-particulaire de Weber en (mg/g min^{1/2}).

La constante k_d est déduite de la pente linéaire de la courbe donnant la quantité adsorbée à l'instant t en fonction de $t^{1/2}$.

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg. g⁻¹).

t : temps (min).

c : représente l'épaisseur de la couche limite.

I.7. Les isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [28].

I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Dans une isotherme d'adsorption, on représente les quantités adsorbées sur le solide à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelles du soluté [29].

$$q_e = f(C_e)$$

Où :

q_e : représente la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide (mg/g) ;

C_e : représente la concentration de soluté à l'équilibre (mg/l).

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al(1960) en quatre principales classes représentées dans la figure I.3 [30].

- **Classe L**

Les isothermes de classe L dite de Langmuir, sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat [31].

- **Classe S**

Les isothermes de type S sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est importante, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée augmente [23].

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [32].

- **Classe H**

Les isothermes de type H (High affinity) sont obtenues lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées [33].

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe 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 [32].

Donc on peut conclure que le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant dont les plus importantes sont les suivantes [23] :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence des paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

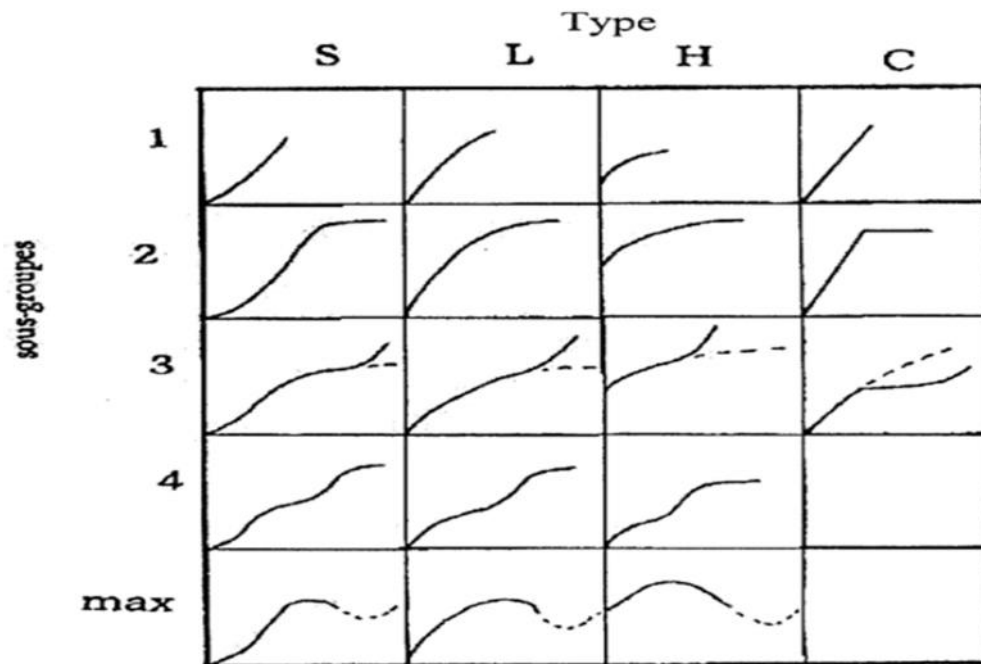


Figure I.3: Classes des isothermes d'après Gilles et Coll [28].

S : Sigmoïde ; L : Langmuir ; H : Haute affinité ; C : Partition Constante.

I.7.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante.

Parmi les modèles les plus répondeu, on distingue :

I.7.2.1. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Toutefois, les expériences ont montré qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme [34] :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Eq.I.6})$$

Avec :

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

C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/l).

K_f : capacité d'adsorption.

n : intensité d'adsorption.

D'après R.E Treybal [35] si :

- n compris entre 0,25-0,1, l'adsorption est faible
- n compris entre 1-0,25, l'adsorption est moyennement difficile

- n inférieur à 1, l'adsorption est plus faible

La linéarisation de l'équation précédente conduit à la relation suivante :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \left(\frac{1}{n}\right)\text{Log } C_e$$

Cette équation empirique tient compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide et d'une adsorption en sites localisés. La représentation de $\text{Log } q_e$ en fonction de $\text{log } C_e$ donne une droite dont les constantes K_f et $1/n$ sont déduites respectivement de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite.

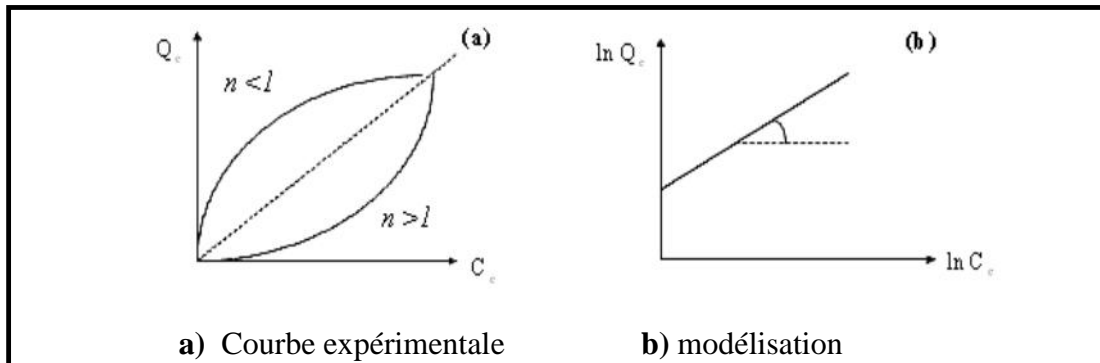


Figure I.4: Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich [36].

I.7.2.2. Modèle de Langmuir

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- l'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. Le modèle de Langmuir est ainsi basé sur l'existence d'un équilibre dynamique entre les entités qui se fixent et celles qui quittent la surface. Celui-ci peut être défini à l'équilibre par l'équation suivante [37] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq I.7})$$

Avec :

K_L : constante de l'équilibre de Langmuir (l/mg).

: taux de recouvrement.

q_m : la quantité maximale d'adsorption (mg/g).

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

q_e : la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g).

Aux faibles concentrations, la quantité adsorbée q_e augmente linéairement avec C_e et l'équation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_m K_L C_e \quad (\text{Eq I.8})$$

Aux fortes concentrations, la surface du solide devient complètement saturée et l'équation de Langmuir se réduit à : $q_e = q_m$

La forme linéaire de l'équation de Langmuir peut s'écrire selon la représentation de Stumm Morgan :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (\text{Eq I.9})$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une grandeur sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L est défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq I.10})$$

Valeur de R_L donne une indication sur le type d'adsorption

Valeur de R_L	Type d'adsorption
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 1$	défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible

La détermination de q_m et K_L est faite par exploitation de la droite obtenue en portant ($1/q_e$) en fonction de ($1/C_e$).

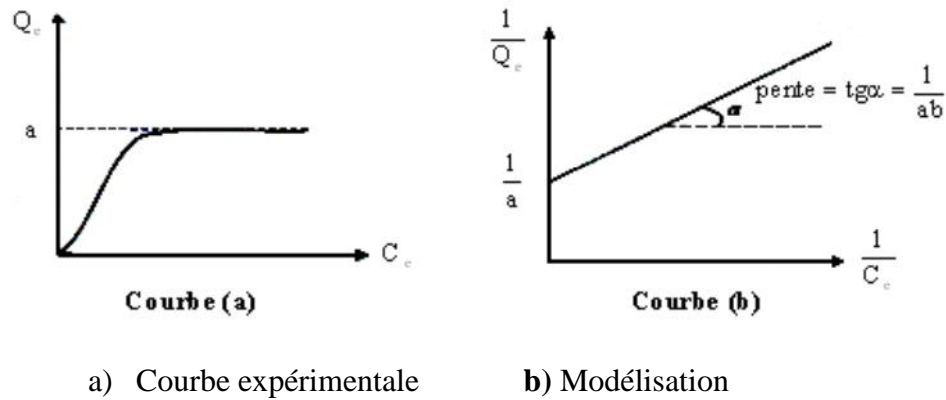


Figure. I.5: Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir [38].

I.7.2.3. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat-adsorbant [39].

Le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches, ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{qe}{qt} = K_E C_e \exp\left(-\frac{qe}{q_{max}}\right) \quad (\text{Eq I.11})$$

Avec :

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

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

q_{max} : quantité maximale d'adsorption (mg/g)

K_E : constante de l'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (l/mg)

La linéarisation de l'équation précédente conduit à la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{qe}{C_e}\right) = \ln K_E q_{max} - \frac{qe}{q_{max}} \quad (\text{Eq I.12})$$

I.8. Les adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes afin de maximiser la capacité d'adsorption [40].

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

- Haute capacité d'adsorption ;
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration ;
- Sélectivité élevée ;
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- Prix peu élevé.

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées des adsorbants sont en partie liées à leur structure poreuse très développée et à leur grande surface spécifique [41].

I.9. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolithes sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables [22].

I.9.1. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont des adsorbants très peu spécifiques avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différent diamètre. Sa surface spécifique est bien développée ce qui contribue à une grande capacité d'adsorption [42].

Le charbon actif présente une faible sélectivité par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores [43]. De nombreux matériaux carbonés, tels que les bois, les coques de noix de coco, les noyaux et grignon d'olive, noyaux de dattes, la paille, sont utilisés pour la production de charbon actif [42].

I.9.2. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène.

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [43]. Les oxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 - n \text{H}_2\text{O}$), fabriqués à partir de bauxite par

traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides.

I.9.3. Les gels de silice

Le gel de silice est un hydroxyde de silicium $\text{Si}(\text{OH})_4$ polymère d'acide silicique préparé à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'une silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores [44].

Les silices ($\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$) sont fabriquées à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employées pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures.



Figure. I.6: Les perles de gel de silice [44].

I.9.4. Les argiles activées

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [45, 46].

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage, aussi utilisées par l'industrie pharmaceutique et fabrication de briques, dans l'adsorption; les argiles peuvent être utilisées comme adsorbants en phase aqueuse pour l'élimination des matières organiques et des métaux lourds dans les eaux résiduaires des industries [47].

I.9.5. Les zéolithes

Les zéolithes sont également des matériaux adsorbants microporeux appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux sortes de zéolithes : les zéolithes naturelles et les zéolithes synthétiques [48].

I.10. Généralités sur les zéolithes

Les zéolithes naturelles se sont formées après plusieurs millions d'années à partir de cendres volcaniques déposées dans des lacs salés. Au cours du temps et sous l'effet du milieu alcalin, les cendres se sont altérées puis sont cristallisées pour aboutir aux zéolithes. Les zéolithes naturelles sont exploitées dans des carrières à ciel ouvert. La première synthèse de zéolithe a eu lieu en 1862 mais ce n'est qu'en 1956 que la première zéolithe synthétique n'existant pas dans la nature a pu être réalisée.

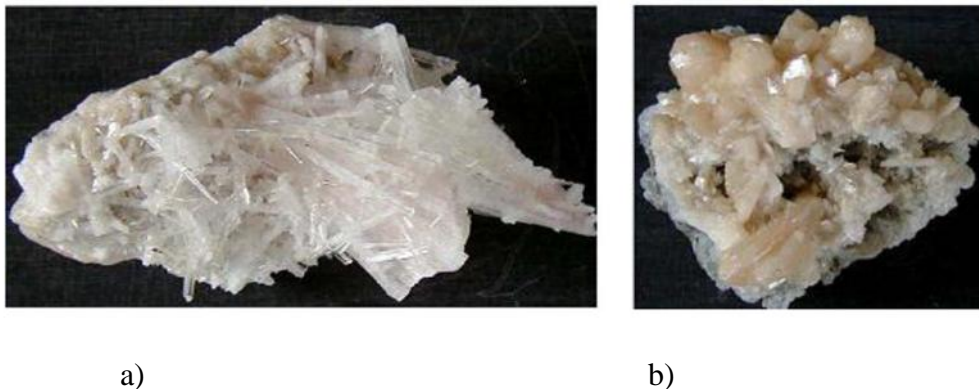


Figure I.7: Zéolithes naturelles : a) Scolecite, b) Stilbite [49].

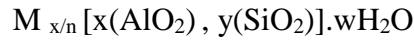
Industriellement, moins d'une vingtaine de types de zéolithes sont couramment utilisés dont la ZSM-5, la faujasite, la zéolithe A, la Beta et la mordenite [50-52].

Les zéolithes se trouvent principalement sous forme de poudre ou de grains mais d'autres mises en forme sont en cours de développement pour diminuer la perte de charge, augmenter la surface spécifique et développer les réseaux macroporeux : les fibres, les monolithes, mousses [53].

I.10.1. Formule minéralogique générique

Les zéolithes sont une famille de minéraux (tectosilicates) construits par des aluminosilicates cristallins et des éléments des groupes I et II comme les cations.

En général, on peut attribuer aux zéolithes la formule chimique suivante : [54,55]



Avec:

M: cation alcalin ou alcalinoterreux, (Na, K, Ca, Mg) ;

n : valence de cation ;

x : nombre d'atomes entre 0-10 d'aluminium

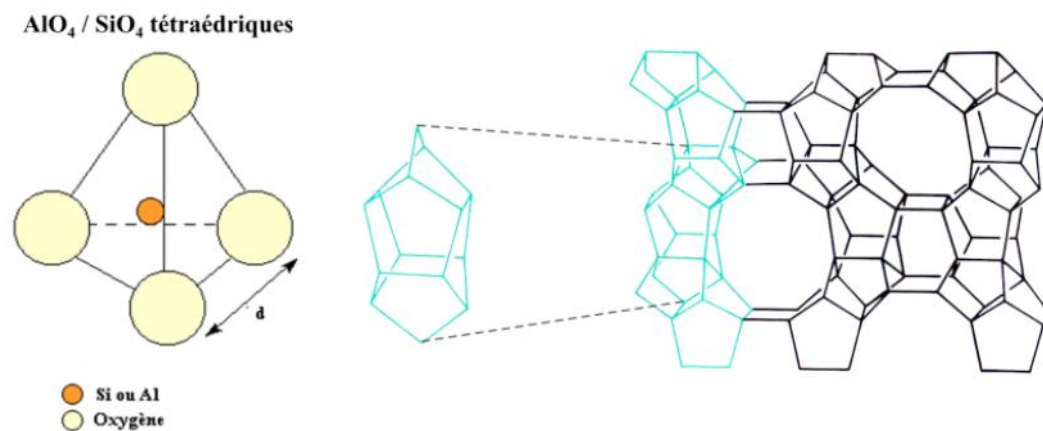
y : nombre d'atomes entre 2-8 de silicium

w : nombre de molécules d'eau

I.10.2. Structure

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés. Leur structure est un arrangement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène (figure I.8). Les zéolithes sont des échangeurs de cations et des minéraux microporeux.

- Les tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sont à la base du système et forment le réseau cristallin en s'enchaînant par leurs sommets: l'angle entre ces unités, ou liaison Si-O-Si, varie de 120° à 180° et entraîne une grande diversité de géométries.
- Les Si^{4+} peuvent être remplacés par des Al^{3+} . Les charges négatives apportées par les atomes d'aluminium sont alors neutralisées par des cations échangeables, apportant ainsi une des propriétés principales des zéolithes.



a) Unité de base des zéolithes

b) Unité de base pentasil

Figure I.8: Structure du tétraèdre $(\text{SiO}_4)^{4-}$

Quant aux espèces AlO_2 et SiO_2 elles sont les unités élémentaires qui par mise en commun de leurs atomes d'oxygène, forment les tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- . C'est à partir de l'enchaînement tridimensionnel de ces polyèdres qui est construite la charpente aluminosilicatée et que dépend la taille d'ouverture des pores ainsi que celles des canaux et des cavités de dimensions moléculaires des zéolithes [56].

Selon l'origine on peut distinguer deux types de zéolithe: [57]

- 1- Zéolithe d'origine minérale composée de mordenite, chabazite, clinopylote, etc... qu'on peut trouver dans la nature.
- 2- La zéolithe d'origine synthétique de type X, Y, ZSM5, MCM41 etc...

Tableau I.2: Caractéristiques des zéolithes [58].

Nomenclature IZA *	Nom commun	Nombre de tétraèdres formant les pores	Taille des pores (Å°)	Dimensionnalité du réseau de canaux
FAU	Faujasite	12	7,4 * 7,4	3
MOR	Mordenite	12	6,5 * 7,0	1
BEA	Beta	12	4,7 * 7,7	3
MFI	ZSM-5	10	5,1 * 5,5	3

IZA* : International Zéolithe Association

I.10.3. Les différents types de zéolithes

I.10.3.1. La faujasite

La faujasite naturelle a été décrite pour la première fois par A.A.Damour (1842), à partir d'un échantillon d'une roche provenant de Sasbach (région de Kaiserstuhl, en Allemagne). Sa composition chimique la plus courante, qui peut présenter quelques variations, est : [24]



Les zéolithes faujasites font partie des zéolithes à larges pores et possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevé, de l'ordre respectivement de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ et de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ environ [59].

La structure poreuse comprend des supercages de 13 \AA de diamètre, connectées à quatre autres supercages par des fenêtres circulaires d'environ $7,4 \text{ \AA}$. A l'opposé des prismes hexagonaux et des cages sodalites peu accessibles, ces supercages sont accessibles à de grosses molécules organiques. Une maille élémentaire de faujasite est constituée de 192 tétraèdres formant huit supercages et huit cages sodalites [26].

En effet, sa charpente permet de bien visualiser les cages et supercages formées par l'assemblage tridimensionnel des tétraèdres de (SiO_4) et de (AlO_4) .

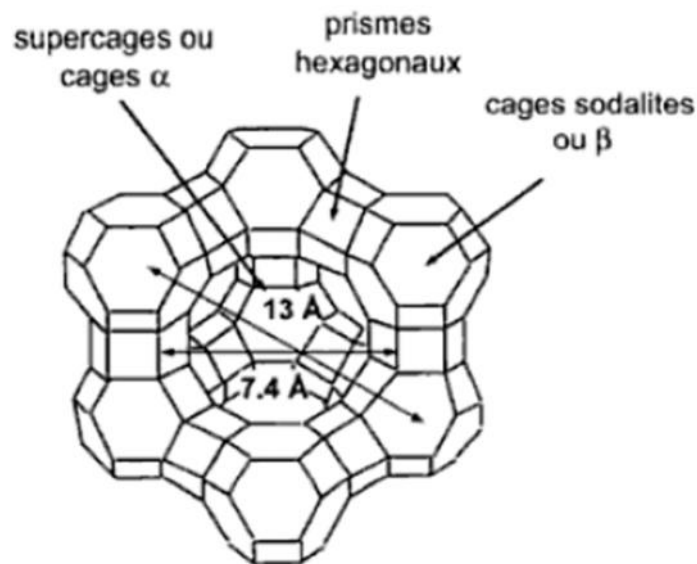
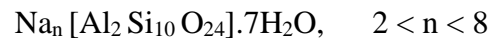


Figure I.9: Structure de la faujasite [60].

I.10.3.2. La Mordénite

La famille des zéolithes MOR est une famille qui contient des zéolithes naturelles dont la mordénite. Les zéolithes de la famille MOR sont utilisées comme agents de séparation ou catalyseur [61].

La mordénite (MOR) est l'une des rares zéolithes minérales caractérisée par une structure très ordonnée et stable, elle a été décrite la première fois par HOW [60] en 1864 et par BARRER en 1848. Sa formule générale est [62] :



La mordénite possède un réseau de canaux droits relativement larges de diamètre $7,0 \text{ \AA} \times 6,5 \text{ \AA}$ et parallèles entre eux. Entre deux canaux larges, il existe des canaux ovales plus étroits de diamètre $5,7 \text{ \AA} \times 2,6 \text{ \AA}$ [63] (figure I.10). Les canaux droits larges sont séparés par deux fenêtres octogonales parallèles. La première caractérisation expérimentale de la structure de la mordénite naturelle date de 1961. Depuis, beaucoup d'autres études ont suivi [63], Ces études rapportent à la fois la structure de la charpente mais aussi la localisation des espèces extracharpentes.

On rencontre la mordénite dans les amygdales des roches ignées ou comme produit d'hydratation des verres volcaniques [64].

L'intérêt de cette zéolithe est de posséder une structure thermiquement stable jusqu'aux températures supérieurs à 800°C , et une bonne résistance mécanique et chimique [65].

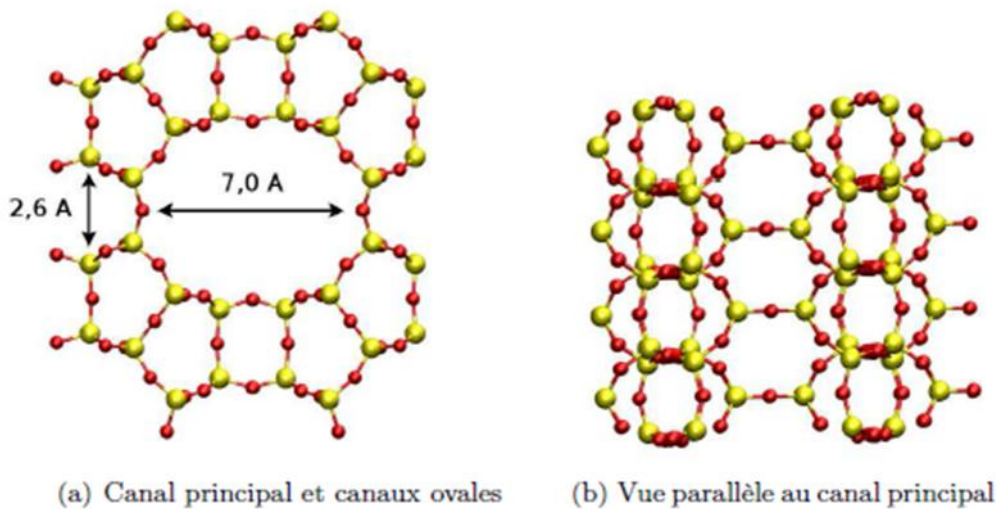


Figure I.10 : Représentation de la structure de Mordénite. (a) : Vue perpendiculaire au canal principal. On distingue les canaux ovales à limite entre deux mailles. (b) : Vue parallèle au canal principal. On distingue les fenêtres octogonales qui séparent deux canaux principaux [48].

I.10.3.3. La ZSM-5

Le réseau poreux de la ZSM-5 est tridimensionnel et composé de deux groupes de canaux interconnectés, comme le montre la Figure I. 11. La maille élémentaire de la structure du ZSM-

5 est composée de canaux rectilignes et de canaux interconnectés sinusoïdaux. Les canaux rectilignes ont une section de $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ et sont reliés entre eux par un faisceau perpendiculaire de quatre canaux sinusoïdaux d'ouverture de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ et $4,6 \text{ \AA}$ de long. Les intersections entre les deux types de canaux mesurent $6,6 \text{ \AA}$ de long. La profondeur de ces deniers est 8 \AA . Le volume microporeux de ce réseau est $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Les cavités sont moins accessibles que celles de la faujasite. La ZSM-5, compte tenu de sa faible teneur en aluminium, présente de bonnes stabilités chimique et thermique [66].

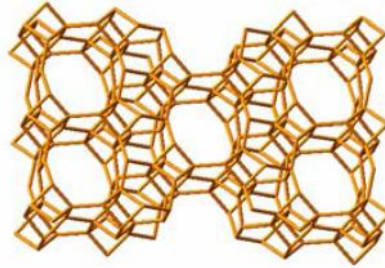
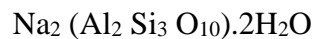


Figure I.11 : structure de zéolithe ZSM-5.

I.10.3.4. La Natrolite

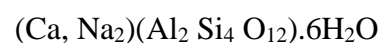
La natrolite est une espèce minérale du groupe des silicates, sous groupe des tectosilicates, famille des zéolites, de formule :



C'est l'une des zéolithes les plus répondues et qui a été le plus tôt étudiée. En plus de cet intérêt historique, elle a été la première zéolithe dont on a utilisé les propriétés d'échangeur d'ions, pour les adoucisseurs d'eau [67].

I.10.3.5. La Chabazite

La chabazite est une zéolithe commune, c'est un aluminosilicate hydraté de calcium. Ses cristaux forment des cubes déformés ou des pseudo-rhomboèdres. L'intérêt de la structure cristaux de la chabazite, est de permettre aux petites particules d'être bloquées, propriété utilisée dans filtrage des gaz organiques. Sa formule chimique est [68] :



Références bibliographiques

- [1] - Inglezakis, V., & Grigoropoulou, H. *Journal of Hazardous Materials*, B112, pp. 37-43 (2004).
- [2] - Robel L. *Operation unitaire (adsorption)*, *Technique d'ingénieur*; J2. J2730 (1989).
- [3] - A. Errougani, « fabrication et expérimentation d'un réfrigérateur solaire à adsorption - utilisant le couple charbon actif-méthanol dans le site de rabat ». Thèse de doctorat, Université agadir, (2007).
- [4] - esgardins R, *le traitement des eaux 2ème édition revue*. Edition de l'école polytechnique de Montréal, sjardins. (1990).
- [5] - Carmen Manole Créanga, « procédé AD-OX d'élimination de polluant catalytique », Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, (2010).
- [6] - Leonard, Lauwerys, *Caricnogenicity and mutagenicity of chtromium*. *Mut. Res*, 76, pp.227-239. (1980)
- [7] - Mancuso T.F. *Int.Conf. Heavy Metals Environment*. Toronto, Ont, Canada, 27-31, pp.343-356 (1991).
- [8] - Adamson I.Y.R., Bowden D.H . *Lad. Invest.*, 30, pp.35-45 (1978).
- [9] - Perrat C., « Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption ». *Mémoire de DEA* (2001).
- [10] - Mekaoui M. « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo dégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau ». Thèse de doctorat d'état. (2001).
- [11] - Cardot C « Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus ». Edition Ellipses(1999).
- [12] - Bouchemal F et Achoun S. *Laryss Journal* n°6, pp.81-89(2007).
- [13] - Ferrandon O et Bouabane H. « Influence des alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides amés sur charbon actif ». *Laboratoire des sciences de l'eau et de l'environnement*. France. *C.R.Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry*. 4, pp.879-883(2001)..
- [14] - Huang, S.-J.; Tsai, Y.-L.; Lee, Y.-L.; Lin, C. -P.; Chan, J. C. C. *Chem. Mater.*, 21, pp.2583–2585(2009).
- [15] - R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, «Active Carbon», Marcel Dekker, New York, (1988).

- [16] - Riaz Q et Abdul Hameed R. Turk J. chem. 26.pp.357-361(2002).
- [17] - Bertinetti, L. ; Tampieri, A. ; Landi, E. ; Ducati, C. ; Midgley, P. A. ; Coluccia, S. ; Martra, G. J. Phys. Chem. C, 111, pp.4027-4035(2007).
- [18] - Ania C. O, Para J.B et Pis J.J. Fuel processing technollogy, p77(2002).
- [19] -Moletta R. « Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires. » 2^{ème} Edition technique et documentation, Lavoisier, pp.587-591(2006).
- [20] - Desjardins. « Le traitement des eaux », 2^{ème} édition. Montréal (1988).
- [21] - Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 49, pp.341-428 (2002). DOI : 10.2138/gsrng.49.1.341
- [22] - De Laat J., « Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. » Université de Poitiers , Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, (1988).
- [23] - N.Naib, « Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignons d'olive modélisation par les plans d'expériences », Thèse de Magister, Université de Boumerdes, 2006.
- [24] - Gücek A., Sener S.S, Bilgen S., Mazmancı M.A. Journal of Colloid and Interface Science, 286, pp.53–60 (2005).
- [25] - V. Srihari, A. Das, Desalination 225 (1–3), pp.220–234. (2008)
- [26] - Travis, C.C.Etnier, E.L. Journal of environmental quality, 10, pp.3-17 (1981).
- [27] - Weber. W.J., Vanvielt. B.M Ann. Arbor. Sci. Pubi., Ann. Arbor,1,15, (1980).
- [28] - C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 pp.755-765 (1974).
- [29] - Dechow, F. J. « Séparation and purification techniques in biotechnology». Noyes Publications (1989).
- [30] - Giles C.H, Mceman T.H, Nakhwa S.N et Smith D. Journal of chemical society, pp.3972- 3993 (1960).
- [31] - N.Akou C.Amrouche « Influence de la nature de l'oxydant chimique (NaOH, KOH, H₂SO₄ et HNO₃) sur la cinétique d'adsorption du phénol par le charbon actif », Mémoire d'Ingénieur, Université de Bejaia 2007.
- [32] - Belmouden. M, « Contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols ». Thèse de Doctorat Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).

