

Mémoire de Master

Présenté par

M^{elle} AGGOUN Kahina & M^{elle} BENMOUFFOK Hamida

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

Option : Génie chimique

THEME

*Elaboration d'un composite
hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du
Cadmium en milieu aqueux*

Soutenu le: 28/ 06 /2014

Devant le jury composé de :

Mr MOUSSACEB Karim

Président

M^{me} AMIMEUR Djamilia

Examinatrice

M^{me} TAKORABET Lynda

Rapporteur

Mr KHIREDINE Hafit

Co-Rapporteur

Année Universitaire 2013/2014

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie de l'environnement de l'université A.MIRA de Bejaia.

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier toutes celles et tous ceux qui ont participé à sa réalisation. Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour effectuer ce travail.

Nous tenons à remercier M^r H. KHIREDDINE de nous avoir accueillies dans son laboratoire et d'accepter de diriger ce travail. Nous lui témoignons aussi nos reconnaissances, pour tous les conseils qu'il nous a apportés, Grace à lui, nous avons beaucoup appris.

Nos vifs remerciements à M^{elle} L. TAKORABET pour ses précieux conseils et son soutien.

Nous tenons également à remercier Mr Moussaceb.K pour avoir accepté de présider ce jury, ainsi que Mme Amimeur.D pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Nos meilleurs sentiments de respect s'adressent à tous les membres du Laboratoire de Génie de l'Environnement (étudiants, enseignants, chercheurs).

Nous sommes particulièrement reconnaissantes à Mr Saou, Mr Hsene, et M^{me} Bennamer de nous avoir aidées.

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, en particulier M^{elle} Kadim Nabila.

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

Dédicaces

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

...Mes parents,

A mes chères petites sœurs warda et célia,

A mon fiancé Lalou et ma belle famille,

*A toute ma famille, mes oncles, mes tantes et mes cousin(e)s en particulier
Lamia et Katia,*

A ma copine Hamida et sa famille,

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

A toute la promotion Génie Chimique 2014.

Kahina

Dédicaces

Je dédie ce présent travail à :

Ma mère et mon père

Mes frères et soeurs

Et à toute ma famille ;

Ma copine Kahina et sa famille

Tous mes amis (es)

A toute la promotion Génie Chimique 2014.

HAMIDA

Liste des abréviations

APE (%) : Pourcentage d'Erreur Moyen.

BET : méthode de Brunauer , Emmett et Teller.

CIRC : Le Centre International de Recherche sur le Cancer.

DRX : Diffraction des Rayons X.

HAP : Hydroxyapatite Phosphocalcique.

HAP_{10Z} : Hydroxyapatite à 10% de zéolithe.

HAP_{20Z} : Hydroxyapatite à 20% de zéolithe.

HAP_{30Z} : Hydroxyapatite à 30% de zéolithe.

IR : Infra-Rouge.

IRTF : spectres Infrarouges par Transformée de Fourier.

IUPAC : l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Ks : produit de solubilité.

MEB : Microscopie Électronique à Balayage.

PZC : Point de charge nul.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

SAA : Spectrophotomètre d'Absorption Atomique.

SS : Surface Spécifique.

TCP α : Phosphate tricalcique α .

Liste des figures

Chapitre I

Généralités sur le processus d'adsorption

Figure I.1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	7
Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.....	8
Figure I.3 : Deux zéolithes naturelles : la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche).....	16
Figure I.4 : Unités de construction secondaire des zéolithes.....	18
Figure I.5 : Mécanismes de formation des zéolithes.....	19

Chapitre II

Généralités sur l'hydroxyapatite et le cadmium

Figure II.1: Projection de la maille de HAP sur le plan (001).....	27
Figure II.2: Spectre IR de l'hydroxyapatite.....	32
Figure II.3: Diffractogramme de l'hydroxyapatite.....	33
Figure II.4: courbe de distribution de plusieurs espèces Cd ²⁺ hydroxylées en fonction du pH.....	38

Chapitre III

Synthèse Et Caractérisation De L'hydroxyapatite

Figure III.1: Diffractogramme DRX de la poudre d'HAP synthétique à 100 et 200°C	44
Figure III.2 : Spectre d'absorption infrarouge de l'hydroxyapatite	45
Figure III.3: spectres d'absorption infrarouge de l'hydroxyapatite à différentes températures d calcination	46
Figure III.4 : le point de charge nulle de la poudre d'hydroxyapatite.....	48
Figure III.5: Les points de charge nulle de différentes masses d'hydroxyapatite.....	50
Figure III.6: Diagramme DRX des mélanges préparés en présence de la zéolithe à différents pourcentages (100°C).....	52
Figure III.7: Diagramme DRX des mélanges préparés en présence de la zéolithe à différents pourcentages (200°C).....	53

Figure III.8 : spectres d'absorption infrarouge des poudres d'hydroxyapatite à différents pourcentages de zéolithe(100°C).....	54
Figure III.9 : spectres d'absorption infrarouge des poudres d'hydroxyapatite à différents pourcentages de zéolithe (200°C).....	54
Figure III.10 : Variation du pH en fonction du temps des solutions aqueuses de HAP et HAP _{10Z} (pH ₀ = 5,7).	56

Chapitre IV

Adsorption du cadmium sur les poudres d'hydroxyapatites

Figure IV.1 : Evolution du taux d'adsorption des deux poudres en fonction du temps du séjour, [Cd ²⁺]=20ppm, C _{susp} =2g/l, pH=2.776, T=20°C, V _{rot} =300tr/min.....	61
Figure IV.2 : Evolution du taux d'adsorption des deux poudres en fonction du temps du séjour, [Cd ²⁺]=40ppm, C _{susp} =2g/l, pH=2.776, T=20°C, V _{rot} =300tr/min.....	61
Figure IV.3 : Evolution du taux d'adsorption des deux poudres en fonction du temps du séjour, [Cd ²⁺]=60ppm, C _{susp} =2g/l, pH=2.776, T=20°C, V _{rot} =300tr/min.....	62
Figure IV.4 : L'évolution du taux d'adsorption de HAP en fonction du temps pour les différentes concentrations en cadmium ; pH=2,776, C _{susp} =2g/L, V _{rot} =300tr/min et T=20°C.....	63
Figure IV.5 : L'évolution du taux d'adsorption de HAP _{10Z} en fonction du temps pour les différentes concentrations en cadmium ; pH=2,776, C _{susp} =2g/L, V _{rot} =300tr/min et T=20°C.....	63
Figure IV.6 : L'évolution du taux d'adsorption en fonction des différentes concentrations en cadmium ; pH=2,776, C _{susp} =2g/L, temps= 4h, V _{rot} =300tr/min et T=20°C.....	64
Figure IV.7 : Evolution du taux d'adsorption des deux poudres en fonction du pH, C=20ppm, C _{susp} =2g/l, T=20°C, V _{rot} =300tr/min.....	65
Figure IV.8 : Evolution du pH final en fonction du temps pour différents pH initiaux. HAP, C _{cd} =20mg/L, C _{susp} =2g/L, V _{rot} =300tr/min, T=20°C.....	66
Figure IV.9 : Evolution du pH final en fonction du temps pour différents PH initiaux. HAP _{10Z} , C _{cd} =20mg/L, C _{susp} =2g/L, V _{rot} =300tr/min, T=20°C.....	66
Figure IV.10 : Influence de la concentration de la suspension sur le taux d'adsorption du Cd sur HAP C _{cd} =100mg/L, pH=2,776, V _{rot} =300tr/min, T=20°C.....	67
Figure IV.11 : Influence de la concentration de la suspension sur le taux d'adsorption du Cd sur HAP _{10Z} C _{cd} =100mg/L, pH=2,776, V _{rot} =300tr/min, T=20°C.....	67
Figure IV.12 : Cinétique d'adsorption Cinétique du cadmium sur HAP à 20°C: Modèle pseudo-premier	

ordre de pseudo-premier ordre.....	69
Figure IV.13 : Cinétique d'adsorption Cinétique du cadmium sur HAP10Z à 20°C: Modèle pseudo-premier ordre de pseudo-premier ordre.....	69
Figure IV.14 : Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du cadmium sur HAP.....	70
Figure IV. 15 : Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du cadmium sur HAP10Z....	71
Figure IV.16 : Représentation de la quantité adsorbée en Cd ²⁺ par l'HAP en fonction de t _{1/2}	72
Figure IV.17 : Représentation de la quantité adsorbée en Cd ²⁺ par l'HAP10Z en fonction de t _{1/2}	73

Liste des tableaux

*Chapitre I
Généralités sur le processus d'adsorption*

Tableau I.1 : Quelques critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption.....	6
Tableau I.2 : Type d'adsorption donné par la valeur de RL	12
Tableau I.3 : Classification des zéolithes par rapport à la taille des pores.....	18
Tableau I.4 : Différents phosphates de calcium	22

Chapitre II

Généralités sur l'hydroxyapatite et le cadmium

Tableau II.1 : Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'HAP disponibles dans la littérature.....	28
Tableau II.2 : Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P.....	30
Tableau II.3 : Quelques exemples de substitutions possibles dans la structure apatitique.....	31
Tableau II.4 : Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite.....	32
Tableau II.5 : Distances interarticulaires et intensités des 10 principales raies DRX de l'hydroxyapatite.....	33
Tableau II.6 : Propriétés physico-chimiques du cadmium.....	36
Tableau II.7 : constante de première hydrolyse de quelques cations (pK1)	37

Chapitre III

Synthèse Et Caractérisation De L'hydroxyapatite

Tableau III-1 : Surface spécifique en fonction de la température de séchage.	47
Tableau III.2 : Abréviations de différents mélanges d'hydroxyapatite et zéolithe.....	51
Tableau III.3 : Surface spécifique des poudres préparées à 100°C.....	55

Chapitre IV
Adsorption du cadmium sur les poudres d'hydroxyapatites

Tableau IV.1. Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour les systèmes cadmium-HAP et cadmium-HAP10Z.....	70
Tableau IV.2. Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour les systèmes cadmium-HAP et cadmium-HAP10Z.....	71
Tableau. IV.3. Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour les systèmes cadmium-HAP et cadmium-HAP10Z.....	73

SOMMAIRE

Sommaire

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

PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Généralités sur le processus d'adsorption

I. Adsorption	5
I.1. Définition	5
I.2. Types d'adsorption	5
I.2.1 Adsorption physique (ou physisorption).....	5
I.2.2 Adsorption chimique (ou Chimisorption).....	5
I.3. Les critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique	5
I.4. Applications de l'adsorption	6
I.5. Description du mécanisme d'adsorption	6
I.6 Facteurs influents sur l'adsorption.	7
I.6.1 Nature de l'adsorbant	7
I.6.2. Nature de l'adsorbat	7
I.6.3. Les conditions opératoires	7
I.7. Les isothermes d'adsorption	8
I.7.1 Représentation des isothermes	8
I.7.1.1 Classe L	9
I.7.1.2 Classe S	9
I.7.1.3. Classe H	9
I.7.1.4. Classe C	10
I.7.2. Modélisation de l'adsorption	10
I.7.2.1 Modèle de Freundlich	10
I.7.2.2. Modèle de Langmuir	11

I.7.2.3. Modèle d'Elovich	12
I.7.3.Cinétique d'adsorption	12
I.7.3.1 Modèle réversible de pseudo premier ordre	13
I.7.3.2. Modèle de la cinétique de pseudo-seconde-ordre	13
I.7.3.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire	14
I.8 Les adsorbants.	14
I.8.1. Le réseau poreux des adsorbants	14
I.8.2 La surface spécifique des adsorbants	14
I.8.3. Principaux types d'adsorbants	15
I.8.3.1.Le gel de silice	15
I.8.3.2 Les charbons actifs.....	15
I.8.3.3 Les argiles activées	15
I.8.3.4. Les alumines	16
I.8.3.5. Les zéolithes	16
I.8.3.5.1 Domaines d'application de la zéolithe	17
I.8.3.5.2. Structures et propriétés	17
I.8.3.5.3. Mécanismes de formation	18
I.8.3.6.Les biomatériaux	20
I.8.3.6.1.Définition	20
I.8.3.6.2. Les différents types de biomatériaux	20
I.8.3.6.3 Généralités sur les apatites	21
I.8.3.6.4 Les phosphates de calcium	21

CHAPITRE II : Généralités sur l'hydroxyapatite et le cadmium

II.1. Hydroxyapatite	24
II.1.1. Méthodes d'élaboration	24
II.1.1.1. Hydroxyapatite Naturelle	24
II.1.1.2. Hydroxyapatite Synthétique	24
II.1.1.2.1. Méthode par voie pyrosol (voie des ciments	24

II.1.1.2.2 Méthode hydrothermale	24
II.1.1.2.3.Méthode sol-gel	24
II.1.1.2.4 Méthode par précipitation	25
II.1. 2.Structures	26
II.1.3 Propriétés de L'hydroxyapatite	27
II.1.3.1 Stabilité chimique	27
II.1.3. 2.Stabilité thermique	28
II.1.3.3 Solubilité de l'hydroxyapatite	28
II.1.3.4. Surface de hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface).....	29
II.1.3.5 La substitution	30
II.1.4. Caractérisation	31
II.1.4.1. Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite	31
II.1.4.2 Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite	33
II.1.5 Utilisations de l'hydroxyapatite	34
II.1.5.1 Domaine biomédical	34
II.1.5.2.Domaine industriel	34
II.1.5.3 Domaine environnemental	34
II.1.6 Rétention des métaux lourds sur l'hydroxyapatite	34
II.6Intérêt de l'hydroxyapatite	35
II.2 Le Cadmium	35
II.2.1 Réactions chimiques pouvant affecter le cadmium en solution	36
II.2.1.1 Hydrolyse des métaux	36
II.2.1.2 Complexation en solution	38
II.2.2 Toxicité du cadmium	39

DEUXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des poudres d'hydroxyapatites

III.1 Introduction	42
III.2 Synthèse des apatites en milieu eau-éthanol	42
III.2.1.Mode opératoire	42
III.2.2 Techniques de caractérisations des poudres	43
III.2.2.1.Caractérisation par diffraction des rayons X	43
III.2.2.2.Caractérisation par spectroscopie infrarouge	44
III.2.2.3 La surface spécifique par la théorie de BET	46
III.2.2.4 Détermination du pH charge point zéro (pH p_{ZC})	47
III.3. Préparation des poudres d'hydroxyapatite à différents pourcentages de zéolithe	51
III.3.1 Caractérisation de différentes poudres	51
III.3.1.1Caractérisation par diffraction des rayons X	51
III.3.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	53
III.3.1.3 La surface spécifique par la théorie de BET	55
III.4. Analyse acido-basique des groupements de surface.	55

CHAPITRE IV : ADSORPTION DU CADMIUM SUR LES POUDRES D'HYDROXYAPATITES

IV.1 Protocole expérimental	58
IV.2 Préparation des solutions	58
IV.3 Analyse des solutions par spectrométrie d'absorption atomique	58
IV.4. Traitement des données expérimentales	59
IV.4.1 Calcul des quantités adsorbées	59
IV.4.2 Pourcentage d'adsorption	60
IV.5 Etude du processus d'adsorption	60
IV.5.1.Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption	60

IV.5.1.1 Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat	60
IV.5.1.2 Influence de la concentration initiale en cadmium	62
IV.5.1.3 Influence du pH de la solution	64
IV.5.1.4 Influence de concentration de la suspension	66
IV.6. Cinétique d'adsorption	68
IV.6.1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	68
IV.6.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre	70
IV.6.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire	72
IV.7 Conclusion	74
Conclusion générale	75
Références Bibliographiques	77

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La pollution des eaux et des sols introduite accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, phénols, hydrocarbures, colorants, etc...) ou agricole (pesticides, engrais, etc...) constitue une source de dégradation de l'environnement et est considérée à l'heure actuelle comme un problème majeur à l'échelle internationale.

Les métaux lourds sont, en effet des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration (norme) et possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles par normes de rejets [1].

Parmi ces métaux lourds, le cadmium qui se trouve à l'état naturel dans la croûte terrestre, peut être lessivé dans les eaux souterraines et les eaux de surface. Des rejets importants de cadmium peuvent aussi être causés par l'activité humaine comme les déchets industriels (en particulier de fonderies et d'établissements de raffinage) et à la lixiviation de décharges, ou carrément provenir de l'atmosphère. Le cadmium peut pénétrer directement dans les réserves d'eau potable par suite de la corrosion de certains matériaux servant à la fabrication de tuyaux galvanisés ou de conduites de distribution de l'eau en engendrant des dégâts sur la santé humaine tels que: des dommages au niveau des reins, une diminution de la densité minérale osseuse, l'hypertension, un dysfonctionnement pulmonaire, cancer des poumons, l'anémie, l'ostéoporoses, l'éosinophilie et l'insomnie[2,3].

Afin de préserver les écosystèmes aquatiques très fragiles et la quantité de la ressource en eau, une nouvelle réglementation visant à assurer un « bon état » de ces milieux a été adoptée. Pour répondre aux objectifs ainsi fixé, plusieurs procédés ont été proposés dans la littérature ; les procédés biologiques, électrochimiques, chimiques et physico-chimiques. Le procédé d'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. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé, mais il reste un procédé

non sélectif et très limité pour la récupération des métaux lourds sous forme de trace. 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 ou trivalents (notamment le chrome) ont été déjà largement montrés. Néanmoins, leur capacité de sorption est limitée par le nombre de sites disponibles lors de l'adsorption. Pour augmenter cette capacité, l'idée est d'associer à l'hydroxyapatite, des « partenaires » chimiques présentant de bonnes affinités vis-à-vis de ces métaux.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail présenté dans ce manuscrit. Il décrit le résultat de nos efforts pour élaborer et caractériser une hydroxyapatite associée à la zéolithe 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 l'adsorbat choisi (le Cadmium) en raison de sa 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 Cadmium sur l'hydroxyapatite et sur le composite hydroxyapatite/zéolithe. Dans cette partie nous avons varié différents paramètres tels que : le temps, concentration en Cadmium, concentration de la suspension et le pH. Nous

avons clôturé ce chapitre par la présentation d'une cinétique d'adsorption conforme 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.

ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

**GENERALITES SUR LE PROCESSUS
D'ADSORPTION**

Face à la réglementation de plus en plus stricte, les métaux lourds sont aujourd'hui les polluants environnementaux prioritaires à éliminer, ils deviennent des problèmes majeurs. Ces métaux lourds toxiques sont retirés des eaux usées afin de protéger les personnes et l'environnement [4]. Actuellement, un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, sont utilisées. Ainsi l'adsorption qui se définit comme "un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases contiguës, selon un arrangement en deux dimensions" a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles ; elle est très simple à appliquer et performante pour l'élimination de certains métaux lourds. L'adsorption est un phénomène de surface, elle est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur [5].

I. Adsorption

I.1.Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [5].

L'adsorption dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [6], elle est favorisée si la masse moléculaire de la molécule adsorbée est élevée et si la taille des grains de l'adsorbant est faible [7]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [6].

I.2. Types d'adsorption

I.2.1.Adsorption physique (ou physisorption)

Met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol et considérée faible : la désorption peut donc être totale [8].

I.2.2. Adsorption chimique (ou Chimisorption)

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal/mol) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [9].

I.3.Les critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique

La Chimisorption se distingue de la physisorption à plus d'un titre. En effet, la chaleur d'adsorption, la vitesse du processus, l'effet de la température sur la quantité adsorbée, la réversibilité et la spécificité dans les interactions fluide-solide représentent des

critères importants de comparaison entre les deux types d'adsorption. Le tableau I.1 comporte quelques critères de distinction entre les deux types d'adsorption définis.

Tableau I.1 : Quelques critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption [10].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaisons	Physiques : Van Der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, Réversible	Lente, Irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Monocouche

I.4. Applications de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [11].

I.5. Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes (figure I.1). Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [6] :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

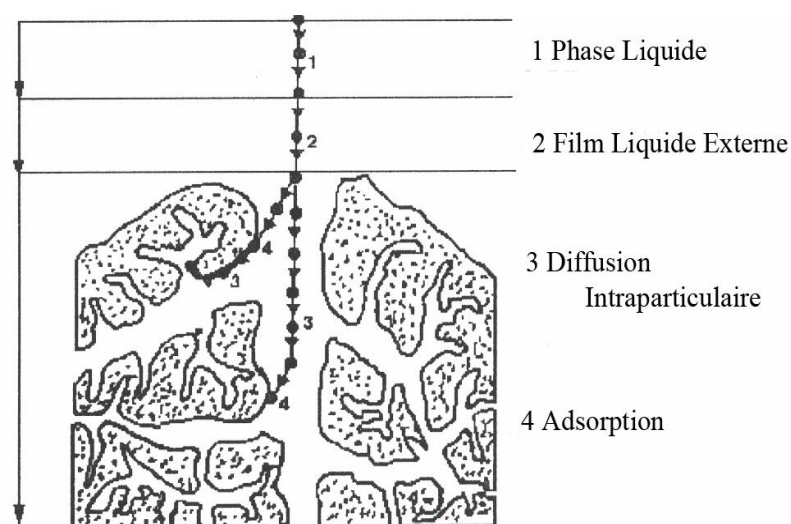


Figure I.1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [6].

I.6. Facteurs influents sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption est un processus qui dépend de plusieurs facteurs, ils sont susceptibles d'influer sur le processus d'adsorption et notamment sur la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [12], nous pouvons citer :

I.6.1. Nature de l'adsorbant [13]

- Surface spécifique ;
- Volume poreux ;
- La nature des groupements fonctionnels de surface.

I.6.2. Nature de l'adsorbat [14]

- Polarité ;
- Solubilité ;
- Poids et saturation moléculaire...

I.6.3. les conditions opératoires [14]

- La température ;
- Le pH de la solution ;
- La vitesse d'agitation ;
- Le temps de contact adsorbat-adsorbant ;
- Les forces ioniques ;
- La concentration en adsorbat et en adsorbant.

I.7. Les isothermes d'adsorption

Les capacités d'adsorption constituent le facteur primordial dans le choix de l'adsorbant et dans la détermination de ses performances. Il est donc essentiel d'étudier les propriétés d'équilibre adsorbant/adsorbat. Les équilibres sont généralement représentés par les isothermes d'adsorption [15], donnant la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté (Eq.I.1) dans un solvant donné à une température constante.

$$q_e = f(C_e) \quad (\text{Eq. I.1})$$

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) [16].

Nous nous proposons de décrire brièvement les isothermes les plus couramment rencontrées dans le cas de l'adsorption solide-solution.

I.7.1. Représentation des isothermes

Les isothermes de fixation sont des représentations graphiques reliant la concentration d'une espèce en solution à l'équilibre et la quantité fixée par la phase solide à température constante.

