

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

Sahraoui Ilham

Berrabeh Meriem

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

Elaboration d'un nanomatériau à base de l'hydroxyapatite : caractérisation et performance

Soutenu le 29 /06/2020 devant le jury composé de :

Président M^{me}.Zaoui Fatiha *MCA* *Université de Saida*

Encadrant M^{me}.Ramdani Amina *MCA* *Université de Saida*

Examineur Mr.kaid M'hamed *PROFESSEUR* *Université de Saida*

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Tout d'abord, nous voulons remercier Dieu, qui nous a donné la capacité et le courage afin de terminer ce travail, et nous a aidés à surmonter toutes les difficultés et les épreuves que nous pouvions rencontrer dans ce mémoire.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de chimie du Dr Moulay Tahar de l'Université de Saida.

Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur " M^{me} A. Ramdani", Maître de conférences "A" à l'Université de Saida pour tout ce qu'elle a fait au cours de cet humble travail.

Nous remercions également les membres du jury, "Mr A. Kaid " professeur à l'université Dr Moulay Tahar de Saida et "M^{me} F.ZAOUI " Maître de conférences "A" à l'Université de Saida. C'est un honneur d'accepter de lire, de vérifier et d'évaluer notre mémoire.

Nous adressons un grand remerciement à Mr A. Gundouzi de son aide précieuse afin de réaliser l'étude théorique pour le mécanisme d'adsorption.

Nous remercions chaleureusement "M. KADECHE Abdelkader" pour son aide et ses suggestions. Aussi nos remerciements s'adressent à l'équipe du laboratoire de la recherche chimie " M^{me} BOUDALI Soumia ", et Melle TABTI Alia.

Enfin, nous voudrions exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont soutenus et à ceux qui ont participé à la préparation de ce mémoire. Nous remercions également tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Dédicace

Je rends grâce à dieu,

Et dédie ce mémoire à

*Tout d'abord ma mère **Yamina** ce que j'ai de plus précieux, ma source d'inspiration et le secret de ma réussite, que dieu la préserve.*

*Celui qui m'a appris bien plus que ce que m'ont appris les livres de l'école, la personne qui m'a donné son nom et que je porte avec fierté, celui qui m'a tant apporté, je prie dieu le tout puissant de te garder auprès de moi le plus longtemps possible, à toi cher père **Mohamed** ta place ne peut être remplacée.*

*Ceux qui m'ont apporté tellement de joie, et qui m'ont accompagné dans toutes les péripéties de la vie, la joie et l'optimiste fusent de leur sourire et regard, mes chères frère **Charaf Eddine, Houssam, Akram** que dieu les préserve.*

*Mes cousins **Mohamed, Sid Ahmed.***

*Toute la famille **Sahraoui et Djelil.***

*Mes copines d'enfance **Ikram, Fatoum, Houda.***

Mes camarades de la promotion chimie inorganique 2019/2020.

Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.



ILHAM



Dédicace

*Je dédie ce mémoire à **mes chers parents** qui m'ont encouragé durant mon parcours, ils ont toujours été à mes côtés, me soutenant dans les moments difficiles, sacrifiant ma vie pour être moi-même. Dieu Tout-Puissant prie pour les protéger et lui donner une longue vie. Je leu dit, merci beaucoup!*

*À mes sœurs : **ASMA ET SARA.***

*À Mon frère : **AMINE.***

À tout ma famille.

À la promotion de la chimie inorganique 2019/2020.

À tous ceux et celles que j'aime de près et de loin. Et à tous ceux qui m'ont soutenu participé dans la réalisation de ce travail.



MERIEEM



Liste des Abréviations :

HAP : Hydroxyapatite.

HA : Hydroxyapatite.

TCP : Phosphate tricalcique.

TTCP : Phosphate tétracalcique.

TCP_β : Tricalcium phosphate de stœchiométrie Ca₃(PO₄)₂ phases β.

DCPD : Phosphate dicalcique dihydraté ou brushite.

DCPA : Phosphate dicalcique anhydre ou monétite.

OCA : Phosphate octacalcique.

CaO : Oxyde de calcium.

CaCO₃ : Carbonate de calcium.

Ca/P : Rapport molaire entre le calcium et le phosphore.

K_{sp} : Constante de solubilité.

pH : Potentiel hydrogène.

pH_(PCN) : ph de point de charge nulle.