- [33] - L.Yahia Chérif et K.Belkber, « Comparaison de l'efficacité d'adsorption du phénol par le charbon actif préparé à partir du marc du café et un charbon commercial », Mémoire d'Ingénieur, Université de Bejaia, 2006.
- [34] - H. M. F. Freundlich, *Uber die. Phys. Chem.* 57 pp.385 -470 (1906).
- [35] - Treybal R.E. *Masse transfert opération* 3ème édition, Mcgraw- Hill Book Company (1984).
- [36] -Monarrez I. M., « Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. » Thèse doctorat, institue agronomique Paris - Grignon(2004).
- [37] - Atkins P.W. *Physical Chemistry*, 5th ed. Freeman, New York (1994).
- [38] - Demirbas A., Sari A., Isildak O., *J. hazardous Materials B*, 135, pp.226-231, (2006).
- [39] - Elovich. S. Y. and Larionov. O.G, Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, 2, 209 (1962).
- [40] - D browski A. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 93(3), p.135-224 (2001).
- [41] - Chitour C.E *Physicochimie des surfaces*. Office des publications universitaires pp.87-100 (2004).
- [42] - Sun L.M et Meunier F. *Adsorption :aspects théoriques.Techniques de l'ingénieur*, J2730 (2007).
- [43] - Ruthven D.M. "Principles of adsorption and adsorption processes", John Wiley & Sons, New-York, p 433. (1984).
- [44] - D.M. Ruthven. "Principles of adsorption and adsorption processes." John Wiley and Sons. (1984).
- [45] - Kim D. S. *Journal of hazardous materials*, 106 B,pp. pp.67-84 (2004).
- [46] - Scrano L., « Transformations photochimiques des diphényléthers en phase liquide et sur support solides. » Doctorat Européen (chimie industrielle). (1997)
- [47] - Perrat C. « Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption ». Mémoire de DEA (2001).
- [48] - M. Villalobos, M. A. Trotz, J. O. Leckie, *Environ. Sci. Techno.* 35 pp.3849–385 (2001).
- [49] - Breck et Donald W. "Zeolite molecular sieves: structur, chemistry and use". John Wiley & sons, New-York. (1974).
- [50] -Tessier D., Maracoen J.M., Thhore J., Manjoie A.: *Manuel relatif aux matières naturelles pour barrières argileuses ouvragées*, Version 1 Ministère de la région Wallonne, (2000).

- [51] - Cejka, J., G. Centi, J. Perez-Pariente, and W. J. Roth, *Catalysis Today* (2011).
- [52] - Guisnet, M., and F. Ribeiro, « Les zéolithes: un nanomonde au service de la catalyse ». (2006).
- [53] - Zones, S. I., C. Y. Chen, A. Corma, M. T. Cheng, C. L. Kibby, I. Y. Chan, *Journal of Catalysis*, 250, pp. 41-54 (2007).
- [54] - Kosuge, K., S. Kubo, N. Kikukawa, and M. Takemori, *Langmuir*, 23, pp.3095–3102 (2007).
- [55] - KUHN Philippe, « zéolithes et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes », Thèse de doctorat université de Strasbourg. (2011).
- [56] - *The Atlas of zéolithes* (2008).
- [57] - W. Schmidt, *Handbook of porous solids*, F. Schuth, K.S.W. sing, Weitkamp, J.Wiley-VCH,(Ed), Weinhein, vol 2, 1087, (2002).
- [58] - Baerlocher, C.; Meier, W.M.; Olson, D. H, *Atlas of Zeolite Framework types*, 5th revised Edition, Elsevier, (2001).
- [59] - Loewenstein, W., *Am. Mineral*, 39, 92. (1954).
- [60] - Vânia Santos « caractérisation Et Modification De L'acidité Résiduelle Des Zéolithes Cationiques. » Thèse de doctorat de L'université de Poitiers, (2008).
- [61] - Breck, D. W., *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use* (1974).
- [62] - SR,F,Farton, C,P, Brzoukhanova, F,T, Starzyk, R,A, Reynders, P,J, Grobet and P,A, Jacobs. *Zéolithes and related microporous materials*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Eds, JI Weitkamp, H,G, Karge, H, Pfeifer, QW, Hoderich, Elsevier Science 84 pp.813-820 (1994).
- [63] - P. Bodart, J. B. Nagy, G. Debras, Z. Gabelica and P. A. Jacobs. *Journal of Physical Chemistry*, 90(21) :pp.5183– 5190 (1986).
- [64] - B,O,Hincapie, L, J, Garaces, Q, Zhang, A, Sacco, S, L, Suib, *Synthesis of Mordenitenanocrystals*, Elsevier, *Microporous and Mésopouros Materials* 67 pp.19-26 (2004).
- [65] - P. N. Y. Chen, W. E. Garwood and F. G. Dwyer. *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*. CRC Press, New York (1996).
- [66] - B, LU, Y, Oumi, K, Itabashi, T, Sano, Elsevier, *Journal of Microporous and mésopouros Materials* 76 pp.1-7(2004).
- [67] - M, Mokhtar Mohamed nT, M, Salama, E, Othman, I, Abd Allah, , Elsevier, *Microporous and Mésopouros Materials* 84 pp.84-96 (2005).
- [68] - Breck, D. W., *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use* (1974).

CHAPITRE II

GENERALITES SUR L'HYDROXYAPATITE ET LES METAUX LOURDS

II.1.Introduction

Différentes matrices apatitiques sont actuellement utilisées, ou en développement, pour stabiliser des déchets provenant de diverses origines : cations métalliques, substances organiques. Parmi celles-ci, les hydroxyapatite sont couramment étudiées pour piéger et stocker les métaux lourds contenus dans les effluents liquides.

Les Hydroxyapatite souvent utilisées en tant que biomatériau, ont également un nombre d'applications croissantes en tant que catalyseur et adsorbant [1]. Ces apatites à base de phosphate de calcium qui ne présentent à priori aucun danger pour la consommation humaine [2].

Dans ce chapitre, nous présentons la structure, les différentes méthodes de synthèse des apatites ainsi que la fonctionnalisation de leur surface par des groupements organiques et inorganiques.

II.2. Généralités sur les apatites

L'apatite du grec « apaticin » qui veut dire tromper, fut nommée ainsi par le minéralogiste allemand Abraham Gottlob Werner en 1808 [3]. L'apatite appartient à la famille des phosphates de calcium, fluorés ou chlorés, très abondante dans la nature définie par la formule chimique suivant: $Me_{10}(XO_4)_2 Y_2$ cristallisent, elle appartient au système hexagonal [4].

Me: représente généralement un cation bivalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ...) pouvant être remplacé par des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Rb^+ ...) ou des cations tétravalent (U^{3+} , Pu^{3+} , Th^{3+} ...)

XO_4 : est un groupement ionique trivalent telle que (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ...) pouvant être substitué par un groupement tétravalent (SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-} ...) voir bivalent (SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...)

Y_2 : est un site occupé par un anion souvent monovalent (OH^- , Cl^- , F^- ...) parfois bivalent (O^{2-} , CO_3^{2-} ...). Des lacunes peuvent également être localisées sur le site d'occupation de l'anion Y.

Les phosphates de calcium, grâce à une composition chimique proche de la phase minérale des tissus osseux, sont utilisés en chirurgie comme substituts osseux synthétiques [5]. Outre leur importance biologique, les composés apatitiques sont étudiés pour leurs propriétés électroniques, utilisées dans les lampes à phosphore fluorescent [6] ou les matériaux pour laser [7]. A moindre échelle, ils sont également utilisés en pharmacie (excipient) et en chromatographie (colonne) [8,9].

Depuis quelques années, de nouvelles applications dans le domaine de l'environnement sont apparues. Les apatites sont notamment étudiées en tant qu'électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) [10], comme matrice de conditionnement pour stabiliser les déchets radioactifs [11], ou encore comme dépolluant des eaux ou des sols contaminés par les métaux lourds [12].

II.2.1. La substitution

La structure apatite étant relativement « souple », elle peut accepter de nombreux ions en substitution sur les trois sites [13].

Il existe deux types de substitutions possibles :

- Les substitutions d'ions de même charge et de tailles différentes sur les trois sites Me, XO₄ et Y de la structure apatite. Ces apatites restent stoechiométriques 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'électronéutralité de la maille cristalline.

Tableau .II.1: Exemples de substitutions dans la structure apatitique [14].

Me			Xo ₄			Y		
Cu ²⁺	Cd ²⁺	Si ²⁺	PO ₄ ³⁻	SiO ₄ ⁴⁻	AsO ₄ ³⁻	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻
Mg ²⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	SO ₄ ²⁻	MnO ₄ ³⁻	VO ₄ ³⁻	Br ⁻	I ⁻	Lacune
Na ⁺	K ⁺	Eu ³⁺	CrO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	S ²⁻	O ²⁻	CO ₃ ²⁻

II.2.2.Sources des apatites

II.2.2.1. Source naturelle

L'apatite naturelle se rencontre surtout dans les dépôts secondaires et dans les roches métamorphiques (roches sédimentaires et magmatiques) [15].

Les apatites sont des minéraux secondaires qui existent à l'état naturel, mais leur concentration n'est pas suffisante pour une exploitation industrielle. Afin de répondre au besoin industriel, différents précurseurs ont été utilisés à savoir les nitrates de calcium, les carbonates de calcium, la chaux et les produits à base de phosphore. La cherté de ces produits a poussé les chercheurs à trouver des alternatives naturels tels que les coquilles des œufs, les coquillages, le corail et la nacre comme source de calcium [16].

II.2.2.2. Source biologique

Les tissus osseux naturels sont assimilables à un matériau « composite » constitué de fibres organiques (le collagène) inscrites dans une matrice minérale qui a été identifiée comme étant un phosphate de calcium apatitique poly-substitué [17]. La répartition massique des deux phases dans le tissu est variable suivant la partie du corps considérée et ainsi amène à distinguer deux types de tissus osseux : l'os et la dent [18].

II. 3. L'hydroxyapatite

II.3.1. Structure de l'hydroxyapatite

Les hydroxyapatites (HAp) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie [19]. Les HAp biologiques sont les phosphates de calcium cristallins les plus fréquents, premier constituant minéral des os, de l'émail dentaire et de la dentine, ils sont très modulables en terme de composition et morphologie.

L'hydroxyapatite appartient à la famille cristallographique des apatites de structure hexagonale (groupe spatial $=P6_3/m$), avec les paramètres cristallographiques suivants : $a = 9,432 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ et $\alpha = 120^\circ$, de rapport atomique $\text{Ca/P}=1,67$. Une particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre des substituant anioniques et cationiques [19].

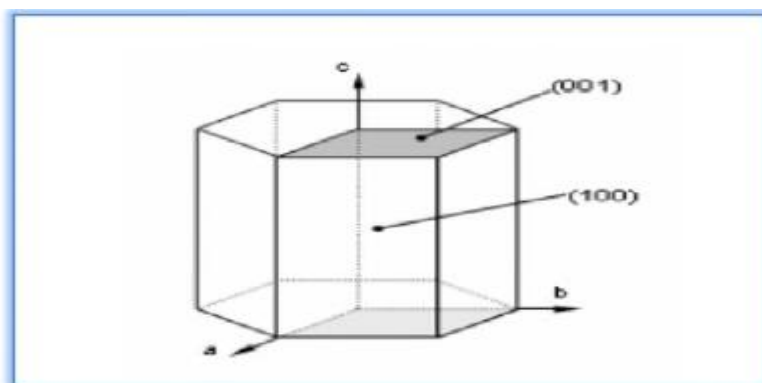


Figure II.1 : Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite [19].

La structure de l'HAP consiste en un empilement hexagonal de groupements phosphates qui définit deux types de tunnels.

Le premier type de tunnel est occupé par des ions calcium, notés Ca(I) . Au nombre de quatre par maille, ils sont entourés de neuf atomes d'oxygène issus des groupements phosphate. Le second type de tunnel, bordé par des atomes d'oxygène et par des ions calcium notés Ca(II) , est occupé par les ions hydroxyde. De coordinence 6, les ions calcium Ca(II) sont entourés de six atomes d'oxygène provenant des tétraèdres de phosphate et du groupement hydroxyde [20].

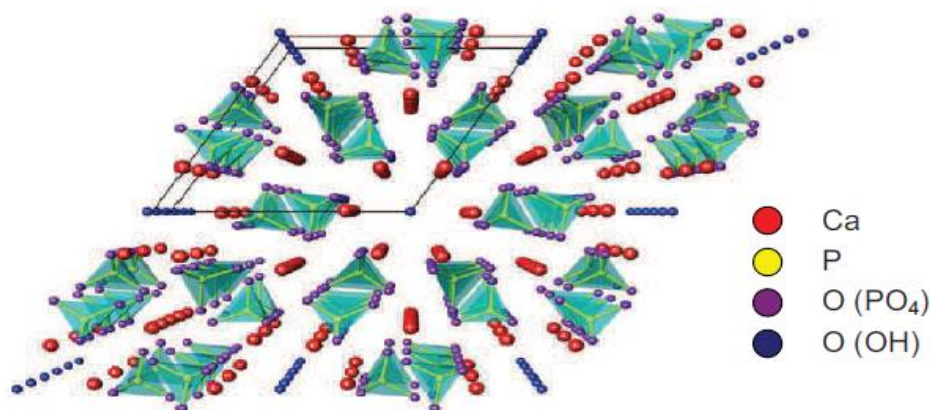


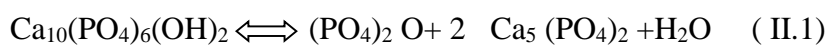
Figure. II.2: Structure de la maille d'hydroxyapatite, projection selon l'axe (001) [21]

II.3.2 Propriétés de l'hydroxyapatite

Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P de la structure cristallographique et de la surface spécifique [22].

II.3.2.1. Stabilité thermique

La stabilité des phases dépend essentiellement de l'environnement et de la température de frittage. L'hydroxyapatite est thermodynamiquement stable. En chauffant l'hydroxyapatite à des températures élevées ; certains auteurs remarquent une déviation du rapport molaire Ca/P en prenant une valeur inférieure à sa valeur théorique (1,67) ; l' -phosphate de calcium peut être éventuellement formé [23] suivant la réaction (II.1), ce qui gêne le frittage à ces températures élevées et cause une décroissance de la densité du matériau et une dégradation de ses propriétés mécaniques



Les articles décrivant la décomposition de l'hydroxyapatite au cours du frittage sont incertains quant à la température minimale de décomposition. Quelques résultats montrent que l'HAP est stable sous air au dessus de 1300°C et ne se décompose qu'à 1400°C [24] ou entre 1350°C et 1500°C dans un environnement humide [23]. D'autres auteurs trouvent que l'hydroxyapatite peut même commencer à se décomposer en phases secondaires dès qu'on fritte le matériau huit heures à 1300°C [25].

II.3.2.2. Stabilité chimique

L'hydroxyapatite est d'une très grande stabilité à divers pH, elle est soluble en solutions acides ; d'une solubilité très faible dans l'eau distillée, qui augmente avec l'augmentation de la

concentration en électrolytes. La vitesse de solubilité de l'hydroxyapatite est fonction de nombreux paramètres comme la différence de forme, la porosité la taille des cristaux [26].

II.3.2.3.Solubilité de l'hydroxyapatite

La solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation, appelée produit de solubilité, défini comme suit [27]:

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

Les parenthèses représentent l'activité de l'espèce en solution.

La solubilité est contrôlée par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation mais également par les équilibres acido/basiques des ions phosphates et calcium, et par le processus interfacial d'adsorption-désorption. En effet, l'hydroxyapatite placée au contact d'une solution aqueuse est capable de libérer ou de fixer des quantités non négligeables d'ions calcium et phosphates avant d'atteindre l'équilibre de dissolution-précipitation [28, 29]. Il a été montré que ces ions contrôlent en partie l'équilibre de dissolution, et sont à l'origine des dissolutions incongruentes observées par certains auteurs [30, 31].

La solubilité de l'HAP dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité ...). Notons par exemple que la présence de carbonates dans l'HAP augmente sa solubilité tandis que la présence de fluorures la diminue [32]. La solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque le pH ou la température de précipitation augmente [33].

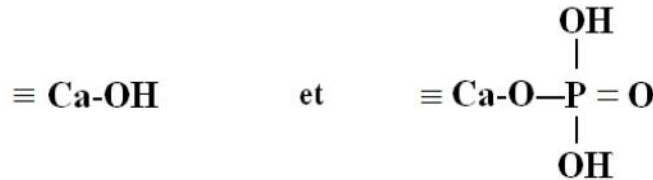
Tableau II.2: liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'hydroxyapatite.

K_{sp}	Température	Référence
$3,98 \cdot 10^{-117}$	25	[34]
$4,38 \cdot 10^{-144}$	25	[35]
$5,52 \cdot 10^{-145}$	25	
$2,70 \cdot 10^{-152}$	37	[36]
$1,76 \cdot 10^{-152}$	52	
$1,45 \cdot 10^{-115}$	37	[37]

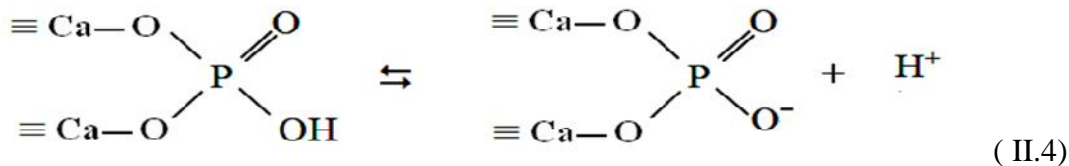
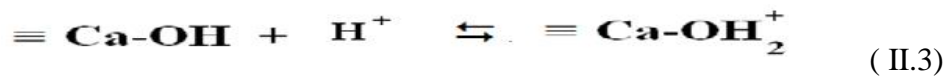
II.3.2.4.Surface de l'hydroxyapatite

D'après la littérature l'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de nature différente : des groupements fonctionnels phosphate et des groupements fonctionnels hydroxyle [38,39].

Les propriétés de surface des apatites telles que la solubilité ou leur affinité à fixer certains éléments varient fortement selon leur nature et leur composition [15]. En se basant sur des considérations d'ordre cristallographique, de la solubilité de l'hydroxyapatite [40,41] et d'évaluations de la concentration en sites de surface à l'aide de traceurs radioactifs ^{45}Ca et ^{32}P , plusieurs auteurs [42,43] ont supposé l'existence des sites suivants :



Ces groupements sont susceptibles d'adsorber ou de libérer les ions H^+ selon les réactions suivantes :



Les groupements =PO^- et =CaOH_2^+ sont les sites prédominants pour une valeur de pH proche du pH_{ZPC} (charge nulle de la surface). Les sites POH et CaOH deviennent quant à eux significatifs, respectivement pour une valeur de pH inférieure et supérieure au pH_{ZPC} .

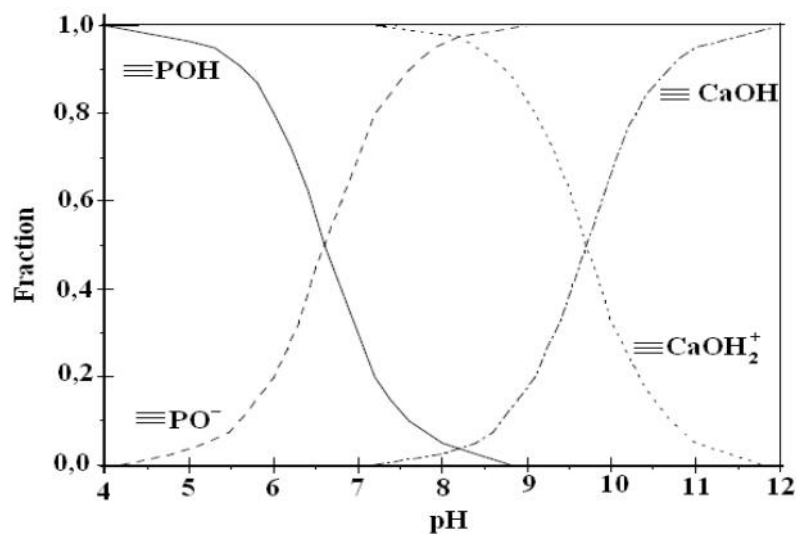
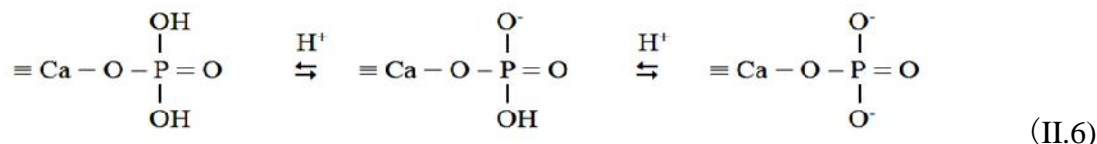
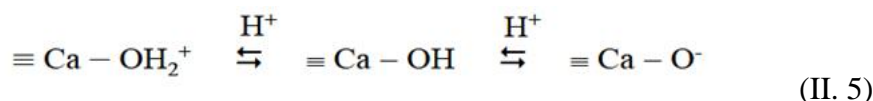


Figure II.3: Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH d'après les travaux de Wu et col [40].

Wu et col [44] ont montré que les groupements phosphates peuvent être liés à un seul atome de calcium de surface pour assurer l'électroneutralité de l'interface. Les équilibres de protonation et déprotonation des groupements de surface ont été définis comme suit :



Raynaud et ses collègues [45], ont effectué des synthèses de Ca-HAP avec différents rapports atomiques Ca/P finaux, par précipitation à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Ils ont constaté que la surface spécifique diminue avec l'augmentation du rapport Ca/P des poudres. Cette évolution est associée à la température de synthèse. En élevant cette dernière le rapport Ca/P final augmente. Les données obtenues sont consignées dans le tableau II.3.

Tableau II.3. : Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P [46].

Ca/P (rapport atomique)	Surface spécifique (m ² /g)	Composition à 1000°C (% massique)
1,511 ± 0,001	60 ± 1	93 % β-TCP6 + 7 % Ca-HA
1,535 ± 0,004	47 ± 0,5	78 % β-TCP6 + 22 % Ca-HA
1,631 ± 0,004	68 ± 1,5	20 % β-TCP6 + 80 % Ca-HA
1,643 ± 0,003	62 ± 1,5	13 % β-TCP6 + 87 % Ca-HA
1,655 ± 0,002	62 ± 1,5	6,5 % β-TCP6 + 93,5 % Ca-HA
1,663 ± 0,001	59 ± 1,5	2 % β-TCP6 + 98 % Ca-HA
1,667 ± 0,005	58 ± 1,5	> 99,5 % Ca-HA
1,71 ± 0,01	55 ± 1	98,5 % Ca-HA + 1,5 % CaO

II.4. Caractérisation de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Les spectres infrarouges par transformée de Fourier (IRTF) ainsi que les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) sont principalement utilisés afin de valider la présence de HAP.

II.4.1. Spectre Infra rouge de l'hydroxyapatite

Le spectre IR de l'HAP présente des bandes fines, ce qui peut être relié au caractère très bien cristallisé de ce composé. Le spectre IR d'une poudre d'hydroxyapatite présente des

bandes caractéristiques des modes de vibration des groupements ioniques (OH^-) et (PO_4^{3-}). Il fournit également des bandes des impuretés pouvant accompagner l'hydroxyapatite [47]. Le spectre est reporté sur la Figure II.3 :

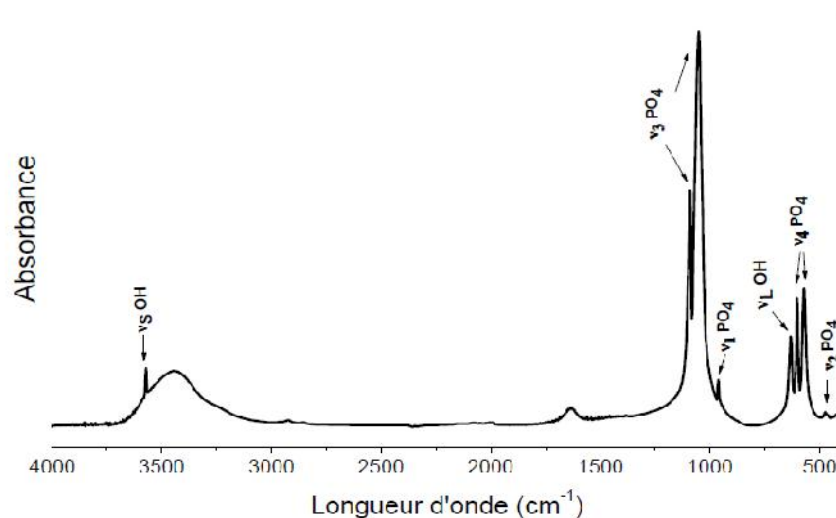


Figure II.4: Spectre infrarouge (IR) de l'HAP [48]

Le tableau ci-dessous rassemble les positions, intensités et attributions des bandes caractéristiques.

Tableau. II. 4: Position et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite [49].

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

II.4.2. Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite

L'HAP est facilement identifiable par diffraction des rayons X [50]. Le diffractogramme DRX d'une hydroxyapatite est reporté sur la Figure (II.5).

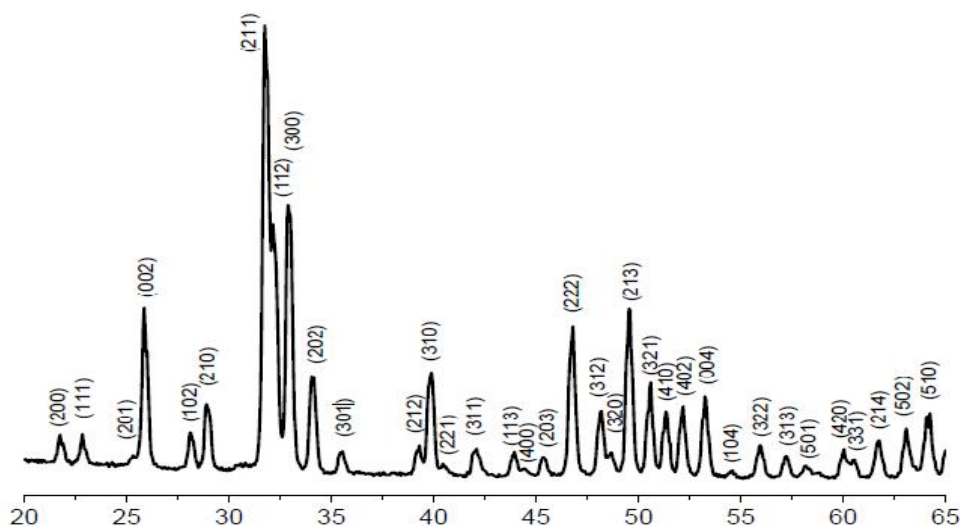


Figure II.5: Diagramme de la diffraction des rayons x de l'HAP [19].

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

Tableau II.5: Distances interarticulaires et intensités des principales raies DRX de l'hydroxyapatite [49].