Giles et al [17], ont proposé un modèle général des isothermes d'adsorption, dont quatre classes nommées par convention S, L, H et C (Figure I.2)

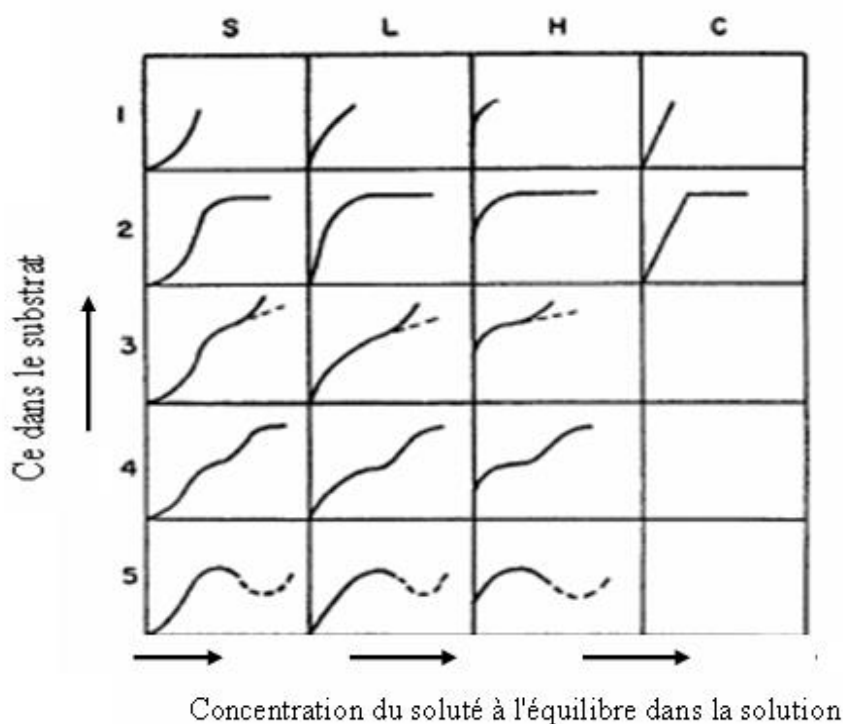


Figure I.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll [17].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [6,17] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ce qui implique l'existence d'une compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites ;
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- L'orientation des molécules à la surface de l'adsorbant. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

I.7.1.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faibles concentrations en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [13,16].

I.7.1.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faibles concentrations, 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 [13,16].

I.7.1.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très

fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [13,16].

I.7.1.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [13,16].

I.7.2. Modélisation de l'adsorption

Les lois qui gouvernent l'adsorption ont surtout été étudiées à l'interface d'une phase solide fixe absorbante et une autre phase en équilibre soit gazeuse ou liquide [18]. Grâce à ces lois, des équations ont été établies afin de modéliser l'adsorption. Différents modèles ont été proposés dans la littérature et les plus utilisés sont :

I.7.2.1. Modèle de Freundlich

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

$$q_e = \frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. I.2})$$

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 [19]. Si:

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

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

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e \quad (\text{Eq. I.3})$$

Le graphe décrivant $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ donne une droite de pente n , dont l'ordonnée à l'origine est $\log K_f$.

I.7.2.2. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est l'une des isothermes la plus utilisée parce qu'elle est simple et a la capacité de représenter les résultats expérimentaux à l'échelle des gammes de concentrations.

L'isotherme de Langmuir s'applique à l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes en négligeant les interactions entre les molécules adsorbées [20].

Cette isotherme repose sur les hypothèses suivantes :

- tous les sites actifs sont identiques ;
- adsorption en monocouche ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface,

$$\frac{q_e}{q_m} = \Theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. I.4})$$

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

Θ : taux de recouvrement

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

L'équation (I.4) peut être linéarisée de différentes manières tableau I.2.

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 :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq. I.5})$$

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

Tableau I.2 : Type d'adsorption donné par la valeur de R_L [21].

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

En portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/Kq_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$. Ces deux données permettent la détermination de deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et K .

I.7.2.3. Modèle d'Elovich

L'équation définissant le modèle d'Elovich est de nature cinétique. La relation d'Elovich diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption : Le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches ; l'équilibre, nous arrivons à :

$$\frac{q_e}{q_t} = K_E C_E \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{Eq. I.6})$$

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 cette équation est un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln K_E q_{\max} - \frac{q_e}{q_{\max}} \quad (\text{Eq. I.7})$$

I.7.3. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendant de la nature et de la complexité du matériau adsorbant [22].

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les

constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant/adsorbat. Les paramètres cinétiques sont utiles pour la prévision du taux d'adsorption, qui fournit une information pour concevoir et modéliser le processus [6].

I.7.3.1. Modèle réversible de pseudo premier ordre

Lagergren [23], a supposé dans ce modèle que 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.

Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. I.8})$$

Où :

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

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

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (\text{Eq. I.9})$$

I.7.3.2. Modèle de la cinétique de pseudo-seconde-ordre

Le modèle du pseudo seconde ordre suggère l'existence d'une chimisorption, il est souvent utilisé avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Il est représenté par la formule suivante [24]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. I.10})$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. I.11})$$

I.7.3.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + c \quad (\text{Eq. I.12})$$

Où:

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

La constante k_d est déduite de la pente de la partie linéaire de la courbe donnant la quantité adsorbée à l'instant t en fonction de $t^{1/2}$ [25].

I.8. Les adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les matériaux ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques [26], ils doivent avoir une surface spécifique et une porosité importante, un prix bas, une sélectivité élevée et l'aptitude à être facilement régénérés [10]. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter leur porosité [11].

I.8.1. Le réseau poreux des adsorbants

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, et selon cette classification il existe 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 [7].

I.8.2. La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbats par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores. Cette distinction vient du fait que, en raison de la proximité des parois, de multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant et l'adsorption est donc beaucoup plus forte que sur la surface externe [11].

I.8.3. Principaux types d'adsorbants

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées [26] et les argiles activées [27].

Les zéolithes se distinguent des autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [26].

I.8.3.1. Le gel de silice

Le gel de silice est un hydroxyde de silicium $\text{Si}(\text{OH})_4$, préparé à partir des silicates de sodium. L'intérieur de chaque grain de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène. La présence de groupements hydroxyles confère une polarité à la surface, ce qui fait que les molécules polaires telles que l'eau, les alcools, les phénols et les amines sont adsorbés préférentiellement par rapport aux molécules non polaires.

Les grains de gel de silice sont poreux et la taille des pores dépend fortement de la méthode de préparation utilisée. La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800 m^2/g [10,28].

I.8.3.2. Les charbons actifs

Les charbons actifs, ont été les premiers matériaux adsorbants à être utilisés à l'échelle industrielle [29]. Ils sont une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée, possédant une surface spécifique très développée, et un haut degré de porosité, possédant un réseau de micropores très développés, ce qui leur confèrent un pouvoir d'adsorption très élevé. Ce sont des carbones que l'on a activés afin d'accroître leur pouvoir adsorbant [6,10]. De nombreux matériaux carbonés, tels que les bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus pétroliers, le lignite sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs commerciaux [30].

I.8.3.3. Les argiles activées

Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [27].

I.8.3.4. Les alumines

Les alumines, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ sont fabriquées à partir de bauxite par traitement thermique. Ce sont des corps extrêmement poreux et partiellement hydratés. Elles sont couramment employées pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides.

I.8.3.5. Les zéolithes

Découvertes en 1756 par le minéralogiste suédois A.F. Cronsted, dans des roches basaltiques, et issues d'un processus de synthèse hydrothermale, les zéolithes sont des composés minéraux basés sur une charpente aluminosilicatée. Elles sont restées cantonnées près de 200 ans dans des musées minéralogiques à cause de leur beauté (Figure I.3).



Figure I.3: Deux zéolithes naturelles: la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche) [31].

Les zéolithes naturelles résultent du mélange de roches et de cendres volcaniques avec des eaux souterraines. Ces solides trouvés même sur Mars, ne sont pas purs, ils contiennent généralement des métaux, du quartz et même d'autres zéolithes [32].

Le terme zéolithe vient du grec *zeo* et *lithos*, qui signifient littéralement *bouillir* et *Pierre* [31]. Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins, naturels ou synthétiques, en structures stables présentant une microporosité structurale très régulière, dans laquelle les cations sont aussi mobiles que dans un liquide [33], résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent [34]. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de taille uniforme qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux. La possibilité de les synthétiser avec des structures, tailles et polarités contrôlées a permis de les utiliser ensuite dans diverses applications allant de la séparation de gaz à des procédés catalytiques. Les recherches dédiées à la synthèse des zéolithes demeurent extrêmement foisonnantes, tel qu'en témoigne le nombre de zéolithes synthétiques par rapport à celui des zéolithes naturelles, respectivement 130 contre 40 [31].

I.8.3.5.1. Domaines d'application de la zéolithe

Aujourd'hui, la zéolithe est impliquée dans plusieurs domaines, notamment comme catalyseur dans l'industrie pétrochimique, comme agent de fabrication dans l'industrie des détergents, comme agent libérant de nutriments dans l'agriculture et l'horticulture, comme absorbant dans de multiples domaines et même comme échangeur d'ions afin de séparer différents isotopes radioactifs dans les déchets nucléaires [35].

I.8.3.5.2. Structures et propriétés

Les zéolithes ont pour formule chimique générale : $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ avec :

M: Cation qui compense la charge négative de l'entité structurale élémentaire.

n: Valence du cation M.

y : Nombre de molécule d'eau par entité structurale élémentaire.

X : ≥ 2 . [36]

La présence d'aluminium entraîne l'apparition d'une charge négative qui est compensée par un cation M^{n+} appartenant généralement aux éléments alcalins ou alcalino-terreux, tels que Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} . Ce cation compensateur est facilement échangeable et peut être notamment remplacé par un ou deux protons H^+ . L'eau peut être éliminée par déshydratation mais cela peut provoquer des modifications de la structure pour certaines zéolithes [34].

Il existe de nombreuses structures de zéolithes qui diffèrent par l'agencement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . C'est à partir de l'enchaînement tridimensionnel de ces polyèdres qu'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 [31].

L'unité primaire de construction des zéolithes a la configuration d'un atome central, normalement de Si ou Al. Les unités de construction secondaire contiennent jusqu'à 16 tétraèdres.

Il existe divers classement des zéolithes, les pétrographes les classent selon le nombre de leurs clivages [37]. Les milieux de la chimie du solide et du catalyseur classent les zéolithes selon la dimension de leurs pores (Tableau I.3), qui dépend du nombre de tétraèdres constituant l'anneau définissant la section du pore (plus large dimension).

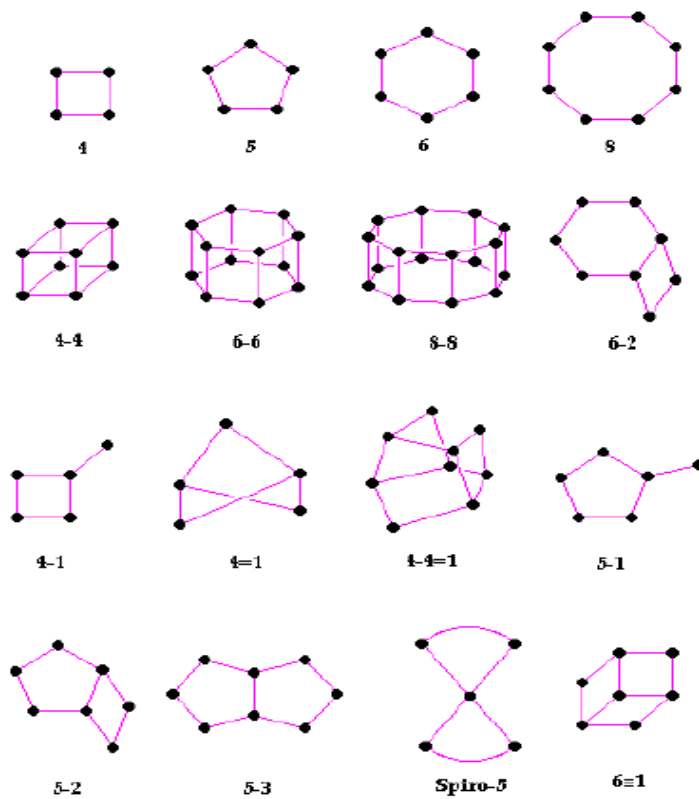


Figure I.4 : Unités de construction secondaire des zéolithes [38].

Tableau I.3 : Classification des zéolithes par rapport à la taille des pores [39].

Nom	Nombre de tétraèdres entourant l'anneau	Diamètre minimal du plus large canal. Å
Sodalite	4 et 6	2,2
Analcime	4, 6 et 8	2,8
Phillipsite	4 et 8	4,8 x 2,8
Harmotome	4 et 8	4,4 x 4,2
Levne	4, 6 et 8	3,2
Erionite	4, 6 et 8	4,2 x 3,6
Chabazie	4, 6 et 8	4,1 x 3,7
Heulandite	4, 5, 6, 8 et 10	7,9 x 3,5
Ferrierite	4, 5, 6, 8 et 10	5,4 x 4,2
Gmelinite	4, 6, 8 et 10	6,4
Mordenite	4, 5, 6, 8 et 12	7 x 6,7
Faujasite	4, 6 et 12	9

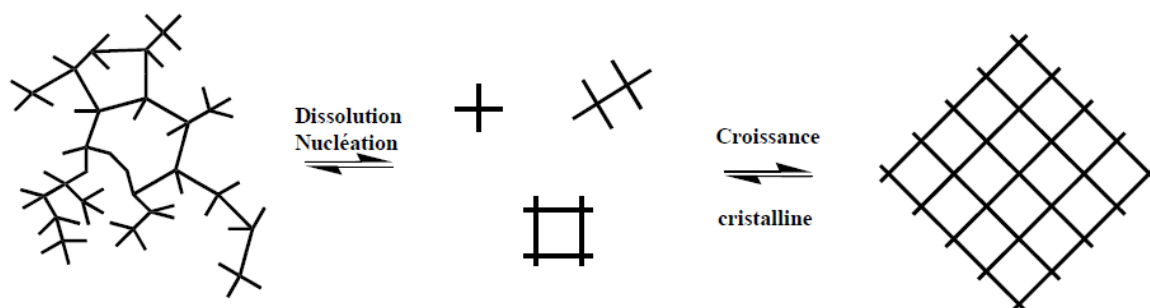
I.8.3.5.3. Mécanismes de formation [31]

Il existe dans la littérature deux mécanismes qui permettent d'expliquer la formation de zéolithes, composés ordonnés et cristallisés, à partir d'un hydrogel, qui est une phase amorphe. Ces mécanismes sont une suite de processus consécutifs, entrant en compétition les uns avec les autres, et ayant différentes énergies d'activation. Cependant, ces processus – qui

dépendent d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques, tel que le pH, la température, la nature et la concentration des différents réactifs – étant complexes, leur interprétation et compréhension ne sont pas triviales et sont encore sujettes à de nombreuses controverses (Figure I.5).

Le premier de ces mécanismes consiste en une cristallisation depuis la phase liquide du gel. Cette cristallisation s'effectue en plusieurs étapes : tout d'abord la phase solide du gel est dissoute progressivement grâce à des agents minéralisants, comme les ions hydroxyde ou fluorure. Elle permet de réguler la concentration des réactifs au cours de la synthèse. Vient ensuite une étape dite de germination et de croissance, c'est-à-dire une étape où les premiers cristaux de zéolithe vont apparaître et grandir.

a) Premier mécanisme :



b) Deuxième mécanisme :

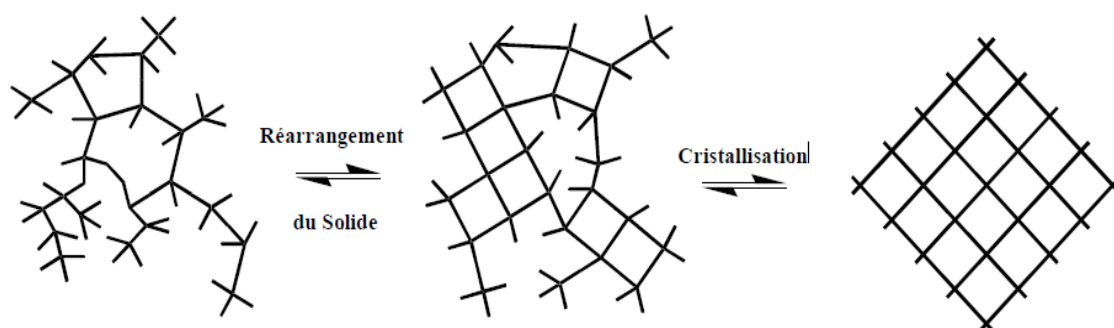


Figure I.5 : Mécanismes de formation des zéolithes [31].

Dans le second mécanisme, la formation de la zéolithe peut être expliquée par le réarrangement de la phase solide amorphe du gel en un solide cristallisé. Dans les deux cas, la présence de structurant est nécessaire à la formation de la structure cristalline. Ces structurants sont essentiellement de trois types, soit des ions alcalins ou alcalino-terreux (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...), des ammoniums quaternaires ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$, $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$...) ou bien des molécules d'eau.

I.8.3.6. Les biomatériaux

Les techniques de dépollution restent toujours un problème très complexe, même si quelques-unes d'entre elles ont déjà fait leur preuve, les difficultés et les inconvénients en termes de temps, de coût, de transport et d'effets secondaires...etc., rencontrés pour chaque technique ont incité à la recherche d'autres techniques plus avantageuses. Les travaux de recherche sont orientés vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles tels que les biomatériaux [7].

I.8.3.6.1. Définition

Cette notion de biomatériaux est très vaste et regroupe de nombreux produits d'origine naturelle ou issus de la synthèse de matériaux [40]. La société européenne des biomatériaux a défini lors de la conférence de Chester en 1991 un biomatériau comme «un matériau conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, en participant à la constitution d'un dispositif à visée diagnostique ou à celle d'un substitut de tissu ou d'organe ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou d'assistance) fonctionnelle [41].

Étant donné l'étendue de la définition des biomatériaux, il est coutumier de les classer en 4 groupes en fonction de leur nature chimique : les métaux et alliages métalliques, les céramiques, les polymères et les matériaux d'origine naturelle [40].

Le domaine des biomatériaux est aujourd'hui en plein essor. Les phosphates de calcium se sont imposés depuis une vingtaine d'années dans le domaine des biomatériaux à usage orthopédique. Ils ont montré des propriétés intéressantes de bio-activité et d'ostéo-conduction. Ces nouveaux matériaux à base de phosphate de calcium, présentant une stabilité chimique et une capacité de rétention durable d'un grand nombre d'éléments chimiques, ont été testés [42]. Ces matériaux sont considérés comme excellents biomatériaux. On les rencontre aussi bien dans l'émail dentaire dur et résistant que dans l'os, sous différentes stœchiométries et différentes cristallinités [43].

Les différents phosphates de calcium participent à la constitution de nombreux biomatériaux soit sous forme massive (céramiques, ciments), soit sous forme de dépôts ou dans des matériaux composites [44].

I.8.3.6.2. Les différents types de biomatériaux

La nature (métaux, greffes d'origine biologique, céramique,...), les applications biomédicales (prothèses, revêtements prothétiques, comblement de défauts osseux, ...) et les

propriétés des biomatériaux (stabilité à long terme de l'implant, dégradation contrôlée,...) sont très diverses [45]. Il existe donc une grande diversité de biomatériaux que l'on peut classer en quatre grandes catégories suivant leur nature [46].

- a) biomatériaux métalliques
 - alliages métalliques (TiAl₆V₄, CrCO₃, ...)
 - métaux purs (Au, Pt, Ti, Ta, W, ...)
 - composés intermétalliques (Ag-Sn-Ag, ...)
- b) biomatériaux polymère
 - Elastomères (silicones, polyuréthane, ...)
 - Biorésorbables (acide polylactique et polyglycolique, ...)
- c) Biomatériaux naturels
 - D'origine animale (allogreffes, xéno-greffes, ...)
 - D'origine végétale (cellulose, ...)
- d) Biomatériaux céramiques
 - Céramiques bioinertes (oxydes, carbures, carbone, ...)
 - Céramiques bioactive (hydroxyapatite, verres bioactifs, sels de calcium, vitrocéramiques)

I.8.3.6.3. Généralités sur les apatites

L'apatite est un nom générique désignant des phosphates de chaux naturels, ce sont des minéraux accessoires des roches éruptives et métamorphiques, fréquents en outre dans les gîtes phosphatés sédimentaires [47].

Le terme, créé en 1808 par Werner, vient du grec « apataein » qui veut dire tromper. En effet, on peut confondre une apatite avec des pierres précieuses telles que la tourmaline, l'aigue-marine ou l'améthyste [48]. Ce terme a été donné à une famille de minéraux répondant à la formule générique : $M_{10}(XO_4)Z_2$ où M représente généralement un cation bivalent (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , ...), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{-3} , AsO_4^{-3} , VO_4^{-3} , MnO_4^{-3} , ...) et Z un anion monovalent (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , ...) [49].

I.8.3.6.4. Les phosphates de calcium

La plupart des études menées sur les apatites ont porté leur plus grand intérêt aux phosphates de calcium, en raison notamment de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline, permettant diverses substitutions de cations et/ou d'anions. En effet, les phosphates de calcium ont souvent une forte capacité d'immobiliser des ions, quand elles sont mises en contact de solutions aqueuses [10]. Ils forment une famille de composés chimiques de

structures et de compositions variables, ils peuvent apparaître sous différentes formes : hydratés, hydroxydes ou anhydres [48].

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 [49]. Ainsi, en fonction du rapport molaire Ca/P [50], nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphate de calcium [49].

Tableau I.4 : Différents phosphates de calcium [51].

Symbole	Nom	Formule	Ca/P
TTCP	Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$	2,00
HAP	Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
β TCP	Phosphate tricalcique anhydre	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
OCP	Phosphate octocalcique	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6,5\text{H}_2\text{O}$	1,33
DCPD	Phosphate dicalcique dihydraté	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
DCPA	Phosphate dicalcique anhydre	$\text{CaH}(\text{PO}_4)$	1,00
PPC	Pyrophosphate de calcium	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}$	1,00
MCPM	Phosphate monocalcique mono hydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	0,50
PCP	Phosphate monocalcique anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,50

CHAPITRE II

GENERALITES SUR L'HYDROXYAPATITE ET LE CADMIUM

Les phosphates de calcium évoluent en milieu naturel vers la structure apatitique. L'apatite est donc le minéral phosphaté le plus abondant sur terre et se forme dans un grand nombre d'environnement [52].

Les apatites se sont imposées depuis une vingtaine d'années dans le domaine de traitement des eaux et ont montré des propriétés intéressantes de stabilité thermique et chimique. Parmi ces apatites, l'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP), présente des propriétés physico-chimiques importantes qui lui permettent d'envisager son utilisation comme décontaminant des effluents liquides pollués par les métaux lourds [53].

II.1. Hydroxyapatite

II.1.1. Méthode d'élaboration

L'hydroxyapatite peut être d'origine naturelle ou synthétique. Elle est préparée par plusieurs méthodes.

II.1.1.1. Hydroxyapatite Naturelle

Il existe deux types de source d'apatites : une biologique comme l'os, les dents, les coquilles d'œufs, les coquillages et une autre obtenue à partir de dépôts minéraux comme les roches de phosphate tel que le phosphate noir.

II.1.1.2. Hydroxyapatite Synthétique

De nombreuses méthodes de préparation des apatites sont proposées dans la littérature. Toutefois, les différentes synthèses peuvent être classées en deux grandes catégories ; la voie sèche qui fait intervenir des réactions en phase solide qui requiert des températures relativement élevées et des traitements thermiques assez longs. Ce mode de synthèse permet en revanche d'obtenir des poudres stœchiométriques bien cristallisées. Par contre, la voie humide fait intervenir des réactions de précipitation en phase aqueuse [54].

II.1.1.2.1. Méthode par voie pyrosol (voie des ciments)

Ce procédé est fondé sur la pyrolyse d'un aérosol, qui est produit grâce aux vibrations engendrées à la surface d'une solution par un faisceau d'ultrasons dirigé vers l'interface gaz/solide [49, 55].

II.1.1.2.2. Méthode hydrothermale

Elle est basée sur des réactions acido-basiques entre des phosphates de calcium à caractère acide et des phosphates de calcium à caractère basique à basse température (200°C) pendant 45h cela conduit à une phase unique qui est l'hydroxyapatite[56].