BET : Méthode Brunauer, Emmett et Teller.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

DRX : Diffraction des rayons X.

UV-Visible : Spectroscopie UV-Visible.

IR-TF : Spectroscopie d'absorption infrarouge à Transformée de Fourier.

A : L'absorbance .

ε : Coefficient d'extinction molaire.

I : Intensité transmise.

I_0 : Intensité incidente.

K : Constante de proportionnalité.

C : Constante de la solution en soluté absorbable.

L : Épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux.

Cu^{2+} : Ions de Cuivre.

Fe^{2+} : Ions de Fer.

N_HAP : Hydroxyapatite naturelle.

C_HAP : Hydroxyapatite commerciale.

Liste des Tableaux :

Chapitre II :

Figure I.1 : structure de l'apatite.....	23
Figure I.2 : Vue simplifiée d'une maille d'HAP.....	24
Figure I.3 : Deux représentations différentes du système binaire CaO-P ₂ O ₅	26
Figure I.4: Illustration des deux types de sites de l'hydroxyapatite.....	26
Figure I.5: Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode hydrothermale.....	37
Figure I.6 : Os artificiel.....	37
Figure I.7 : Implants dentaires.....	37
Figure I.8 : Joint artificiel.....	38

Chapitre II :

Figure II.1 Structure cristalline du cuivre.....	50
---	----

Chapitre III :

Figure III.1: Représentation du phénomène d'adsorption.....	58
Figure III. 2 : Mécanisme de transport d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	61
Figure III. 3: Principaux types d'isothermes (H, L, S et C).....	63

Chapitre IV :

Figure IV.1: Courbe d'étalonnage du Cu ²⁺	76
Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage du Fe ³⁺	77

Chapitre V :

Figure V.1: Diffractogramme de l'hydroxyapatites élaborée N-Hap et l'hydroxyapatite commerciale C-Hap.....	81
Figure V.2: Spectres FTIR de l'hydroxyapatites élaborée N-Hap et l'hydroxyapatite commerciale C-Hap.....	82
Figure V.3: Image EDX-SEM de (a) N-Hap: (1; 2) Pore intraagglomérés, (3) Particule fine, (4) Forme sphéroïdale,(5) Grande particule de forme polygonale, (6) agglomérat. (b) Image EDX-SEM de C-Hap: (7) forme cylindrique en forme de tige.....	83
Figure V.4 : Les isothermes d'adsorption /désorption de N ₂ de (a) N-Hap et (b) C-Hap.....	84
Figure V. 5: Effet du temps de contact sur l'adsorption de Cu (II) et Fe (III) par nanomatériau d'hydroxyapatite N-Hap (conditions d'adsorption: dose d'adsorbant = 1 g/L, pH initial=6,0 et T = 298 K).....	88
Figure V.6: Effet de la température sur l'adsorption de Cu (II) et Fe (III) par le nanomatériau N-Hap (dose d'adsorbant = 1 g /L, pH initial=6,0 et t = 45 min).....	89
Figure V.7 : Effet du pH sur le rendement d'élimination du cuivre et du fer par l'hydroxyapatite N-Hap. t= 45 min, et T= 298 K, dose d'adsorbant= 1 g/L.....	90
Figure V.8: (a) Pseudo-premier ordre, (b) Pseudo-second ordre, (c) Elovich, et (d) Diffusion intraparticulaire pour les ions métalliques sur N-Hap.....	92
Figure V.9 : (a) Structure optimisée de Hap (logiciel G09; Chemoffice 3D ultra) et (b) mécanisme théorique possible pour l'adsorption d'ions métalliques (Cu ²⁺ + et Fe ³⁺) sur Hap....	94

Liste des Tableaux :

Chapitre I :

Tableau I.1 : les propriétés des différents phosphates de calcium.....	25
Tableau I.2: Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'HAP disponibles dans la littérature.....	28
Tableau I.3 : Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P.....	30
Tableau I.4: Rayons ioniques des différents cations introduits dans la structure HAP.....	33

Chapitre II :

Tableau II.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans L'environnement...	46
Tableau II. 2 : Normes de rejet d'effluent en Algérie.....	48
Tableau II. 3: Normes de rejets industriels de quelques pays industriel.....	49
Tableau II.4: Quelques propriétés physiques et chimiques du cuivre.....	50
Tableau II.5 : Propriétés physico-chimiques du fer.....	52