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

II.5.Méthode de synthèse de l'hydroxyapatite

Plusieurs grandes voies de synthèse sont proposées pour la préparation des apatites, mais les quatre principales utilisées sont :

- Méthode par voie humide
- Méthode par voie neutralisation
- Méthode par voie sol-gel
- Méthode par voie sèche

II.5.1.Synthèse par voie aqueuse

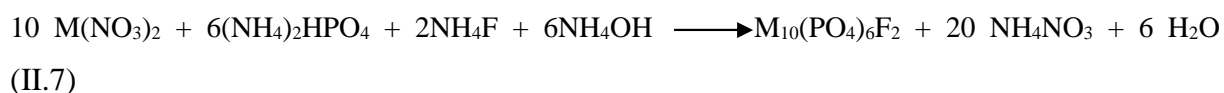
Les synthèses en phase aqueuse se font selon deux procédés différents : la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation. Ces procédés sont actuellement utilisés pour la production industrielle d'apatite.

II.5.1.1 Méthode par voie humide

La méthode par double décomposition [50,51] 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 entre 9 et 10. Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me_1/Me_2 . Les sels des deux cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport atomique Me_1/Me_2 désiré.

.. Cas des apatites $M_{10}(PO_4)_6X_2$ ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$ et $X = OH^-, F^-$)

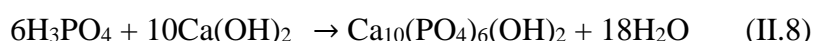
Les apatites au calcium, strontium et au plomb ont été synthétisées par voie humide [52]. Cette méthode consiste à verser une solution du cation divalent sous forme de nitrate $M(NO_3)_2$ sur une solution de phosphates solubles $(NH_4)_2HPO_4$ additionnée d'un excès de fluorure d'ammonium (dans le cas de la fluorapatite) en milieu ammoniacal de telle façon que le pH du mélange soit toujours entre 9 et 10. Dans le cas de la fluoroapatite, les quantités des réactifs sont prises en proportions stoechiométriques selon l'équation de la réaction :



Le mélange est ensuite chauffé sous agitation magnétique à une température voisine de 80 °C pendant 2 heures de précipitation. Après l'avoir laissé mûrir, pendant une durée optimale, le précipité obtenu est filtré à chaud sur Büchner, puis séché à l'étuve. La synthèse à l'état solide, telle la synthèse par traitement mécano-chimique, conduisent majoritairement à des composés stoechiométriques et bien cristallisés. Le frittage de ces poudres est simple, mais le point négatif est le besoin d'effectuer un long traitement thermique à haute température (au-delà de 1000°C).

II.5.2.Synthèse par voie neutralisation

Selon Nadir et al, (1996) cette méthode consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $Ca(OH)_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique selon la réaction suivante :



Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique [54]. Dans le cas de la préparation des apatites, en particulier celle au baryum $Ba_{10}(PO_4)_6X_2$ ($X = OH-, F-$) [55], la méthode de neutralisation de $Ba(OH)_2$ par l'acide phosphorique H_3PO_4 , en présence ou non de NH_4F , est la plus utilisée et qui donne une apatite stœchiométrique de structure bien cristallisée. Cette neutralisation est réalisée sous atmosphère d'azote à la température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant environ 24 heures puis le précipité obtenu est étuvé à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit.

Les hydroxyapatites obtenues par ces processus de synthèse ne sont pas toujours stœchiométriques et ont une basse cristallinité dont le degré dépend de plusieurs paramètres tels que le pH, la température et le temps de maturation de la solution ainsi que la nature et la concentration des réactifs mise en jeu [56]. Néanmoins, Il existe plusieurs techniques alternatives pour l'élaboration des poudres d'hydroxyapatite pure.

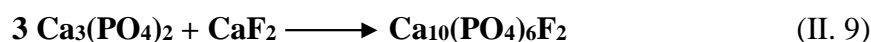
II.5.3.Synthèse par voie sol-gel

Au cours de cette synthèse on utilise généralement des alkoxydes de phosphore et de calcium dans des conditions de pH et de température adéquates. En solution alcoolique et en présence de l'eau, ces précurseurs alkoxydes subissent des réactions d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à la gélification [57].

La méthode sol gel présente le double avantage d'utiliser des températures très proches de l'ambiante et d'être donc économe en énergie et de permettre un mélange des précurseurs calcium et phosphore au niveau moléculaire engendrant une augmentation de l'homogénéité de la HAp finale [58]. Cependant, l'application de cette méthode est limitée par la possibilité d'hydrolyse des phosphates. [57].

II.5.4 Synthèse par voie sèche

La synthèse par réaction solide-solide consiste à chauffer un mélange réactionnel, constitué de divers sels de cations et d'anions, dans un rapport Me/XO_4 égal à 1,67. Ce mélange doit être parfaitement homogène pour permettre une réaction totale à des températures comprises entre 700 et $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Dans le cas de la fluorapatite phosphocalcique $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, la préparation est réalisée à partir d'un mélange de réactifs $Ca_3(PO_4)_2$ et CaF_2 en proportions stœchiométriques selon le schéma réactionnel suivant [59] :



Les traitements thermiques sont effectués d'une manière progressive par palier de $100\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à $900\text{ }^\circ\text{C}$ et moyennant des broyages intermédiaires dans un mortier d'agate.

La substitution du calcium par des ions monovalents est soigneusement réalisée par cette méthode. Cependant, l'application de cette méthode est limitée par la possibilité d'hydrolyse des phosphates et la non disponibilité ainsi que le coût élevée des réactifs. Cette méthode reste peu coûteuse et très facile à mettre en œuvre. De plus, elle nécessite relativement peu de matériel. Néanmoins, les produits obtenus en fin de synthèse ne sont pas toujours purs [60].

II.6. Domaines d'applications des hydroxyapatites

Les caractéristiques de surface de l'hydroxyapatite (différents groupements fonctionnels de surface, charge de surface, caractère hydrophile, et porosité) lui ont donné un rôle importants dans plusieurs domaines d'application :

II.6.1. Applications dans le domaine biomédical

Les hydroxyapatites 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 [61,62]. Les hydroxyapatites sont donc fréquemment utilisées dans le domaine de la médecine et de la pharmacie. Les HAp servent 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 [63].

II.6.2. Applications dans le domaine de l'industrie

Dans l'industrie, les minerais apatitiques sont la source principale des engrais phosphatés (environ 140 mt par an) et servent à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés. L'hydroxyapatite est utilisée comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, ainsi que dans l'industrie des sucres [64]. L'hydroxyapatite synthétique est également utilisée couramment comme phase stationnaire dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que la vitamine D₃ et ses composés dérivés [65,66]

II.6.3. Application dans le domaine environnemental

Les hydroxyapatites ont aussi montré leur efficacité à retenir différentes espèces polluantes à partir des eaux ou des sols pollués [57]. L'hydroxyapatite mise à profit 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 [67]. Les apatites sont aussi

utilisées comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières construites pour le confinement des déchets radioactifs [68,69].

II.6.4. Autres applications chimiques

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), permet une reconstitution des modes d'alimentation de l'époque en question, et par là même de reconstituer la flore et de remonter ainsi au climat [70].

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. [71,72].

II.7. Généralités sur les métaux lourds

Les métaux sont des composants naturels pouvant être présents dans les trois composantes de l'environnement qui sont l'air, l'eau et le sol, mais en général en quantités très faibles. Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie.

Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (par exemple le bore), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloïde). Ce terme générique désigne donc indifféremment des métaux et métalloïdes réputés toxiques. Pour ces différentes raisons, l'appellation « éléments traces métalliques » (ETM) est préférable à celle de métaux lourds [73].

II.7.1. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol [74] ; mais la quantité la plus importante introduite dans l'environnement est liée à l'activité humaine. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion des fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture, et les déchets liquides et solides.

II.7.2. La toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La plupart des métaux lourds, suite à une absorption importante, provoquent des troubles respiratoires et digestifs, pouvant être extrêmement grave, jusqu'à entraîner la mort c'est le cas du chrome VI, ou de vapeurs de mercure. Les dysfonctionnements rénaux et des effets neurotoxiques sont également fréquents [75].

Tableau. II.6: Les effets néfastes de quelques métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux [76].

Espèce	Effets écologique	Effets sur l'homme
Plomb (Pb)	-Toxicité aigue dès 0,1mg/l chez les poissons. -Effet sur la reproduction des poissons.	-Bioaccumulation. -Saturnisme (atteinte neurophysiologique, troubles rénaux et cardio-vasculaires).
Mercure (Hg)	-Empoisonnement des poissons.	-Trouble du système nerveux. -Dépression.
Zinc (Zn)	-Toxicité aigüe pour le milieu aquatique. -Perturbe la croissance des végétaux.	-Une atteinte du système nerveux. -ZnCl ₂ : Irritation des muqueuses respiratoires et gastro-intestinales. -ZnO : Eczémas, fièvres, lésions pulmonaires à forte dose.
Cuivre (Cu)	-Toxique à des doses faible. -Diminution de l'activité photosynthétique. -Altération des branchies des poissons.	-Gastro-entérites. -Cirrhose de foie. -Nécroses. -Scléroses.
Cadmium (Cd)	-Effets sur les plantes -Une forte concentration de poussières ou de fumées	-Affections respiratoires. -Troubles rénaux
Nickel (Ni)	- Effets sur les organismes aquatiques et sur les plantes terrestres	-Maladies respiratoires, asthme. -Malformations congénitales, cancers

II.8. Généralité sur le cadmium

Le cadmium est un métal ductile et malléable qui résiste particulièrement à la corrosion atmosphérique. Il est présent dans la croûte terrestre à des faibles concentrations (0,2 mg/l), Après dépôt par électrolyse, il constitue de ce fait un revêtement protecteur de qualité pour l'acier (cadmiage) [77]. Le cadmium est un élément relativement rare et n'existe pas naturellement à l'état natif, appartient au groupe II B de la classification périodique des éléments. Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre.

❖ Propriétés physico-chimiques

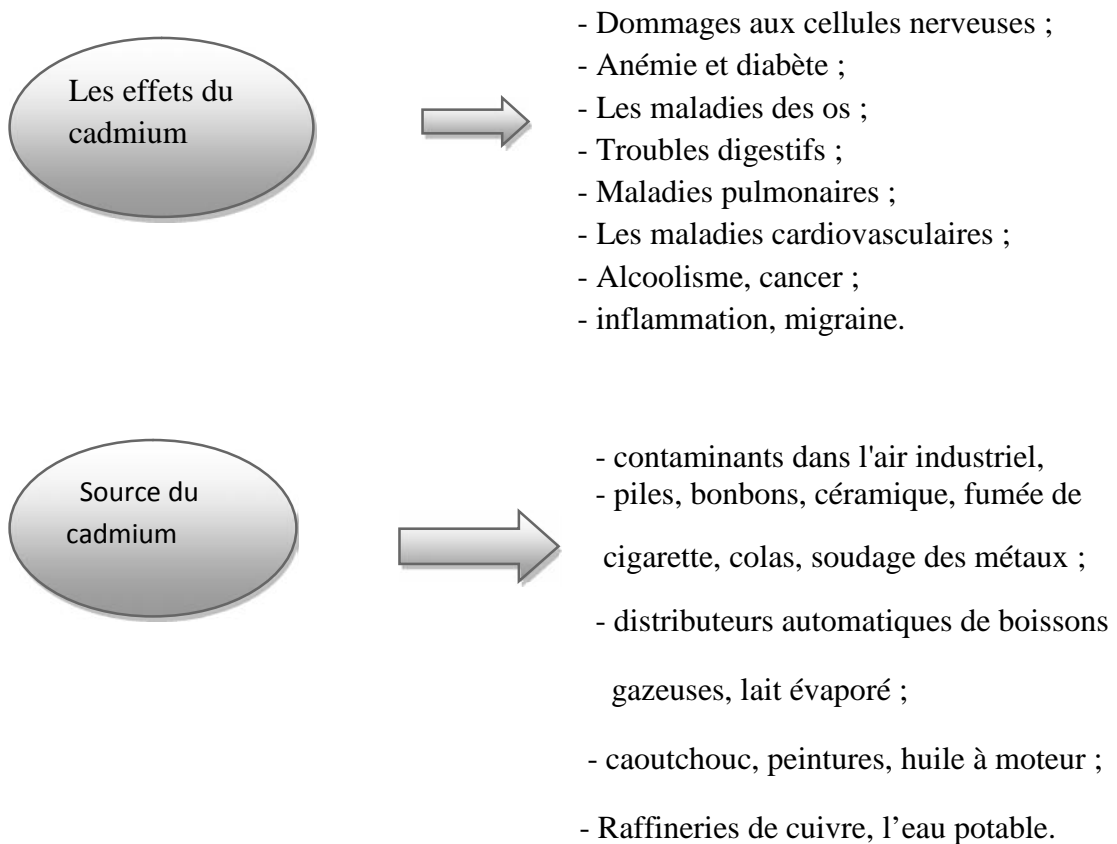
Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO.

Tableau II. 7: Principales propriétés physico-chimiques du cadmium [78].

Symbole	Cd
Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g/mol
Point d'ébullition	767°C
Point de fusion	320,9°C
Densité	8650 kg/m ³
Configuration électronique	[Ar] 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰ ,

❖ Utilisation de cadmium

Environ 80% du cadmium est utilisé sous forme de cadmium métallique, comme électrode négative, notamment des batteries d'accumulateurs rechargeables Ni-Cd ou de piles électriques alcalines. Le cadmium est également déposé par des procédés électrolytiques ou par trempage (cadmiage) sur des métaux afin de leur conférer un revêtement anticorrosion. Le cadmium peut être utilisé pour réduire les points de fusion de certains alliages, notamment dans des baguettes de soudure ou de brasure, dans la fabrication de roulements à billes, Il est également présent comme stabilisateur dans certains polymères, [79].



II.9. Généralités sur le plomb

Le plomb, du latin *plumbum* est un métal mou, gris, habituellement trouve en petite quantité dans la croute terrestre. Il n'a ni gout ni odeur caractéristique. Il appartient au group IV B de la classification périodique des éléments [80].

Il est concentré dans les gisements de sulfures où il est communément rencontré sous forme de galène (PbS). Il peut être également rencontré sous la forme d'anglésite (PbSO₄) et de cérusite (PbCO₃). Les ions Pb²⁺ sont généralement considérés comme étant facilement retenus dans les réseaux poreux naturels [81].

❖ Propriétés chimiques

Le symbole du plomb est Pb. Il fait partie de la famille du carbone et du silicium. Il est peu réactif avec les différents éléments chimiques, mais peut tout de même se combiner avec différents atomes et donner diverses composés : oxyde de plomb (PbO, PbO₂), carbonate de plomb, chromate de plomb.

Tableau II.8: Principales propriétés physico-chimiques du plomb [80].

Symbole	Pb
Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g/mol
Point de fusion	327°C
Point d'ébullition	1740°C
Densité	11.35 34 g.cm ⁻³
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Valence	0, +2, +4
Rayons ioniques Pb ²⁺ Pb ²⁺	0.12nm 0.078 à 0.094 nm

Source de plomb



- gaz d'échappement automobile,
- fabrication des piles,
- production de verre, teintures capillaires, poussière,
- l'eau de pluie, tabac, raffineries, cosmétiques, peinture,
- papier journal, combustion du charbon, lait, foie,
- la fabrication de munitions, de matériaux de blindage,
- les revêtements de câbles électriques.

Effet de plomb



- au niveau des **reins** : perturbation des fonctions d'élimination, insuffisance rénale chronique ;
- au niveau du **sang** : diminution du nombre de globules rouges (anémie) ;
- au niveau du **système digestif** : coliques de plomb (douleurs abdominales) ;
- autres : perte de concentration et mémoire, allergies, vertiges, dépression, irritabilité...

II.10. Généralités sur le nickel

Le nickel appartient aux métaux de transition et il est dur et ductile. Le nickel pur montre une activité chimique significatif qui peut être observé lorsque le nickel est en poudre pour maximiser la zone de surface exposée sur laquelle des réactions peuvent se produire, mais de plus grandes pièces de métal sont lents à réagir avec de l'air dans les conditions ambiantes en raison de la formation d'un oxyde protecteur surface. Même alors, le nickel est

suffisamment réactif avec l'oxygène que le nickel natif est rarement trouvé sur la surface de la Terre [82].

❖ Propriétés physicochimiques

Le nickel est un métal de couleur blanche argentée, il est dur de tous les métaux usuels et considéré comme un bon conducteur de chaleur et d'électricité, il ne se corrode pas à l'air s'il est protégé par une couche d'oxyde, son haut degré de résistance lui permet de l'employer dans l'industrie [83,84].

Les propriétés physico-chimiques du nickel sont énumérées dans le tableau suivant :

Tableau II.9: Principales propriétés physico-chimiques du nickel [85].

Symbole	Ni
Numéro atomique	28
Masse molaire	58,71 g.mol ⁻¹
Point de fusion	1453°C
Point d'ébullition	2732°C
Densité	8,9 g.cm ⁻³
Pression de vapeur	133 Pa à 1810°C
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Rayon atomique (Van der waals)	0,124nm
Solubilité	Insoluble dans l'eau (1,13mg/l à 37°C) et dans les solvants organiques. Se dissout lentement dans les acides forts.

❖ Utilisation du nickel

Il est utilisé pour la protection des pièces métalliques et dans le traitement avant chromage. Associé au cadmium, il entre dans la fabrication d'éléments de batteries. Son emploi comme catalyseur dans l'industrie chimique est important. Le nickel est utilisé aussi dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux [85]. Il est également employé

dans la production d'alliages non ferreux (pièces de monnaie, outils, ustensiles de cuisine...). Il est utilisé dans les batteries alcalines nickel cadmium, dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramique et comme catalyseur en chimie organique. Ses sels sont employés en solution pour le nickelage électrolytique.

Le fait que le nickel ne soit généralement pas retrouvé dans les eaux souterraines indique que la présence de ce métal est principalement liée aux activités humaines. Le nickel est susceptible de provoquer des corrosions dans les circuits de distribution d'eau potable [82.86].

❖ Effets toxiques du nickel sur la santé humaine et sur l'environnement

La toxicité du nickel n'est plus à démontrer, elle est connue depuis l'antiquité. A une concentration plus élevée, Le nickel peut entraîner des effets néfastes sur le milieu vivant.

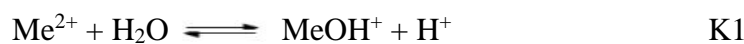
II.11. Hydrolyse des métaux lourds

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

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



Réaction écrite plus simplement :



Quelques valeurs de pK1 de métaux sont présentées dans le tableau I.10.

Tableau I.10: Constante de première hydrolyse de quelques cations (pK1)

Cation	pK1 associé
Hg ²⁺	2,4
Pb ²⁺	7,7
Cu ²⁺	7,7
Zn ²⁺	9,0
Ni ²⁺	9,7
Cd ²⁺	10,1

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



D'après ces réactions, il apparaît un lien entre le pH (car les réactions mettent en jeu des protons) et le degré d'hydrolyse des métaux [87]. Les figures II.6, II.7 et II.8 présentent les courbes de distribution des plusieurs espèces Cd^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+} hydroxylées en fonction du pH.

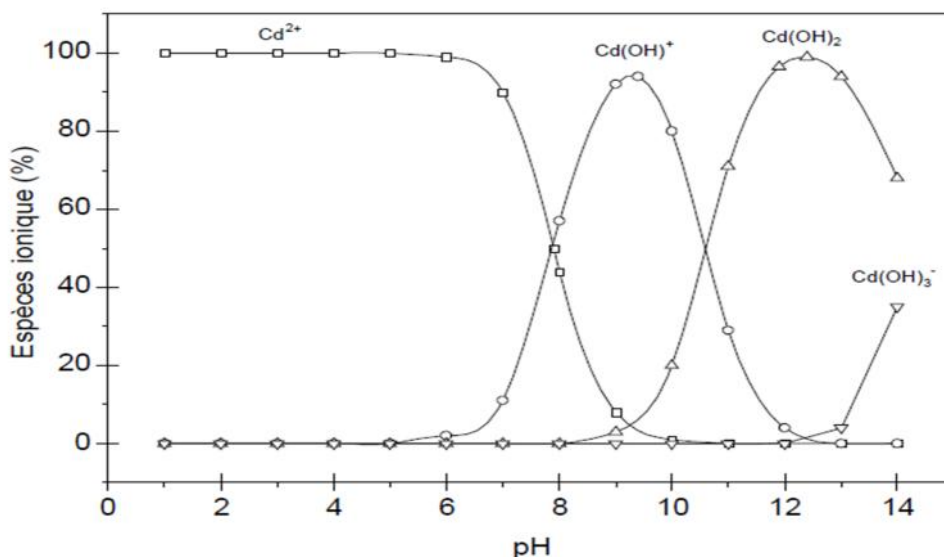


Figure II.6: courbe de distribution de plusieurs espèces Cd^{2+} hydroxylées en fonction du pH; d'après les travaux Smi iklas et al [87].

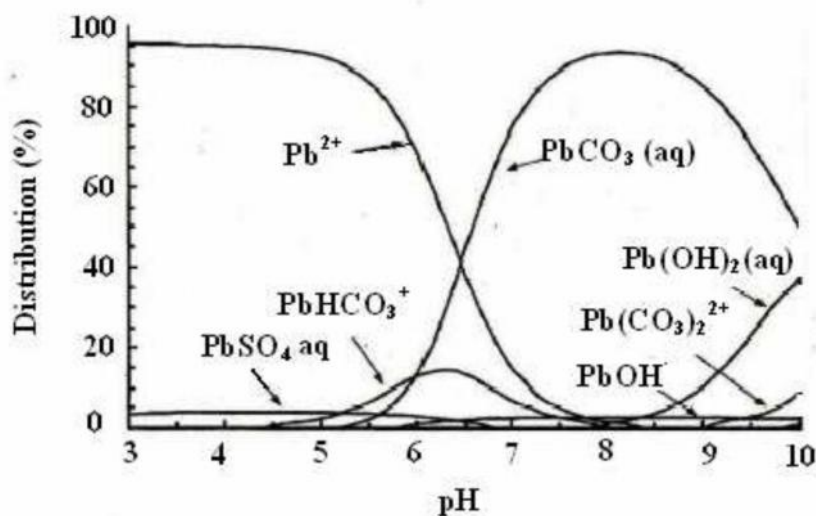


Figure II.7: Courbe de distribution des espèces Pb^{2+} hydroxylées en fonction du pH d'après les travaux de S. Montinaro et coll. [88].

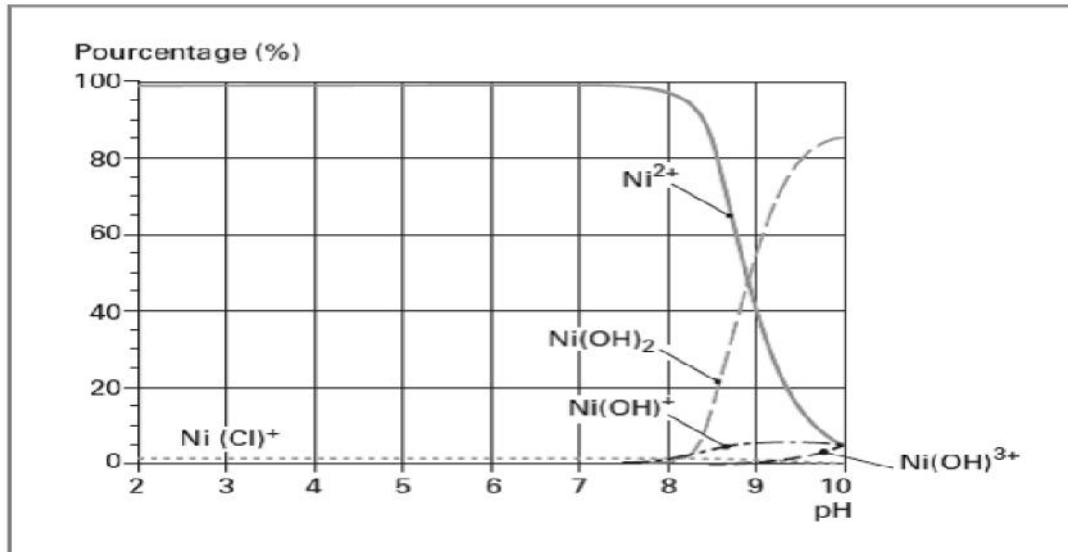


Figure II.8: Diagramme de spéciation du nickel, $3 \cdot 10^{-3}$ M à 25°C et à force ionique nulle [89].

Références bibliographiques

- [1] -Masato Wakamura, Kazuhiko Kandori, Tatsuo Ishikawa, *Materials Science and Engineering*. pp.1242–1249, (2008).
- [2] -P.J. Pantiex, “Synthèse et caractérisation de conducteur ionique à structure apatitique”, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2005).
- [3] -A. Nounah. « Les Apatites Calcocadmées : Introduction, Localisation et Extraction du Cadmium ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (1992).
- [4] -Soulet stephane. « Etude des effets d’auto irradiation dans des matériaux à structure à patitique thèse de doctorat université paris XI Orsay 2000.
- [5] -A. Destainville. « Etude du phosphate tricalcique. Application à l’élaboration de biomatériaux céramiques macroporeux en phosphates de calcium ». Thèse de doctorat, Université de Limoges (2005).
- [6] -J. P. Budin, J. C. Michel and F. Auzel . *Journal of Applied Physics*, pp. 50: 441 (1979).
- [7] -A. O. Wright, M. D. Seltzer, J. B. Gruber and B. H. T. *Journal of Applied Physics*, pp.78: 2456, Chai (1995)
- [8] - M. J. Gorbunoff. *Analytical Chemistry*, 136: pp.425-432 (1984).
- [9] -M. J. Gorbunoff. *Analytical Chemistry*, 136:pp. 433-439 (1984).
- [10] -P. J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant and P. Ab lard. *Materials Chemistry and Physics* (2005).
- [11] -L. Campayo. « Incorporation du Cesium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés ». Thèse de doctorat, Université de Limoges(2003).
- [12] -S. Bailliez. « Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique : processus cinétiques et transfert thermique ». Thèse de doctorat, Chimie Lyon (2003).
- [13] -J.S. Prener, *Journal of Solid State Chemistry*, 3 pp.49-55 (1971).
- [14] - J. O. N’Riagu, P.B. Moore, *Phosphate minerals*, Springer Verlag, Heidelberg (1984).
- [15] -MESKI Samira. « Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l’élaboration des apatites par les plans d’expériences ».Thèse de doctorat, Université de Bejaia (2012).
- [16] -S.V. Dorozhkin, *biology and medicine Materials*, 2 pp.1975-2045 (2009).

- [17] -El Hammari.L. « Synthèse et études physicochimiques des phosphates de calcium poreux gréffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption ; laboratoira de chimie physique Générale à la faculté des sciences de Rabat (2007)
- [18] -F. C. M. Driessens, The mineral in bone, dentin and tooth enamel, Bulletin des societes Chimiques Belges, 89 pp.663- 689. (1980)
- [19] -D. Marchat, « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université de limoges, (2005).
- [20] -Nathalie DOUARD « Elaboration et fonctionnalisation de bioceramiques phosphocalciques ». Thèse Docteur de l'Université de Limoges (2010)..
- [21]- I.s.S. Neira, Y.V. Kolenâ€™ko, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, H.S. Gupta, F. Guitiañ_n and M. Yoshimura, Cryst. Growth Des. 9 pp.466 (2008)
- [22]- Hina A, «Etude de la réactivité en milieu aqueux d'apatites phosphocalciques d'intérêt biologique », Thèse, INP Toulouse (1996).
- [23] -E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, Journal of the European Ceramic Scociety, 20 pp.2377-2387 (2000).
- [24] -G. Muralithran, S. Ramesh, , Ceramics international, 26 pp.221–230 (2000).
- [25] -P. Van Landuyt, F. Li, J.P. Keustermans, et al. Journal of Material Science: Materials in medicine, 6 pp.8-13 (1995).
- [26] -Park,J. « Bioceramics : Properties, characterizations, and applications ». Springer (2008).
- [27] - C. Verwilghen, « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères», Thèse de Doctorat, Université Paul SABATIER de Toulouse III, (2006).
- [28]- S.V. Dorozhkin, «A review on the dissolution models of calcium apatites». Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials:pp. 45-61(2002).
- [29]- I. D. Smiciklas, S. K. Milonjic, P. Pfendt and S. Raicevic, Separation and Purification Technology, 18, pp.185-194, (2000).
- [30] -Y. Avnimelech, E. C. Moreno and W. E. Brown, Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, 77A, pp.149-153, (1972).
- [31] -A. N. Smith, A. M. Posner, J. P Journal of Colloid and Interface Science, 48, pp.442-449 (1974).
- [32] -J. C. Elliot. «Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphate, studies Inorganic chemistry 18, 1msterdam, London, New York, Tokyo, Elsevier (1994).