II.1.1.2.3. Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique appropriée pour synthétiser des poudres de grande pureté grâce au contrôle précis des paramètres du processus. Les particules primaires ainsi obtenues sont caractérisées par des nano-dimensions. De plus, la forte réactivité de la

poudre sol-gel autorise une réduction de la température du procédé, et empêche les phénomènes de dégradation lors du frittage. La majeure limitation de ce procédé réside dans la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le coût élevé des réactifs [51, 57].

II.1.1.2.4. Méthode par précipitation

La méthode par précipitation est la seule ne faisant pas intervenir des hautes températures, elle permet par conséquent d'obtenir des apatites peu cristallisées présentant des surfaces spécifiques élevées. Cette méthode sévère donc être la plus adéquate à notre étude, car elle fournit des poudres modulable de point de vue de leur réactivité [49]. Le principe général de cette méthode est d'ajouter goutte à goutte ou d'un seul coup un réactif en phase aqueuse à l'autre réactif en phase aqueuse avant de laisser le mélange, mis au pH voulu, sous agitation à une température comprise entre 25°C et 100°C généralement pendant un temps variant de 5h à 24h. Les réactifs communément utilisés peuvent être de deux types :

a) Premier type

Dans le cas d'une neutralisation directe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et H_3PO_4 vont être les réactifs privilégiés et ce choix présente l'avantage de ne pas laisser de contre-ions résiduels [58]. En revanche les HAP résultantes sont souvent assez carbonatées ce qui peut rendre complexe l'évaluation de leur réactivité basique.

b) Deuxième type

Dans le cas d'une double décomposition par précipitation continue on utilisera plutôt $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [59], et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [60], ou $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ car bien qu'il soit possible de trouver des traces de nitrates et d'ions ammonium dans les HAP finales, ces ions sont facilement éliminés par le chauffage. L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans les risques d'irreproductibilité surtout en termes de stœchiométrie. En effet le nombre de paramètre à contrôler avec précision est plus important pour cette méthode que pour les autres (pH, vitesse d'ajout, température de synthèse, réactifs de départ, vitesse d'agitation...). Mais cette versatilité est aussi l'avantage principal de cette technique puisqu'il est possible de faire varier un à un ces paramètres pour étudier leur impact sur le matériau final en terme de morphologie, de stœchiométrie ou d'activité catalytique et donc d'obtenir une grande variété d'échantillons [59]. Avec cette méthode de synthèse les particules obtenues sont souvent plus fines et les surface spécifiques plus élevées que celles obtenues pour une synthèse par méthode sèche qui nécessite des températures élevées [61].

II.1.2. Structures

L'hydroxyapatite est de la famille des apatites de formule chimique $(\text{Me})_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$, ou Me représente un cation bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ...) distribué dans deux sites cristallographiques, XO_4 et Y sont respectivement des anions trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , ...) et monovalent (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , ...) [62,63]. Une particularité de cette structure réside dans sa capacité de former des solutions solides et à accepter un grand nombre d'éléments substituant. Les cations bivalents peuvent être remplacés par des cations monovalents (Na^+ , K^+ , ...) ou trivalents (La^{3+} , Eu^{3+} , Ga^{3+} , ...). Les groupements $(\text{XO}_4^{3-})_3$ peuvent être substitué par des anions bivalents (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...) ou tétravalents (SiO_4^{4-}). Même, les groupements Y- peuvent être substitués par des ions bivalents (CO_3^{2-} , O^{2-} , S^{2-} , ...) et/ ou par des lacunes. Les mécanismes de compensation de charges mis en jeu lorsque des ions de valence différente coexistent sur le même site, impliquent des modifications structurales et la création de lacunes cationiques (sites Me) et/ ou anioniques (sites Y). Aucune apatite possédant des lacunes sur les sites XO_4^{3-} n'a cependant été décrite [63].

L'hydroxyapatite de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4^{3-})_6(\text{OH})_2$ est un phosphate de calcium dont l'anion monovalent est un « OH^- ». Il est abrégé soit: HA ou HAP. La dernière abréviation (HAP) est retenue dans ce mémoire. En général, l'HAP cristallise dans le système hexagonal P63/m, ses paramètres du maille sont: $a=b= 9.432 \text{ \AA}$ et $c = 6.881 \text{ \AA}$. Sa structure cristallographique consiste en un empilement de groupements phosphate qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c. Le premier coïncide avec l'axe ternaire de la structure. Ces tunnels sont occupés par des ions calcium notés Ca(I). Le second type de tunnel, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, est bordé par des atomes d'oxygène et les autres ions calcium, notés Ca(II), et est occupé par les ions OH^- (fig. II-1) [64]. HAP stœchiométrique est caractérisée par le rapport molaire (Ca/P= 1.67), dont le Ca représente 40.3% et 18.4% P (en masse) [65]. Des études théoriques récentes ont montré que les deux structures (monoclinique et hexagonale) sont énergétiquement acceptées pour HAP [66].

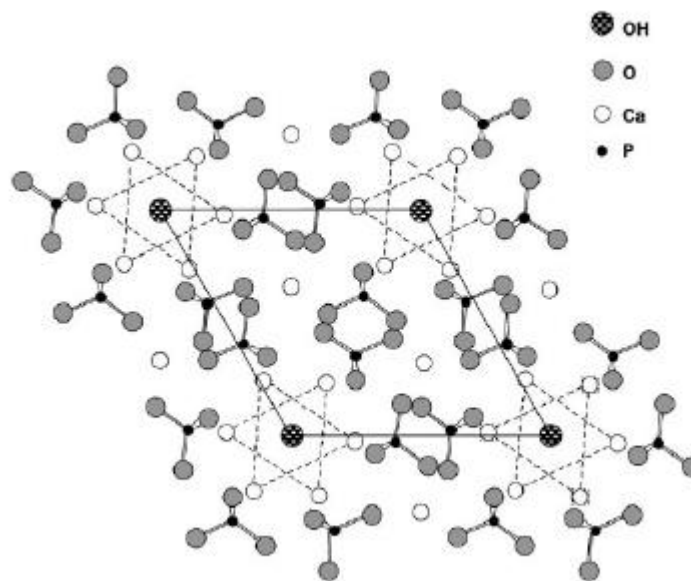


Figure II-1: Projection de la maille de HAP sur le plan (001) [64].

II.1.3. Propriétés de L'hydroxyapatite

Les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration. Leurs caractéristiques physico-chimiques déterminantes sont en particulier leur surface spécifique et leur composition chimique [67].

Parmi les facteurs qui influent sur la stabilité des apatites, nous citons en particulier la température, la pression et la composition chimique [48].

L'hydroxyapatite présente des propriétés remarquables ayant un intérêt dans le domaine de rétention des métaux lourds et autres domaines d'application tel que catalyse biomédicale.

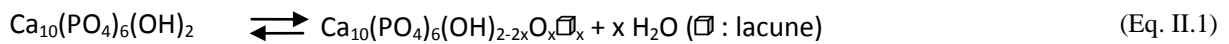
II.1.3.1. Stabilité chimique

L'hydroxyapatite possède une stabilité chimique très importante, en milieux de PH neutres et basiques, qui est liée à sa faible solubilité rétrograde : elle diminue quand la température augmente [68]; et aux groupes fonctionnels de sa surface. Ces deux derniers sont considérés comme les principaux facteurs de rétention des métaux lourds [69]. De plus, le réseau apatitique se restaure naturellement par accumulation d'énergie [68].

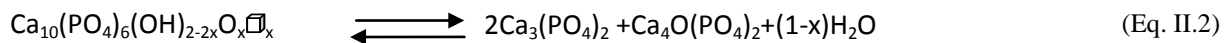
II.1.3.2. Stabilité thermique

L'hydroxyapatite est thermodynamiquement stable. Elle peut se décomposer en phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP) et phosphate tétracalcique $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (TCPM) à température très élevée, fonction de la pression de vapeur d'eau [49].

La déstabilisation de l'hydroxyapatite débute par sa déshydroxylation en Oxyhydroxyapatite à partir de 850°C sous air ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 3,5 \text{ kPa}$), selon la réaction :

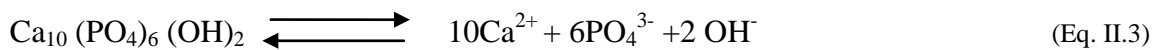


Dès que la température de décomposition est atteinte, soit environ 1400°C , l'Oxyhydroxyapatite se dissocie en TCPM et en TCP α , qui est une variété allotropique du TCP stable au-dessus de 1180°C , selon la réaction :



II.1.3.3. Solubilité de l'hydroxyapatite

L'équilibre de solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



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

$$K_{\text{SP}} = (\text{Ca}^{2+})^{10} (\text{PO}_4^{3-})^6 (\text{OH}^-)^2 \quad (\text{Eq. II.4})$$

Où les parenthèses représentent l'activité de l'espèce en solution. Le tableau II.1 rassemble quelques valeurs de produit de solubilité proposées dans la littérature, à 25°C [70].

Tableau II.1 : Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'HAP disponibles dans la littérature.

Référence	K_{SP}
J.C.Elliot [71]	$6,62 \cdot 10^{-126}$
H.McDowell et coll, [72]	$9,24 \cdot 10^{-126}$
P.Vieillard et Y.Tardy[73]	$2,15 \cdot 10^{-126}$

Y.Avnimelech coll,[74]	$3,98 \cdot 10^{-126}$
------------------------	------------------------

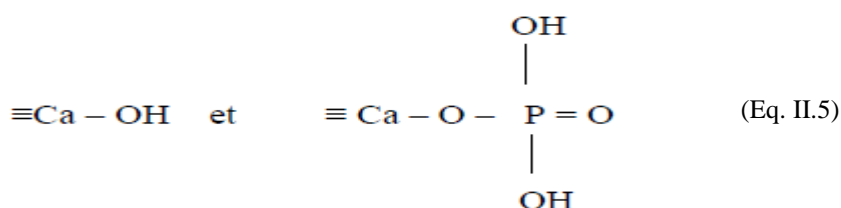
II.1.3.4. Surface de hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface)

La réactivité chimique des minéraux est liée aux propriétés de leur surface [69], telle que plus la surface spécifique est grande, plus les poudres peuvent être considérées comme réactives [57]. Le réseau cristallin est cassé à la surface des minéraux, laissant les atomes de la surface insaturés du point de vue de leur coordination. En milieu aqueux, la tendance à satisfaire la coordinance de ces ions est le moteur de la chimio-sorption de l'eau qui entraîne sa dissociation et sa combinaison, laissant apparaître les groupes fonctionnels de surface [69].

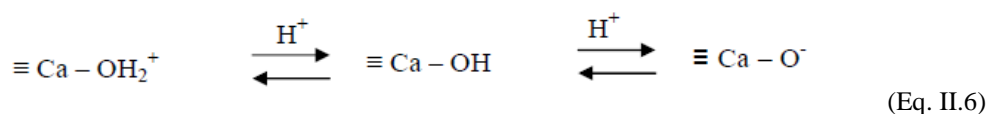
On retrouve dans la littérature des surfaces spécifiques très variées .En générale, HAP est utilisée sous forme cristalline, les poudres synthétiques sont par conséquent calcinées à différentes températures pour augmenter leur cristallinité et éliminer les impuretés. Cette calcination engendre une diminution de la surface spécifique [57]. Les particules du matériau s'agrandissent de plus en plus, ce qui limite l'existence de pores à la surface du solide en favorisant le phénomène de croissance granulaire par rapport à la nucléation [48].

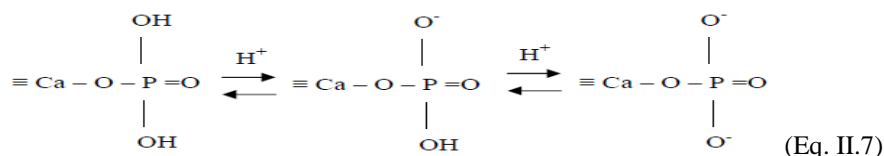
L'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de natures différentes :

Des groupements fonctionnels phosphate et des groupements fonctionnels hydroxyle. La surface de l'hydroxyapatite a des propriétés amphotères et porte les sites suivants [69] :



Ces derniers sont susceptibles d'adsorber ou de libérer des ions hydrogène selon les réactions [69] :





Raynaud et ses collègues [75], ont effectué des synthèses de 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.2.

Tableau I.2 : Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P [76].

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

II.1.3.5. La substitution

Une des particularités de la structure de l'HAP réside dans sa capacité à accepter un grand nombre de substituant.

Deux types de substitution dans le réseau apatitique sont possibles :

- Soit par des ions de même valence que ceux de l'apatite classique (fluorapatite ou hydroxyapatite) : les différences des rayons ioniques engendrent dans ce cas des distorsions de maille.
- Soit par des ions de valence différente : on a dans ce cas non seulement des distorsions de maille, mais aussi création de défauts ponctuels (lacunes) afin de compenser les

charges. Il est à noter que ces défauts ponctuels n'apparaissent que sur les sites Me ou sur les sites Y [77].

Tableau II.3 : Quelques exemples de substitutions possibles dans la structure apatitique [54].

Formule générale	Me ₁₀	(XO ₄) ₆	Y ₂
Substitutions stœchiométriques	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , ...	PO ₄ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻ , VO ₄ ³⁻ , MnO ₄ ³⁻ ...	F ⁻ , Cl ⁻ , OH ⁻ , Br ⁻ , ...
Substitutions non stœchiométriques	Ln ³⁺ (La ³⁺ , Nd ³⁺ , ...), Zr ⁺ , Cs ⁺ , Na ⁺ , ... Lacune	SO ₄ ²⁻ , CO ₄ ²⁻ , PO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ , SiO ₄ ²⁻ , GeO ₄ ²⁻ , ...	O ⁻ , CO ₃ ⁻ , ... Lacune

II.1.4. Caractérisation

Le rapport (Ca/P) final des poudres, c'est-à-dire leur stœchiométrie, peut-être évaluée de façon relativement simple par le biais de leur stabilité thermique. En effet, lors d'un traitement thermique supérieur à 800°C de nouvelles phases peuvent apparaître fonction du rapport (Ca/P) final [69].

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Ces techniques incluent [58] :

- Le dosage des ions Ca²⁺, PO₄³⁻, OH⁻ par absorption (flamme et four), spectroscopie UV-visible,...
- L'analyse Thermogravimétrique (pouvant être couplée à la mesure du flux de chaleur c'est-à-dire la calorimétrie) pour évaluer la stabilité thermique des poudres, la quantité et la nature des sous produits contenus dans les poudres.
- La résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton ¹H et notamment ³¹P. La microscopie électronique à balayage (MEB) pour visualiser la morphologie des cristaux.
- Mesure de la surface spécifique et les isothermes par le biais du BET.

Cette section n'abordera que les deux principales méthodes rencontrées couramment dans la littérature. 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.1.4.1. Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite

Le spectre IR d'une poudre de d'hydroxyapatite montre des bandes caractéristiques des groupements (OH^-) et (PO_4^{3-}) [78,79]. Ce spectre est représenté sur la figure II.2. Les bandes ainsi que leur intensité sont regroupées dans le tableau II.4.

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

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité	Attribution
3571	moyenne	(vs) OH^-
1091	forte	(v3) PO_4^{3-}
1037	très forte	(v3) PO_4^{3-}
960	forte	(v1) PO_4^{3-}
632	moyenne	OH^-
601	forte	(v4) PO_4^{3-}
570	forte	(v4) PO_4^{3-}
474	moyenne	(v2) PO_4^{3-}

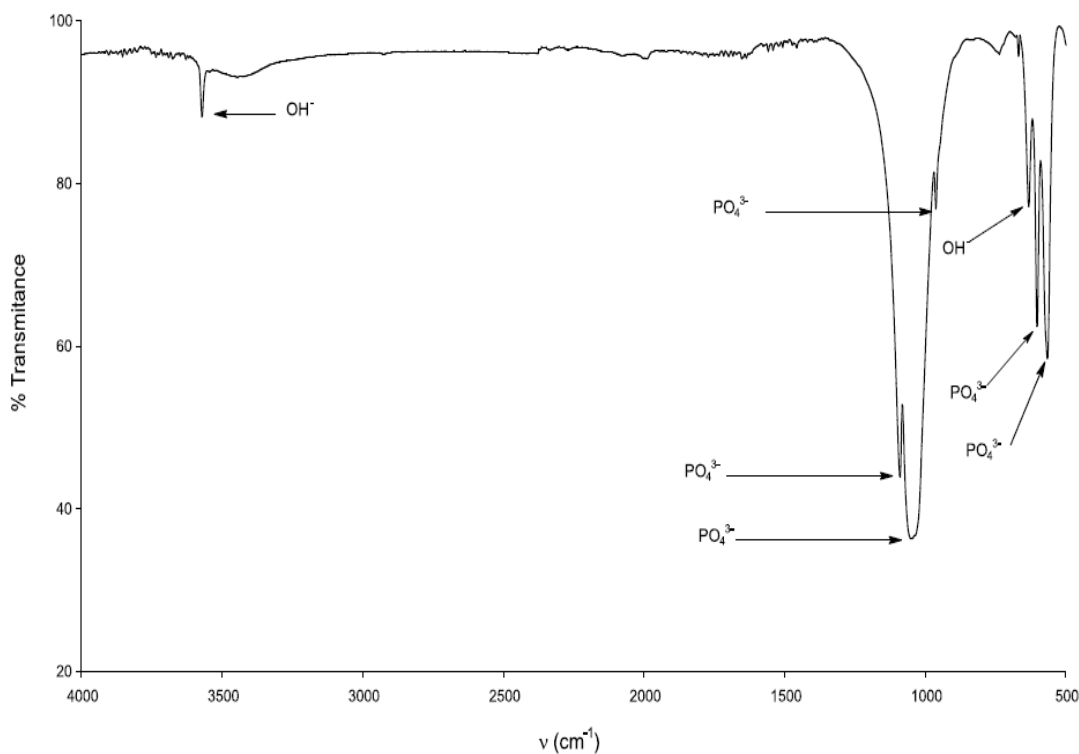


Figure II.2 : Spectre IR de l'hydroxyapatite

II.1.4.1.1. Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite

Le diffractogramme DRX d'une hydroxyapatite commerciale préparée par la méthode de précipitation en solution aqueuse est reporté sur la figure II.3 (unités d'intensité arbitraires). L'indexation des raies ainsi que leur intensité sont regroupées dans le tableau II.5 [69].

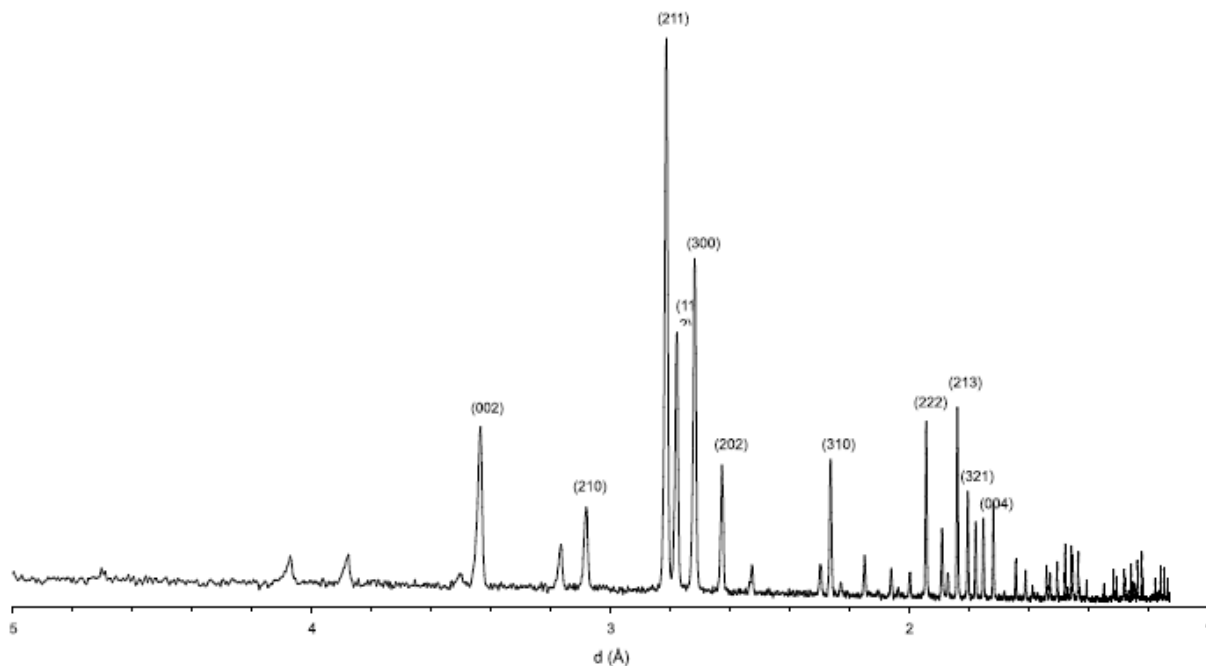


Figure II.3 : Diffractogramme DRX de l'hydroxyapatite [69].

Tableau II.5: Distances interarticulaires et intensités des 10 principales raies DRX de l'hydroxyapatite [69].

D théorique (Å)	I/I_0	h k l
2,81	100	2 1 1
2,78	60	1 1 2
2,72	60	3 0 0
3,44	40	0 0 2
1,84	40	2 1 3
1,94	30	2 2 2
2,63	25	2 0 2
2,26	20	3 1 0
1,81	20	3 2 1
1,72	20	0 0 4

II.1.5. Utilisations de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite trouve des applications dans divers domaines :

II.1.5.1. Domaine biomédical

De nombreux travaux fondamentaux et cliniques ont montré l'intérêt de l'HAP dans le domaine de la reconstruction osseuse. Elle présente d'excellentes propriétés de biocompatibilité et de bioactivité, et n'expose pas à la transmission infectieuse [80]. Elle est utilisée comme substituts osseux, dentaires, ou encore dans le recouvrement des prothèses [81].

II.1.5.2. Domaine industriel

L'hydroxyapatite est employée comme catalyseur pour des réactions de déshydrogénation des alcools [82], elle constitue la source principale des engrais phosphatés et sert à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés. A moindre échelle, elle est également utilisée en pharmacie (excipient) et en chromatographie (colonne) [69].

II.1.5.3. Domaine environnemental

La surface de l'hydroxyapatite présente une grande capacité d'adsorption. Cette propriété est exploitée dans le domaine de la purification des eaux et des sols, ainsi l'HAP est utilisée comme adsorbant minéral des métaux lourds (Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Ni,...) [83].

Xu et coll, 2008[84], ont étudié la rétention du plomb sur l'hydroxyapatite à partir des eaux contaminées. Ils ont réussi à obtenir une concentration finale de 5 mg/L des ions Pb^{2+} partant d'une teneur initiale de 1000 mg/L, à température ambiante, avec un temps de contact de 30 minutes, à pH=2 et une concentration de 5g/L de l'adsorbant. Cette réduction de concentration des ions Pb^{2+} de 1000 mg/L jusqu'à 5 mg/L (ordre de ppm), soit une rétention de plus de 99% des cations du métal, est très impressionnante et intéressante.

D'autres investigations ont été menées sur d'autres métaux lourds : Cd^{2+} , Sr^{2+} [83], Cu^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} [85], qui démontrent ainsi le pouvoir de rétention de l'HAP de ces éléments.

II.1.6. Rétention des métaux lourds sur l'hydroxyapatite

La structure cristalline de l'hydroxyapatite offre la possibilité d'échanger les ions Ca^{2+} avec d'autres cations en solution. De nombreuses études ont été menées sur la fixation sur l'hydroxyapatite d'ions de métaux lourds tels que Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} présents en solution aqueuse ou dans les sols contaminés [56].