Chapitre III :

Tableau III.1 : Quelque critère de distinction entre la physisorption et la chimisorption.....	59
---	----

Chapitre IV :

Tableau IV.1 : Récapitulatif des réactifs utilisés.....	70
--	----

Chapitre V :

Tableau V.1 : les différents paramètres texturales.....	85
Tableau V .2. La comparaison des performances de divers adsorbants pour l'étude d'adsorption des cations métalliques Fe^{3+} et Cu^{2+} dans différentes conditions expérimentales.....	86
Tableau V.3 : Paramètres identifiés par les quatre modèles cinétiques évalués.....	92

Sommaire

Remerciement.

Dédicaces.

Sommaire.

Introduction générale.....17



CHAPITRE I : L'Hydroxyapatite.

I.1 Introduction.....22

I.1.1 Définition de l'apatite.....22

I.1.2 Composition et structure des apatites.....22

I.2 L'Hydroxyapatite.....23

I.2.1 Les orthophosphates de calcium.....23

I.2.2 Type de sites de calcium.....26

I.3 Propriété de l'hydroxyapatite.....27

I.3.1 Solubilité.....27

I.3.2 Stabilité chimique.....28

I.3.3 Stabilité thermique.....28

I.3.4	Adsorption et capacité d'échange de la surface.....	29
I.4	Surface de l'hydroxyapatite.....	30
I.4.1	Surface spécifique.....	30
I.4.2	Réactivité.....	31
I.4.3	Charge de la surface	32
I.4.4	Cristallinité.....	32
I.5	Substitution de l'hydroxyapatite.....	33
I.5.1	Substitution cationique.....	33
	- La localisation des substituant.....	33
I.5.2	Substitution anionique.....	33
I.6	Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite.....	34
I.6.1	Voie sèche.....	35
I.6.2	Voie humide.....	35
I.6.2.1	Méthode de précipitation.....	35
	1-Première type.....	35
	2-Deuxième type.....	36
I.6.2.2	Méthode sol-gel.....	36
I.6.2.3	Méthode hydrothermal.....	36
I.7	Domaine d'application.....	37

I.7.1 Application médicale.....	37
I.7.2 Domaine d’application chimique	38
I.7.3 Domaine traitement des eaux	38
Conclusion	39

Référence bibliographique.

CHAPITRE II : Les métaux lourds.

II.1 Introduction.....	45
II.2.1 Définition des métaux lourds.....	45
II.2.1.1 Métaux essentiel.....	45
II.2.1.2 Métaux toxique.....	45
II.3 Origine des métaux lourds.....	46
II.3.1 Les sources naturelles.....	46
II.3.2 Activité humaine.....	46
II.4 Toxicité des métaux lourds.....	47
II.5 Elimination des métaux lourds.....	48
II.6 Normes.....	48
II.7 Le cuivre.....	49
II.7.1 Toxicité de cuivre.....	52
II. Le fer	52

II.8.1 Propriété physico-chimique de fer	52
II.8.2 Toxicité de fer.....	54
Conclusion	54
Référence bibliographique.	

CHAPITRE III : Adsorption.

III Introduction	58
III. 1 Phénomène d'adsorption	58
III.2 Types d'adsorption	59
III.2.1 Adsorption physique (physisorption).....	58
III.2.2 Adsorption chimique (Chimisorption).....	59
III.2.3 Les critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique...59	
III.3 Description du mécanisme d'adsorption.....	60
III.4 Facteurs influents sur le phénomène d'adsorption	61
III.4.1 Paramètres liés à l'adsorbant.....	61
III.4.2 Paramètres liés à la nature de l'adsorbat	62
III.4.3 les conditions opératoires.....	62
III.5 Les isothermes d'adsorption.....	62
III. 5.1 Les isothermes de type C (partition Constante).....	63
III.5.2 Les isothermes de type S (Sigmoide)	63
III. 5.3 Les isothermes de type L (Langmuir).....	64
III. 5.4 Les isothermes de type H (Haute affinité).....	64

III.6	Le modèle de Langmuir.....	64
III. 7	Le modèle de Freundlich.....	65
III. 8	L'étude cinétique de l'adsorption	66
III.8.1	Equation du pseudo- premier ordre.....	66
III.8.2	Equation du pseudo second –ordre.....	67
III.9	Diffusion intraparticulaire.....	67
	Conclusion.....	67
	Référence bibliographique	



Partie Expérimentale

CHAPITRE IV : Matériel et méthode.