- [33]- F.Cabanes, « Déphosphoration des effluents : Précipitation et valorisation du phosphore », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2006).
- [34] -Y. Avnimelech, E. C. Moreno and W. E. Brown. Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, 77A: pp.149-153, (1972).
- [35] -P. P. Mahapatra, H. Mishra and N. S. Chickerur . Thermochimica Acta, 54: pp.1-8. (1982)
- [36]- P. Vieillard and Y. Tardy "Thermochemical properties of phosphates". "Crystallochemical aspects of the phosphate minerals". J.O. Nriagu and P.B. Moore. Springer-Verlag; Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: pp.171-198. (1984).
- [37] -E. C. Moreno, T. M. Gregory and W. E. Brown "Preparation and solubility of hydroxyapatite". Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, 72A: pp.773-782 (1968). .
- [38]- J. M. Cases, P. Jacquier, S. M. Smani, J. E. Poirier and J. Y. Bottero "Propriétés électrochimiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité ". Revue de l'Industrie Minérale, Janvier-Février: pp.122-133 (1989)..
- [39]- L. Wu, W. Forsling and P. W. Schindler Journal of Colloid and Interface Science, 147: pp.178-185 (1991).
- [40]- L. Wu, W. Forsling, P. W. Schindler,. Journal of Colloid and Interface Science, , 147, pp.178-185. (1991)
- [41]- A. N. Smith, A. M. Posner and J. P. Quirk, Journal of Colloid and Interface Science, , 48, pp.442-449 (1974).
- [42]- M. Kukura, L.C. Bell, A. M. Posner, J.P. Quirk, Journal of Physical Chemistry, 76, pp.900-904 (1972).
- [43]- J.M. Cases, P. Jacquier, S. M. Smani, J. E. Poirier, J.Y. Bottero, Propriétés électrochimiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité, Revue de l'Industrie Minérale, Janvier-Février: pp.122-133 (1989).
- [44] -M-V. Ruby., Environ. Sci. Technol., 28, pp.646-654 (1994).
- [45] -S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant & J. P. Laval, J. Am. Ceram. Soc, vol. 84, pp 359–366, (2001).
- [46]-Y. Avnimelech, E.C. Moreno and W. E. Brown, Advances in Colloid and Interface Science, 30 pp.111- 151(1989).
- [47]- E. Bouyer, Etude de la préparation de poudres et de dépôts à partir de suspension par plasma inductif le cas de l'hydroxyapatite phosphocalcique, Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Canada(1997).

- [48]- I. Demnati, «Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2011).
- [49] -M. Banu, « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005).
- [50] -J. C. Trombe, Thèse d'état, Université Paul – Sabatier, Toulouse, (1972).
- [51] - J. Gomez-morales, J. Torrent-burgues, T. Boix, *Crys. Res. Technol.* 36 pp.15(2001).
- [52] -A. Laghzizil, N. El Herch, A. Bouhaouss, G. Lorente, J. Macquete, *J. Solid State Chemistry* 156 pp.57(2001).
- [53] - Raynaid. S. Champlon. E. Bernache-assolant, D. Thomas, *P. Biomaterials* 23, pp. 1065-1072 (2002).
- [54] -E. R. Kreidler, F. A. Hummel, *The American Mineralogist* 55 pp.171 (1970).
- [55] -A. Laghzizil, Thèse d'état, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, (2000).
- [56]- Liu.H.S.Chin.T.S., Lai. L.S. Chin. S.Y. Chung. K.H. Chang. C.S. Lui. M.T. *Ceramics International* 23,pp.19-25. (1997).
- [57] - kadouche slimane. « Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux ». Thèse de doctorat, Université de mouloud mammeri TIZI OUZOU. (2013).
- [58] - D.-M. Liu, T. Troczynski and W.J. Tseng, *Biomaterials*, 22 pp.1721(2001)..
- [59] - R. Wallaey, *Ann. Chim.* 7 pp.808 (1952).
- [60] -Bechade. E. Nouveaux matériaux de structure apatite : Synthèse, structure et mécanismes de conduction ionique. Thèse de doctorats, Université de Limoges,(2008).
- [61] -W.F. Zambuzzi, C.V. Ferreira, J.M. Granjeiro and H. Aoyama, *J. Biomed. Mater. Res.*, 97A pp.193(2011).
- [62] -T. Motohiro Tagaya and Toshiyuki Ikoma and Nobutaka Hanagata and Tomohiko Yoshioka and Junzo, *Competitive adsorption of fibronectin and albumin on hydroxyapatite nanocrystals*, Vol. 12, p. 034411
- [63] -M. Wang, *Biomaterials*, 24 pp.2133(2003).
- [64] -A. Doat, F. Pelle, N. Gardant and A. Lebugle, *Lebugle, journal of solid state chemistry* 177 pp.1179-1187(2004).
- [65]- Giorgio Bernardi, *Chromatography of nucleic acids on hydroxyapatite I. Chromatography of native DNA*, *biochemica et biophysica Acta(BBA)-N ucleic Acids and synthesis*,174pp423-434(1969)

- [66] -A.Benmoussa, C.Delaurent, J-L. Lacout, P.R. Loisead, M.Mikou, Journal of chromatography A, 731pp.153-160(1996).
- [67] -T. Suzuki, T. Hatsushika and Y. Hayakawa, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 77pp. 1059 (1981).
- [68]- Fanny Monteil-Rivera, Michel Fedoroff, Janine Jeanjean, Lea Marie-Genevieve Baarthes and Jacques Dumonceau, Journal of colloid and interface science 221 pp.291-300 (2000)
- [69]- Thomas Di Costanzo, Claude Frappart, Léo Mazerolles, Jean-Claude Rouchaud, Michel Fédoroff, Daniel Michel, Michel Beauvy, Jean-Louis Vignes «Fixation de divers polluants dans des alumines monolithiques poreuse, Annales de chimie science des matériaux volume 26 Issue 2 pp. 67-78(2001).
- [70] -B. Reynard, C. Lecuyer and P. Grandjean, Chem. Geol., 155 pp.233(1999).
- [71] -S. Schubert and R. Freitag, J. Chromatogr. A, 1142pp. 106(2007).
- [72] -L. Dattolo, E.L. Keller and G. Carta, J. Chromatogr. A, 1217 pp7573(2010).
- [73] - Blais J.F., Dufresne S., and Mercier G.. Rev. Sci. Eau, 12 (4), pp.687-711(2000)..
- [74]- Jeannet. R, Lumière.B, Chiron.S, Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Eddition BRGM.
- [75] - J.B. Sirven « Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux1, (2006).
- [76] -S. EL Asri, journal of Colloid and interface science, 350 pp 73-78, (2009).
- [77] -Jumarie C, Fortin C, Houde M, Campbell P, Denizeau F... Toxicol. Appl. Pharmacol. 170, pp.29-38(2001).
- [78] -Adriano D.C. .Trace elements in the environment. New York, Springer Verlag. Pp 155 (1986).
- [79] -J.-M. Brignon: Cadmium et ses dérivés; INERIS–DRC–MECO; Mai 2005.
- [80] -RaT. Suzuki, K. Ishigaki, M. Miyake Journal Of Chemical Society, Faraday Transactions, 80pp. 3157-3165(1984).
- [81] -A. Zieba, G. Sethuraman, F. Perez, G. H. Nancollas and D. Cameron, Langmuir, 12, 2853 (1996),
- [82] -Gleason.M, clinical toxicology of commercial products.3eme edition. Williams and Williams, Baltimore, MD (1969).
- [83] -G.CHARLOT. « Dosage absorptiométrique des éléments minéraux ».Ed. Masson (1978).

-
- [84] -M. Dixit, G. Subbanna, and P. V. Kamath, *J. Mater. Chem*, vol. 6, pp. 1429-1432, (1996).
- [85]- Jean.L, Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés, en présence de complexants: Transfert et accumulation de ces métaux chez *Datura innoxia*, these de doctorat, Groupement de Recherche Eau sol Environnement de Limoges (2007),
- [86]- Huxstep M.R, Inorganic contaminant removal from potable water by reverse osmosis. (Task 49AS, Treatment of small Community Water Supplies by Reverse Osmosis) Charlotte Harbor (FL) Water Association, Inc., Inc., Progress Report,. January 1-March 31, U.S. Environmental protection Agency. (1982),
- [87]- I. D. Smiciklas, S. K. Milonjic, P. Pfendt and S. Raicevic. Separation and Purification Technology, 18 pp.185-194 (2000).
- [88] - S Montinaro, A Concas, M.PiSll, G. Cao, Chemical Engineering Journal, 142 pp.271-284 (2008).
- [89]- Aziri Sabrina. “Etude de l’adsorption du nickel par des biosorbant”. Thèse de doctorat Université mouloud mamreri de TIZI-OUZOU (2012).

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE L'HYDROXYAPATITE

Nous présentons dans ce chapitre la description détaillée de la synthèse d'hydroxyapatite à partir du phosphate noir, les méthodes employées pour la préparation des poudres d'hydroxyapatite à différents pourcentages de zéolithe et leurs caractérisations tout en illustrant les différentes techniques d'analyses employées.

III.1. Généralités sur les phosphates naturels

Différents minerais sont extraits et traités par l'industrie minière, parmi ces minerais nous trouvons les phosphates.

Selon l'origine géologique, les gisements du phosphate se répartissent en deux groupes principales : sédimentaire (qui fournissent 80 % des minerais) et ignée (qui donnent 15 % du phosphate extrait dans le monde), et deux groupes secondaires (d'origines diverses) : guano et scories sidérurgiques (qui présente les 5% restants) [1].

Les phosphates naturels constituent une source de matière première absolument indispensable pour l'humanité. Compte tenu de leurs applications potentielles dans de nombreux secteurs industriels ; engrais, métallurgie, textile, détergents, pharmacie, chimie et autre, un intérêt particulier est porté à leur exploitation et à leur valorisation [2].

Le phosphate acquies son caractère physique de tendreté et de dureté par son alliage aux divers constituants tels que : l'argile, le sable, le quartz ou le calcaire [3]. Il se trouve sous différentes formes de gisements.

Dans notre étude nous avons utilisée le phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa) pour l'élaboration de notre poudre de l'hydroxyapatite.

III. 2. Présentation des phosphates de Djebel Onk

III.2.1. Situation géographique de Djebel Onk

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

III.2.2. Composition chimique du phosphate noir

L'analyse chimique du phosphate noir effectuée par N.Benabdeslam, montre la présence des composants suivants : Na_2O , K_2O , P_2O_5 , MgO , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 [4].

III.2.3. Composition minérale du phosphate noir

Le phosphate noir est surtout composé de carbonate, d'hydroxyapatite, de fluoroapatite, du carbonate fluoroapatite et de la dolomite. On distingue aussi des minéraux secondaires tels que le quartz, la calcite, les argiles, la fluorine et l'hématite [5].

III.2.4. Caractérisation du phosphate noir de djebel Onk Tébessa

III.2.4.1. Préparation des échantillons

Afin de pouvoir utiliser le phosphate noir dans notre synthèse, Il doit avoir un profil général bien déterminé.

Le classement des grains de phosphate noir en fonction de leurs dimensions peut être réalisé par différentes méthodes. Dans ce travail nous avons utilisé le tamisage. Celui-ci est une opération qui permet de séparer le matériau en fractions granulaires définies.

Le tamisage est réalisé sur un vibreur d'amplitude 50 pendant 10min sur une série de 4tamis donnant lieu à 5 tranches granulométriques limitée chacune par les dimensions des ouvertures de mailles de tamis successifs. Lorsque l'opération de tamisage est terminée, on récupère chaque fond de tamis (refus). Ces derniers représentent la série de classes granulométriques de nos échantillons. Dans notre opération nous avons utilisée un diamètre compris entre $125\mu\text{m} < d < 355\mu\text{m}$.

III.2.4.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

a) Technique et principe de la DRX

La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon. Elle consiste à observer l'interaction des rayons X avec la matière. Lors du bombardement de la matière par les rayons X, un rayonnement est émis dans toutes les directions avec des ondes de même phase et de même longueur d'onde. Elle permet ainsi de déterminer les distances entre les plans réticulaires et par mesure de l'élargissement des pics de diffraction, de remonter à la taille moyenne des cristallites. Le phénomène d'élargissement des pics est observé pour des cristaux de faible taille tels que les nanocristaux et les composée amorphes ou mal cristallisés.

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de marque Expert prof panalytical type MPD / système vertical / (Figure III.1). Les diffractogrammes obtenus sont comparés à ceux des bases de données du fichier ICDD (international center of diffraction data)

Le principe de l'identification des matériaux sur DRX repose sur la loi de Bragg suivant un angle : [6]

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

Avec :

n : Nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée ;

λ : Longueur d'onde du rayon X ;

d : Distance entre plans réticulaires ;

θ : Angle entre le rayon X et le plan réflecteur.



Figure III.1: Diffractomètre de marque Expert prof analytical type MPD / système vertical / .

b) Résultats et interprétations

L'analyse par diffraction à rayon X permet de déterminer les phases minérales majeures et mineures qui constituent la poudre minérale. Les résultats obtenus sont représentés par les diffractogrammes présentés dans la figure III.2 :

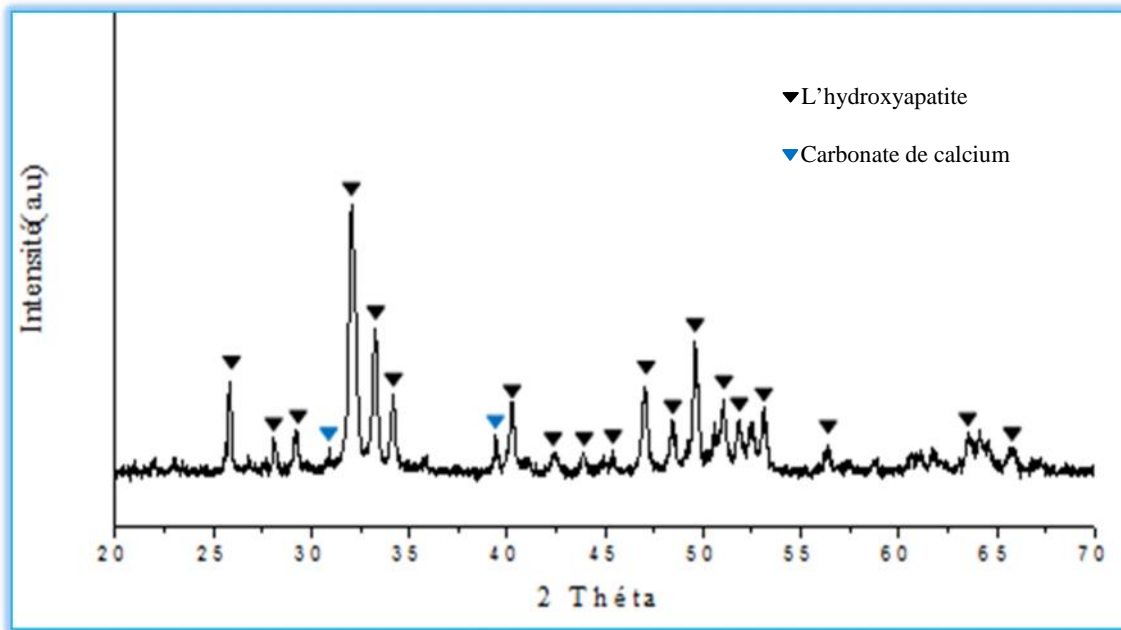


Figure III.2: Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate noir ($125 < d < 355 \mu\text{m}$).

D'après le spectre DRX nous constatons que la majorité des raies de diffraction observées sont attribuées à la phase apatitique correspondant à l'hydroxyapatite. D'autres phases secondaires sont aussi présentes et sont attribuées au carbonate de calcium.

III. 3. Présentation de la zéolithe naturelle du tuf de Tinebdar

III.3.1. Situation géographique du tuf

La zéolithe naturelle étudiée vient du gisement de tuf de Tinebdar, d'origine volcanique, daira de Sidi Aich (Béjaia). Ce gisement est localisé sur la rive gauche (ouest) d'oued Remila, soit à 1700m de la piste au nord de la route nationale RN26 reliant El Kseur à Sidi Aich.

III.3.2. Composition chimique du tuf

D'après le rapport d'essai réalisé sur des échantillons de carottes [7], les résultats des analyses géochimiques révèlent la présence des composants suivants : Na_2O , K_2O , MgO , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , SO_3 et Fe_2O_3 . et que c'est un tuf très riche en élément acide ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$).

III.3.3. Composition minérale du tuf

La zéolithe naturelle est composée essentiellement de mordénite et de quartz. On distingue aussi des minéraux secondaires tels que Sanidine et Biotite [8].

III.3.4. Caractérisation de la zéolithe

III.3.4.1. Préparation des échantillons

La zéolithe naturelle est préalablement purifiée avec de l'eau oxygénée dans un bécher sous agitation magnétique pendant 24 heures. À l'issue de ce temps nous procédons à son lavage avec l'eau distillée ; séchée à l'étuve à 100°C pendant 24h puis broyée à l'aide d'un mortier.

III.3.4.2. Caractérisation par DRX

Le spectre DRX de la zéolithe est représenté sur la figure suivante :

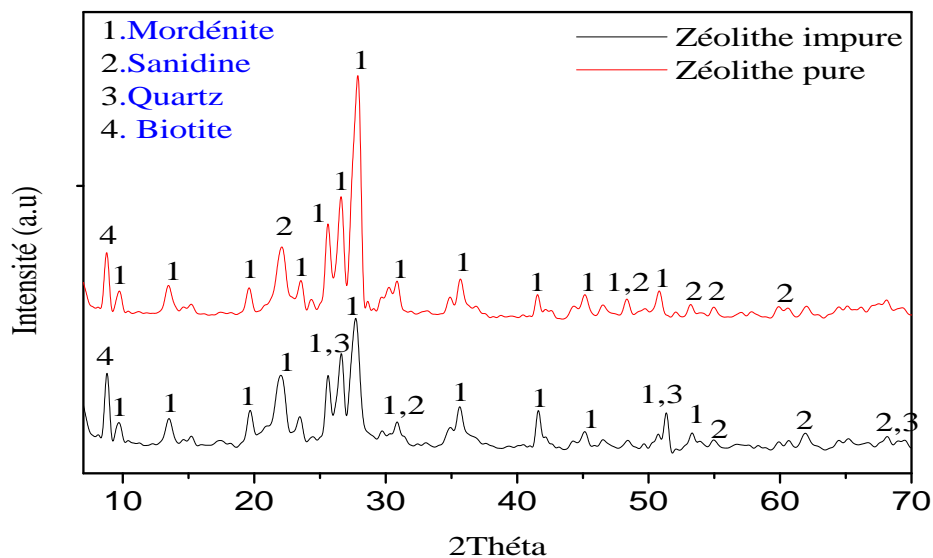


Figure III.3: Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de la zéolithe pure et impure.

Le diagramme obtenu montre que la zéolithe est composée principalement de la Mordénite, Sanidine, biotite et Quartz. On remarque aussi la disparition du quartz dans le diagramme de zéolithe pure ainsi que l'augmentation de l'intensité des pics déjà présents, ceci est certainement dû au départ de certaines impuretés au niveau de l'échantillon.

III.4. Synthèse des poudres d'hydroxyapatite

De nombreuses méthodes de préparation des apatites sont proposées dans la littérature [9,10]. Toutefois, les différentes synthèses peuvent être classées en deux grandes catégories :

la voie sèche et la voie humide. La voie sèche fait intervenir des réactions en phase solide et la voie humide des réactions de précipitation en phase aqueuse [11].

III.4.1. Synthèse de l'hydroxyapatite à base d'un processus naturel

Les méthodes de synthèse de poudres d'HAP sont nombreuses et variées. Nous avons préparé notre poudre qui est basée sur le principe de la réaction de dissolution du phosphate naturel dans l'acide nitrique (HNO_3) pour libérer particulièrement les ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} . Le solide est ensuite obtenu par précipitation de l'hydroxyapatite à l'aide d'une solution ammoniacale (NH_4OH à 25%).

❖ Protocole expérimental

Une masse de 30 g du phosphate naturel de djebel Onk Tébessa de granulométrie ($125 < D < 315 \mu\text{m}$) est introduite dans un réacteur fermé de 1 L. La réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout d'un volume de 500 ml d'une solution d'acide nitrique HNO_3 à 1,5M. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 heures à la température ambiante. Après dissolution totale du phosphate naturel brut, le mélange obtenu est filtré. Le filtrat obtenu est ensuite neutralisé par un volume d'ammoniaque concentrée (25%) de telle sorte à obtenir une valeur de pH comprise entre 10 et 11 pour éviter la formation des phosphates acides. Le précipité formé est laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures.

Après agitation le précipité est filtré, lavé à l'eau distillée puis séché dans l'étuve à 100°C pendant 24 heures.

III.4.2. Synthèse des composites hydroxyapatite/Zéolithe

La méthode choisie pour synthétiser le composite HAP/Zéolithe est la co-précipitation par double décomposition.

❖ Protocole expérimental

Une masse de 30 g du phosphate naturel de djebel Onk Tébessa de granulométrie ($125 < D < 315 \mu\text{m}$) est introduite dans un réacteur fermé de 1 L. La réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout d'un volume de 500 ml d'une solution d'acide nitrique HNO_3 à 1,5M. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 heures à la température ambiante. Après dissolution totale du phosphate naturel brut, le mélange obtenu est filtré.

Le filtrat obtenu est mélangé avec des quantités bien déterminées en zéolithe pure (10 et 20%) ensuite neutralisé par un volume d'ammoniaque concentrée (25%) de telle sorte à obtenir une valeur de pH comprise entre 10 et 11 pour éviter la formation des phosphates acides. Le précipité formé est laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures.

Après agitation le précipité est filtré, lavé à l'eau distillée puis séché dans l'étuve à 100°C pendant 24 heures.

III.4.3. Préparation des poudres pour la caractérisation

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

Les poudres ont subits également une calcination à 200°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min dans un four pendant 6h.

III.5. Caractérisation physico-chimique de l'hydroxyapatite

La caractérisation et l'étude structurale des poudres ainsi préparées ont été réalisées en utilisant des techniques de caractérisation adéquates: La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR), et la mesure de la surface spécifique.

III.5.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

❖ Résultats et interprétation

L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre HAP naturelle est représentée sur la figure III.4.

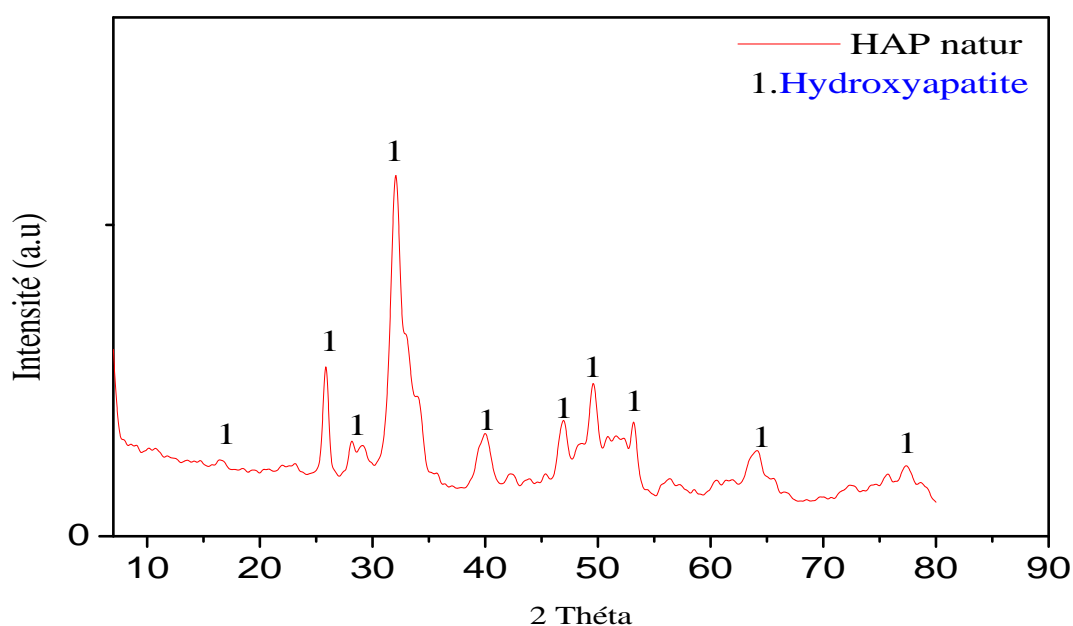


Figure III.4: Diffractogramme DRX de la poudre HAP naturelle.

En comparant le diffractogramme obtenu avec celui de la littérature (figure II.5) pour l'HAP pure, nous remarquons que tous les pics inscrits dans le diagramme de l'hydroxyapatite pure sont présents dans le diagramme de HAP cite dans la littérature ce qui nous prouve qu'il s'agit bien de la structure d'hydroxyapatite.

L'analyse par diffraction des rayons X des mélanges d'hydroxyapatite à différents pourcentages (10 et 20 %) nous a permis d'obtenir le diagramme illustré sur la figure III.5 et de faire une comparaison.

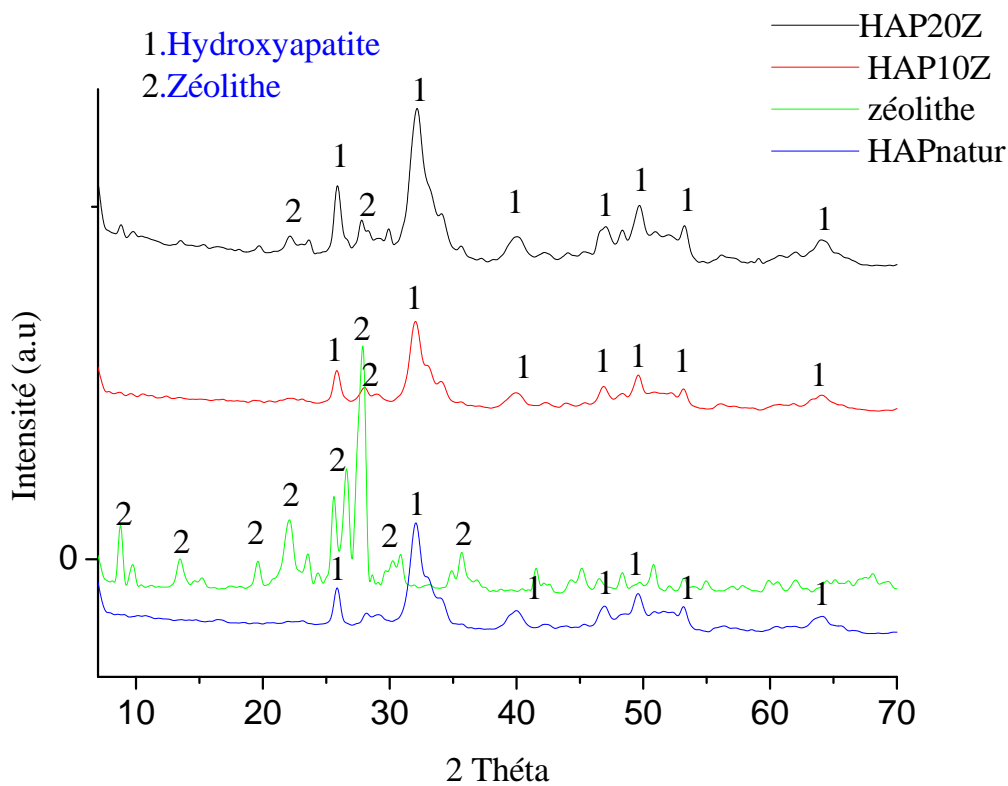


Figure III.5: Diffractogramme DRX des mélanges préparés en présence de la zéolithe à différents pourcentages.