En effet, comme le montre la réaction (Eq. II.8), les ions Ca^{2+} peuvent être substitués avec d'autres cations métalliques bivalents (Me^{2+}), tels que Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} présents en solution aqueuse contenant de l'HAP.



Des capacités de sorption différentes d'ions métalliques sur l'hydroxyapatite ont été rapportées dans la littérature [86-87, 88]. Ces différences sont souvent dues aux conditions de synthèse de l'hydroxyapatite. La plus grande affinité pour les apatites a été observée pour les ions Pb^{2+} . Presque tous les ions Ca^{2+} de l'hydroxyapatite peuvent être remplacés par des ions Pb^{2+} conduisant à la formation de l'hydroxyypyromorphite $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Le taux de sorption maximum atteint est approximativement de 9,5 moles de Pb^{2+} par mole d'hydroxyapatite pure [89].

Dans le cas de l'ion Zn^{2+} , des capacités de sorption maximales allant jusqu'à 0,5 mmol/g ont été rapportées dans la littérature, comme dans les travaux de Yuping Xu et al. Ou un taux maximal de 0,568 mmol/g est atteint après 30h de réaction contre 0,592 mmol/g pour le Cd^{2+} dans les mêmes conditions [90].

II.2. Le Cadmium

On appelle en générale métaux lourds les éléments métalliques naturels ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieur à 5 g/cm^3 . Quarante métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes [91]. Parmi ces métaux, le cadmium reste incontournable, les réserves existent et les généralités sur ce dernier sont développées ci-dessous.

Le Cadmium appartient au groupe II B de la classification périodique des éléments. Il s'agit d'un élément relativement rare dans la croûte terrestre (0.2 mg/kg). L'état d'oxydation le plus fréquent est l'ion Cd^{2+} dans l'environnement. Facilement volatile, il peut réagir avec les gaz tels que l'oxygène, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, le dioxyde et trioxyde de soufre et l'acide chlorhydrique pour former des oxydes de cadmium (CdO), des carbonates (CdCO_3), des hydroxydes ($\text{Cd}(\text{OH})_2$), des sulfures (CdS) et des chlorures (CdCl_2). Le Cadmium est très facilement assimilé par les plantes.

Il est considéré comme le métal du XX^e siècle car 65 % de la production mondiale ont été réalisés lors de ces quelques dernières dizaines d'années, Ses principales propriétés physico-chimiques et thermiques sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau II.6: Propriétés physico-chimiques du cadmium [92].

Métal	Cadmium
Numéro atomique	48
Masse molaire (g/mol)	112.41
Point de fusion (°C)	321
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	765
Rayon atomique (nm)	0.097
Configuration électronique	[Kr] :4d ¹⁰ 5S ²
Energie de 1ere ionisation (KJ /mol)	867.78
Energie de 2eme ionisation (KJ /mol)	1631.42
Energie de 3eme ionisation (KJ /mol)	3616.30
Isotopes	¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd, ¹¹¹ Cd, ¹¹³ Cd, ¹¹⁴ Cd, ¹¹⁶ Cd

II.2.1. Réactions chimiques pouvant affecter le cadmium en solution

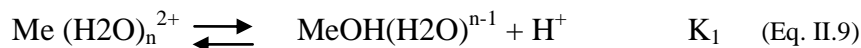
Les propriétés les plus importantes intervenant dans les réactions d'échange sont essentiellement la valence, la configuration électronique, le rayon ionique du cation ainsi que l'aptitude à être ionisé du soluté.

II.2.1.1. Hydrolyse des métaux

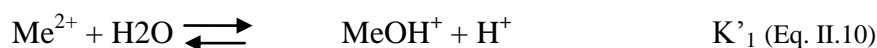
En milieux aqueux, les cations métalliques existent sous une forme hydratée. L'attraction et l'organisation des molécules d'eau autour des ions sous l'effet des interactions dipolaires s'exercent sur plusieurs couches. Cependant, il convient de distinguer la « première sphère d'hydratation », comprenant les molécules d'eau au contact du cation, des couches suivantes plus éloignées [93]. Par conséquent l'écriture Me^{2+} est une simplification pour l'ion hydraté ou complexe $[Me(OH_2)_n]^{2+}$ [94].

Dans le cas du cadmium, le nombre de coordination n vaut 6, on parle de complexe hexa-aquo $[Cd(OH_2)_6]^{2+}$ de symétrie octaédrique [93;95]. Les cations solvatés sont associés aux molécules d'eau par l'atome d'oxygène. D'après Zachara et al [96] ; le cadmium a une énergie d'hydratation assez faible et perd facilement sa première

couche. 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 :

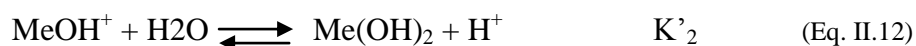
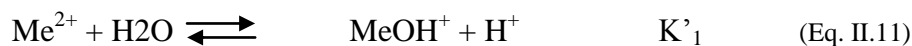


Quelques valeurs de $\text{p}K_1$ de métaux sont présentées dans le tableau II.7.

Tableau II.7: Constante de première hydrolyse de quelques cations ($\text{p}K_1$)

Cation	$\text{p}K_1$ associé
Hg^{2+}	2,4
Pb^{2+}	7,7
Cu^{2+}	7,7
Zn^{2+}	9,0
Ni^{2+}	9,7
Cd^{2+}	10,1

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



D'après ces réactions, il apparaîtrait un lien entre le pH (car les réactions mettent en jeu des protons) et le degré d'hydrolyse des métaux. La figure II.4 présente les courbes de distribution de plusieurs espèces Cd^{2+} hydroxylées en fonction du pH ; cette courbe est issue des travaux de Smičiklas et al. [83].

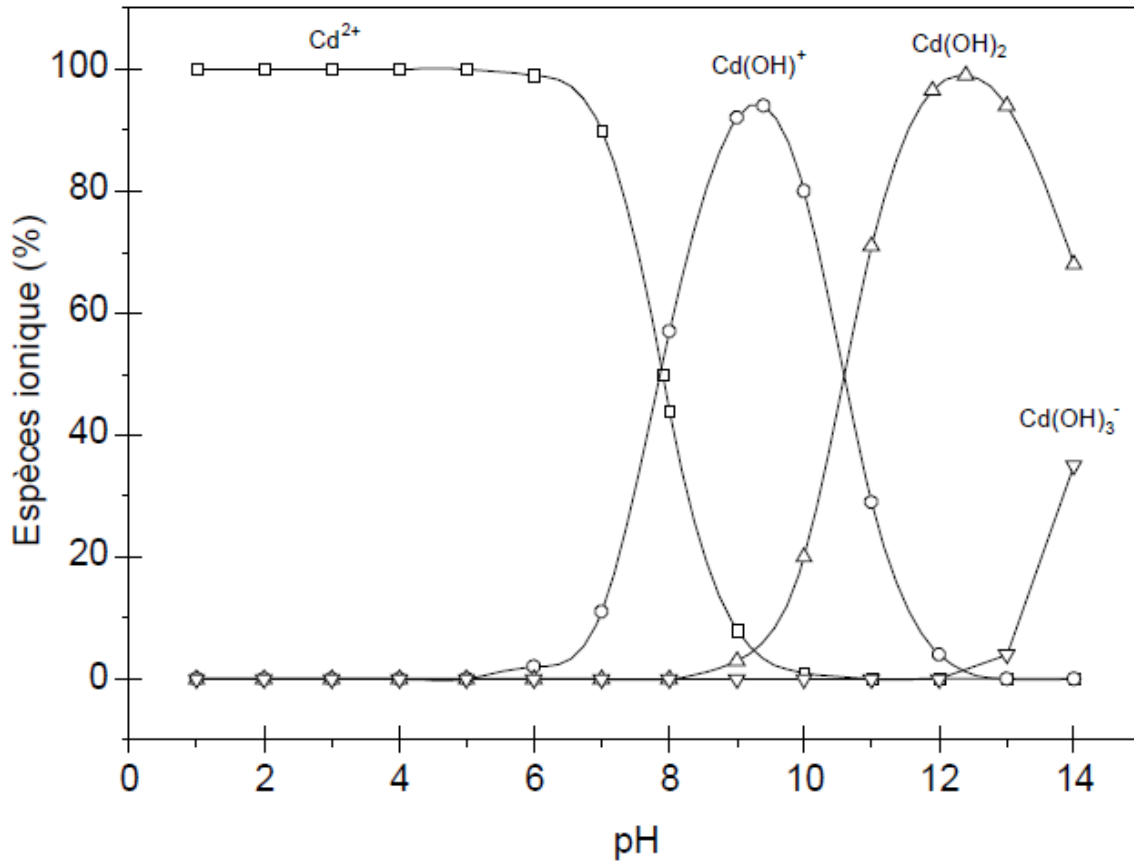


Figure II.4 : courbe de distribution de plusieurs espèces Cd^{2+} hydroxylées en fonction du pH ; d'après les travaux Smičiklas et al. [83]

II.2.1.2. Complexation en solution

Les cations métalliques peuvent réagir avec des ligands présents dans la phase aqueuse pour former des complexes. Les ligands sont des atomes possédant une paire d'électrons libres. Ce sont généralement des éléments non métalliques, électronégatifs donateurs d'électrons (bases de Lewis) comme O, N, et S. Les principaux ligands inorganiques que l'on peut rencontrer en solution sont : PO_4^{3-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- ..., les ions bicarbonates et carbonates étant des ligands particulièrement importants pour la formation de complexes avec les métaux [97].

Les réactions de complexation entre un métal divalent et un ligand sont de la forme :



Celles-ci sont d'écrites par la constante de formation K_{MeL} , elle-même définie par rapport aux activités des ions en solution :

$$K_{MeL} = \frac{(MeL)^+}{(Me^{2+})(L^-)} \quad (\text{Eq. II.15})$$

Cette constante de formation, donnée dans la plupart des cas par la littérature [98], est une mesure de la stabilité du complexe. Le taux de complexations dépend donc de la concentration en métal et en ligand. Deux sortes de complexes sont distinguées :

- Le complexe de sphère interne, si le ligand est en contact direct avec le métal ;
- Le complexe de sphère externe, si une ou plusieurs molécules d'eau sont interposées entre le métal et le ligand.

La détermination de la spéciation (ensemble des formes chimiques d'une espèce) des métaux en phase soluble est particulièrement importante car les espèces complexées ainsi formées peuvent à leur tour réagir ou non avec les solides[99]. Par exemple les hydroxy-complexes de métaux s'adsorbent plus fortement que les ions libres [100] ; alors que les complexes formés avec les ions chlorures s'adsorbent moins que les ions libres [101].

II.2.2. Toxicité du cadmium

Le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le cadmium et ses composés dans le groupe 1, puisqu'il disposait de suffisamment de données étayant la cancérogénicité de ces agents, tant chez les humains que chez les animaux. En effet, les résultats des études épidémiologiques qu'il a examinées ont invariablement démontré que les travailleurs exposés au cadmium présentaient un risque accru de cancer du poumon [102]. De fait de sa toxicité, la législation algérienne a fixé la valeur limite de rejets d'effluents liquides industriels contenant le cadmium à une valeur de 0,2 mg/L[103].

Sa toxicité aux humains est sujette à des polémiques et les manifestations ouvertes demeurent limitées à la maladie d'Itai – Itai. Cependant, il n'y a aucun doute que le cadmium est parmi les plus toxiques des métaux au milieu aquatique et est un risque sérieux à la santé environnementale [104].

Parmi les sources d'exposition au cadmium figurent le régime alimentaire, l'eau potable et le milieu de travail. Dans le cas de la population exposée hors du milieu de travail, le tabagisme est considéré comme une source importante d'exposition. L'exposition chronique au cadmium peut causer des dommages aux reins, une diminution de la densité minérale osseuse et l'hypertension. Une inhalation aiguë et chronique de cadmium peut provoquer un dysfonctionnement pulmonaire mortel [102].

Le cadmium a aussi des effets sur les plantes. M. zafar Iqbal [105], montre l'impossibilité qu'ont certaines graines de germer dans les sols pollués par le cadmium. Les concentrations les plus faibles de cadmium dans les sols pour lesquelles des effets phytotoxiques ont été observés sont de 2,5 et 4 mg.kg⁻¹. Ces concentrations ont produit une réduction de 21% de la récolte de blé, une réduction de 14% de la récolte de fèves soya, une réduction de 25% de la production de pousses d'épinard et une réduction de 28% de la croissance des pousses de maïs [106].

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE L'HYDROXYAPATITE

Dans ce présent chapitre, nous nous intéressons à la présentation de la méthode de synthèse de l'hydroxyapatite en milieu eau-éthanol, la préparation des poudres issues de mélange hydroxyapatite et zéolithe et à leurs caractérisations tout en illustrant les différentes techniques d'analyses employées.

III.1. Introduction

Plusieurs procédés de synthèse des apatites phosphocalciques stœchiométriques ont été décrits dans la littérature [71]. Les poudres issues de chacune d'entre elles ne présentent pas les mêmes caractéristiques structurales et morphologiques. Le choix d'un tel procédé de synthèse doit, par conséquent, être établi vis à vis de l'application visée. La synthèse des poudres constitue l'étape majeure dans le procédé d'élaboration d'une biocéramique. En effet, la méthode de préparation des poudres doit être simple, reproductible et moins coûteuse [48].

Différentes techniques appropriées ont été utilisées pour la caractérisation de poudres préparées.

III.2. Synthèse des apatites en milieu eau-éthanol

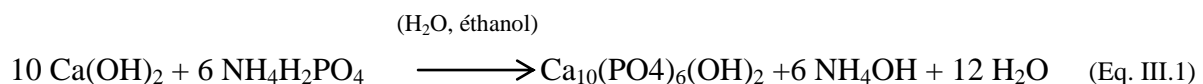
En nous inspirant des méthodes utilisées pour la synthèse des apatites phosphocalciques, nous avons préparé l'apatite poreuse (notée HAp) tout en respectant le rapport Ca/p= 1,67 pour avoir une hydroxyapatite stœchiométrique, selon la méthode de neutralisation de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par le dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en milieu eau – éthanol.

III.2.1. Mode opératoire

Solution A: Dans un ballon de 500 mL, on dissout 5 g d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,0674 mole) dans un volume de 100 ml d'eau distillée et 100 ml d'éthanol absolu. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h à température ambiante.

Solution B: On dissout 4,65 g du dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,040 mole) dans un mélange de 100 mL d'eau distillée et 50 mL d'éthanol absolu. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h à température ambiante.

Enfin, on titre la solution A avec la solution B avec un débit réglé à l'aide d'une burette graduée pendant 1h. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique et constante durant toute la durée de la synthèse et à températures ambiante pendant 24h. Les quantités des réactifs sont prises en proportions stœchiométriques selon l'équation de la réaction suivante :



Le précipité obtenu est filtré sous vide et lavé par un mélange de 50ml d'eau distillée et 50ml d'éthanol, puis par l'acétone et ensuite étuvé à 100 °C pendant 24h; à l'aide d'un

mortier en agate l'échantillon récupéré est enfin broyé et réduit en fine poudre dont une quantité est calcinée dans un four à 200°C pendant 4h.

III.2.2. Techniques de caractérisations des poudres

La caractérisation et l'étude structurale des deux poudres (HAP à 100 et à 200°C) 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.2.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

a. Technique et principe de la DRX

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque Expert prof panalytical type MPD / système vertical θ / θ . Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Elle permet d'expliquer la complexité des solides, en approfondissant la notion du corps solide par l'analyse de ses détails, et d'exploiter les défauts de réseaux [54]. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ donnée et les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espèce du réseau cristallin observé.

Les rayons X de longueur d'onde λ peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle θ [57].

$$n\lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (\text{Eq. III.2})$$

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

b. Résultats et interprétations

L'analyse par diffraction des rayons X des poudres préparées et calcinée à 100 et 200°C nous a permis d'obtenir les diagrammes de diffraction ci-dessous figure III.1.

Le diagramme obtenu montre que l'hydroxyapatite à 100 et 200°C sont comparables. On remarque aussi que la calcination à 200°C conduit à l'apparition de nouveau pic

d'hydroxyapatite 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, ainsi que d'une quantité importante en eau.

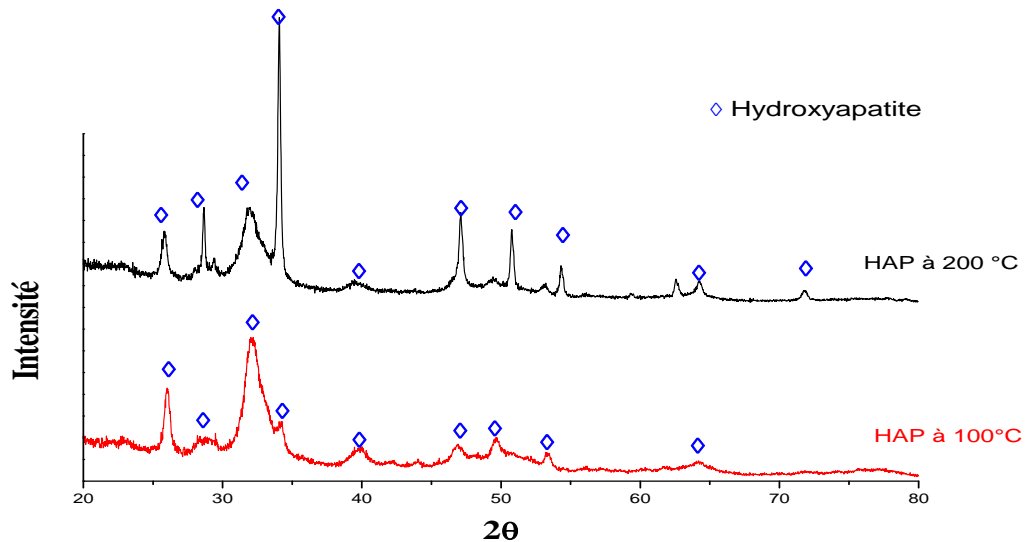


Figure III.1: Diffractogramme DRX de la poudre d'HAP synthétique à 100 et 200°C

III.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

a. Technique et principe de la spectroscopie infrarouge

La spectrométrie infra-rouge est une méthode d'analyse basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes bien définies [107]. Nous préparons le mélange de poudre à analyser en le broyant finement avec du KBr (2 mg de la poudre avec 300 mg de KBr) dans un mortier en agate. La pastille est préparée en comprimant le mélange dans une matrice en acier.

Les spectres IRTF sont enregistrés dans l'intervalle du nombre d'onde compris entre ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF (Shimadzu-8300) piloté par un microordinateur.

b. Résultats et interprétations

La figure III.2 représente le spectre IR de la poudre d'hydroxyapatite à 100°C, il confirme la formation de l'hydroxyapatite contenant les bandes P-O et O-H des groupements phosphates et hydroxyles constitutifs de l'hydroxyapatite.

Dans chaque hydroxyapatite nous observons une bande à 1046 cm^{-1} correspondant au mode vibrationnel ν_3 des ions PO_4^{3-} tétraédrique et une bande à 566 cm^{-1} correspondant à la vibration d'allongement symétrique ν_4 de la liaison P-O des ions PO_4^{3-} . En outre, nous observons une large bande entre 3011-3688 cm^{-1} et une autre de faible intensité à 1643 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles des ions OH^- de la molécule d'eau, et aussi de nouvelles bandes à 1925 et 873 cm^{-1} qui correspondent aux modes vibrationnels ν_3 et ν_2 respectivement des carbonates.

Par ailleurs, la bande d'absorption caractéristique aux fréquences de vibration des ions OH^- du réseau apatitique est située à 602 cm^{-1} .

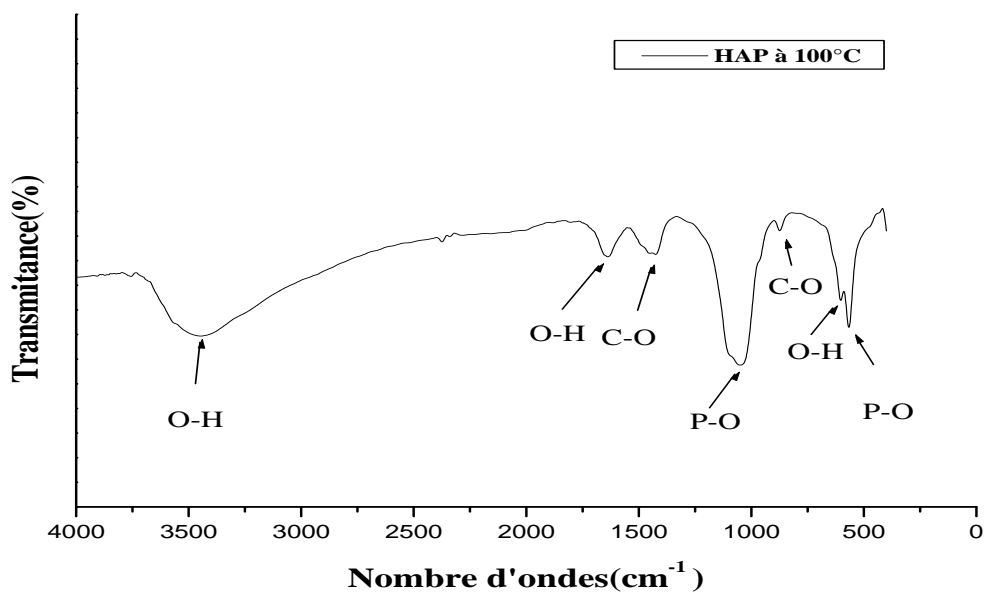


Figure III.2 : Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite

La figure III.3 regroupe les spectres IR de l'hydroxyapatite à 100 et 200°C, la superposition de ces spectres nous montre l'évolution de l'hydroxyapatite en fonction de la température. Tous les spectres IR des poudres sont principalement caractérisés par les bandes associées à une structure apatitique.

Nous constatons que malgré la variation de la température, les spectres IR décèlent les mêmes bandes d'absorption avec une légère déformation et une augmentation de l'intensité

des pics, Ainsi que l'apparition d'une bande à 3649cm^{-1} correspondant aux fréquences de vibration des ions OH^- du réseau apatitique qui est accentué et plus claire et cela est dû à la diminution de la quantité d'eau après calcination à 200°C

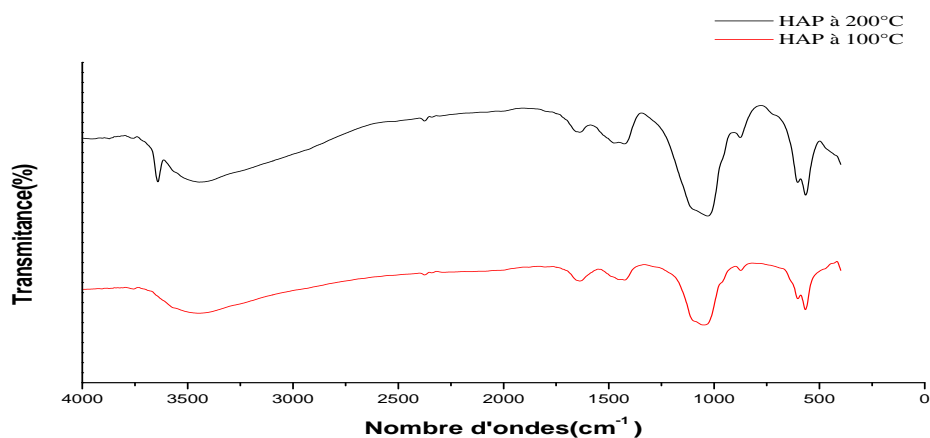


Figure III.3: spectres infrarouge de l'hydroxyapatite à différentes températures de calcination

III.2.2.3. La surface spécifique par la théorie de BET

a. Technique et principe

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-Emmett-Teller (BET) avec un Quantachrome Nova 1000 qui utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz d'azote à $77,3\text{ K}$. 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 CO_2 , 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 [67].

b. Résultats et interprétations

Le tableau III.1 donne les valeurs des surfaces spécifiques de l'hydroxyapatite à 100 et 200°C.