L'analyse de ces diagrammes montre que les mélanges d'hydroxyapatite à différents pourcentages de zéolithe conduit à la modification de la structure apatitique de l'hydroxyapatite et à l'apparition d'une nouvelle phase caractéristique à la zéolithe comme on remarque aussi la diminution et l'augmentation des pics qui caractérise respectivement l'hydroxyapatite et la zéolithe.

La comparaison entre HAP avec zéolithe à des pourcentages différents indique la présence d'un nouveau pic situé à $2\theta = 22,2^\circ$ pour HAP20Z sur le diagramme ; contrairement au diagramme de HAP10Z ne laisse dévoiler aucun nouveau pic.

III.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

a) Technique de caractérisation

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

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

Les mesures sont réalisées en absorbance au travers de pastilles de KBr dans lesquelles les poudres à analyser sont diluées. Une masse de 2mg de poudre, préalablement broyée dans un mortier en agathe, est intimement mélangée à 300mg de KBr. La pastille est formée en pressant ce mélange dans une matrice en acier. Les analyses spectrométriques sont réalisées à température ambiante. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé [12].



Figure III.6: appareil infrarouge utilisée.

b) Résultats et interprétation

Les figures ci-dessous représentent d'adsorption des spectres infrarouges des différentes poudres préparées (HAP10Z, HAP20Z, Zéolithe, Zéolithe impure, HAPnatur) :

La comparaison spectrale entre la zéolithe pure et impure a été illustrée par

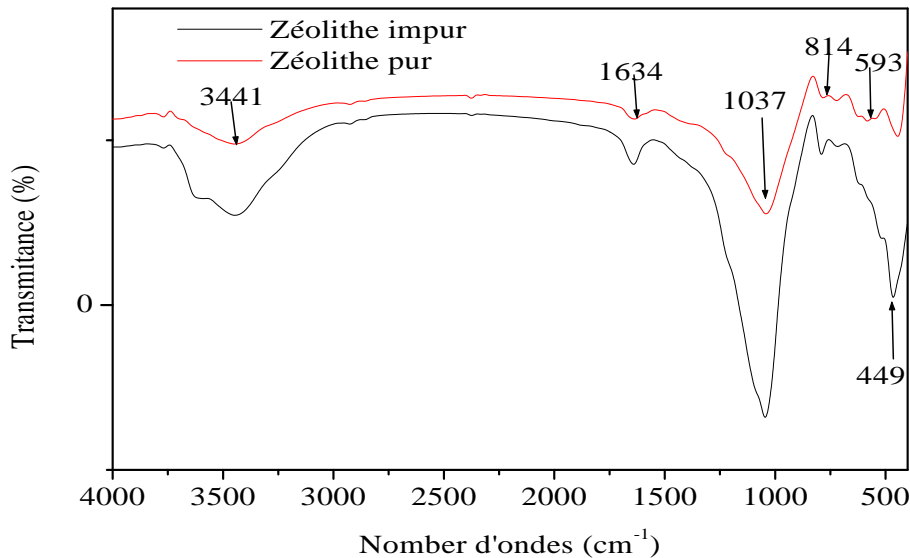


Figure III.7: Spectre infrarouge des poudres de la zéolithe pure et non pure.

Dans ces spectres on peut tirer les bandes caractéristiques suivantes [13] :

- **3441cm⁻¹** Une large bande correspond aux vibrations d'élongation de valence des protons et de déformation angulaire de molécule d'eau ;
- **1634cm⁻¹** correspond à déformation du HO-H ;
- **1037cm⁻¹** correspond à l'élongation du groupement Si-O-Si ;
- **814cm⁻¹** correspond aux vibrations symétriques n (Al-O) de structure. Ces vibrations sont dites internes et externes aux tétraèdres ;
- **449cm⁻¹** correspond aux vibrations d'élongation symétrique et déformation des liaisons Si-O.

Nous remarquons la présence des pics semblable dans les deux spectres avec une diminution de l'intensité des pics et la largeur d'ondes.

Concernant le spectre de la zéolithe pure, on observe la présence de nouvelle bande de vibration à 593cm⁻¹ correspond à l'élongation symétrique du groupement Si-O-Si. Cela est dû certainement à la purification effectué.

La figure III.8 représente le spectre IR de la poudre hydroxyapatite. Ce spectre confirme la formation de l'hydroxyapatite contenant les bandes P-O et O-H des groupements phosphates et hydroxyle constitutifs de l'HAP.

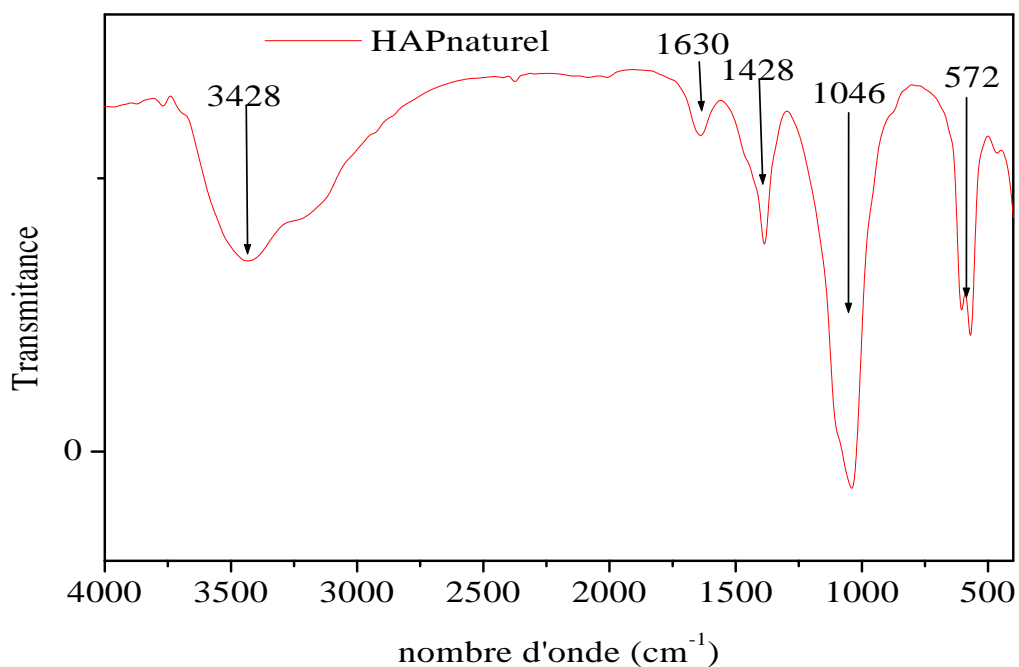


Figure III.8: Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite naturelle.

L'identification et les positions des bandes observées par IR pour l'hydroxyapatite naturelle sont rapportées dans le tableau III.1 : [14,15]

Tableau III.1: position et identification des bandes d'absorption infrarouge de l'hydroxyapatite naturelle.

Position des bandes en (cm ⁻¹)	Identification des bandes
3428	Elongation OH, OH lié au Ca(OH) ₂
1630	H ₂ O déformation des molécules d'eau liées par des ponts H
1428	CO ₃ ²⁻ apatitique
1046	(₃)PO ₄ ³⁻ Elongation antisymétrique
572	(₄)PO ₄ ³⁻ déformation antisymétrique

Les spectres infrarouges des poudres préparées sont regroupés dans la figure III.9.

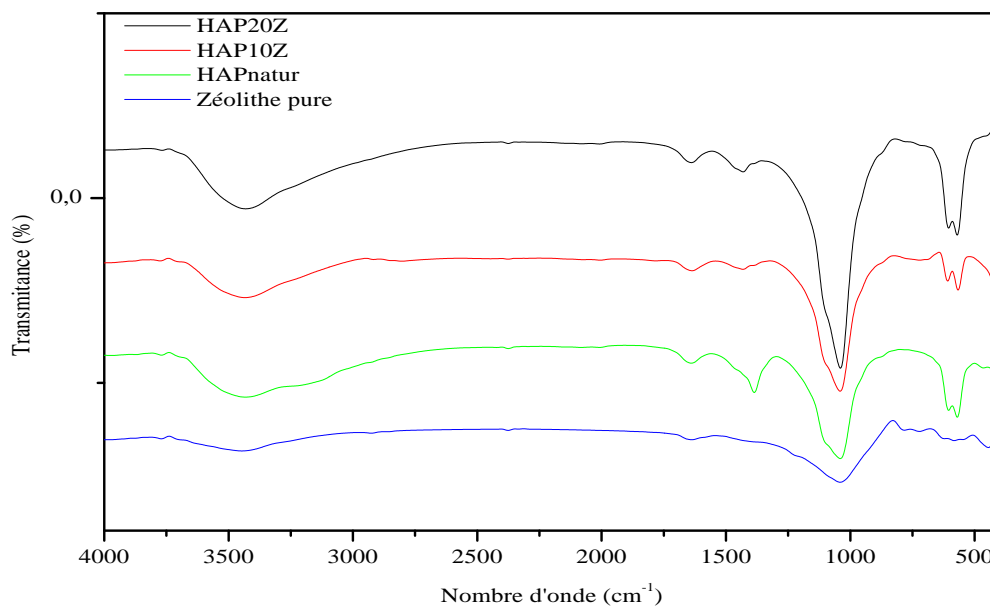


Figure III.9: Spectre infrarouge des poudres d'hydroxyapatite à différents pourcentages de zéolithe.

Nous constatons que, quelque soit le pourcentage incorporé de la zéolithe sur l'hydroxyapatite, les spectres IR décèlent les mêmes bandes d'absorption avec l'augmentation de l'intensité et l'élargissement des pics, suivant la progression de la quantité de zéolithe dans les mélanges.

III.5.3. La surface spécifique par la théorie de BET

a) Technique de caractérisation

L'adsorption-désorption d'un gaz (adsorbé) sur une surface solide (adsorbant) est une technique expérimentale employée pour caractériser des solides poreux de diverses natures (oxydes, zéolithes, polymères organiques). Cette méthode volumétrique exploite le phénomène d'adsorption physique (physisorption) qui se produit spontanément lorsque des molécules d'un gaz approchent de la surface d'un solide. Cette technique nous permet de déterminer la quantité du gaz adsorbé par le solide et donc la surface spécifique du matériau. La mesure de la surface spécifique des apatites préparées a été réalisée par la méthode Brunauer-Emett-Teller (BET).

La surface développée par unité de masse du solide, qui tient compte de toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire, est l'une des caractérisations les plus importantes de ses propriétés physico-chimiques. La mesure de la surface spécifique des apatites préparées a été réalisée par la méthode Brunauer-Emett-Teller (BET) avec un Quantachrome Nova 1000 qui utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz d'azote

à 77,3 K. Elle repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche monomoléculaire à la surface du solide. La connaissance du volume de ce gaz fixé, nous permet de déterminer la surface recouverte et donc l'aire spécifique du matériau étudié.

L'échantillon à analyser doit être évacué de toutes molécules d'eau ou de CO₂, qui peuvent être déposées sur la surface de l'échantillon. Pour ce faire, nous procédons à un dégazage de l'échantillon sous vide (à pression réduite < 10⁻⁴ Torr) et à une température de 200°C (en prenant soin de respecter les propriétés physiques de l'échantillon). La masse de l'échantillon dégazé est notée afin d'en tenir compte lors du calcul final de la surface spécifique.

b) Résultats et interprétation

Le tableau III.2 regroupe les surfaces spécifiques de l'hydroxyapatite naturelle et HAP10Z calcinée à 200°C.

Tableau III.2: Surface spécifique des apatites préparées et calcinées à 200°C.

Température (°C)	Hydroxyapatite et zéolithe	Surface Spécifique (m ² /g)
200°C	HAP naturelle	95,685
	HAP10Z	113,4
	Zéolithe pure	34,414

D'après les résultats nous remarquons que la surface spécifique est arrivée à une valeur maximale de 113,4m²/g, pour un taux de 10%.

III.5.4. Détermination du point de charge zéro (pH_{pzc})

Le point de la charge zéro (pzc), en chimie physique, est un concept concernant le phénomène de l'adsorption, on le détermine habituellement que par rapport au pH d'un électrolyte, et la valeur de pzc est assignée à un substrat indiqué ou à une particule colloïdale.

En d'autres termes, le pzc est la valeur de pH à laquelle un solide submergé dans un électrolyte montre la charge électrique nette zéro sur la surface.

Quand le pH est inférieur à la valeur de pzc, le système serait " au-dessous du pzc.", l'eau acide donne plus de protons que des groupes d'hydroxyde, et ainsi la surface d'adsorbant est franchement chargée (attirant des anions). Réciproquement, au-dessus du pzc la surface est négativement chargée.

a) Mode opératoire

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH [16] (titrage potentiométrique) qui consiste à préparer 50 ml de solution de KCl à 0,01N en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2,4,6,8,10 et 11) par addition de solution basique de KOH et une autre acide HCl (0,1 N). On introduit ensuite, à chaque flacon des quantités de 0,1g de la poudre.

Les suspensions doivent être maintenues en agitation magnétique en batch, à température ambiante, pendant 24h, ces derniers sont filtrés, et des mesures de pH final correspondantes à chaque solution sont prises. Pour obtenir la valeur du pH_{pzc} de notre poudre, on trace les courbes représentatives du pH final en fonction du pH initial, et d'après Bell et al [17]. La valeur pour laquelle se forme un palier représente la valeur du pH_{pzc} .

b) Résultats et interprétation

Les résultats de la méthode en batch pour la détermination des pH_{pzc} sont visualisés sur les figures III.10 et III.11. L'hydroxyapatite est très connue par son pouvoir tampon grâce aux phosphates qu'elle contient ; ainsi, l'hydroxyapatite permettra de faire élever le pH des solutions acides ou d'abaisser le pH des solutions basiques vers des valeurs de pH proches de son point de charge zéro.

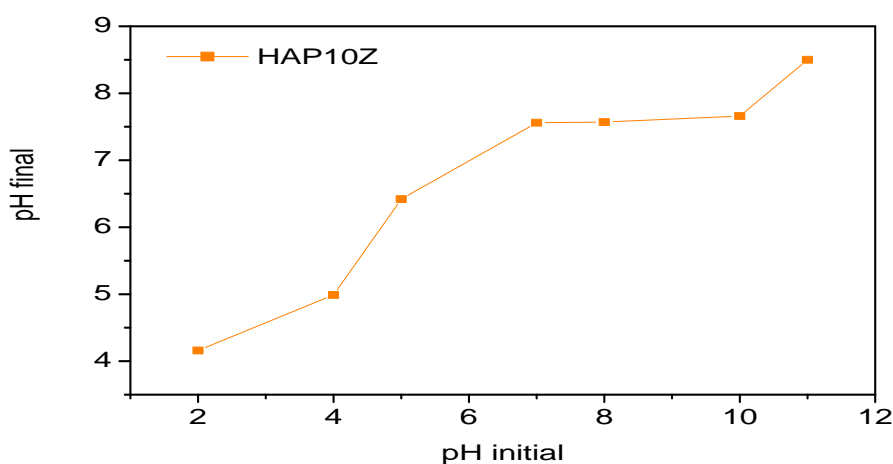


Figure III.10: Détermination du $\text{pH}_{\text{zc}0}$ (point de charge zéro) pour HAP avec zéolithe à 10%.

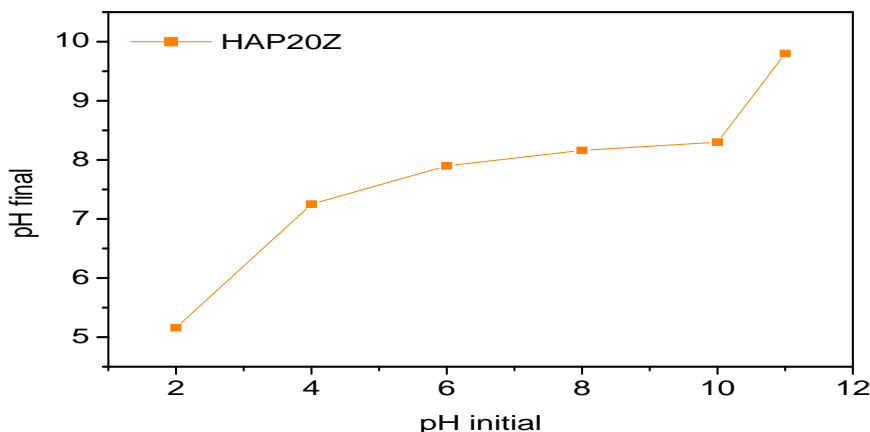


Figure III.11: Détermination du Ph_{pzc} (point de charge zéro) pour HAP avec zéolithe à 20%.

D'après les graphes, d'hydroxyapatite avec zéolithe ; dans l'intervalle de pH allant de 2 à 4 et de 10 à 11, les valeurs de pH final augmentent avec l'augmentation des valeurs de pH initial ; alors que ce pH final se maintient constant en faisant varier le pH initial de 4 à 10 ; donc nous constatons que le pouvoir tampon de l'hydroxyapatite s'étale sur le pH de 4 à 10.

Selon la figure III.10, le plateau obtenu à la valeur de pH de 7,56 correspondant au pH de point de charge zéro de l'hydroxyapatite avec zéolithe à 10%.

D'après la figure III.11, le plateau obtenu à la valeur de pH de 8,16 correspondant au pH de point de charge zéro de l'hydroxyapatite avec zéolithe à 20%.

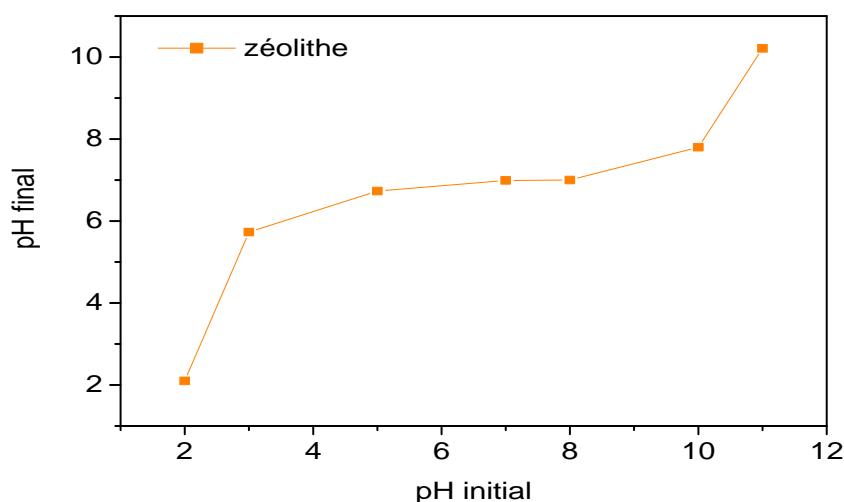


Figure III.12: Détermination du Ph_{pzc} (point de charge zéro) pour la zéolithe.

D'après la figure III.12, nous constatons que la gamme de pH de 2 à 3 et de 10 à 11, cela signifie que, pour toutes les valeurs de pH finale augmente avec l'augmentation des valeurs de pH initial ; alors que ce pH final se maintient constant en faisant varier le pH initial de 3 à 10.

On remarque d'après cette figure , pH de point de charge zéro de la zéolithe est de 6,99. Cette valeur de pH_{pzc} déterminée est équivalente à celles présentées par S.K. Nicol, A.J. Clarke [18] et L.C. bell et al [17].

L'exploitation des valeurs de pH_{pzc} permettra de prévoir la charge de l'adsorbant à un pH de solution donné.

Références bibliographiques

- [1] - L. Berthois "Roche sédimentaire", E Dion 1975.
- [2] - N.Bezzi, « gestion de la qualité et valorisation minerais de phosphate de bled el Hadba, djebel Onk – Tébessa », Thèse de Doctorat, Université de Sétif. (2005).
- [3] - FERPHOS. Etude de développement du gisement de phosphaste de Djebel- Onk (Algérie). Rapport d'expertise géologique, (1993).
- [4] - A. Subramani, "Adsorption of organic pollutants onto natural adsorbents", Thesis of Master, University of MiSSissiPPistate, (2002).
- [5] - D. Merabet, N. Benabdeslam, N. Bezzi, T. Ikhlef, H. Arkoub,- Ann. Chim. Mat.,29 (5) pp. 69-85. (2004)
- [6] - M. Dupeux, Aide Mémoire Science Des Matériaux, Ed Dunod, France 2004.
- [7] – Rapport d'essai N° 795/03, CETIM (2003).
- [8] – K.Kaneko, J. Membr. Sci.96 pp. 59-89 (1994).
- [9] -W. Weng and J. L. Baptista. "A new synthesis of hydroxyapatite". Journal of the European Ceramic Society, 17: pp.1151-1156 (1997).
- [10] - S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant and P.Thomas. Biomaterials, 23: pp.1065-1072 (2002).
- [11] - R. A. Young and D. W. Holcomb. Calcified Tissue International, 34: pp.17-32 (1982).
- [12] - J.-P. Lafon "Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatite carbonatées". Thèse de doctorat, Université de Limoges (2004).
- [13] - Ghebache Zohra, Caractérisation Thermoélectrique D'un Composite Polymère Conducteur Pani/Zéolithe, Thèse de magister, UMB BOUMERDES, (2010).
- [14] - N.Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Thèse de Doctorat, l'université Ibn Zohr (2008).
- [15] - D. Marchat, « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique, étude cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université e limoges, France (2005).
- [16] - Jin, Y. and K.H. Row, , Korean J. Chem. Eng., Vol.22, No.2,pp.264-267 (2005).
- [17] - L. C. Bell, A. M. Posner, J. P. Quirk, , Journal of Colloid and Interface science, 42pp 250-261 (1973).
- [18] - S.K. Nicol, A.J. Clarke in: Proceedings of the Second International Symposium on the Composition, Properties and Fundamental Structure of Tooth Enamel, London, (1969).

CHAPITRE IV

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

Afin de mieux appréhender le mécanisme qui gouverne la rétention du cadmium, plomb et nickel par l'hydroxyapatite, des études cinétiques de fixation et de mise en équilibre ont été menées.

Trois grandes parties font l'objet de ce présent chapitre : Dans la première partie nous présentons le protocole expérimental suivi des essais d'adsorption et de différentes analyses.

La seconde est consacrée au choix de l'adsorbant adéquat et l'étude de variation de différents paramètres sur le taux d'adsorption (le pH initial de la solution, la quantité d'adsorbant mise en solution et teneur initiale en adsorbat).

La dernière partie à pour objet de présenter les isothermes lissant le mieux les données d'équilibre et d'étudier en détail le comportement cinétique de toutes les interactions Cd/HAP, Pb/HAP, Ni/HAP.

IV.1. Protocole expérimental d'adsorption

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

On verse dans un réacteur un volume de 500ml de la solution de concentration connue de cadmium, de plomb ou de nickel, on déclenche l'agitation et on attend que la température du mélange se stabilise à la température de 20°C. Une fois l'équilibre thermique est atteint, on verse rapidement une quantité précise de l'adsorbant choisi (HAP, HAP10Z, HAP20Z ou zéolithe) dans le réacteur tout en déclenchant simultanément le chronomètre. Des échantillons du mélange réactionnel sont prélevés à des intervalles de temps bien défini jusqu'à 2h. La séparation de la phase liquide (adsorbat) de la phase solide (adsorbant) a été réalisée au moyen de filtration en utilisant du papier filtre. Les filtrés sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) à des longueurs d'onde d'ordre 283,3 nm, 232,0 nm et 228,8 nm pour le cadmium, le nickel et le plomb respectivement.

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

La spectrophotométrie d'adsorption atomique est une méthode qualitative et quantitative d'un grand nombre d'éléments chimiques, elle est très utilisée pour doser des métaux présents en solution. Elle est basée sur l'absorption de radiations lumineuses par une population d'atomes à l'état de vapeur [1].

Ces atomes sont éclairés par un rayonnement lumineux de longueur d'onde λ , d'intensité I_0 . Lors de passage de ce rayonnement au travers du nuage atomique, les atomes au niveau fondamental E_0 peuvent absorber de la lumière, de telle sorte que, à la sortie du nuage, l'intensité lumineuse est égale à I à la même longueur d'onde. Les atomes qui sont passés à l'état excité E_1 vont très rapidement revenir à l'état fondamental en émettant un photon de même énergie que celle de celui qui a été absorbé, et par conséquent, à la même longueur d'onde λ .

La quantité d'énergie à absorber est directement proportionnelle au nombre d'atomes à doser. L'absorption d'une radiation obéit à la loi de Berr-Lambert : [2]

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

Avec:

I_0 : Intensité de la radiation incidente ;

I : Intensité de la radiation après absorption ;

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

C : Concentration de l'élément à doser ;

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



Figure IV.1: Appareil Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) utilisée.

IV.3. Traitement des données expérimentales

IV.3.1. Calcul des quantités adsorbées

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

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

Où :

q_t : quantité adsorbée (mg/g) ;

V : volume de la solution en (l) ;

M: masse de l'adsorbant (g) ;

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

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

IV.3.2. Pourcentage d'adsorption

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

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

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

Nous avons effectuée dans cette étude préliminaire, des essais d'adsorption du cadmium, plomb et nickel séparément sur nos adsorbants préparés (HAP, HAP_{10Z}, HAP_{20Z}, Zéolithe).

IV.4.1. Influence du temps de contact adsorbant – solution

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

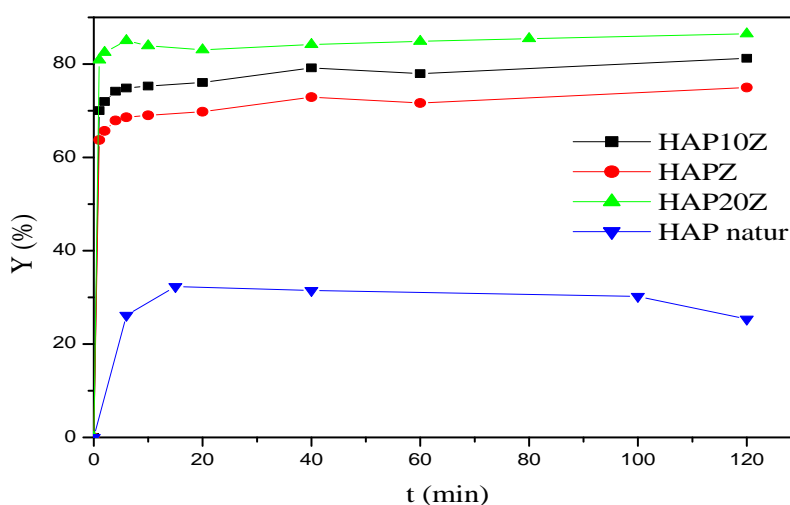


Figure IV.2: Evaluation du taux d'adsorption des poudres en fonction du temps de séjour en cadmium. [Cd] = 400ppm, T = 20°C, m = 1g/l, V_{rot} = 300tr/min.