Tableau III.1: Surface spécifique en fonction de la température de séchage.

Température (°C)	Surface spécifique (m ² /g)
100	92,562
200	47,776

La méthode de neutralisation de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ par le dihydrogénophosphate d'ammonium NH₄H₂PO₄ en milieu eau-éthanol et à température ambiante possède une surface spécifique (SS = 92,562 m²/g) relativement importante comparée à celles citées dans la littérature qui sont de 26,6 m²/g[108] et 22m²/g[109].

III.2.2.4. Détermination du pH charge point zéro (pH p_{ZC})

Le point de charge nulle est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son acido-basicité [108], il est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre [110], et pour lequel les espèces [H⁺] et [OH⁻] sont adsorbées en quantité égale (cela ne veut pas forcément dire qu'aucune charge n'est présente en surface)

La détermination du point de charge nul (PZC) doit donc être réalisée en l'absence d'ions possédant une affinité pour la surface de l'hydroxyapatite ; comme par exemple les ions Na⁺ qui peuvent se substituer aux ions Ca²⁺ [108]. L'électrolyte et les solutions permettant d'ajuster le pH ont été choisis après étude de la littérature. Ainsi, la force ionique de la solution est fixée par le sel KNO₃, et le pH est ajusté par ajout d'une solution de HNO₃ ou de KOH [69].

a. Mode opératoire

Afin de déterminer le pH_{pzc} de l'hydroxyapatite, nous avons testé des méthodes en utilisant deux électrolytes différents.

➤ Première méthode

Pour déterminer le pH_{pzc} nous avons procédé à un titrage potentiométrique ; On prépare deux solutions de KCl à deux normalités différentes (0,01N, 0,03N) dans des fioles de 500 ml, en ajustons leur pH à différentes valeurs (2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 11 ; 12 et 12,34) à l'aide des deux solutions ainsi préparées (solution basique de KOH et une autre acide HCl à 0,1N),

On introduit des quantités de 0,1g de la poudre d'hydroxyapatite dans des volumes identiques de 40ml de la solution de KCl à une concentration et un pH défini puis on laisse les mélanges sous agitation magnétique en batch. Après 24h, ces derniers sont filtrés, et des mesures de pH final correspondantes à chaque solution sont prises.

Enfin pour obtenir la valeur du pH_{pzc} de notre poudre, on trace les courbes représentatives du pH final en fonction du pH initial pour les deux normalités de KCl, et d'après Bell et al. [108]. La valeur pour laquelle se forme un palier représente la valeur du pH_{pzc} .

❖ Résultats et interprétations

Le protocole a été bien suivi pour la détermination du point de charge nulle de la poudre d'hydroxyapatite. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.4 suivante.

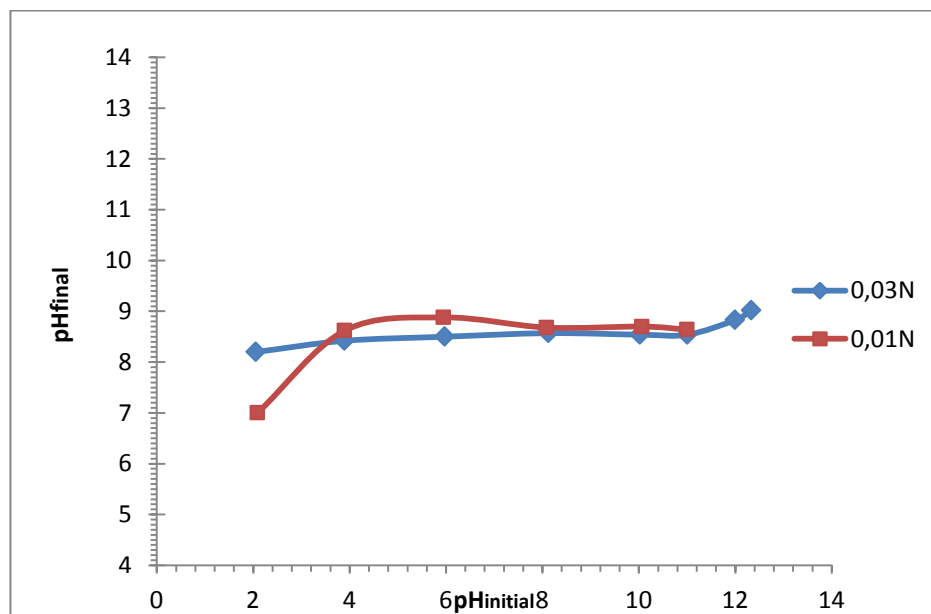


Figure III.4 : le point de charge nulle de la poudre d'hydroxyapatite

D'après les courbes nous constatons que le point de charge nulle est de 8,68. Cette valeur de pH_{PZC} déterminée est équivalente à celles présentées par S.K. Nicol, A.J. Clarke [111] et L. C. bell et al [108] dans les mêmes conditions. Ainsi, en dessous de cette valeur de pH_{PZC} , la surface de l'hydroxyapatite est globalement positive, et au-dessus globalement négative

➤ **Deuxième méthode**

Pour cette méthode les étapes suivies consiste à préparer une solution de KNO_3 à 0,1N dans une fiole de 1000ml, à partir de laquelle des volumes identique de 20ml sont ajustés à différents pH (1,38 ; 2,5 ; 4,56 ; 5,5 ; 5,91 ; 7 ; 8 ; 9,79 ; 11), l'ajustement du pH se fait par des solutions de KOH et HNO_3 à 0,1N.

Des masses différentes de poudre d'hydroxyapatite (0,04 ; 0,1 et 0,2g) sont introduites dans 20ml de chaque solution de KNO_3 pour les différents pH ; Ces mélanges sont laissés sous agitation magnétique en batch. Après 24 heures on fait une filtration et on prend la valeur finale du pH.

Le pH est mesuré sur un pH-mètre HACH, préalablement étalonné à l'aide de solutions tampons (HACH) à pH=4,00, pH=7,00 et pH=10,00.

❖ **Résultats et interprétations**

Pour obtenir la valeur du pH_{pzc} de chaque quantité de poudre, on trace les courbes représentatives du pH_{final} en fonction du pH initial correspondante à chaque masse indiquée sur la figure III.5.

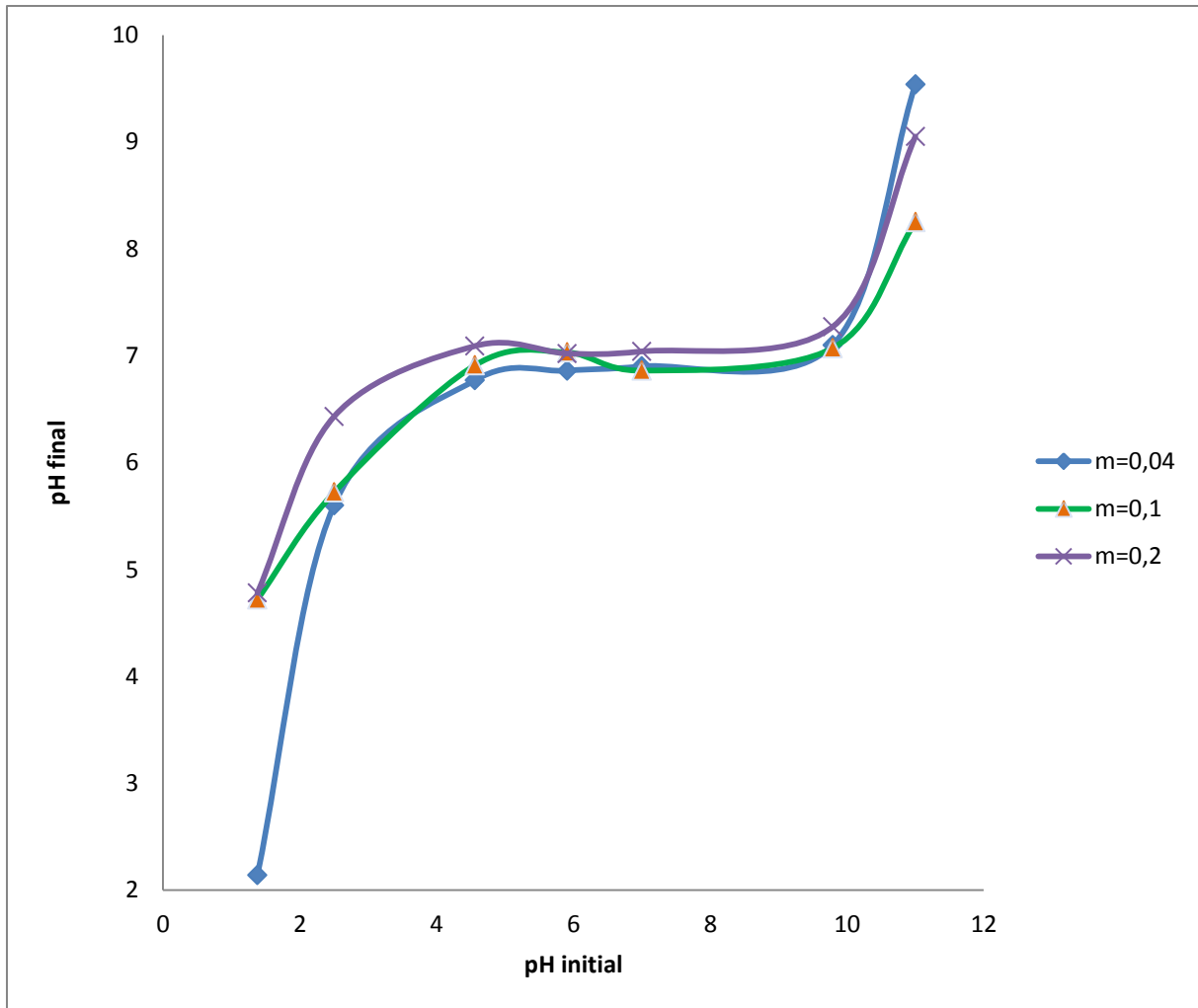


Figure III.5: Les points de charge nulle de différentes masses d'hydroxyapatite

Les valeurs du pH pour lesquelles se forment des paliers sont respectivement 6,86 ; 6,89 ; 7,04 pour les quantités correspondantes à 0,04 ; 0,1 ; 0,2g de l'hydroxyapatite.

En outre, il est évident que l'hydroxyapatite présente des propriétés amphotères, et agit comme un tampon dans une large gamme de pH de 4 à 10. Cela signifie que, pour toutes les valeurs de pH initial, dans cette gamme, le pH final est le même et égale au pH_{PZC}. Nous constatons que la valeur du pH_{PZC} augmente légèrement avec l'augmentation de la masse de la suspension.

Des dépendances similaires peuvent être obtenues à partir des résultats publiés par Bell et al. [108], par Levinskas et Neuman [112] et par I.D. Smiciklas et al. [109].

Par conséquent, les valeurs de pH_{PZC} déterminées expérimentalement dépendent fortement des conditions de préparation des échantillons, de leur pureté et des caractéristiques cristallographiques de poudre.

III.3. Préparation des poudres d'hydroxyapatite à différents pourcentages de zéolithe

La zéolithe et l'hydroxyapatite sont les matériaux de sorption bien connus qui ont des capacités élevées pour le déplacement des métaux lourds toxiques. Pour constater l'influence de la zéolithe sur la sorption de l'hydroxyapatite on prépare des mélanges d'HAP à différents pourcentages massiques de zéolithe commerciale (10, 20 et 30%) en broyant les deux poudres dans un mortier en agate, dont une quantité est calcinée à 200°C.

Tableau III.2 : Abréviations de différents mélanges d'hydroxyapatite et zéolithe

Composition du mélange	Abréviation
HAP et 10% de zéolithe	HAP _{10Z}
HAP et 20% de zéolithe	HAP _{20Z}
HAP et 30 % de zéolithe	HAP _{30Z}

III.3.1. Caractérisation de différentes poudres

III.3.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X des mélanges d'hydroxyapatite à différents pourcentages (10, 20 et 30%) nous a permis d'obtenir le diagramme illustré sur la figure III.6 est de faire une comparaison.

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.

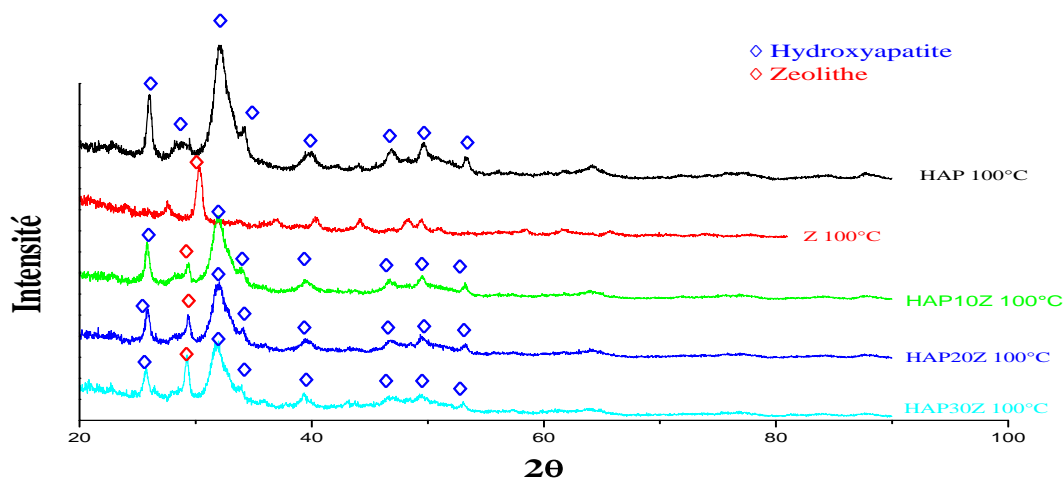


Figure III.6: Diffractogramme DRX des mélanges préparés en présence de la zéolithe à différents pourcentages (100°C)

Nous remarquons aussi qu'à 200°C (figure III.7) des pics sont légèrement plus fins pour les trois mélanges ceci est dû à l'élimination de certaines impuretés, ainsi que d'une quantité importante en eau.

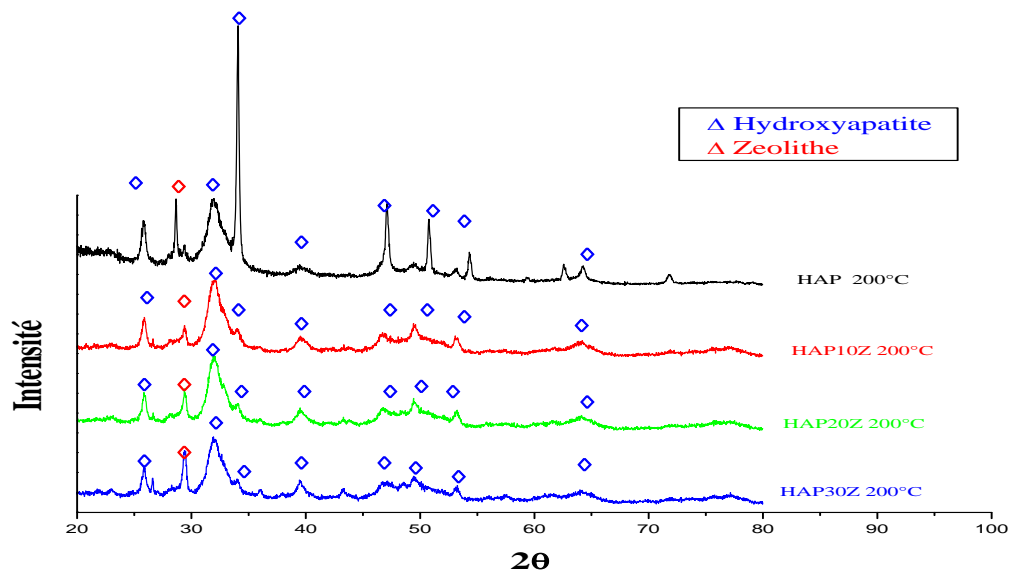


Figure III.7: Diffractogramme DRX des mélanges préparés en présence de la zéolithe à différents pourcentages (200°C)

III.3.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Concernant le spectre IR de la zéolithe, on observe les bandes vers 1023 (large bande), 851 et 449 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation antisymétrique, symétrique et de déformation des liaisons TO (T=Si, Al) des zéolithes. Les absorptions vers 3487 (large bande) et 1625 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation de valence des protons et de déformation angulaire de molécule d'eau.

Les spectres IR des mélanges d'hydroxyapatite à différents pourcentages de zéolithe représenté en figure III.8 présentent les bandes caractéristiques de la zéolithe, ces bandes sont clairement observées dans le spectre de la zéolithe et non pas dans celui de l'HAP. Nous constatons aussi un chevauchement des bandes de l'hydroxyapatite et celle de la zéolithe conduit à l'augmentation de l'intensité des pics ; et aussi l'accroissement de l'intensité du pic caractéristique de la zéolithe suivant la progression de la quantité de zéolithe dans les mélanges. On remarque une augmentation de l'intensité des pics pour les mélanges à 200°C (figure IV.9).

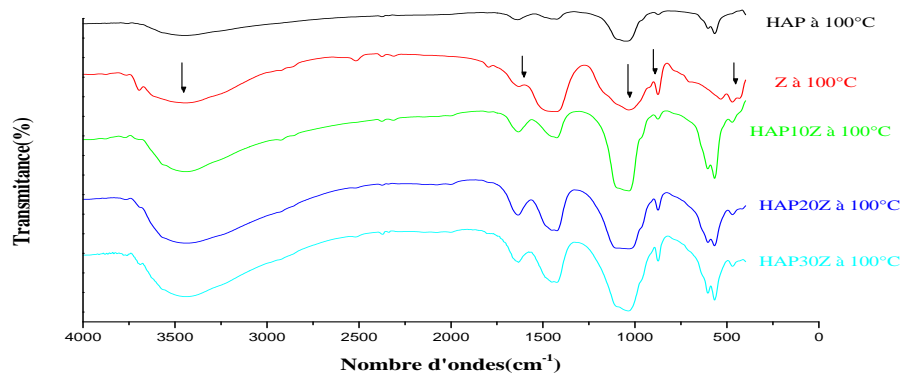


Figure III.8 : spectres infrarouge des poudres d'hydroxyapatite à différents pourcentages de zéolithe (100°C)

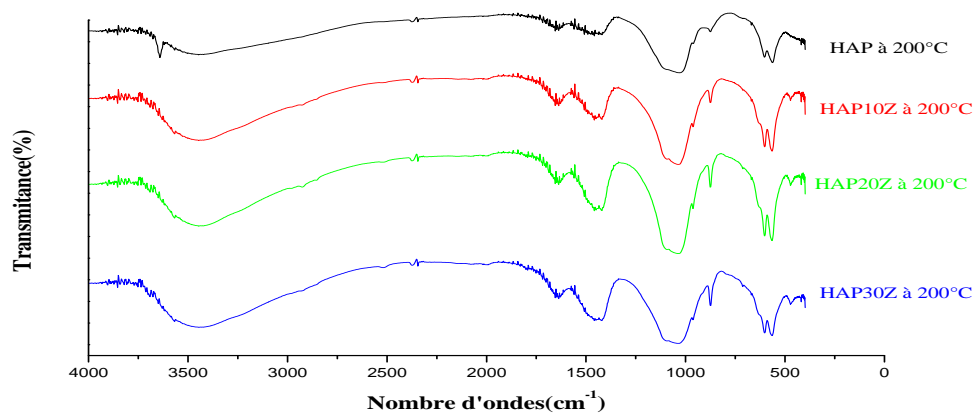


Figure III.9 : spectres infrarouge des poudres d'hydroxyapatite à différents pourcentages de zéolithe (200°C)

III.3.1.3. La surface spécifique par la théorie de BET

Le tableau III.3 donne les valeurs des surfaces spécifiques des composites HAP/zéolithe à 100°C.

Tableau III.3: Surface spécifique des poudres préparées à 100°C.

Poudres	Surface spécifique (m ² /g)
Zéolithe	38,891
HAP	92,562
HAP _{10Z}	112,076
HAP _{30Z}	100,564

D'après les résultats nous remarquons que la surface spécifique est arrivée à une valeur maximale de 112,076m²/g, pour un taux de 10% (il est arrivé à saturation).

III.4. Analyse acido-basique des groupements de surface

Le contact des particules d'apatites avec l'eau peut conduire à un relargage des ions, ce qui peut produire une modification des propriétés physico-chimiques du milieu aqueux étudié à savoir le processus de dissolution, la variation de la conductivité et du pH. Cette étape permet de séparer les échanges ioniques liés au mécanisme de fixation du métal par les apatites de ceux liés aux propriétés physico-chimiques de celles-ci [67].

La mesure du pH de la solution en présence des phosphates étudiés donne une première indication sur la nature acido-basique des espèces présentes à la surface des solides.

Le protocole expérimental qui conduit à cette mesure est le suivant : une poudre de l'hydroxyapatite de masse 2g est pesée puis immergée dans 1 litre de l'eau distillée sous agitation magnétique et le pH de la solution est examiné en fonction du temps. Au cours du trempage, les espèces solubles de la surface passent en solution, dont le pH nous renseigne sur la nature acido-basique de ces espèces chimiques. La variation du pH en fonction du temps pour HAP et HAP_{10Z} est reportée dans la figure III.10.

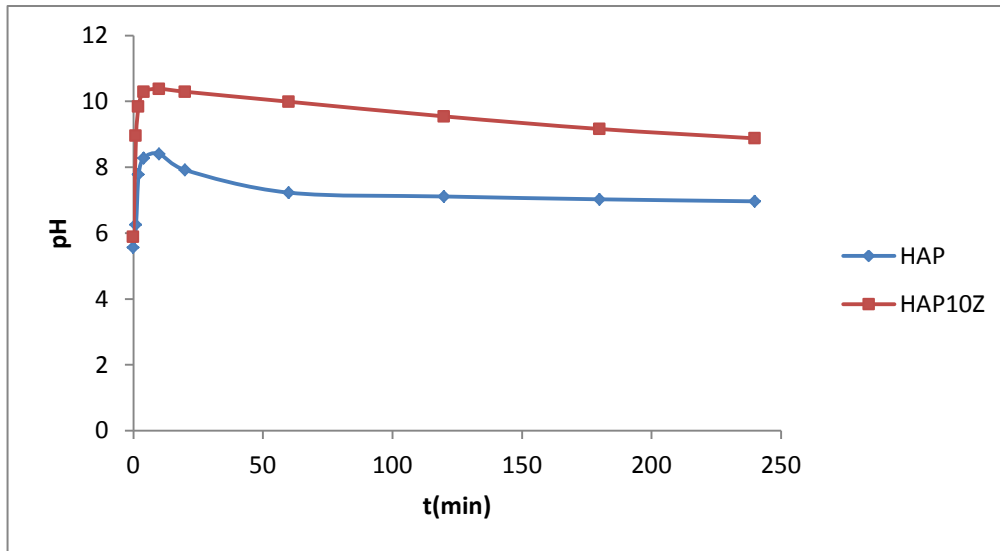


Figure III.10 : Variation du pH en fonction du temps des solutions aqueuses de HAP et HAP_{10Z} ($pH_0 = 5,7$).