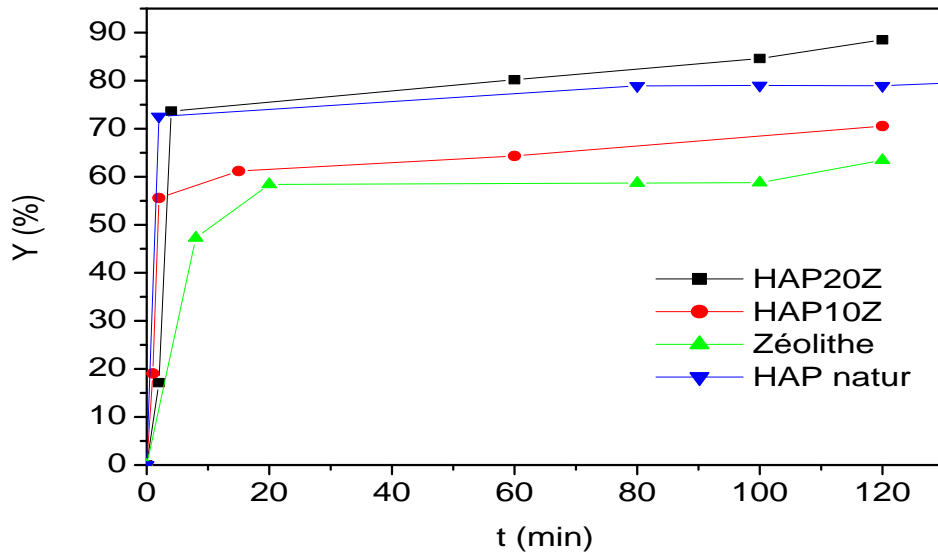


Figure IV.3: Evaluation du taux d'adsorption des poudres en fonction du temps de séjour en plomb. [Pb]= 400ppm, T=20°C, m=1g/l, V_{rot} = 300tr/min.

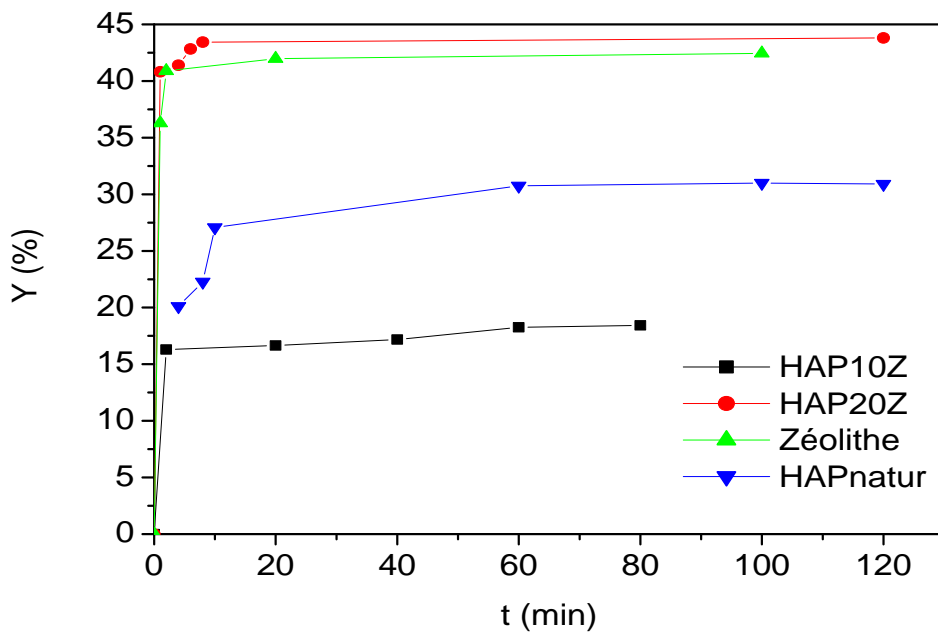


Figure IV.4: Evaluation du taux d'adsorption des poudres en fonction du temps de séjour en nickel. [Ni] = 400ppm, T = 20°C, m = 1g/l, V_{rot} = 300tr/min.

La courbe de la figure IV.2, montre que le rendement d'extraction augmente avec temps jusqu'à un maximum proche de 80% à t = 15min, après reste constant jusqu'à un temps égale à 120 minutes pour HAP 20%, HAP 10% et zéolithe; mais, pour HAP naturelle la diminution du

rendement à partir de 100min cela peut être expliquée par le fait que le complexe formé entre hydroxyapatite et le Cadmium est moins stable (phénomène de désorption).

Pour suivre l'évolution de l'adsorption de notre échantillon une durée de contact de deux heures, temps estimée largement suffisant pour atteindre l'équilibre comme on peut le voir sur la figure IV.3. Le temps d'équilibre de la suspension est atteint après 10min pour HAP naturelle et HAP 20% par contre pour HAP10% et la zéolithe s'établit pour une durée qui ne dépasse pas 20min.

Cela à été portée dans la littérature. Takeuchi et al [3], Xu and Schwartz [4], révèlent l'hydroxyapatite dans que la réaction nitrate du plomb – hydroxyapatite dans un réacteur batch à été achevée dans un temps de 10 min. Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de dix premières minutes, il est traduit par la présence d'un palier pour chacune des suspensions avec des taux d'adsorption différents.

L'étude de la fixation des ions Cd, Pb et Ni en solution aqueuse sur les poudres a montré que la capacité de fixation des ions est très élevée.

L'allure des courbes correspondantes à l'évaluation du taux d'adsorption en fonction du temps de séjour montre également que l'adsorption se fait en deux étapes. Au début de l'expérience, l'adsorption est rapide, Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement, les sites d'adsorption sont vacants donc facilement accessibles aux ions métalliques d'où un taux plus élevé d'adsorption, en plus du fait aussi que le gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est assez élevé au début de la mise en contact des phases solides et liquides.

Cependant, après la période initiale, l'adsorption devient moindre due à une diffusion plus lente car il ya de moins en moins de sites actifs sur lesquels les métaux se fixe [5].

Nous avons enregistré des maximums de rétention d'environ 90% pour Pb, 80% pour cadmium et 45% pour Nickel. Les figures précédentes montrent que l'hydroxyapatite à 20% de zéolithe donne de bons résultats comparativement aux autres poudres utilisées.

IV.4.2.variation du pH au cours de l'adsorption

Pour l'étude de l'influence du pH en fonction du temps de la solution de cadmium, plomb et nickel durant le processus d'adsorption, le même protocole expérimental a été suivi.

Le suivi de la variation du pH de différentes poudres préparées dans le temps nous permettra d'avoir un aperçu du mécanisme mis en jeu au cours de l'adsorption des trois métaux séparément. Les figures IV.5, IV.6 et IV.7 montrent cette évolution.

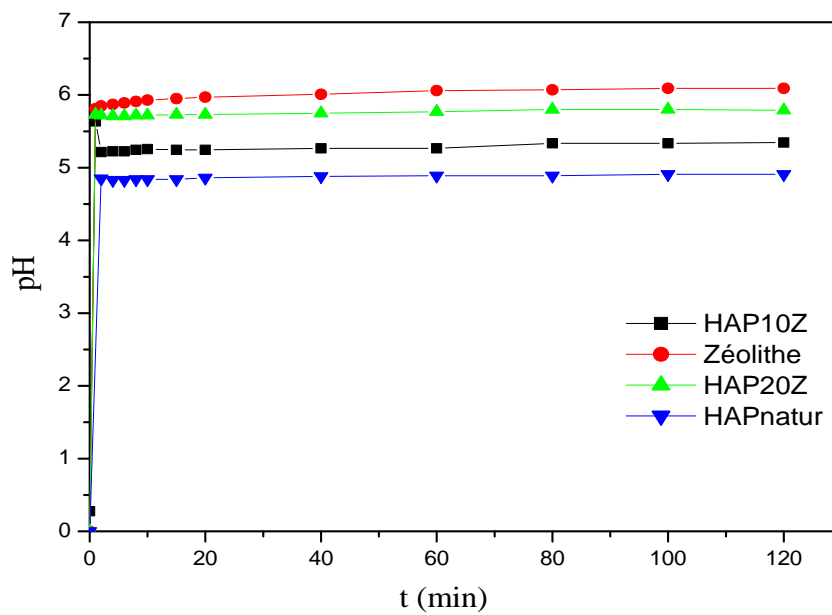


Figure IV.5: Evaluation du pH d'adsorption des poudres en fonction du temps de séjour en plomb. $[Pb] = 400\text{ppm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $m = 1\text{g/l}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$.

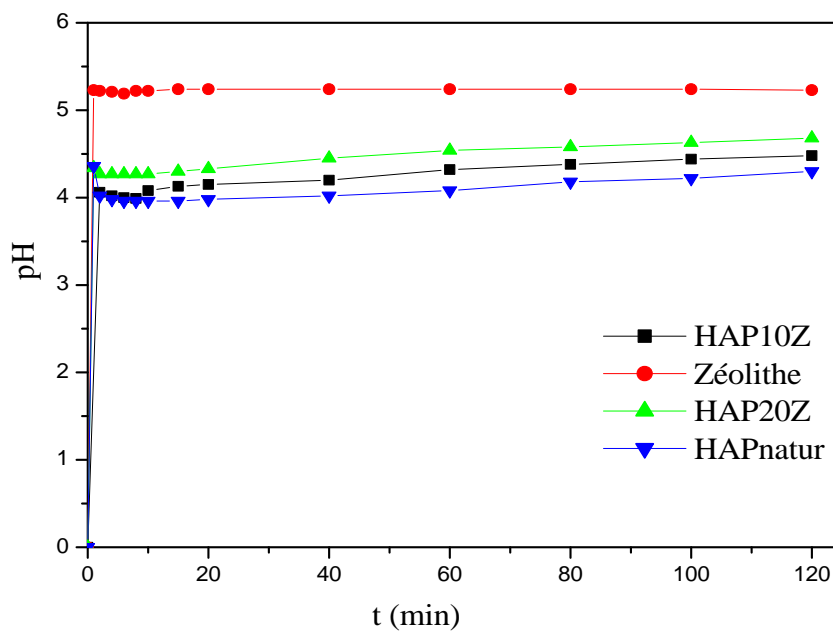


Figure IV.6: Evaluation du pH d'adsorption des poudres en fonction du temps de séjour en cadmium. $[Cd] = 400\text{ppm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $m = 1\text{g/l}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$.

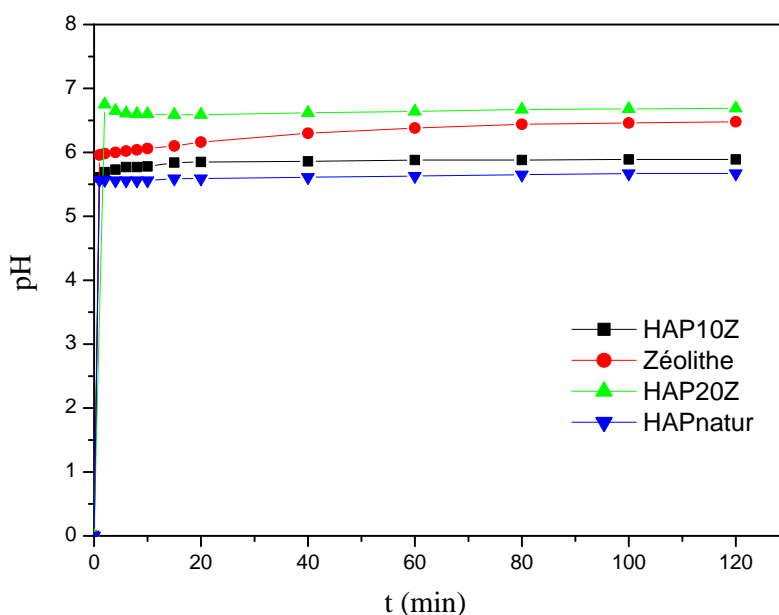


Figure IV.7: Evaluation du pH d'adsorption des poudres en fonction du temps de séjour en nickel. $[\text{Ni}] = 400\text{ppm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $m = 1\text{g/l}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$.

A partir de ces figures, nous constatons que le pH de la solution aqueuse augmente progressivement en fonction du temps jusqu'au pH se stabilise qui varie selon la nature des poudres préparées après une minute de contact. Les espèces acides présentes à la surface de ces métaux sont responsables de cette augmentation du pH.

IV.5. Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption du mélange ternaire

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

IV.5.1. Influence du pH initial de la solution

Le pH des solutions est convenablement choisi d'une part, pour éviter la précipitation des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sous forme hydroxyle $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et d'autre part, pour avoir un milieu comparable aux effluents industriels généralement acides.

Nos résultats nous ont permis de tracer les courbes présentées ci-après, exprimant l'évolution du taux d'adsorption en fonction du temps pour différents pH utilisés.

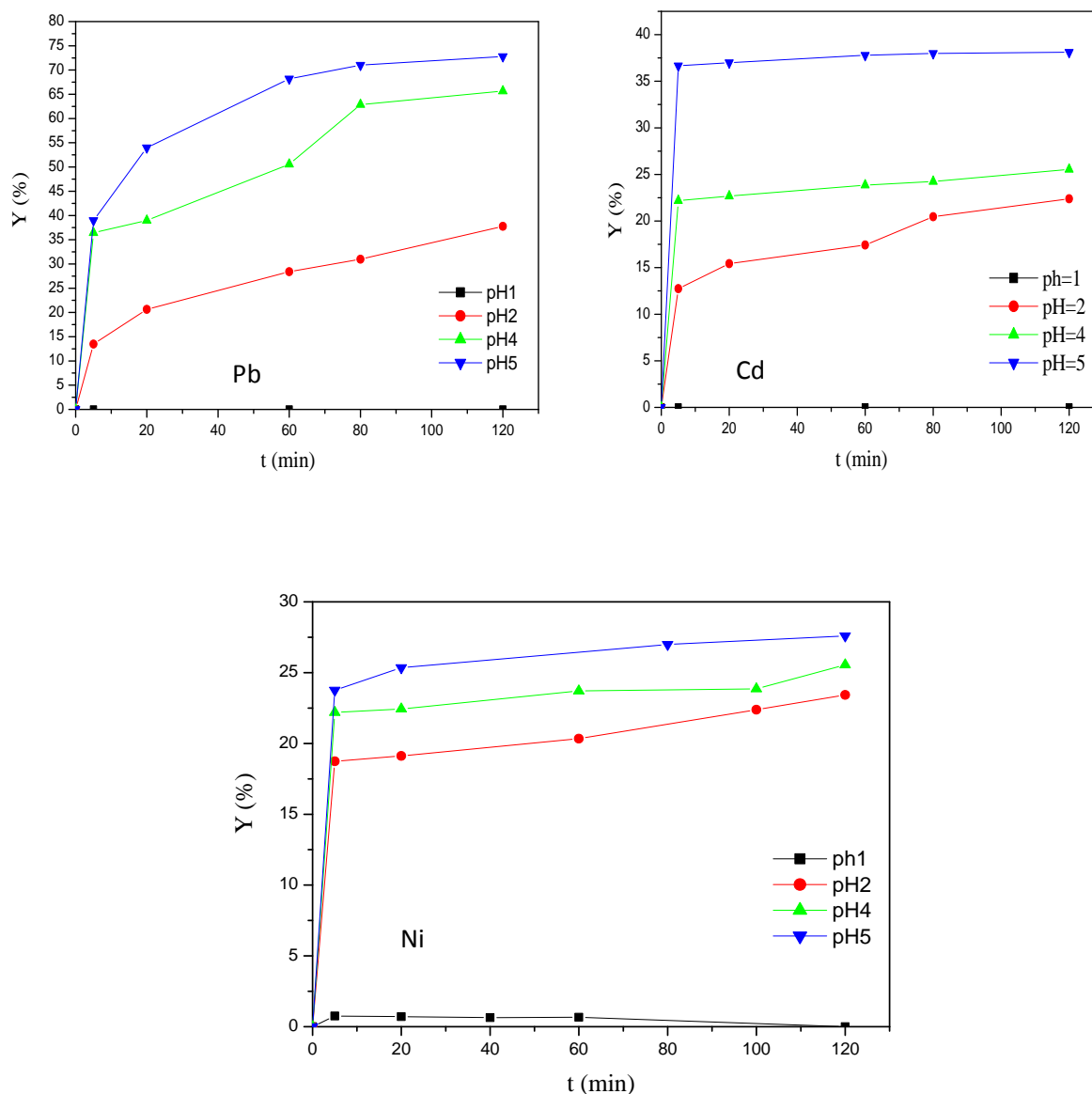


Figure IV.8: Evaluation du taux d'adsorption du plomb, cadmium et nickel respectivement en fonction du temps. $[Pb, Cd, Ni] = 50\text{ppm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $m = 1\text{g/l}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$.

Les résultats de l'adsorption du plomb, cadmium et nickel sur l'apatite (HAP20%Z) montrent que la capacité d'adsorption du matériau augmente d'autant plus que le pH augmente. Ce comportement est reproduit par les trois métaux. Ainsi, à pH acide de 1, l'adsorption est très faible, du fait de sa compétition avec les protons H^+ sur les sites actifs et du développement d'une charge de surface défavorable à l'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} . Cette charge est positive car le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$. L'analyse par la SAA a montré une capacité d'adsorption quasi nulle pour les trois métaux, elle atteint des valeurs plus élevées à $\text{pH} = 5$.

Nous constatons, d'après ces figures, qu'un taux d'adsorption pour le plomb est maximum de 75%, ceci confirme la grande affinité entre le plomb et HAP 20%Z.

D'après ces résultats, nous pouvons déduire le pH optimal d'adsorption qui est jugé de 5. Un tel pH permettra à la fois une bonne adsorption de tous les cations.

IV.5.2. Influence de la concentration des métaux lourds sur le rendement de l'adsorption

L'évolution du taux d'adsorption en fonction du temps avec la variation des concentrations est représentée sur les figures (IV.9, IV.10, IV.11).

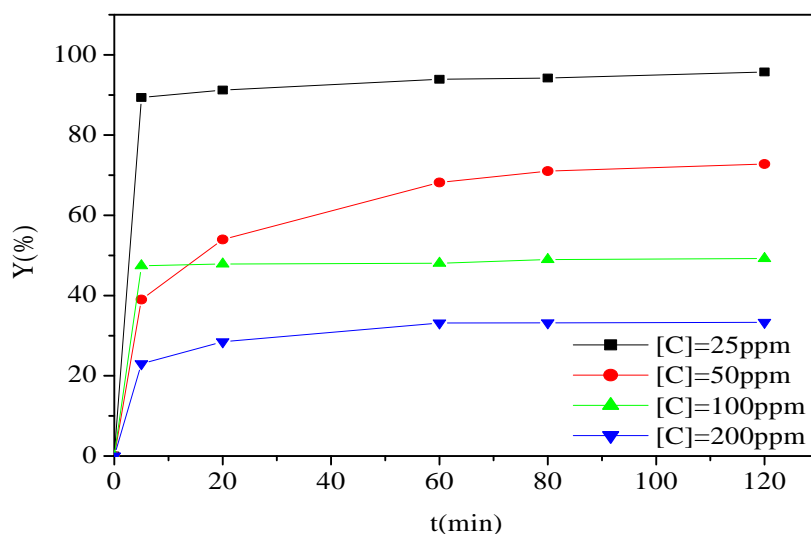


Figure IV.9: L'évolution du taux d'adsorption de HAP20Z en fonction du temps pour différentes concentrations en plomb. pH=5, T = 20°C, m = 1g/l, V_{rot} = 300tr/min.

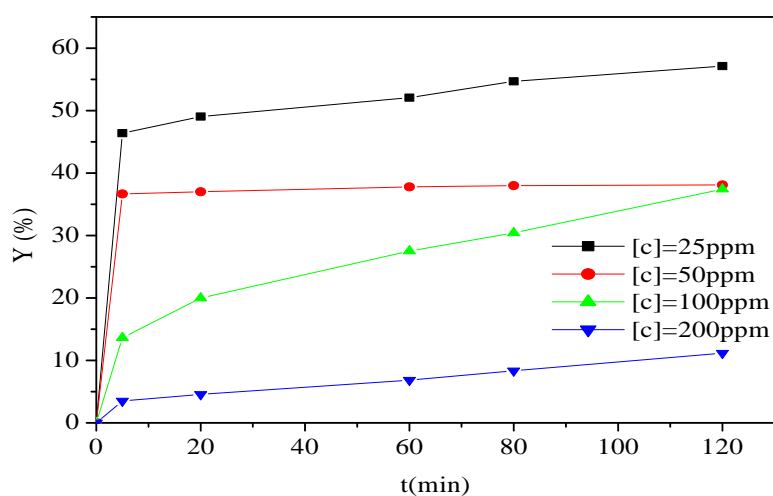


Figure IV.10: L'évolution du taux d'adsorption de HAP20Z en fonction du temps pour différentes concentrations en cadmium. pH=5, T = 20°C, m = 1g/l, V_{rot} = 300tr/min.

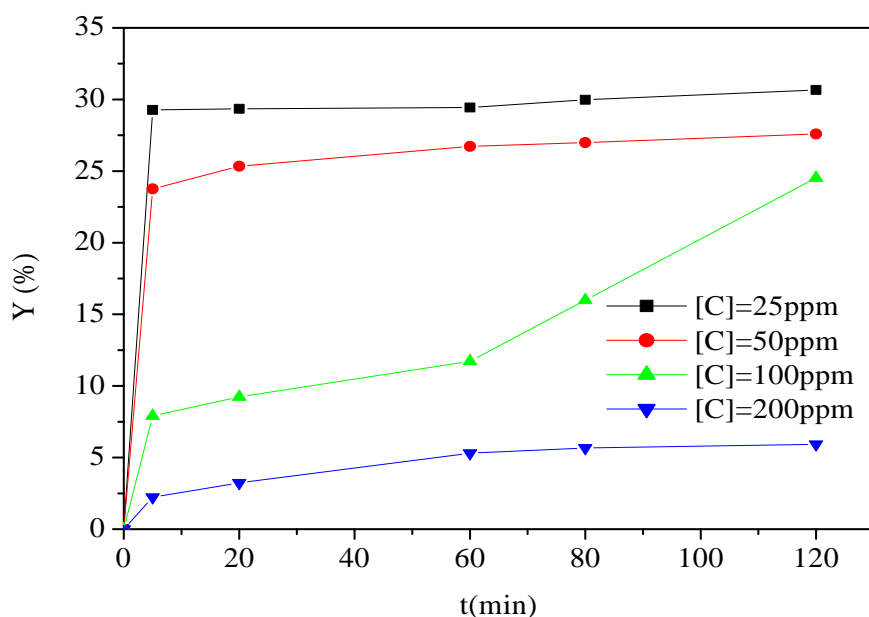


Figure IV.11: L'évolution du taux d'adsorption de HAP20Z en fonction du temps pour les différentes concentrations en nickel. $\text{pH}=5$, $T = 20^\circ\text{C}$, $m = 1\text{g/l}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$.

D'après les figures IV.9; IV.10; IV.11, nous permettons de dire que le pourcentage d'adsorption de l'hydroxyapatite avec 20% de zéolithe pour les trois métaux diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du Pb Cd et Ni dans la phase aqueuse. Cela est sûrement dû à la saturation des sites réactifs de notre poudre.

Nous remarquons aussi que la HAP20Z a une grande affinité pour le plomb contrairement au cadmium et au nickel. Car les pourcentages d'adsorption sont beaucoup plus significatifs que ceux du cadmium et nickel, comme on peut le constater à la concentration de 25 ppm le rendement du Pb est de 96% mais seulement de 57%, et 31% pour le Cd et Ni respectivement.

IV.5.3. Effet de la concentration en adsorbant sur l'adsorption

Les figures (IV.12, IV.13, IV.14) ci-dessous illustrent la variation du taux d'adsorption du plomb, cadmium et nickel en fonction de masses différentes de hydroxyapatite à 20% de zéolithe en fonction du temps.

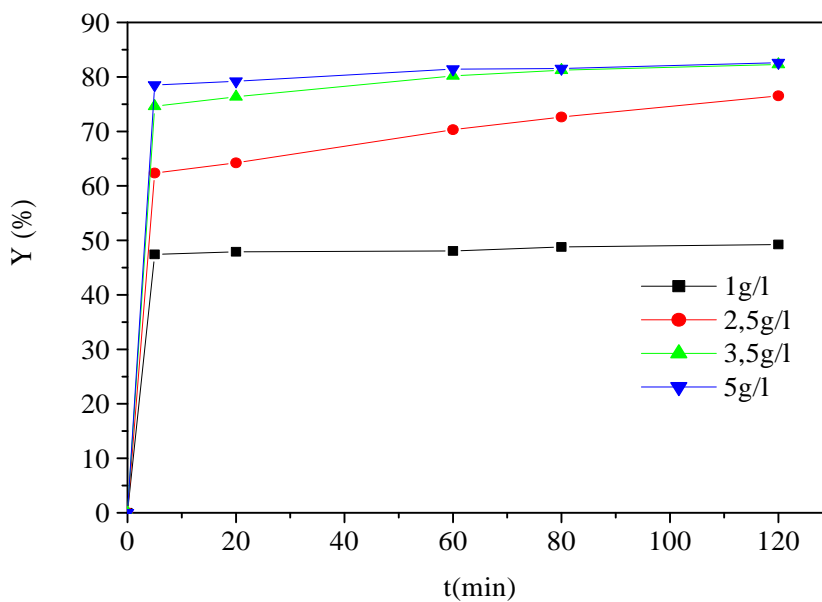


Figure IV.12: L'évolution du taux d'adsorption du plomb en fonction du temps pour différentes masses de HAP20Z. pH=5, T = 20°C, [Pb²⁺]= 100ppm, V_{rot} = 300tr/min.

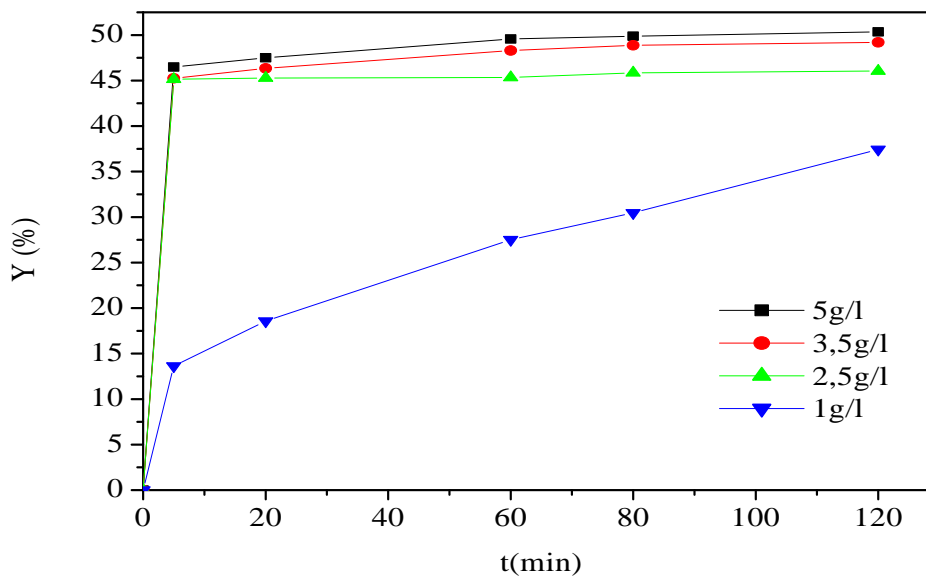


Figure IV.13: L'évolution du taux d'adsorption du cadmium en fonction du temps pour les différentes masses de HAP20Z. pH=5, T = 20°C, [Cd²⁺]= 100ppm , V_{rot} = 300tr/min.