A partir de cette figure, nous constatons que le pH de la solution aqueuse phosphatée augmente progressivement en fonction du temps d'un $pH_0 = 5,7$ jusqu'au pH d'équilibre qui varie selon la nature de la poudre. Le pH à l'équilibre du système H_2O/HAP_{10Z} est supérieur à celui de H_2O/HAP . Les espèces basiques présentes à la surface de ces poudres sont responsables de cette augmentation du pH de 5,7 à 10,38 et 8,40 respectivement pour HAP_{10Z} et HAP. Ce résultat relatif à cette variation du pH confirme donc la présence des espèces basiques en particulier les ions carbonates et hydroxyles à la surface de ces matériaux.

Par ailleurs, la libération de ces substances basiques est plus importante dans le cas du HAP_{10Z} que celui HAP. Ceci est dû certainement à la présence d'autres espèces basiques dans la matrice de HAP_{10Z}.

CHAPITRE IV

**ADSORPTION DU CADMIUM SUR LES POUDRES
D'HYDROXYAPATITES**

Le but de ce chapitre est la détermination des conditions opératoires optimales de mise en œuvre de l'adsorption du Cadmium sur l'hydroxyapatite. Dans la première partie de ce chapitre nous présentons le protocole expérimental suivi des essais d'adsorption et de différentes analyses.

La seconde partie est réservée à l'étude de l'influence de certains paramètres (temps de séjour, pH initial de la solution, la quantité d'adsorbant mise en solution et teneur initiale en adsorbat).

IV.1. Protocole expérimental

L'adsorption du Cadmium est réalisée dans un réacteur agité thermostaté, constitué d'un bûcher en pyrex d'un litre de volume hermétiquement fermé, contenant le mélange réactionnel, placé dans un bain marie. L'ensemble est munie d'un agitateur électromécanique, la température est fixée à 20°C et contrôlée à l'aide d'une sonde de température; l'agitation est fixée à 300 tr/min pendant toute la durée de l'essai.

Un volume de 500ml de solution du Cadmium préparée à concentration et pH connus au quel nous ajoutons une quantité précise de l'adsorbant choisi (HAP ou HAP_{10Z}) est mise dans le réacteur. Les échantillons de 5ml qui sont prélevés à des intervalles de temps qui débute à l'introduction de notre poudre jusqu'à 4h et filtrés à l'aide d'un entonnoir muni d'un papier filtre, sont conservés, avant l'analyse, dans des tubes bien fermés.

IV.2. Préparation des solutions

Une solution mère de cadmium à une concentration de 1000ppm a été préparée en dissolvant 2,744g de nitrate de cadmium tétrahydraté ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans une fiole de 1L ; ce sel a été choisi car les ions NO_3^- ont la particularité d'être indifférent vis-à-vis de la surface l'hydroxyapatite [110]. A partir de cette solution nous préparons des solutions filles à différentes concentrations (15 ; 20 ; 40 ; 60 et 100ppm) dans des fioles de 500ml par dilution, et en fixant leur pH à 2,774.

L'ajustement du pH se fait à l'aide d'une solution d'acide nitrique HNO_3 à 0,1N pour la solution acide et pour la solution basique elle est à base d'oxyde de potassium KOH à 0,1N.

IV.3. Analyse des solutions par spectrométrie d'absorption atomique [113]

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode très utilisée pour doser des métaux présents en solution. C'est une méthode de dosage rapide et précise qui permet de détecter les éléments même à l'état de traces. Elle est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état fondamental, peut absorber des photons d'énergie $h\nu$.

Une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser. Cette population d'atomes est générée dans un atomiseur ou elle est éclairée par un rayonnement lumineux de longueur d'onde λ , d'intensité I_0 . Lors du 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 absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes à doser. La concentration de l'élément à doser est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$\log(I_0/I) = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Avec:

I_0 : intensité du faisceau lumineux incident ;

I : intensité du faisceau lumineux après adsorption ;

ϵ : constante dépendant de la fréquence caractéristique de l'élément à doser (coefficient d'extinction moléculaire) ;

L : longueur du trajet optique dans la flamme contenant l'élément à doser ;

C : concentration de l'élément à doser.

Nos analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) ICE 3500 Flamme-four/hydrures, assisté par un micro-ordinateur, à la longueur d'onde $\lambda = 228,8$ correspondant au maximum d'absorption des ions Cd^{2+} . La détermination expérimentale de la concentration C est effectuée après un étalonnage de l'appareil à l'aide des solutions étalons.

IV.4. Traitement des données expérimentales

IV.4.1. Calcul des quantités adsorbées

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

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

q_t : quantité adsorbée (mg/g) ;

V : volume de la solution (L) ;

M: masse de l'adsorbant (g) ;

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

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

IV.4.2. Pourcentage d'adsorption

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

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

IV.5. Etude du processus d'adsorption

IV.5.1. Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption

Comme nous l'avons cité auparavant dans la première partie de ce chapitre, les conditions opératoires influent considérablement sur le mécanisme d'adsorption, tels que le temps de séjour, pH initial de la solution, la quantité d'adsorbant mise en solution, teneur initiale en adsorbat et la température du milieu réactionnel. Pour cela nous avons réalisé une étude inspirée des travaux déjà réalisés au laboratoire et de certains résultats de la bibliographie. En effet, les valeurs prises pour chaque paramètre sont celles qui s'approchent le mieux des données bibliographiques.

IV.5.1.1. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat

L'un des facteurs connu pour son influence sur la quantité de soluté éliminé par adsorption est le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. Nous avons donc suivi la quantité de cadmium adsorbé sur nos deux adsorbants préparés (HAP et HAP_{10Z}) pendant une durée de 4 heures pour différentes concentrations initiales de notre métal et pour un pH initial égal à 2,776.

Pour une concentration de 20ppm la figure IV.1 indique que l'équilibre est atteint au bout de la deuxième minute avec un taux d'adsorption de 100% pour les deux poudres et les courbes représentatives de ces dernières suivent la même allure, elles sont même superposées. Par contre pour des concentrations plus élevées 40 et 60ppm, les figures IV.2 et IV.3 montrent que l'équilibre est atteint en une durée d'une heure de contact avec des taux d'adsorption très élevés.

L'allure des courbes correspondantes à l'évolution 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, ce qui est dû à la grande disponibilité de sites actifs

vacant sur la surface des adsorbants. Cette étape est suivie d'une seconde étape plus lente car il y a de moins en moins de sites actifs sur lesquels le cadmium se fixe. La quantité de cadmium qui s'adsorbe tend à se stabiliser ce qui est mis en évidence par l'apparition d'un palier.

L'influence du temps de contact adsorbant-adsorbat sur le taux d'adsorption des deux poudres (HAP et HAP_{10Z}) est représentée sur les figures suivantes :

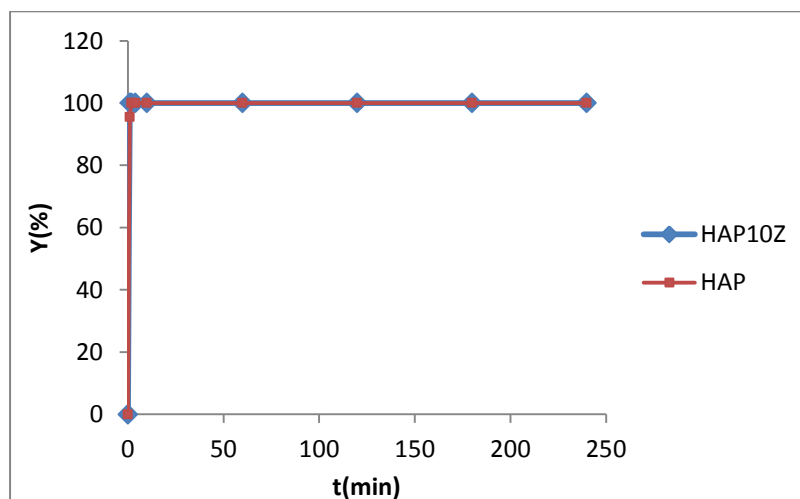


Figure IV.1: Evolution du taux d'adsorption des deux poudres en fonction du temps du séjour, $[Cd^{2+}] = 20$ ppm, $C_{susp} = 2$ g/l, $pH = 2.776$, $T = 20^\circ C$, $V_{rot} = 300$ tr/min.

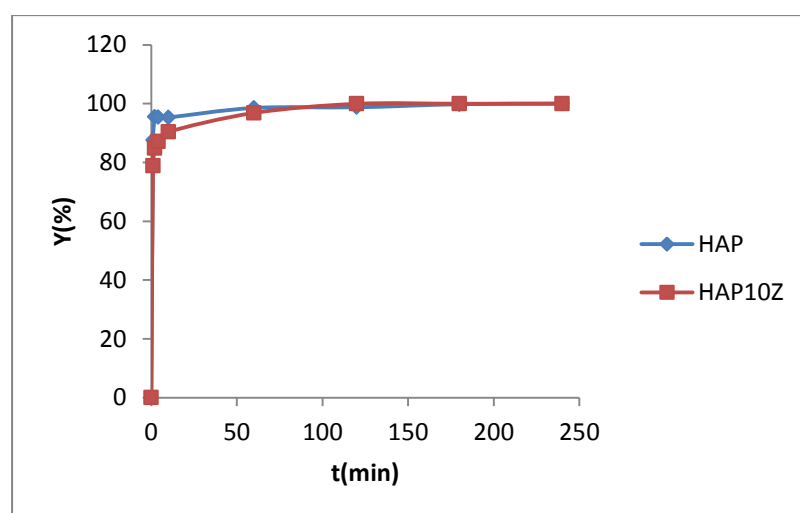


Figure IV.2 : Evolution du taux d'adsorption des deux poudres en fonction du temps du séjour, $[Cd^{2+}] = 40$ ppm, $C_{susp} = 2$ g/l, $pH = 2.776$, $T = 20^\circ C$, $V_{rot} = 300$ tr/min.

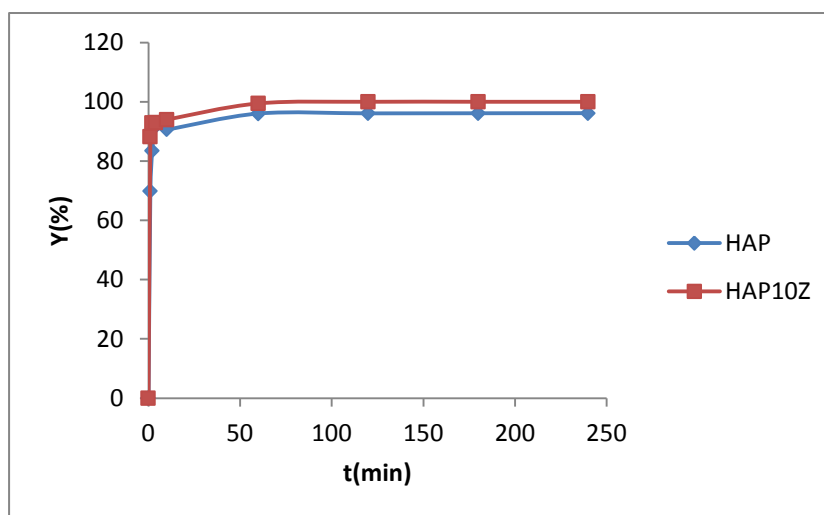


Figure IV.3: Evolution du taux d'adsorption des deux poudres en fonction du temps du séjour, $[Cd^{2+}] = 60 \text{ ppm}$, $C_{\text{susp}} = 2 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 2.776$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V_{\text{rot}} = 300 \text{ tr/min}$.

IV.5.1.2. Influence de la concentration initiale en cadmium

Le même protocole expérimental est maintenu pour effectuer cette étude, en variant la concentration en Cadmium (20 ; 40 et 60 ppm).

Comme nous l'avons montré ci-dessous, les figures donnent la variation du taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale de la solution traitée pour les deux poudres.

Les résultats révèlent que le taux d'adsorption diminue au fil du temps avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution quel que soit l'adsorbant utilisé. Cette diminution peut s'expliquer par la saturation de plus en plus importante des pores présents sur la surface de nos poudres et au phénomène de désorption.

L'influence de la concentration initiale en cadmium sur le taux d'adsorption des deux poudres (HAP et HAP_{10Z}) est représentée sur les figures suivantes :

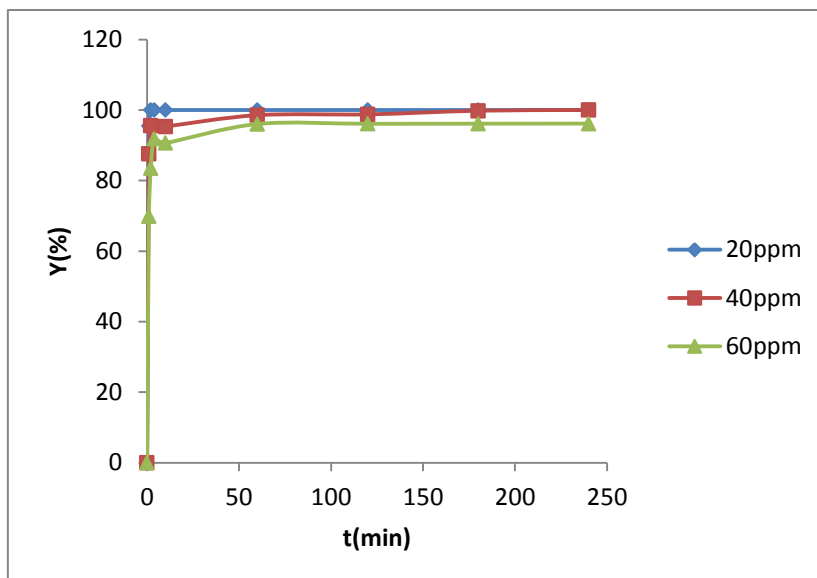


Figure IV.4: L'évolution du taux d'adsorption de HAP en fonction du temps pour les différentes concentrations en cadmium ; $\text{pH}=2,776$, $C_{\text{susp}}=2\text{g/L}$, $V_{\text{rot}}=300\text{tr/min}$ et $T=20^\circ\text{C}$.

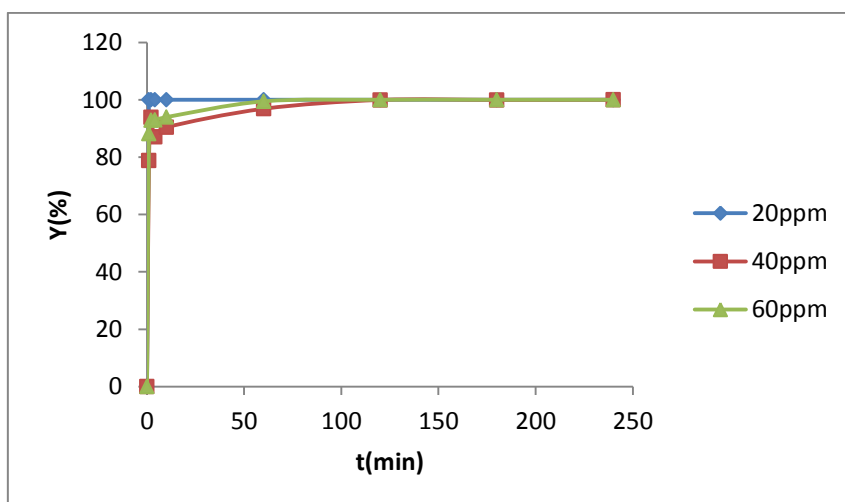


Figure IV.5: L'évolution du taux d'adsorption de HAP_{10Z} en fonction du temps pour les différentes concentrations en cadmium ; $\text{pH}=2,776$, $C_{\text{susp}}=2\text{g/L}$, $V_{\text{rot}}=300\text{tr/min}$ et $T=20^\circ\text{C}$.

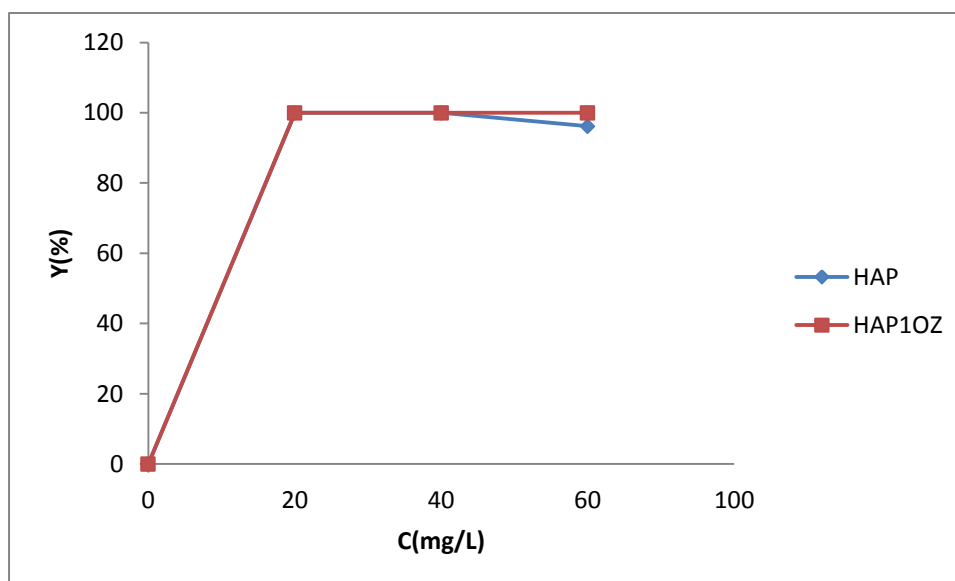


Figure IV.6: L'évolution du taux d'adsorption en fonction des différentes concentrations en cadmium ; pH=2,776, C_{susp}=2g/L, temps= 4h, V_{rot}=300tr/min et T=20°C.

Dans le domaine de faibles concentrations (inférieures à 40mg/L), quel que soit l'adsorbant mis en solution, le taux d'adsorption augmente rapidement avec la teneur initiale en adsorbat.

Cet accroissement de la capacité d'adsorption est dû au fait qu'en présence d'une grande quantité de molécules d'adsorbat, la vitesse de diffusion de celles-ci vers les sites de l'adsorbant s'accélère lors de l'adsorption.

A partir d'une teneur de 40mg/L, le rendement d'adsorption sur l'HAP décroît, impliquant l'existence de phénomène de désorption dû à un effet d'agglomération des molécules en solution qui fait affaiblir ainsi l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat ; Ou peut-être expliquer par la saturation de plus en plus importante des pores présents sur la surface d'HAP.

Par contre le rendement d'adsorption sur l'HAP_{10Z} reste constant dans le domaine de fortes concentrations, ceci peut être expliqué par le fait que notre poudre possède d'autres sites actifs sur sa surface et s'explique aussi par le fait que le composite HAP/Zéolithe possède une surface spécifique plus importante.

IV.5.1.3. Influence du pH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux, et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de

traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption, l'étude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption d'un soluté donné sur un adsorbant précis est indispensable.

Des études préalables ont montré que le cadmium en milieu aqueux se trouve sous différentes formes ioniques : Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$. A pH inférieur à 8 la solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ est presque totale et donc l'ion Cd^{2+} est l'espèce la plus abondante dans la solution. Alors que pour des pH supérieurs à 8 la solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ est faible et donc l'élément présent dans la solution est le $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Dans ce domaine de pH, la précipitation de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ joue un rôle important dans l'élimination du Cadmium. C'est pour cela dans ce travail nous avons choisi un intervalle de pH entre 2 et 6.

Pour l'étude de l'influence du pH sur le taux d'adsorption du cadmium, le même protocole expérimental a été suivi que dans les études précédentes, seul le PH de la solution de cadmium à 20ppm est varié à des valeurs de (2,776; 3,862 ; 5,022 ; 6,062) par ajustement avec la solution de HNO_3 et KOH à 0,1N.

La variation du taux d'adsorption mesuré à un temps de séjour de quatre heures pour chaque adsorbant en fonction du pH est représentée sur la figure IV.7.

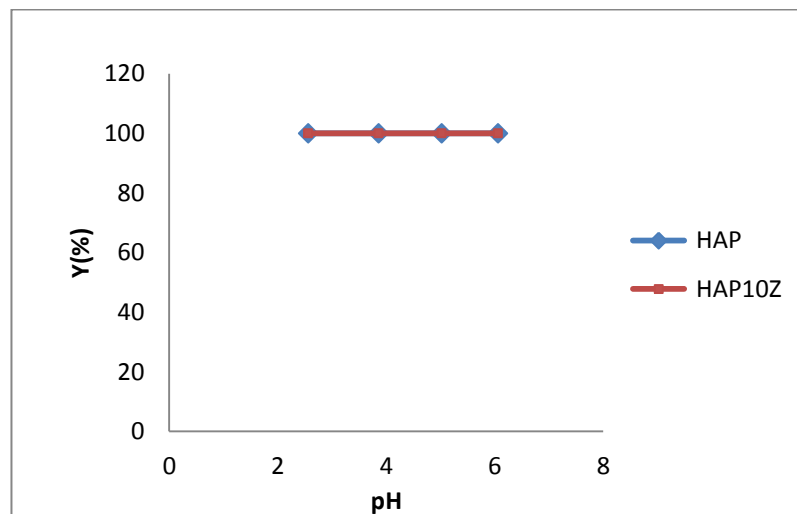


Figure IV.7 : Evolution du taux d'adsorption des deux poudres en fonction du pH, $C=20\text{ppm}$, $C_{\text{susp}}=2\text{g/l}$, $T=20^\circ\text{C}$, $V_{\text{rot}}=300\text{tr/min}$.

L'évolution du pH au cours du temps est un bon indicateur de l'état d'avancement de l'équilibre [110]. Le tracé de l'évolution du pH final de la solution contenant l'un de nos adsorbants en fonction du temps, montre une augmentation rapide du pH après une minute de contact.

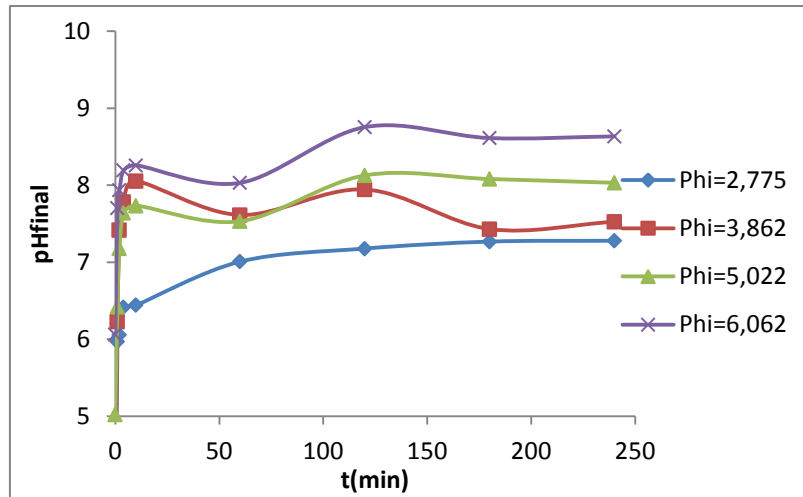


Figure IV.8 : Evolution du pH final en fonction du temps pour différents pH initiaux. HAP ,C_{cd}=20mg/L, C_{susp}=2g/L, V_{rot}=300tr/min, T=20°C.

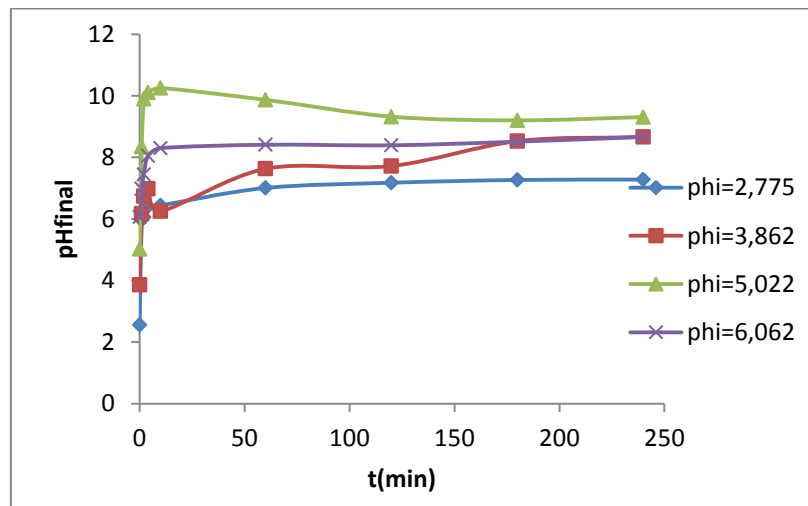
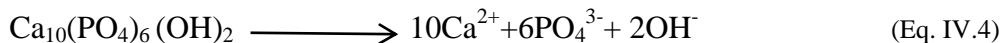


Figure IV.9 : Evolution du pH final en fonction du temps pour différents PH initiaux. HAP_{10Z}, C_{cd}=20mg/L, C_{susp}=2g/L, V_{rot}=300tr/min, T=20°C.

Cela peut être expliqué par la dissolution de l'hydroxyapatite selon la réaction ci-dessous :



Et comme le milieu est à un pH inférieur à 6, en se référant au H₃PO₄ dont le pK_{a1}=2,13 et pK_{a2}=7,21 alors PO₄³⁻ est sous forme H₂PO₄⁻. Ainsi la réaction est plutôt de la forme : Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ \longrightarrow 10 Ca²⁺ + 6H₂PO₄⁻ + 2H₂O (Eq. IV.5)

IV.5.1.4. Influence de concentration de la suspension

L'effet de la concentration de la suspension a été étudié en faisant varier la quantité des poudres préparés à des masses de 0,5 ; 1 ; 2 et 5g dans le même dispositif expérimental et

les mêmes conditions opératoires que précédemment. L'évolution du taux d'adsorption en fonction de la concentration de la suspension des deux adsorbants est représentée sur les figures IV.10 et IV.11.

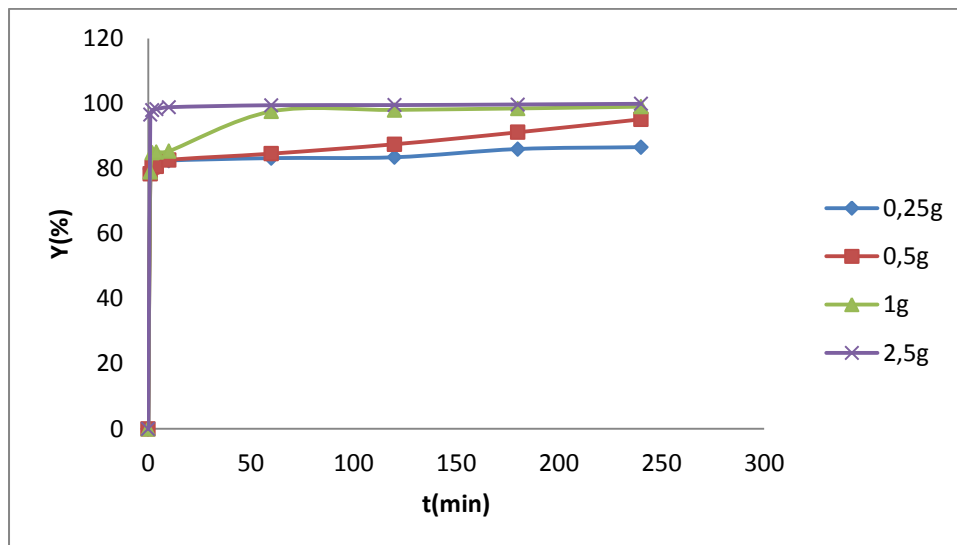


Figure IV.10 : Influence de la concentration de la suspension sur le taux d'adsorption du Cd sur HAP $C_{Cd} = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2,776$, $V_{rot} = 300 \text{ tr/min}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

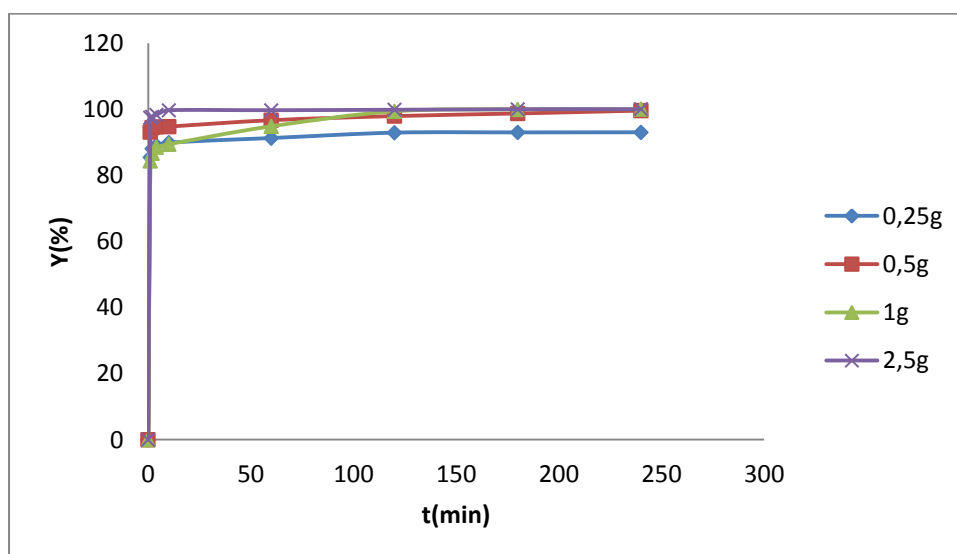


Figure IV.11: Influence de la concentration de la suspension sur le taux d'adsorption du Cd sur HAP_{10Z} $C_{Cd} = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2,776$, $V_{rot} = 300 \text{ tr/min}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Les figures ci-dessus montrent que le taux d'adsorption du cadmium augmente avec la concentration de la suspension. Cette élévation de la quantité adsorbée avec la masse de l'adsorbant en suspension est liée à la disponibilité des sites actifs et donc l'augmentation de la surface d'adsorption.

IV.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'un des paramètres indicateurs de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de pseudo premier ordre (modèle de Lagergren), le modèle de pseudo second ordre, ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire.

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

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

La cinétique d'adsorption des ions Cd^{2+} sur les poudres HAP et HAP_{10Z} a été étudiée afin de déterminer l'étape limitante. Pour ce faire, les modèles de pseudo premier et second ordre ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire ont été testés.

Les paramètres d'évaluation de la validité des modèles considérés sont le coefficient de corrélation (R^2) et la valeur absolue du pourcentage d'erreur moyen (APE (%)) [6] calculée comme suit:

$$(\%) APE = \frac{100 \sum |q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}}|}{N q_{e \text{ exp}}} \quad (\text{Eq. IV.4})$$

$q_{e \text{ exp}}$: quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement

$q_{e \text{ cal}}$: quantité adsorbée à l'équilibre calculée à partir du modèle

N : le nombre de points expérimentaux

IV.6.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre décrit dans le chapitre I a été réalisé pour différentes concentration (20, 40, 60ppm) initiales en cadmium, les représentations de $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t pour l'adsorption du cadmium à $\text{pH}=2$ sur les deux adsorbants (HAP et HAP_{10Z}) sont représentées sur les deux figures respectivement (IV.12 -13). Les valeurs de q_e et k_1 sont déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine si les courbes obtenues sont des droites cela confirmera la cinétique du pseudo-premier ordre.

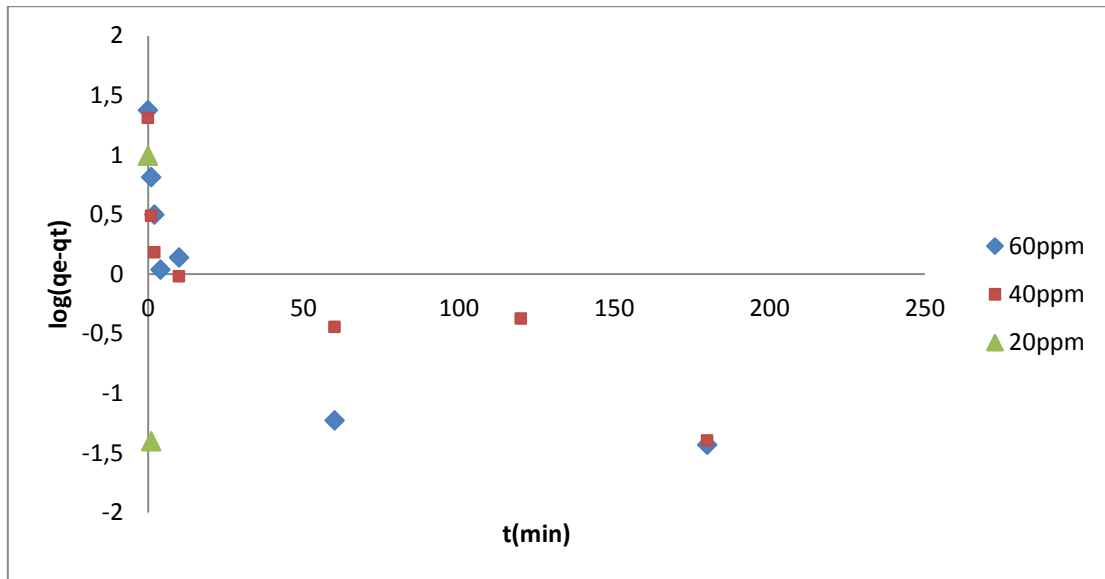


Figure IV.12: Cinétique d'adsorption Cinétique du cadmium sur HAP à 20°C:

Modèle pseudo-premier ordre de pseudo-premier ordre.

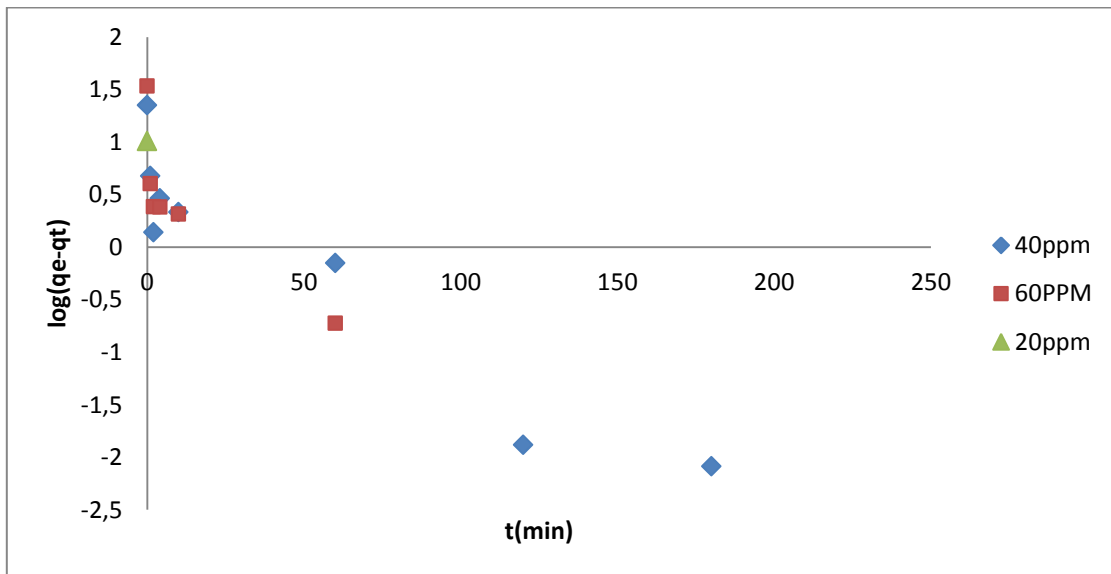


Figure IV.13: Cinétique d'adsorption Cinétique du cadmium sur HAP_{10Z} à 20°C:

Modèle pseudo-premier ordre de pseudo-premier ordre.

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

Tableau IV.1. Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour les systèmes cadmium-HAP et cadmium-HAP_{10Z}.

	C_0 (mg/L)	k_1 (min) ⁻¹	q_e exp(mg/g)	q_e cal (mg/g)	R^2
HAP 10Z	20	/	9,84	/	/
	40	0,04	22,49	4,44	0,89
	60	0,06	34,21	5,52	0,68
HAP	20	5,52	10,20	9,84	1
	40	0,02	20,39	3,17	0,73
	60	0,03	34,21	3,09	0,66

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

IV.6.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Pour tester la validité du modèle de pseudo-second ordre il suffit de porter t/q_t en fonction de t . si les tracés obtenus sont des droites, alors l'adsorption du cadmium sur l'hydroxyapatite est décrite par le modèle de pseudo-second ordre.

Les figures IV.14 et IV.15 sont obtenues en portant t/q_t en fonction de t sont des droites. Ces dernières nous ont permis de calculer les valeurs de K_2 , $q_{e\text{ cal}}$, le %APE et les coefficients de corrélation(R^2). Les résultats obtenus sont rassemblées dans le tableau IV.2.

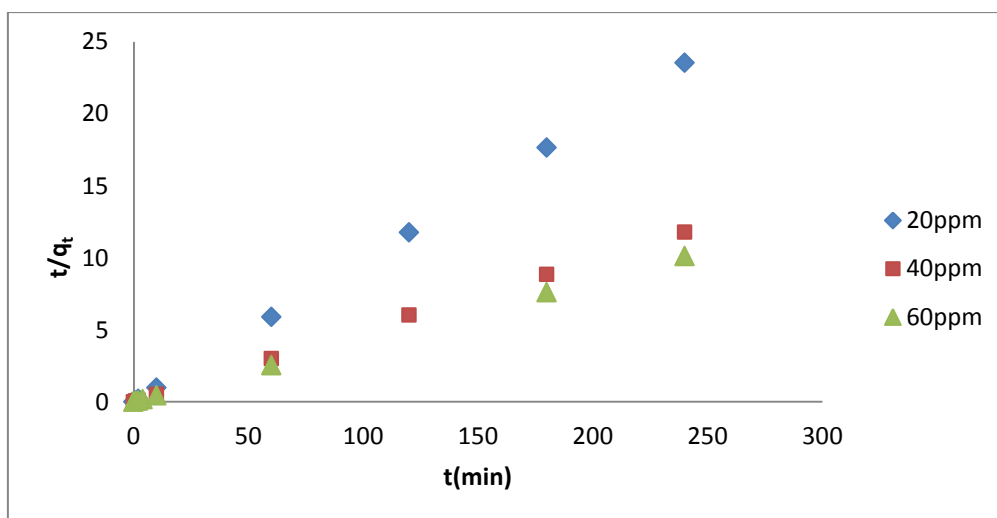


Figure IV.14 : Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du cadmium sur HAP.

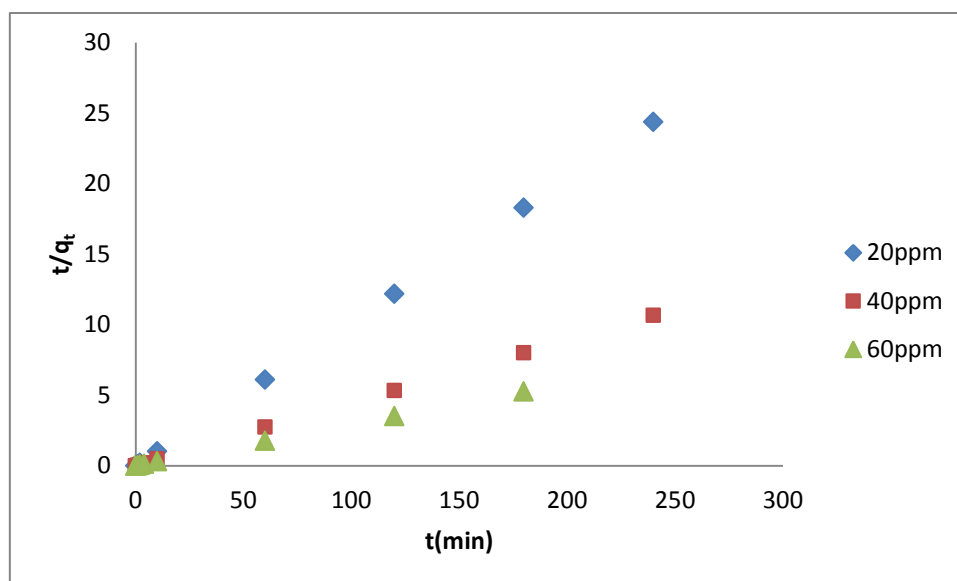


Figure IV.15: Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du cadmium sur HAP_{10Z}

Nous remarquons que le modèle de pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption du cadmium sur l'hydroxyapatite.

Tableau IV.2. Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour les systèmes cadmium-HAP et cadmium-HAP_{10Z}.

	C ₀ (mg/L)	k ₂ (g/mg min)	q _e exp (mg/g)	q _e cal (mg/g)	R ²	APE(%)
HAP	20	4,8118E+12	10,198	10,193	1	0,006
	40	0,096	20,387	20,366	0,9999	0,012
	60	0,070	23,725	23,752	1	0,014
HAP _{10Z}	20	114,695	9,843	9,842	1	0,001
	40	0,074	22,486	22,522	1	0,020
	60	0,032	34,209	34,246	1	0,013

En effet, les coefficients de corrélation sont très élevés, les erreurs moyennes (APE(%) sont très faibles et pour finir, les valeurs de q_e cal sont très proches de celles déterminées expérimentalement. L'effet de la concentration initiale se manifeste sur les valeurs des constantes de vitesse tableau IV.2. Ces derniers, mettent en évidence la diminution des constantes de vitesse avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce comportement peut être attribué éventuellement, à la saturation des sites actifs dès les premiers instants de contact adsorbant/solution, ce qui ralentit le processus d'adsorption.

IV.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

La cinétique d'ordre deux ne donne qu'un aperçu général sur l'adsorption. En effet, le procédé d'adsorption global est constitué de plusieurs processus élémentaires. Les molécules de l'adsorbât sont transportées d'abord du sein de la solution, qui est dans notre cas supposée parfaitement agitée, vers la surface externe de la particule à travers le film stagnant qui l'entoure. Elles seront alors amenées à traverser le réseau des pores pour enfin s'adsorber sur leurs surfaces.

L'application du modèle de diffusion intraparticulaire en portant la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ a permis d'obtenir les figures IV.16 et IV.17.

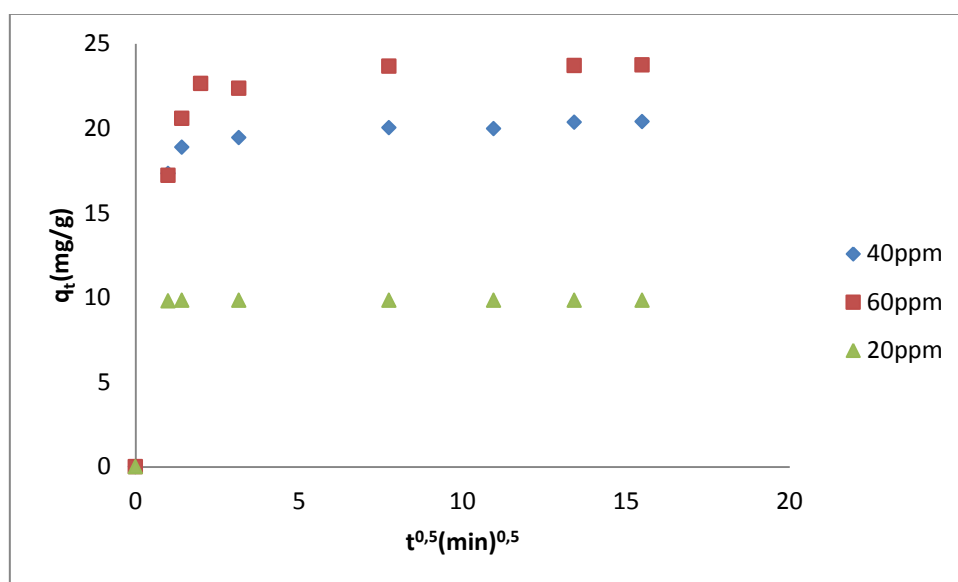


Figure IV.16: Représentation de la quantité adsorbée en Cd^{2+} par l'HAP en fonction de $t^{1/2}$.

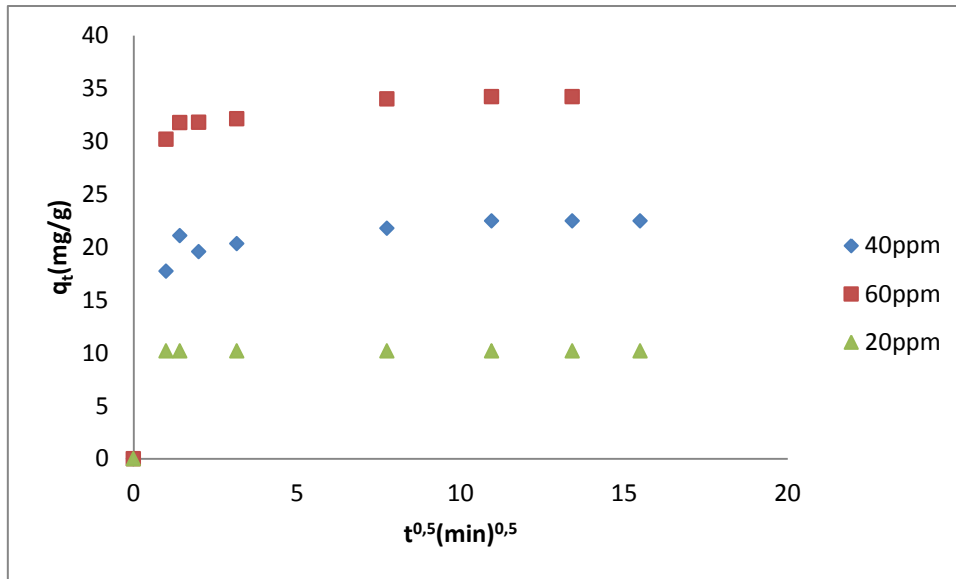


Figure IV.17: Représentation de la quantité adsorbée en Cd^{2+} par l' HAP_{10Z} en fonction de $t^{1/2}$.

Selon le modèle de diffusion intra-particulaire, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ doit être linéaire et passe par l'origine si la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intra-particulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption. La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules de l'adsorbant testé. Plus la déviation est grande, plus important sera l'effet du transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus [114].

Tableau. IV.3. Constantes de vitesse du modèle intra-particulaire pour les systèmes cadmium-HAP et cadmium- HAP_{10Z} .