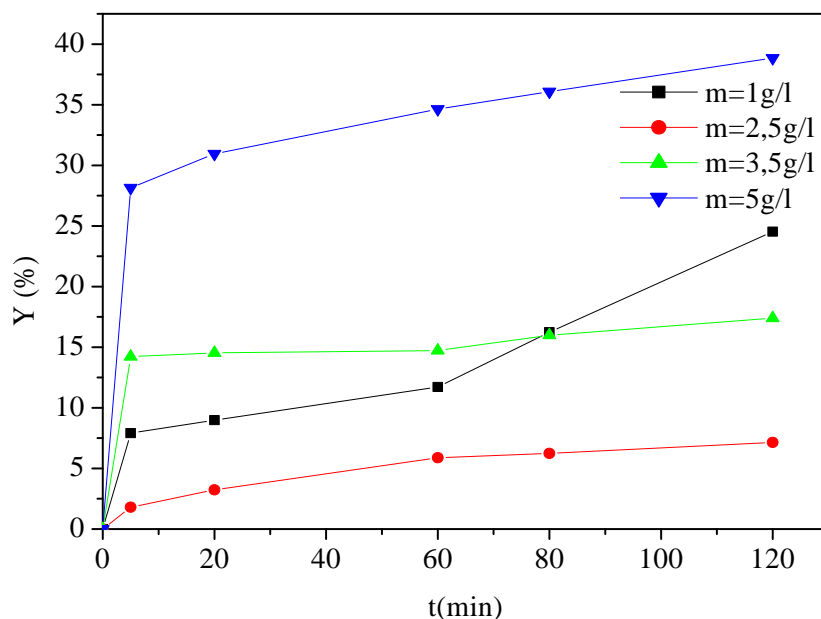


Figure IV.14: L'évolution du taux d'adsorption du nickel en fonction du temps pour différentes masses de HAP20Z. pH=5, T = 20°C, $[Ni^{2+}] = 100\text{ppm}$, $V_{rot} = 300\text{tr/min}$.

Nous constatons d'après les figures précédentes que le pourcentage d'élimination des trois métaux utilisés en solution aqueuse augmente avec la teneur de l'adsorbant. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface d'adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée est grande, ce qui favorise mieux la rétention de plomb, cadmium et nickel

IV.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'un des paramètres le plus important pour l'indication de la performance épuratoire d'un adsorbant. La cinétique de rétention décrit la vitesse de réaction qui permet la détermination du temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Le but de cette étude est de déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

IV.6.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption des trois métaux suivant plomb, cadmium et nickel en utilisant le modèle de premier ordre sont illustrés dans les figures IV.15, IV.16 et IV.17.

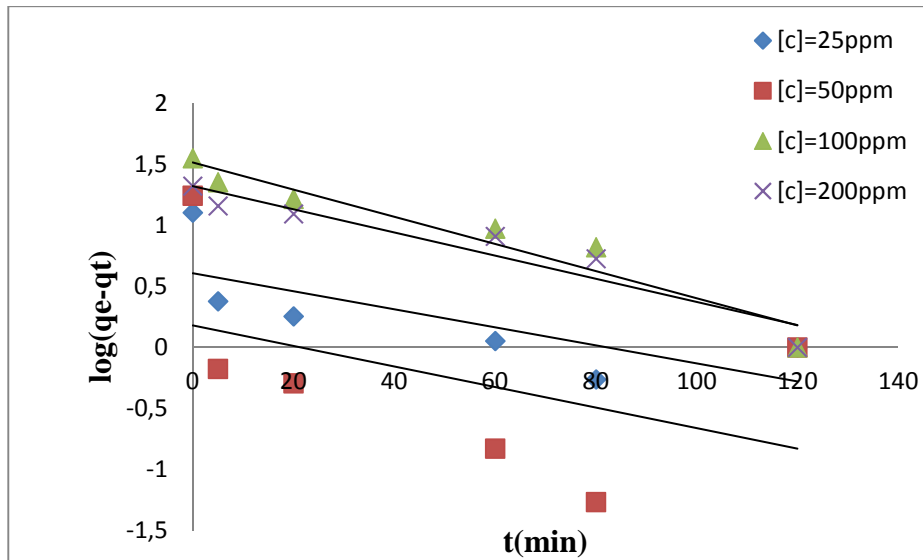


Figure IV.15: Représentation graphique selon le modèle de premier ordre pour le cadmium.

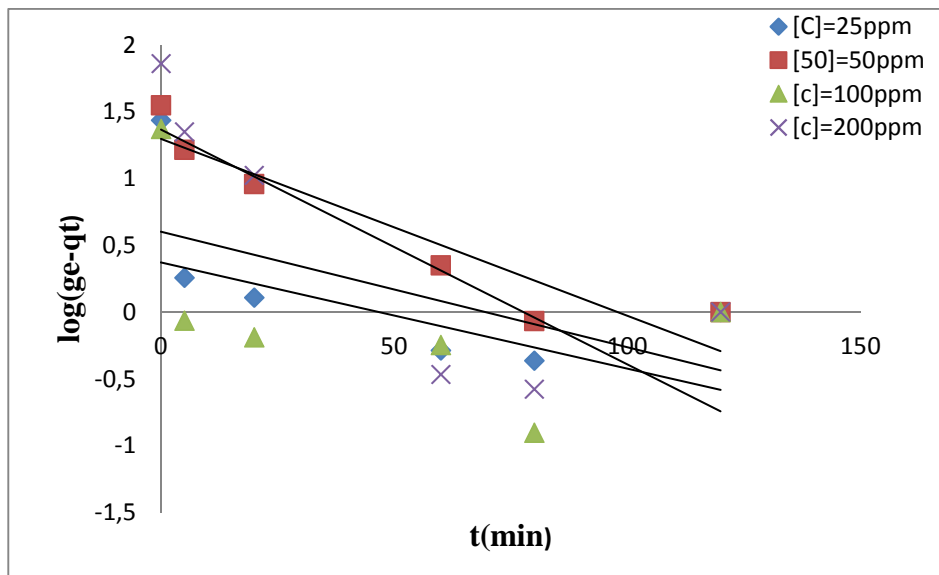


Figure IV.16: Représentation graphique selon le modèle de premier ordre pour le plomb.

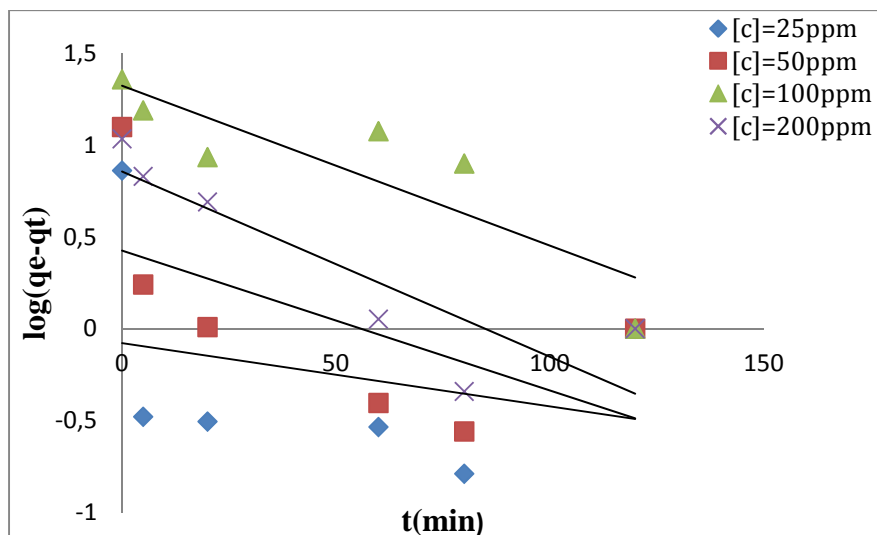


Figure IV.17: Représentation graphique selon le modèle de pseudo-premier ordre pour le nickel.

Les constantes de vitesse k_1 et les quantités Pb, Cd et Ni adsorbées, déterminées expérimentalement et calculées à partir du modèle sont rassemblées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: constante de vitesse du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour les trois métaux avec HAP20Z.

Métal	C_0 (ppm)	K_1 (g/mg min)	q_e (exp) (mg/g)	q_e (calculé) (mg/g)	R^2
Pb	25	0,016	27,247	3,999	0,395
	50	0,026	35,32	19,769	0,880
	100	0,014	23,470	2,355	0,255
	200	0,034	72,373	23,281	0,673
Cd	25	0,014	12,731	4,036	0,0556
	50	0,016	17,512	1,510	0,218
	100	0,022	35,443	32,734	0,930
	200	0,018	21,089	20,941	0,910
Ni	25	0,003	7,259	1,194	0,075
	50	0,001	12,523	2,661	0,381
	100	0,016	22,835	20,989	0,75
	200	0,0203	10,825	7,178	0,765

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les données expérimentales et les données obtenues par le modèle sont très divergentes. La constante de vitesse a aussi une valeur très faible pour les métaux utilisés. Nous pouvons conclure donc qu'il est clair que la cinétique décrite par le modèle de Langergren (pseudo-premier-ordre) n'est pas applicable dans le cas de la rétention du plomb, cadmium et nickel.

IV.6.2. Modèle cinétique de pseudo- seconde ordre

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, représentative du modèle de second ordre à différentes concentrations initiales des métaux, il suffi de tracé t/q_t en fonction du temps. Les résultats sont représentés sur les figures IV.18, IV.19 et IV.20.

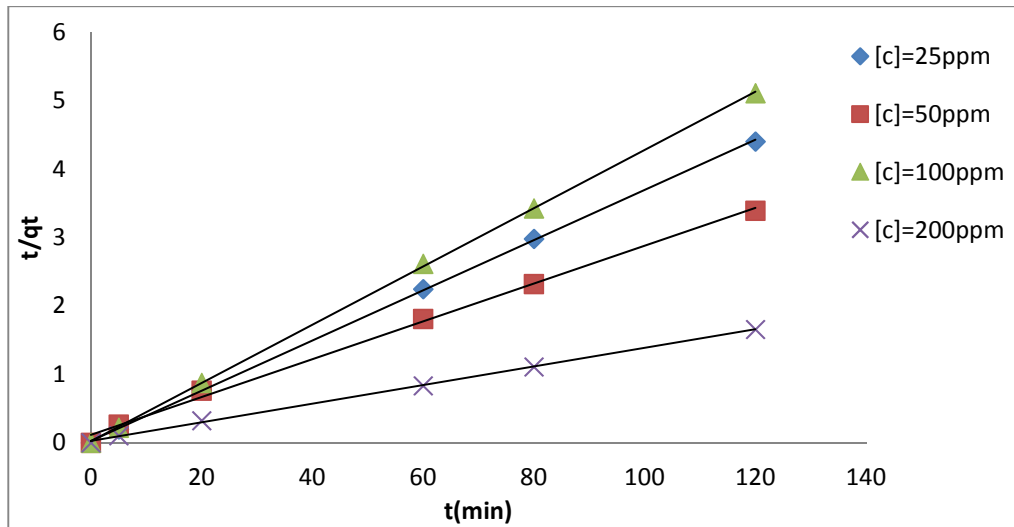


Figure IV.18: représentation graphique selon le modèle de pseudo- second ordre pour le plomb.

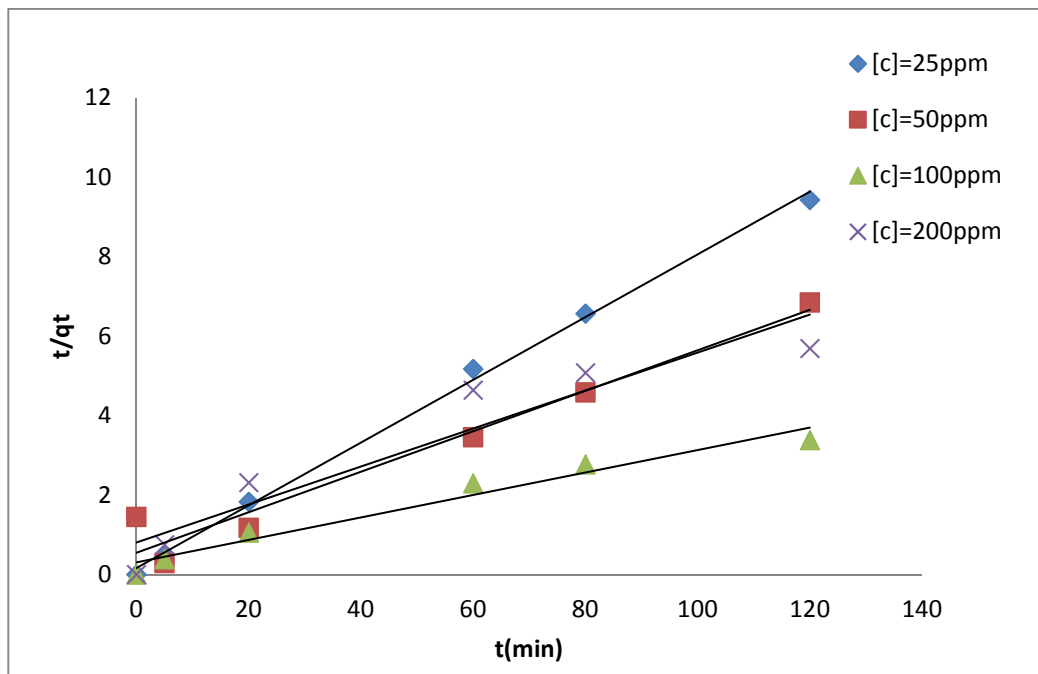


Figure IV.19: Représentation graphique selon le modèle de pseudo- second ordre pour le cadmium.

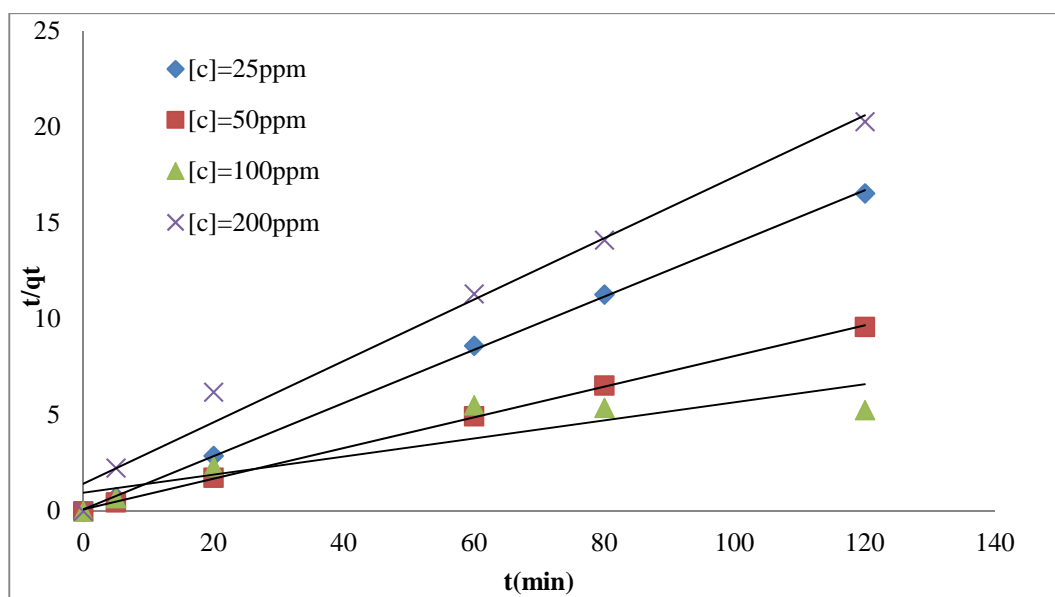


Figure IV.20: Représentation graphique selon le modèle de pseudo- second ordre pour le nickel.

Ces figures montrent que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo deuxième ordre. Les paramètres cinétiques déterminés graphiquement à partir de la loi appliquée sont rassemblés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: constante de vitesse du modèle cinétique second ordre pour les trois métaux avec HAP20Z.

Métal	C ₀ (ppm)	K ₂	q _e (exp) (mg/g)	q _e (calculé) (mg/g)	R ²	q _e
Pb	25	0,011	27,247	27,77	0,999	0,541
	50	0,472	35,32	37,937	0,997	1,777
	100	0,104	23,470	23,809	0,999	0,336
	200	0,007	72,373	76,923	0,999	4,55
Cd	25	0,037	12,731	12,821	0,997	0,09
	50	0,01	17,512	17,544	1	0,03
	100	0,002	35,443	35,714	0,961	0,24
	200	0,007	21,089	21,667	0,989	0,578
Ni	25	0,205	7,259	7,246	0,999	0,013
	50	0,078	12,523	12,276	0,999	0,135
	100	2,296	22,835	21,276	0,792	0,559
	200	0,111	10,825	6,289	0,984	4,536

D'après les résultats obtenus et indiqués dans ce tableau, nous remarquons que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adéquat pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des métaux sur l'adsorbant car les coefficients de corrélation R² sont très proches de l'unité.

D'après les valeurs de q_e données dans le tableau IV.2, nous constatons que la valeur calculée par le modèle du pseudo second ordre est proche de celle déterminée expérimentalement.

IV.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Les courbes présentées ci-dessous présentent les cinétiques de la diffusion intra particulaire pour les trois métaux.

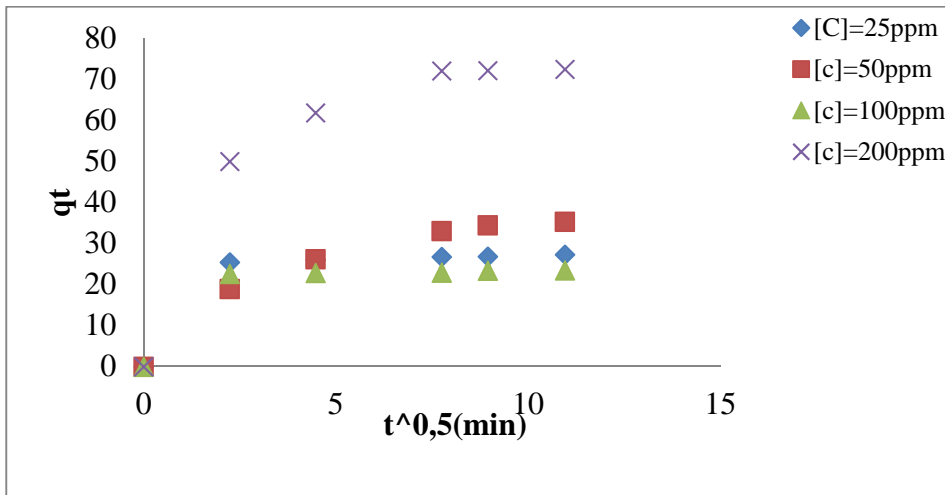


Figure IV.21: Représentation graphique selon le modèle de diffusion intra-particulaire pour le plomb.

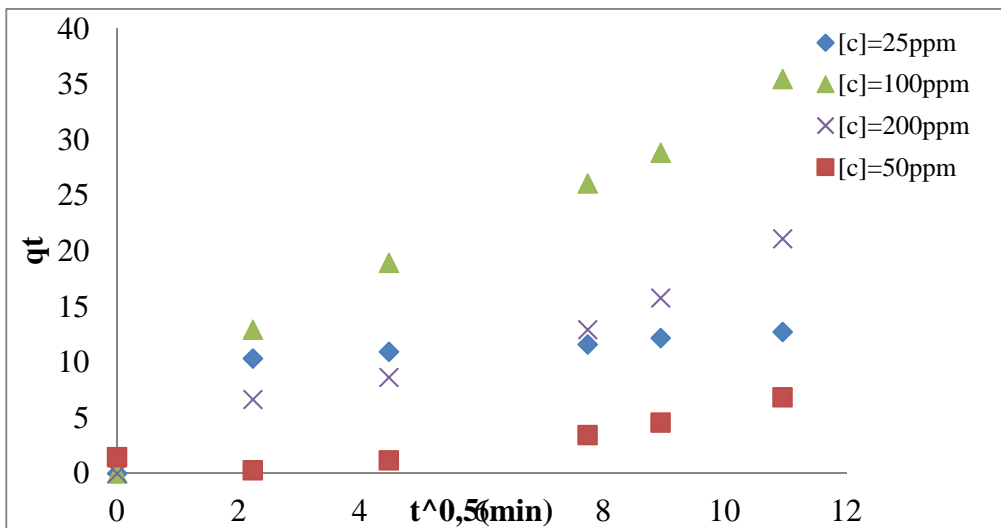


Figure IV.22: Représentation graphique selon le modèle de diffusion intra-particulaire pour le cadmium.

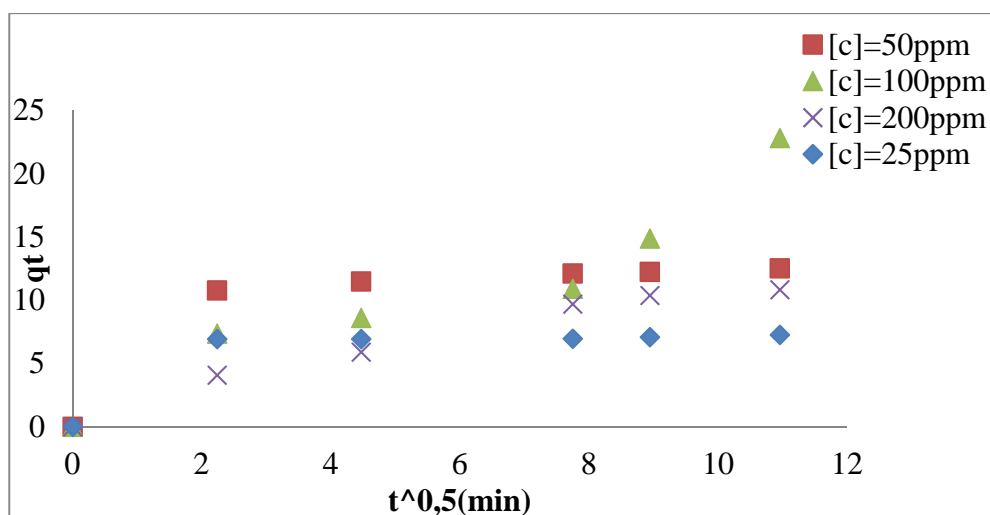


Figure IV.23: Représentation graphique selon le modèle de diffusion intra-particulaire pour le nickel.

Tableau IV.3: constantes de vitesse du modèle de diffusion intra-particulaire pour les trois métaux avec HAP20Z.

Métaux	C_0 (ppm)	K_d (g/mg.min)	R^2	C (mg/g)
Pb	25	1,827	0,505	11,55
	50	2,984	0,851	7,5722
	100	1,547	0,478	10,33
	200	1,517	0,727	22,01
Cd	25	0,899	0,622	4,477
	50	0,808	0,529	0,059
	100	2,968	0,967	3,375
	200	1,734	0,970	0,909
Ni	25	0,475	0,482	3,143
	50	0,876	0,571	4,847
	100	1,731	0,897	0,853
	200	0,995	0,954	1,110

D'après les figures (IV.21, IV.22 et IV.23) on remarque que les courbes obtenues présentent deux de droit, le premier segment est relatif à la diffusion du soluté tandis que le second correspond à l'établissement d'un équilibre. Nous constatons qu'à des concentrations inférieures à 100ppm la majorité des droites ne passent pas par l'origine et que les coefficients de corrélation sont trop faibles. A ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas affirmer définitivement que la diffusion intra-particulaire est le processus limitant. Par contre à des concentrations supérieures à 100ppm ce modèle est applicable, la diffusion devient lente donc c'est l'étape limitant.

IV.7. Isothermes d'adsorption

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude cinétique de l'adsorption des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} sur hydroxyapatite greffe par la zéolithe, nous avons entrepris l'étude des isothermes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption sont les relations entre les masses d'adsorbât, fixons à l'équilibre (q_e) et les concentrations sous lesquelles elles ont lieux (C_e). En général, les concentrations des solutions de cadmium, plomb et nickel retenant par l'adsorbant, sont calculées par les différences entre les concentrations initiales de cadmium, plomb et nickel C_0 et les concentrations finales C . Le tableau ci-dessous rassemble les quantités adsorbées à l'équilibre pour différents métaux lourds (plomb, cadmium et nickel).

Tableau IV.4: données d'équilibres à différents métaux et concentrations.

C_0 (mg/l)	Plomb		cadmium		Nickel	
	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)
25	1,21245	27,23755	9,54857	9,304	16,41087	7,25913
50	13,19972	35,32028	29,1129	12,73143	32,85696	10,8248
100	46,0251	44,6449	59,28562	21,08926	82,17786	10,91214
200	144,74667	72,37333	167,78074	35,47438	171,9352	12,52304

L'analyse des résultats expérimentaux a permis d'avoir les représentations graphiques suivantes:

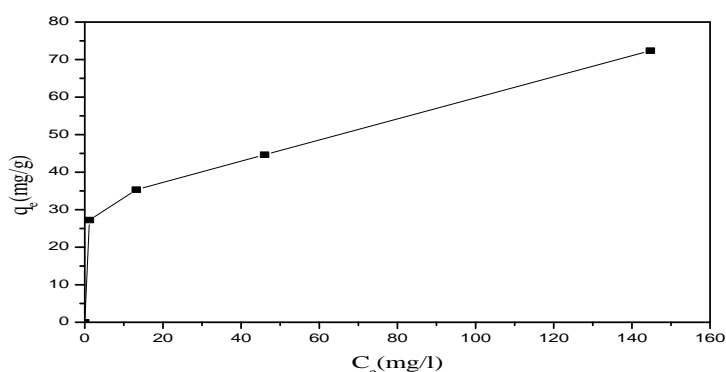


Figure IV.24: Isotherme d'adsorption du plomb sur le mélange HAP 20% de zéolithe. pH= 5, T= 20°C, V_{rot} = 300tr/min, t= 2heurs, C=100ppm, m=1g/l.

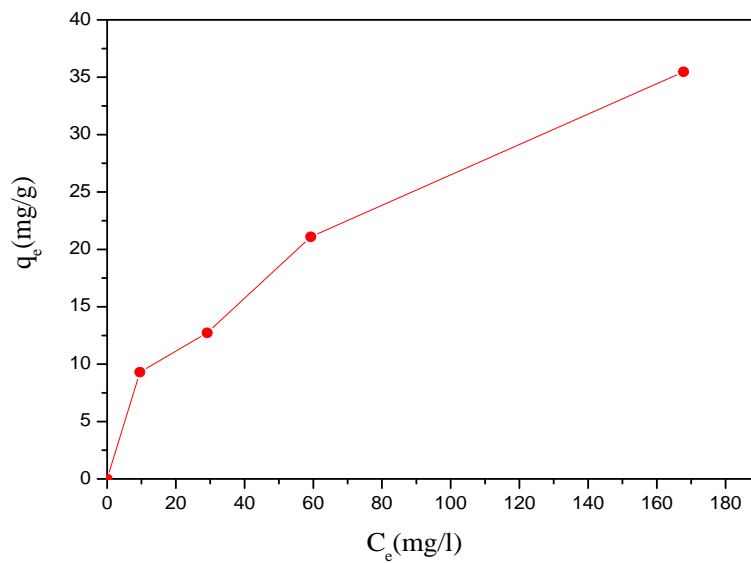


Figure IV.25: Isotherme d'adsorption du cadmium sur le mélange HAP 20% de zéolithe. $\text{pH}= 5$, $T= 20^\circ\text{C}$, $V_{\text{rot}}= 300\text{tr/min}$, $t= 2\text{heurs}$, $C=100\text{ppm}$, $m=1\text{g/l}$.

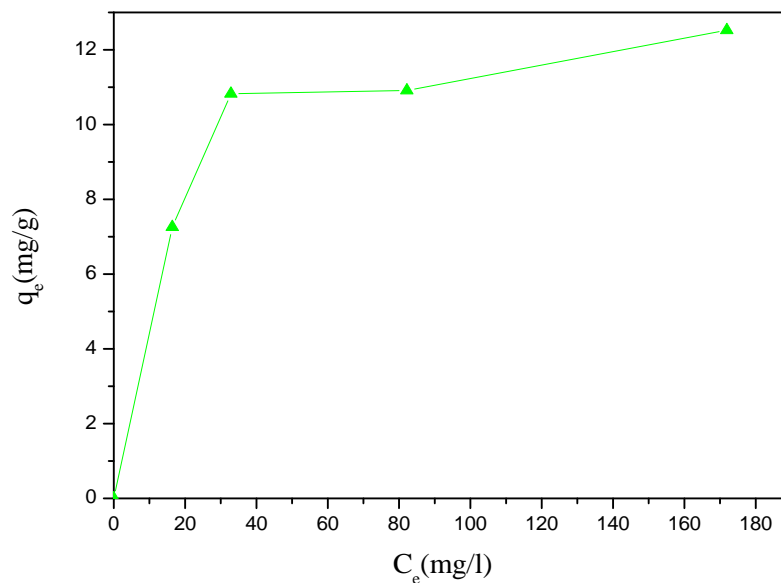


Figure IV.26: Isotherme d'adsorption du nickel sur le mélange HAP 20% de zéolithe.