	C_0 (mg/L)	K_{d1} (g/mg min)	R^2	K_{d2} (g/mg min)	R^2
HAP	20	9,804	1	0,253	0,196
	40	14,075	0,954	0,098	0,889
	60	11,699	0,912	0,1	0,687
HAP_{10Z}	20	10,199	1	10,199	1
	40	10,464	0,803	1,177	0,851
	60	23,896	0,941	0,228	0,871

Nous avons présentées les figures IV.(16, 17) obtenues à 20 °C, pour différentes concentrations initiales (20,40,60ppm). Les courbes obtenues présentent deux segments de droite avec des pentes K_{d1} et K_{d2} . Le premier segment est relatif à la diffusion du soluté tandis que le second correspond à l'établissement d'un équilibre. Nous constatons que nos courbes passent toutes par l'origine et que les coefficients de corrélation sont trop faibles. A ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas affirmer de manière définitive que la diffusion intraparticulaire est le processus limitant.

IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 10 minutes de contact solution adsorbant, que l'adsorption est meilleure aux valeurs du pH inférieures à 6. L'étude cinétique a montré que c'est le modèle de pseudo-second ordre qui décrit le processus d'adsorption.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce mémoire, sont réalisés au laboratoire de Génie de l'environnement de l'université de Bejaia. L'objectif de notre étude était de développer certaines propriétés de l'hydroxyapatite par l'ajout d'un matériau minéral qui est une zéolithe commerciale, et de suivre son influence sur le mode de fixation du Cadmium en solution aqueuse.

Dans la première partie, nous avons synthétisé une poudre d'hydroxyapatite en milieu eau-éthanol, avec laquelle nous avons préparé des mélanges d'hydroxyapatite à différents pourcentages de zéolithe (10,20 et 30%). Ces poudres ont été soumises à une calcination à 200°C et ensuite caractérisées par différentes méthodes d'analyse disponibles au laboratoire (DRX, IRTF et le BET). Ces caractéristiques ont été confrontées à celles décrites dans la littérature.

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

- L'analyse de la structure, nous a permis de situer notre matériau qui est comparable à celui présenté dans la fiche ASTM. Sur les différents diagrammes IR nous avons retrouvé les différents groupements contenus soit dans l'hydroxyapatite ou dans le composite HAP/Zéolithe. Ceux-ci nous ont rassurés sur la composition de notre bioadsorbant.
- L'ajout de la zéolithe a fait augmenter la surface spécifique du matériau préparé, ce qui est bénéfique pour la rétention lors de concentrations élevées en Cadmium.
- Nous avons remarqué que l'utilisation de deux températures de séchage (100 et 200°C) n'a pas une grande influence sur la structure du matériau. Nous tenons à signaler que le phénomène de cristallisation de l'hydroxyapatite intervient à partir d'environ 500°C d'après la littérature.

Concernant l'adsorption du cadmium, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- L'adsorption du Cadmium par l'hydroxyapatite et le composite HAP/ Zéolithe est très rapide avec des taux d'adsorption très élevés.

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 10 minutes pour les faibles concentrations (20ppm) et d'une heure pour de fortes concentrations (40, 60 et 100ppm) quel que soit la poudre utilisée.
- Le taux d'adsorption du Cadmium sur les deux poudres augmente avec l'augmentation de la concentration de la suspension en solution.
- Le taux d'adsorption sur les deux poudres, diminue avec l'évolution de la concentration initiale du Cadmium en solution. Celui-ci est meilleur sur le composite HAP/Zéolithe.

Concernant l'étude de la cinétique d'adsorption du Cadmium sur les deux poudres en utilisant les modèles de pseudo-première-order, pseudo-second-order et de diffusion intraparticulaire, il a été montré que c'est le modèle de pseudo-second-order 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.

Ce travail ouvre la voie à un grand nombre de perspectives dont nous citerons quelques-unes :

- Déterminer les isothermes d'adsorption pour les différents adsorbants.
- Étudier plus profondément le système HAP/Zéolithe.
- Introduire d'autres techniques de caractérisation telle que le MEB, ATD/ATG.
- Utiliser deux ou plus métaux lourds afin de suivre l'interaction des différents métaux sur les sites d'adsorption.
- Étude de la régénération des adsorbants.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] - S. BOUDIA, « Evaluation de l'efficacité d'Apatites Naturelles et Synthétiques lors de la Dépollution de solution Métalliques Aqueuses », Mémoire de Magistère, Université Mouloud Mammeri de TiziOuzou, (2011).
- [2] - H.BENBELAID, S .BOUDBOUB, « Modélisation de la Synthèse de l'Hydroxyapatite par la Méthode de Doehlert et sorption du cadmium », Mémoire de fin d'études Université de Bejaia, (2012).
- [3]- M. Filipic, « Mechanisms of Cadmium induced genomic instability », mutation research/fundamental and molecular mechanisms of mutagenesis, 733, 69-77, (2012).
- [4]- Kadouche slimane , « utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux », thèse de doctorat, université de Mouloud Mammery, Tiziouzou, (2013).
- [5]- Bougdah Nabil , « élimination des colorant de synthèse par adsorption sur le phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Thèse de doctorat, Université agadir, (2008).
- [6]- N. Barka , « l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Thèse de doctorat, Université agadir, (2008).
- [7]- 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).
- [8]- Carmen ManoleCréanga, « procédé AD-OX d'élimination de polluant catalytique », Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, (2010).
- [9]- Mekaoui.M , « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide tribenuron méthyle (TBM) dans le sol et l'eau », thèse d'état, (2001).
- [10]- N. Yahyaoui , « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margarines d'olive sur le carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », mémoire de magister, université de Mouloud Mammery, Tiziouzou, (2012).
- [11]- O. Bouras, « propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation ». Thèse de doctorat, Université limoges, (2003).

- [12]- Bouchemel F, Achour S, « essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface) », *Ladys journal*,6, 81-89.(2007)
- [13]- Moreno-Castilla C, «Eadsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials», *Carbon*, 24, 83-94. (2004).
- [14]- Kim D. S., «Adsorption caractertics of Fe (III) and Fe (II)-NTA complex on granular activated carbon», *Journal of hazardous materials*, 106 B, 67-84. (2004).
- [15]-Mounir Bennajah , « traitement des rejets industriels liquide électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift », thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, (2007).
- [16]- M. Belmouden ,« contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols » , Thèse de doctorat, Université agadir, (2000).
- [17]- C. H. Giles, D. Smith, «a general treatment and classification of the solute adsorption». *Journal of Colloid and Interface Science* 47, 755-765(1974).
- [18]- M. Tardat-Henry et J-P.Beaudry, « chimie des eaux », Edition revues et corrigés, (1984).
- [19]- Treybal R.E., «Mass transfert operation», 3ème édition, Mcgraw – Hill Book Company(1984).
- [20]- Atkins P.W., *Physical Chemistry*, 5th ed. Freeman, New York(1994).
- [21]-Ayranci E., Duman O., «adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specifique area activated carbon cloth», *Journal of Hazardous Materiels*, 124, 125-132(2005).
- [22]- Emma Errais : « Réactivité de surface d'argile naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques », thèse de doctorat, université de Strasbourg, (2011).
- [23]-Lagergren S., «About the theory of so-called adsorption of soluble substances», *KSvenskaVetenskapsakadHandlingar*, 24, 1-39(1898).
- [24]- Ho Y.S., McKay G., «Pseudo-second order model for sorption processes», *ProcessBiochem.* 34, 451–465 (1999).
- [25] -Weber W.J., Morris J.C., « Kinetics of adsorption of carbon from solutions», *J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc, Civ, Eng*, 89, 31-63(1963).
- [26]-Belkacemi Zoubir: « Modélisation et étude de la faisabilité d'un réfrigérateur solaire à adsorption », mémoire de magister, université de Batna, (2007).

- [27]- N'guessan Joachim krou, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques », thèse de doctorat, université de Toulouse, (2010).
- [28]- M .Veron, « Gel de silice ou sol de silice sur le site »,viticulture-œnologie-formation.fr, [archive] consulté en Février ,(2011).
- [29]- K.Benrachedi , « Préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet de café », tribune de l'eau 596/6 35-40 (1998).
- [30]- Osnick Joseph , « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles : haitiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués », thèse de doctorat, Ecole doctorale de Lyon (chimie), (2009).
- [31]- Gauthier WINÉ, «Synthèse de zéolithe BETA sur du β -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts »,thèse de doctorat, UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG, (2004).
- [32]- TABTI Affaf : « Matériaux de type MFI : le zéolithe ZSM-5 et la silicalite, synthèse, caractérisations et oxydation de 4-oxo, 2-thioxo,n(2-oméphényl) thiazolidine », mémoire de magister, université d'Oran, (2010).
- [33]-V.M.Korchi , thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie(1995).
- [34]- Breck, Donald W, zéolitemoléculaire sieves : structure, chimistry and use. John Wiley and sous, New-York(1974).
- [35]- Eric Lanranger: « impacts de la zéolithe dans la fabrication de papier à valeur ajouté », mémoire de magister, université de Quebec, (2003).
- [36]- Loi 75-633, (JORF du 16 juillet 1975).
- [37]- Roubault M., Fabries J.,TOURET J.,WEISBROD A. « Determination des minéraux des roches microscope polarisant». Lamarre-Poinat Paris (1963).
- [38]-Gianneto G. P. Zeolitas :caracteristicas, propiedades y aplicacionesindustriales. In : sintese de zeolitas.[s.I] ; editorialinovacionTecnologica : Caracas(1990).
- [39]-Deer W.A., HOWIE R.A., ZUSSMANN J. An introduction to therock forming minerals 2nded,LongmanScientific& Technical, short loan(1992).
- [40]- Sabrina Rollin-Martinet , « développement de nouvelle biocéramique par consolidation à basse température d'apatite nanocristallines biomimétique », thèse de doctorat, université de Limoges, (2011).
- [41]-Jean-louis Pariente, Laurence Bordenave, Reine Bareille , « biocompatibilité des sondes et endoprothèses utilisés en urologie », article de revue.

- [42]- K.Jacobsen, R Laska, Pollut. Eng. 9. 10 (1977).
- [43] -C. D elmas, Mater, Res. Bull .16. 83 (1981).
- [44]- Ait Merzeg Farid, « valorization des rejets de minerais de phosphate naturel de Djebel Onk par flottation inverse », mémoire magistrale, université de Bejaia, (2010).
- [45]- S. F. Hulbert, L. L. Hench, D. Forbers, Hystory of bioceramics, ceramics international, (8)131-140 (1982).
- [46]- M. Arioua , « élaboration et caractérisation d'un substitut osseux poreux à base de verre bioactive », thèse d'état, institut national des sciences appliquées de Lyon, (2007).
- [47]- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Apatite>
- [48]- Larbi EL Hammari , «Synthese et etudes physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffes par des molécules organiques: processus d'adsorption », these de doctorat, Université MOHAMMED V- AGDAL, (2007).
- [49]- O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, (2007).
- [50]- Farid Errassifi, « Mecanisme d'adsorption du risedronate par des phosphate de calcium biologique : application aux biomatériaux », Thèse de doctorat, Université de Cadi Ayyad, (2011).
- [51]- S. Meski,« Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procède de sorption et élaboration des apatites par les plans par des expériences », Thèse de Doctorat université de Bejaia, (2012).
- [52]- Wei GAO, «Synthèse et caractérisation de revêtement de silicate de lanthane de structure apatite élaborés par projection plasma dédiés aux piles a combustibles ITSOFCs », Thèse de Doctorat, Université Belfort-Montbéliard, (2008).
- [53]- F.khetal et S.khelifi, «Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique»,Mémoire de fin d'études Université de Bejaia,(2007).
- [54]- F. Yataghene, N. Ferguene , « préparation de l'hydroxyapatite a partir de différents précurseurs : application pour l'adsorption du plomb », Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia, (2009).
- [55]- S. Ziani, « Modélisation et optimisation de la réponse ampérométrique d'un biocapteur à base de pâte de carbone modifiée », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, (2007).

- [56]- M.Hadioui, « Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2007).
- [57]- C. Verwilghen, « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incineration d'Ordures Ménagères », Thèse de Doctorat, Université Paul SABATIER de Toulouse III, (2006).
- [58]- C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, *Comprehensive Biomaterials*, Elsevier, Oxford, p. 187.
- [60]- T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Catal.*, 259 183(2008).
- [59]- T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Catal.*, 259 (2008) 183
- [60]- Y.S. Wu, Y.H. Lee and H.C. Chang, *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol.Syst.*, 29 237 (2009).
- [61]- H.S. Liu, T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, K.H. Chung, C.S. Chang and M.T. Lui, *Ceram. Int.*, 23 19(1997).
- [62]- T. J. White, D. Zhi Li, *Acta Crystallographica B*, Vol. 59, pp.1-16(2003).
- [63]- J. P. Lafon, «synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées », thèse Limoges (2004).
- [64]- G. Montel, G. Bonel, J-Christian Trombe, J-Claude Heughebaert, C. Rey, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 52, pp. 973-987(1980).
- [65]- R. G. V. Hancock., M. D. Grynpsas and B. Alpert, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 110, pp. 283-291 (1987).
- [66]- L. Calderin, M.J. Stott, A. Rubio, *Phys. Rev. B*, Vol. 67, pp.13406-13412(2003).
- [67]- 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).
- [68]- B. Bourvellec, « Elaboration et caractérisation de céramiques hydrothermales d'apatite et de phosphate de zirconium chargé en césium -Application au conditionnement du césium radioactif », Ecole supérieur d'ingénieurs de Chambéri, (2003).
- [69]- D. Marchat, « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université de limoges, (2005).
- [70]- F.Banat, S.Al-Asheh and F.Mohai, «Batch zinc removal from aqueous solution using dried animal bones », *Separation and Purification Technology*, 21 155-164 (2000).

- [71]-J.C. Elliott, « Structure and chemistry of apatites and other calcium orthophosphates», Amsterdam-London-NewYork-Tokyo, Editions Elsevier, (1994).
- [72]- H.McDowell, T.M.Gregory and W.E.Brown, « Solubility of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in the system $\text{Ca}_2(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25 and 37°C », Journal of Research of the national Bureau of Standards, 81A 129-138(1997).
- [73]- P.Vieillard and Y.Tardy, «Thermochemical properties of phosphates », Berlin-New York-Tokyo, Elsevier, (1984).
- [74]- Y.Avnimelech, E.C.Moreno and W.E.Brown, « Solubility and surface properties of finely divided hydroxyapatite », Journal of Research of the National Bureau of Standards, 77A 149-153(1972).
- [75]- S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant & J. P. Laval, « Determination of calcium/phosphorus atomic ratio of calcium phosphate apatites using X-ray diffraction », J. Am. Ceram. Soc, vol. 84, pp 359–366, (2001).
- [76]- S. BARKOU, S.ANKIK, «Fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de chitosane », Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia, (2013).
- [77]- Y. Xu, F. W. Schwartz, « Lead immobilisation by hydroxyapatite in aqueous solution », Journal of contaminant hydrology, 15 pp 187-206 (1994).
- [78]- A. Slósarczyk, C. Paluskiewicz, M. Gawlicki & Z. Paszkiewicz, « The FTIR spectroscopy and QXRD studies of calcium phosphate based materials produced from the powder precursors with different Ca/P ratios », Ceram. Int., vol. 23, 297–304, (1997).
- [79]- Y. Liu, D. Hou & G. Wang, «A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods », Mat. Chem. Phys., vol. 86, 69–73, (2004).
- [80]- Z.Hatim, J.Maghnouj, M.El-Kahlaoui et F. Abida, « Préparation de biocéramiques d'hydroxyapatite à partir de poudre obtenue par précipitation en milieu aqueux », Fiches publiées par l'Université El-Jadida, Maroc, (2006).
- [81]-Mihai Banu, « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005).
- [82]- R.R. Sheha, « Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatite », Journal of Colloid and Interface Science, 310 18-26(2007).
- [83]- J.D.Smičiklas, S.K.Milonjić, P.Pfendt and S.Raičević, « The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite », Separation and Purification Technology 18 185-194(2000).

- [84]- H.Y. Xu, L.Yang, P.Wang, Y.Liu and M.S.Peng, « Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite », *Journal of Environment Management*, 86 319-328 (2008).
- [85]-J.Reichert and J.G.P.Biner, « Sorption of heavy metals from aqueous solution using bone char », *Journal of Materials Science*, 31 1231(1996).
- [86]- M. Vila, S. Sanchez-Salcedo, M. cicuéndez , I. Izquierdo-barba, Maria Vallet-Regi, Novel biopolymer-coated hydroxyapatite foams for removing heavy-metals from polluted water, *Journal of Hazardous Materials*,19271-77 (2011).
- [87]- J. Oliva, J.De Pablo , J.Cama, C. Ayoura, Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by ApatiteII column experiments , *journal of hazardous Matériels* ,194, 312-323(2011).
- [88]-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).
- [89]- T .Suzuki, K. Ishigaki, M. Miyake, Synthetic hydroxyapatites as inorganic cationExchangeurs :part 3, Exchange characteristics of laed ions (Pb^{2+}), *journal of chemical Society, faraday transaction*, 80 3157-3165(1984).
- [90]- Xu. Yuping, W. F. Swartr, sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite, *surfaces of Environmental Science Technology*, 28 1472-1480(1994).
- [91]- E. BERKAT, « Gestion des chlorure de métaux lourds :Stabilisation d'un phosphate d'Etain dans un vitrifiant silicate », Thésés Doctorat, Université des science et technologies de lille, (2004).
- [92]- N. Akou , « Absorption des métaux lourds par la poudre de coquillages de la cote de bejaia », Thèse de Doctorat, Université Bejaia, (2009).
- [93]- J.-P. Jolivet "*De la solution. l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes*". Paris, InterEditions / CNRS Editions, 385 (1994).
- [94]- L. Sigg, P. Berha and W. Stumm "*Chimie des milieux aquatiques.Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*", 567(1999).
- [95]- A. E. Martell and R. D. Hancock "*Metal complexes in aqueous solutions*". "*Modern Inorganic Chemistry*". Jr. Jon P. Fackler. New York and London, Plenum Press: 1-14. (1996).

- [96]- J. M. Zachara, C. E. Cowan and C. T. Resch "*Sorption of divalent metals on calcite*". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**: 1549-1562 (1991).
- [97]- C. Fouillac and A. Criaud "*Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: critical reevaluation of stability constants*". *Geochemical Journal*, **18**: 297-303 (1984).
- [98]- A. Ringbom "*Les complexes en chimie analytique*". Paris, 369 (1967).
- [99]- A. P. Davis, D. Matange and M. Shokouhian "*Washing of cadmium (II) from a contaminated soil column*". *Journal of Soil Contamination*, **7**: 371-393 (1998).
- [100]- M. L. Lucan-Bouche, F. Habets, S. Biagianti-Risbourg and G. Vernet "*The simultaneous influence of pH and temperature on binding and mobilization of metals in sand: 2 - Lead*". *Fresenius Environmental Bulletin*, **6**: 719-726 (1997).
- [101]- H.C. H. Hahne and W. Kroontje "*Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutant: mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II)*". *Journal of Environmental Quality*, **2**: 444-450 (1973).
- [102]- S. L. Wong, E.J.D. LYE « *taux de plomb, de mercure et de cadmium chez les canadiens* », statistique Canadienne N° 82 003, 19, (2008).
- [103]- Décret exécutif N° 06-141 du 19/04/2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, journal Officiel de la république Algérienne.
- [104]- L. Girault, A. Boudou, E.J. Dufourc, « *Cd-, P-NMR and Fluorescence polarisation studies of Cadmium (II) Interactions With phospholipids in Model Membranes*, *Journal of Biochimica et Biophysica Acta*, 1414, 140 (2004).
- [105]- M. Z. Iqbal, Z. R. Farooq, M. Kabir, M. Chafiq « *toxic effect of lead and Cadmium on germination and seedling growth of Albizia lebbek (L) Benth* » *Pakistan Journal of Botany*, 41 (1), 27-33, (2009).
- [106]- « *Recommandations Canadienne pour la qualité des sols : Environnement et santé Humaine- Cadmium* », Conseil Canadien des ministres de l'environnement, N° 1300, ISBN 1-896997-36-8, (1999).
- [107]- S. Meski, « *Comparaison des performances de charbons actifs pour l'adsorption de polluants organique* », mémoire de magister, université de Bejaia, (2007).
- [108]- L. C. Bell, A. M. Posner, J. P. Quirk, « *The point Zero Charge of Hydroxyapatite and Fluorapatite in Aqueous Solutions* », *Journal of Colloid and Interface science*, 42pp 250-261 (1973).
- [109]- I.D. Smiciklas a,b, S.K. Milonjic, P. Pfendt, S. Raic'evic *Separation and Purification Technology* 18 185-194 (2000).

- [110]- KHALFAOUI AMEL, « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane », thèse de doctorat, UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE, (2012).
- [111]- 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).
- [112]- G.J. Levinkas, W.F. Neuman, J. Phys. Chem. 59 164 (1955).
- [113]- farouk boudrahem « Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale ». thèse de doctorat, université de Bejaia,(2012).
- [114]- Reffas. A. étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Université Mentouri-Constantine. (2010).

Résumé : L'objectif visé dans ce travail consiste à préparer des poudres d'hydroxyapatite et d'un mélange avec la zéolithe, en vue de l'élimination du cadmium. Nous avons procédé à l'élaboration de notre hydroxyapatite par la méthode de précipitation, la poudre préparée a été caractérisée par la DRX, IR et le BET. Les résultats obtenus sont identiques à ceux rapportés dans la littérature. Les spectres DRX montrent une phase majoritaire de l'hydroxyapatite, et la surface spécifique est de l'ordre de $92,562 \text{ m}^2/\text{g}$. Les composites obtenus par le mélange hydroxyapatite /zéolithe à différents pourcentages, ont été caractérisés par DRX, FTIR et le BET. La DRX révèle une modification de la structure apatitique de l'hydroxyapatite par contre les analyses par FTIR révèlent une nouvelle bande caractéristique de la zéolithe, qui apparaît sur les composites HAP/Z. La surface spécifique atteint son maximum pour un taux de zéolithe de 10% et elle est de l'ordre de $112,076 \text{ m}^2/\text{g}$. Des rendements d'élimination du cadmium dans la solution aqueuse ont atteint environ 100% obtenus dans des solutions à concentration : 20 ; 40 et 60mg/L pour HAP et pour le composite HAP_{10Z} à température ambiante. La cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle de pseudo-second-ordre. Ce type d'adsorbant est intéressant pour l'élimination par adsorption de polluants d'origine industrielle en solution aqueuse

Mots clés : Hydroxyapatite, les déchets, métaux lourds, cadmium, zéolithe, cinétique d'adsorption.

Abstract: The objective of this work is the preparation of hydroxyapatite powder and a mixture with the zeolite, for the removal of cadmium. We proceeded to the development of our hydroxyapatite by precipitation method, the prepared powder was characterized by XRD, IR and BET. The results obtained are identical to those reported in the literature. The XRD spectrum shows a majority phase of hydroxyapatite, and the specific surface of about $92.562 \text{ m}^2 / \text{g}$. The composites obtained by mixing the hydroxyapatite / zeolite at different percentages, were characterized by XRD, FTIR and BET. XRD reveals a change in the apatite structure of hydroxyapatite against the FTIR analyzes reveal a new band characteristic of the zeolite, which appears on composite HAP/Z . The surface area reaches its maximum for a rate of 10% zeolite and is of the order of $112.076 \text{ m}^2 / \text{g}$. Removal efficiencies of cadmium in the aqueous solution reached about 100% obtained in solutions of concentration: 20, 40 and 60mg / L for HAP and HAP_{10Z} at room temperature. Adsorption kinetics is well described by the model of pseudo-second-order. This type of adsorbent is interesting for the adsorptive removal of industrial pollutants in aqueous solution.

Keywords: Hydroxyapatite, waste, heavy metals, cadmium, zeolite, adsorption kinetics.