$\text{pH}= 5$, $T= 20^\circ\text{C}$, $V_{\text{rot}}= 300\text{tr/min}$, $t= 2\text{heurs}$, $C=100\text{ppm}$, $m=1\text{g/l}$.

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption, q_e augmente avec la concentration initiale pour le plomb, cadmium et nickel. Les quantités maximales adsorbées par gramme

d'adsorbant sont respectivement de : 72,37333mg/g, 35,47438mg/g et 12,52304mg/g pour plomb, cadmium et nickel.

Les isothermes sont souvent employées pour établir la capacité maximale d'adsorption des métaux sur des adsorbants ; aussi jouent un rôle important dans l'identification du type d'adsorption.

Nous remarquons que toutes les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure généralement similaire, elles indiquent. Ces isothermes d'adsorption sont de type L₁ (Pb²⁺), L₄ (Cd²⁺), L₂ (Ni²⁺) selon la classification de Gilles et coll. [6], qui est associé habituellement à une adsorption monomoléculaire avec une faible compétition des molécules du solvant. [7,8] L'adsorption la plus importante est observée dans le cas des ions Pb²⁺ sur HAP 20% (Tableau IV.4). Cette meilleure capacité d'adsorption est en parfait accord avec les propriétés structurales et texturales de ce matériau.

IV.7.1. Modélisation des isothermes:

Dans cette étude on va se contenter à l'étude de deux modèles mathématique à savoir celui de Langmuir et Freundlich.

IV.7.1.1. Modèle de Langmuir :

Les isothermes d'adsorption étudiées dans ce travail sont les isothermes de Langmuir sont basé sur l'existence d'un équilibre dynamique entre les entités qui se fixent et celles qui quittent la surface.

La forme linéaire, représentée par les figures IV.27, IV.28 et IV.29 Sont données par l'équation suivante :

$$\frac{C}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$$

Où :

K_L : La constante d'équilibre ;

q_m : La capacité maximale d'adsorption ;

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir, en traçant C_e/q_e en fonction de C_e , une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnées à l'origine $1/q_m K_L$.

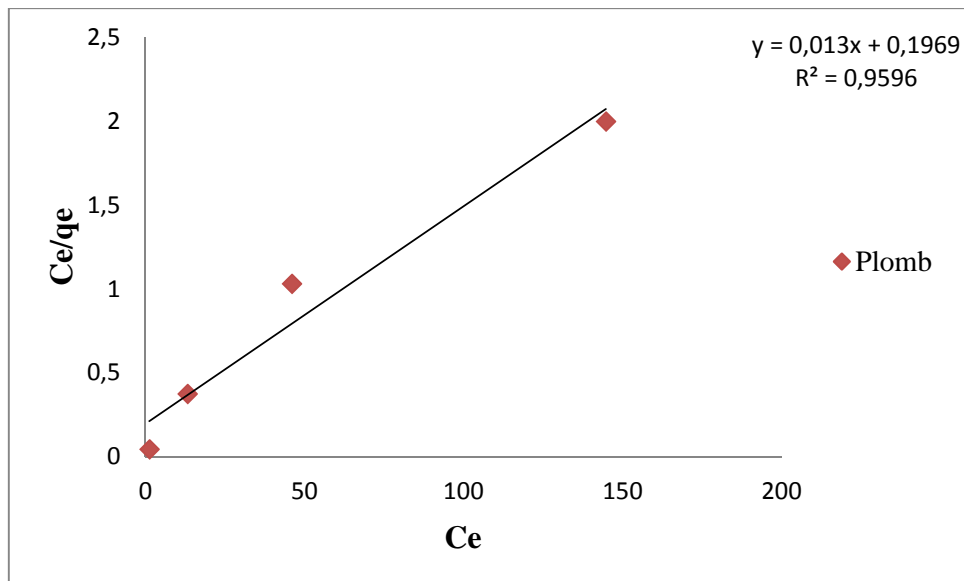


Figure IV.27: Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir relative à l'adsorption des ions Pb^{2+} sur l'apatite préparée HAP 20%Z.

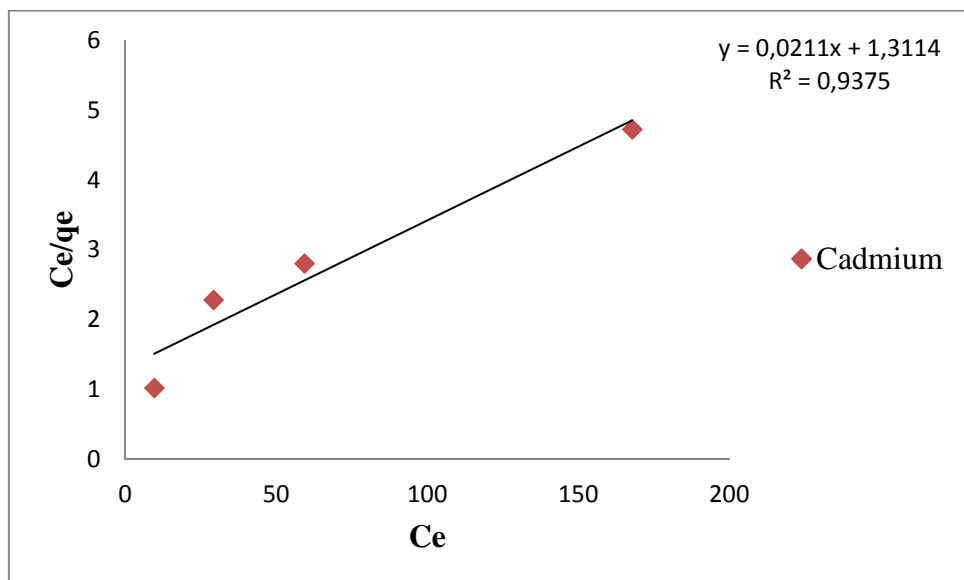


Figure IV.28: Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir relative à l'adsorption des ions Cd^{2+} sur l'apatite préparée HAP 20%Z.

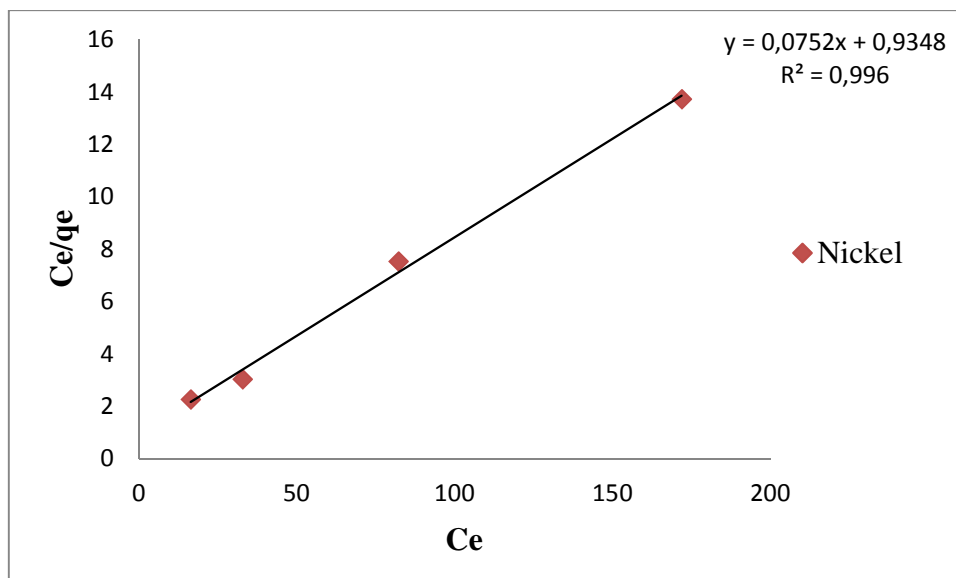


Figure IV.29: Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir relative à l'adsorption des ions Ni^{2+} sur l'apatite préparée HAP 20%Z.

Les valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir sont calculées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de les droites observées sur les graphes précédents.

Le tableau IV.5 présente la capacité d'adsorption maximale q_m , la constante de Langmuir K_L et le coefficient de corrélation (R^2), de différents métaux utilisés.

Tableau IV.5: valeurs des constantes des isothermes de Langmuir sur HAP 20%.

Métaux	q_{\max} (mg/g)	K_L	R^2
Plomb	76,9231	0,06602	0,9596
Cadmium	47,3934	0,01609	0,9375
Nickel	13,2978	0,08045	0,996

En se basant sur les coefficients de corrélation R^2 relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption est proche de 1, ce qui nous permet de conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sur HAP 20%. Le modèle de Langmuir a efficacement décrit les données de sorption avec tout R^2 évalué $> 0,9596$. Selon le paramètre de q_m , sorption sur le hydroxyapatite est produit après le $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. La préférence de la sorption montrée par hydroxyapatite pour le Pb plus que pour Cd et le Ni peuvent être attribués à un plus petit rayon hydraté.

Les groupes actuels sur hydroxyapatite sont OH^- et PO_4^{3-} , qui sont les bases dures de Lewis. Le Pb^{2+} est un acide de Lewis dur limite tandis que Cd^{2+} et Ni^{2+} est un doux acide de Lewis.

Ceci a pu être un des raisons d'une plus grande affinité du Pb par rapport au Cd et au Ni. L'autre raison de l'affinité a pu être l'électronégativité plus haut du Pb que Cd et du Ni pour réactions électrostatiques et intérieures de complexation de surface de sphère [9].

Une autre caractérisation, appelée paramètres d'équilibre ou facteur de séparation (R_L), permet de confirmer si le processus d'adsorption se déroule selon le modèle de Langmuir.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.6 : valeurs de R_L pour différents métaux et concentrations initiales.

C(mg/g)	Plomb		Cadmium		Nickel	
	K_L	R_L	K_L	R_L	K_L	R_L
25	0,06602	0,3773	0,01609	0,7131	0,08045	0,3321
50	0,06602	0,2325	0,01609	0,5542	0,08045	0,1991
100	0,06602	0,1315	0,01609	0,3833	0,08045	0,1105
200	0,06602	0,0704	0,01609	0,2371	0,08045	0,0585

D'après les résultats mentionnés dans le Tableau VI.6, nous remarquons que toutes les valeurs R_L sont comprises entre 0 et 1, cela confirme la validité de ce modèle et signifie que l'adsorption de plomb, cadmium et nickel sur HAP 20% favorable.

IV.7.1.2. Modèle de Freundlich

Comme cité dans le chapitre I, le modèle de Freundlich est bien adapté pour décrire l'équilibre dans le domaine des concentrations moyennes.

La forme linéaire, représentée par les figures IV.30, IV.31 et IV.32 sont exprimée par l'équation suivante :

$$\log(q) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C$$

Où K_F et n sont des constantes sans dimensions.

Le paramètre n est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple adsorbant/adsorbat.

Les résultats obtenus sont représentés selon le modèle de Freundlich, en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ figure IV.30, IV.31 et IV.32, d'où la pente de la droite est $1/n$ et l'ordonnée à l'origine K_f .

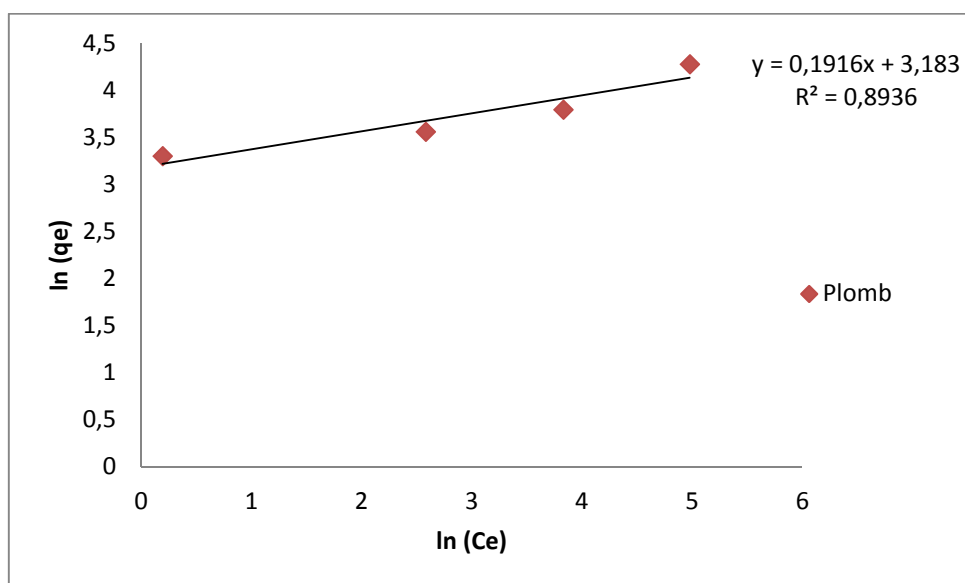


Figure IV.30: Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir relative à l'adsorption des ions Pb^{2+} sur l'apatite préparée HAP 20%Z.

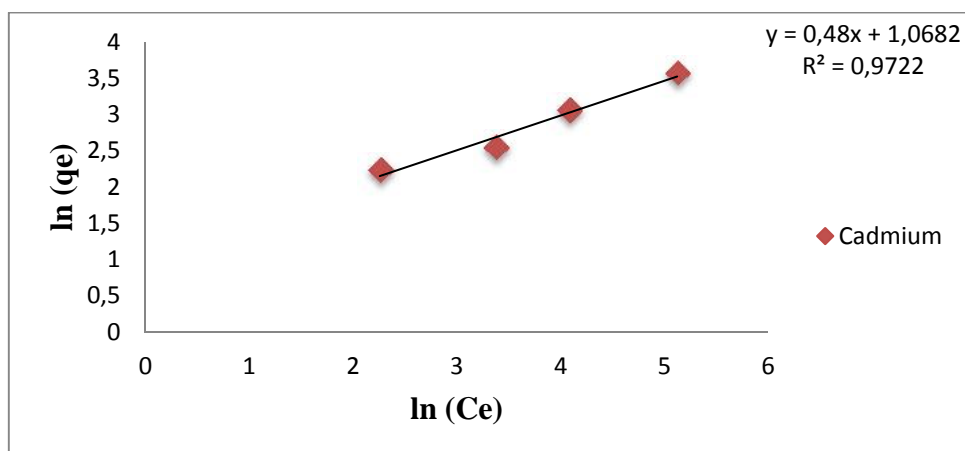


Figure IV.31: Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir relative à l'adsorption des ions Cd^{2+} sur l'apatite préparée HAP 20%Z.

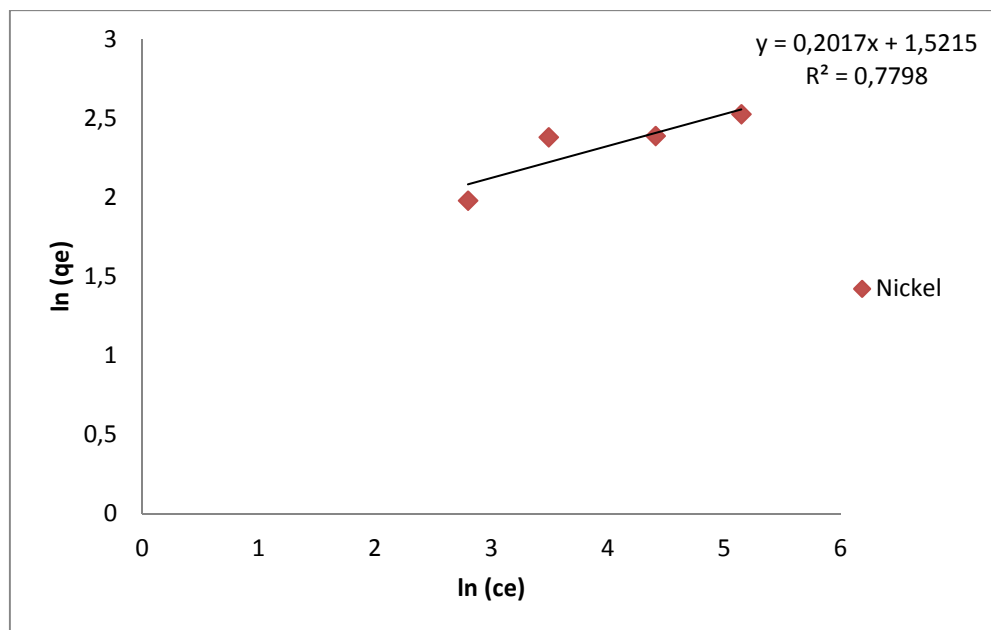


Figure IV.32: Représentation linéaire de l'isotherme de Freundlich relative à l'adsorption des ions Ni^{2+} sur l'apatite préparée HAP 20%Z.

Les isothermes d'adsorption de Freundlich ont été également appliquées au déplacement du Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} sur HAP 20% de zéolithe.

D'après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessous, nous constatons que le rapport $1/n < 1$; ce que veut dire que le processus d'adsorption de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} sur HAP 20%Z est favorable et indique que la capacité d'adsorption est seulement légèrement supprimée aux concentrations inférieures d'équilibre, à propos de la valeur de K_F on remarque que ça valeur est importante pour le plomb par rapport au cadmium et nickel qui suggère que l'adsorbant a une très grand capacité d'adsorption.

Les valeurs des coefficients de corrélation indiquent que ce modèle n'est pas adéquat à notre cas, c'est-à-dire, à l'adsorption du plomb, cadmium et nickel sur la poudre hydroxyapatite de 20% de zéolithe.

A partir des figures précédentes on détermine les paramètres K_F , $1/n$, ces résultats ainsi que les coefficients des corrélations sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau VI.7: valeurs des constantes de modèle de Freundlich à différents métaux.

Métaux	n	1/n	K _F	R ²
Plomb	5,2192	0,1916	24,119	0,9722
Cadmium	2,0833	0,48	2,910	0,8936
Nickel	4,9578	0,2017	4,579	0,7798

En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} sur HAP 20% de zéolithe. La valeur de la capacité monomoléculaire q_m est en bon accord avec la valeur expérimentale maximale de la quantité des ions Pb^{2+} adsorbés. Ceci montre que HAP 20%Z présente une grande affinité vis-à-vis des ions Pb^{2+} .

Références bibliographiques

- [1] - G.Burgot, J.L. Burgot, « Méthodes instrumentales d'analyse chimique et application », Lavoisier 2^{ème} Edition, 2006.
- [2] - S. Touazi, A.Redouni, « Valorisation des lignocellulosiques en charbons actifs en vu de l'épuration des eaux chargées en métaux lourds (cadmium et plomb) », Mémoire d'Ingénieur, Université de Bejaia, 2008.
- [3] - Y. Takeuchi, H. Arai, *Journal of Chemical Engineering Japan*, 23 pp.75–80 (1990).
- [4] - Y. Xu, F.W. Schwartz, *Journal of Contaminant Hydrology*, 15 pp.187–206 (1994).
- [5] - Joel Graindorge, Eic Landot, « La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités » Territorial Editions, (2007).
- [6] - C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, *Theoretical, J. Colloid. Interf. Sci.* 47, pp.755-765 (1974).
- [7] -A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, a critical review, *Chemosphere*, 58, pp.1049–1070 (2005)
- [8] - C.H. Giles, S.D. Forrester, B. J. Hojiwala, An examination of statistical data, *Journal of Colloid and Interface Science*, 50 pp.588- 601(1975).
- [9] - Doyurum, S., Celik, AJ. *Hazard. Mater.* B138, pp.22–28 (2006).

Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce mémoire, apportent une nouvelle contribution à la recherche menée au Laboratoire de Génie de l'Environnement de l'université de Bejaia. Concernant le développement de certaines propriétés de l'hydroxyapatite par l'ajout d'un matériau minéral qui une zéolithe naturelle, et de suivre l'adsorption du cadmium, du plomb et du nickel par l'apatite et principalement « l'hydroxyapatite par greffage d'une zéolithe ».

Le premier objectif de ce travail est de préparer une poudre d'hydroxyapatite à partir de phosphate noir de la région de Djebel Onk (Tebessa), comme précurseur naturel. Ensuite nous avons préparé des mélanges d'hydroxyapatite à différents pourcentage de zéolithe (10 et 20%). Nous avons ensuite calcinée nos échantillons « HAP/ zéolithe et zéolithe » à 200°C pendant une durée déterminée.

Ces poudres ont été soumises à une caractérisation par les différentes méthodes d'analyses disponibles au laboratoire (DRX, IRTF et le BET).

Les résultats de ces caractérisations, nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

1. L'analyse par la DRX a montré que :
 - ✓ Tous les diagrammes obtenus correspondent à celui de l'hydroxyapatite comme phase majoritaire ;
 - ✓ La présence des phases apatitiques assez bien cristallisées. Les raies caractéristiques de la zéolithe identifiées sont plus intenses par rapport à des mélanges d'hydroxyapatite à différents pourcentage zéolithe.
2. L'analyse par IRTF a montré que:
 - ✓ Tous les spectres confirment la présence des groupements caractéristiques de l'hydroxyapatite ;
 - ✓ Les échantillons HAP, HAP10Z, HAP20Z, Zéolithe ont mis en évidence plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux phosphates, aux carbonates et aux ions hydroxyles OH⁻ de l'apatite toute fois, l'intensité des raies caractéristiques des carbonates, des éléments phosphatés et des ions hydroxyles OH⁻ se distingue clairement entre ces échantillons.
3. L'analyse par BET a montré que :

- ✓ L'ajout de la zéolithe a fait augmenter la surface spécifique du l'hydroxyapatite préparée d'une valeur de 95,685 à 113,4 4m²/g .

Concernant l'adsorption des métaux, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- L'adsorption des métaux séparément par l'hydroxyapatite et les composites HAP/ Zéolithe est très rapide avec des taux d'adsorption très élevés.
- Le composite HAP/ 20% Zéolithe est le plus performant. Nous avons enregistré des maximums de rétention d'environ 90% pour le plomb, 80% pour le cadmium et 45% pour le nickel.

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

- ❖ L'adsorption du plomb par le composite HAP/Zéolithe est très rapide avec des taux d'adsorption très élevés par rapport l'adsorption du cadmium et nickel ;
- ❖ L'adsorption est nettement meilleure en milieu légèrement acide (pH=5) ;
- ❖ L'augmentation des taux adsorbée augmente avec les concentrations initiale en plomb, cadmium et nickel de la solution aqueuse ;
- ❖ L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 5min pour le plomb et dix minutes pour le cadmium et nickel ;
- ❖ Les capacités d'adsorption des apatites greffées par la zéolithe paraissent meilleures que celles obtenues avec les apatites naturelle.
- ❖ L'ordre de sélectivités de l'adsorbant vis-à-vis des trois métaux est de l'ordre: Pb²⁺ > Cd²⁺ > Ni²⁺ ceci peut être expliqué sur la base de l'électronégativité des ions métalliques.

Concernant l'étude de la cinétique d'adsorption du Cadmium sur les deux poudres en utilisant les modèles de pseudo-première-ordre, pseudo-second-ordre et de diffusion intraparticulaire, il a été montré que c'est le modèle de pseudo- second- ordre qui décrit correctement ce phénomène d'adsorption. Quant à l'étude du modèle de diffusion intraparticulaire, il a pu mettre en évidence que la diffusion intraparticulaire n'est pas le processus limitant et que la contribution de la diffusion à travers la couche limite qui entoure l'adsorbant n'est pas négligeable.

A partir des valeurs expérimentales de la concentration à l'équilibre et de la quantité adsorbée, nous avons pu calculer les différents paramètres des modèles mathématiques (Langmuir et Freundlich) appliqués aux isothermes d'adsorption sur HAP. Les résultats

obtenus ont révélé une corrélation meilleure entre les points expérimentaux et les valeurs prédites par le modèle de Langmuir, comparativement au modèle de Freundlich.

Les tracés des isothermes et la détermination des différents paramètres, ont permis de constater que le modèle de Langmuir est plus adéquat pour l'adsorption du plomb, cadmium et nickel sur hydroxyapatite et que l'adsorption est de type chimique selon les valeurs d'énergie d'adsorption trouvées.

Pour la suite de ce travail, il serait préférable de compléter cette étude par:

- ❖ Etudier l'effet d'autres paramètres influents sur l'adsorption (la température ; la porosité, l'agitation) ;
- ❖ L'étude du mécanisme d'adsorption sur le composite hydroxyapatite/zéolithe ;
- ❖ L'étude thermodynamique ;
- ❖ De réaliser d'autres essais pour améliorer les équations des isothermes ;
- ❖ Faire d'autres techniques de caractérisation telle que le MEB, ATD/ATG.
- ❖ Etudier plus profondément le système HAP/Zéolithe.

Résumé

Au cours de ces dernières années des études réalisées sur les métaux lourdes ont montré qu'ils sont parmi les éléments les plus toxiques. En effet dans le but d'éviter ce fléau, on a cherché des technologies efficaces pour éliminer ces métaux ou au moins atteindre des concentrations très faibles dans les effluents industriels ou dans les eaux.

La première étape de ce travail a été la synthèse et la caractérisation des poudres naturelles de l'hydroxapatite. Celles-ci ont été extraites à partir du phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa). Suivies d'un greffage à différent pourcentage de zéolithe. Les poudres préparées ont subi une caractérisation par plusieurs méthodes à savoir la DRX, FTIR, BET.

La DRX révèle une modification de la structure de l'hydroxapatite et l'analyse de FTIR révèle une nouvelle bande caractéristique de la zéolithe qui se distingue sur la poudre HAP/Z.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude d'effet de quelques paramètres expérimentaux en utilisant une technique d'adsorption en batch. Les résultats ont montré que la rétention des métaux est rapide où l'équilibre est atteint au bout des dix premières minutes, les taux d'élimination du Pb, Cd et Ni par l'hydroxyapatite/zéolithe sont différents, la cinétique est de pseudo deuxième ordre pour les différents métaux étudiés.

L'isotherme d'adsorption pour le Cd, Pb et Ni a été étudiée sur l'intervalle de concentrations considéré où les données expérimentales sont bien représentées par le modèle de Langmuir.

Mot clés: Hydroxyapatite, Zéolithe, Métaux lourds, Plomb, Nickel, Cadmium, Adsorption, phosphate noir.

Abstract

During these last years of the studies carried out on metals, it was shown that they are among the elements more toxic. In effect, with an aim of avoiding this plague, one sought effective technologies for eliminate these metals or at least to reach very weak concentrations in the industrial effluents or water.

The first stage of this work was the synthesis and the characterization of the natural powders of the hydroxapatite. Those were extracted starting from black phosphate from Djebel Onk (Tébessa). Suivies from one grafted with different percentage of zeolite. The prepared powders underwent a characterization by several methods with knowing the DRX, FTIR, BET.

The DRX reveals a modification of the structure of the hydroxapatite and FTIR analyzes it reveals a new plug characteristic of the zeolite which is distinguished on powder HAP/Z.

The second part was devoted to the study of effect of some experimental parameters by using a technique of adsorption in batch. The results showed that the retention of metals is fast where balance is reached at the end of the ten first minutes, the rates of elimination of Pb, Cd and Ni by the hydroxyapatite/zéolithe are different, the kinetics is pseudo second order for various studied metals.

The isotherm of adsorption for Cd, Pb and Ni was studied on the interval of concentrations considered where the experimental data are well represented by the model of Langmuir.

Keywords: Hydroxyapatite, Zeolite, Metals lourds, Lead, Nickel, Cadmium, Adsorption, black phosphate.