IV.1	Introduction.....	71
IV.2.1	Réactifs et produits utilisés.....	71
IV.2.2	Préparation de poudre hydroxyapatite (N-Hap).....	71
IV. 2.3	Préparation des solutions.....	72
IV.3	Méthodes d'analyses et de caractérisations.....	72
IV.3.1	Spectroscopie infrarouge	72
IV.3.2	Diffraction des rayons X	73
IV.3.3	Microscope électronique à balayage (MEB)	73
IV.3.4	La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie.....	73
IV.3.5	Mesures texturales (Méthode BET).....	74
IV.3.6	Analyse spectrophotométrique UV-Visible.....	75

IV.4 Courbe d'étalonnage.....	75
IV.5 Protocole expérimentale d'adsorption des ions métallique par N-Hap	77
Référence.	



Partie résultats et discussions

CHAPITRE V : Résultats et discussions.

V.1 Introduction.....	80
V.2 Méthodes de Caractérisations.....	80
V.2.1 Diffraction des Rayons X.....	80
V.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR).....	81
V.2.3 Microscopie Electronique à Balayage.....	82
V.2.4 Propriétés texturales (Méthode BET).....	84
V.3 Etude de l'adsorption des cations métalliques par nanomatériau N-HAP.....	85
V.3.1 Effet du temps de contact.....	85
V.3.2 Effet de la température.....	88
V.3.3 Effet du pH.....	89
V.4 Modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	91
V.5 Etude théorique du mécanisme d'adsorption des ions métalliques sur N-HAP.....	93
Conclusion.....	93

Référence

Conclusion générale.....98

Introduction générale

Introduction générale :

De nos jours, l'utilisation des technologies efficaces pour nettoyer les sites contaminés est devenue critique. L'un d'eux est la technique d'adsorption, qui présente de nombreux avantages [1]: le développement et l'utilisation de matériaux poreux naturels ou synthétiques économiquement viables, et le recyclage de meilleurs composés organiques et inorganiques [2].

La technologie d'adsorption dépend de nombreuses propriétés et caractéristiques des matériaux inorganiques utilisés, y compris leur porosité et leur surface, comme l'hydroxyapatite élaborée (Hap) et d'autres matériaux tels que le charbon actif, les argiles, etc... Plusieurs travaux ont montré l'efficacité du charbon actif grâce à sa grande capacité d'adsorption des espèces organiques, mais dans la plupart des cas, son utilisation présente un coût très cher [3]. Les recherches se sont orientées vers les matériaux naturels peu onéreux et dotés d'un grand pouvoir en vue d'obtenir les meilleures performances d'élimination des polluants toxiques. Aujourd'hui les hydroxyapatites à base des produits naturels préparés à partir d'os de mammifères (fémur bovin, fémur de mouton et os de porc) et les arêtes de poisson [4]. Ces hydroxyapatites semblent être une alternative économique pour les pays sous développés grâce à leurs abondances. L'HAP est l'une des formes les plus courantes de phosphate de calcium cristallins dont sa formule chimique est : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [5], un premier constituant minéral des os, de l'émail dentaire et de la dentine, ils sont très modulables en terme de composition et morphologie [6]. Les HAP élaborées et synthétiques, souvent utilisées en tant que des biomatériaux, ont également un nombre d'applications diverses médicale, archéologique, pharmaceutique, en chimie (catalyse, traitement des eaux) et en biologie [6].

Des études récentes ont montré que ces matériaux présentent une affinité d'adsorption vis-à-vis des métaux lourds des eaux usées industrielles telles que le plomb, le cuivre, le fer, le zinc, le cadmium et le nickel, [7] colorants, [7,8] et les médicaments et leur métabolites [8].

Des travaux antérieurs ont été réalisés à la synthèse de la poudre N-HAP en utilisant l'activation thermique par chauffage à base d'os bovin à 800 ° C pendant 2 heures. Donc l'os est

INTRODUCTION GENERALE

une matrice biocomposite, composée de fibres de collagène (20%), de minéraux d'apatite (65%), d'eau (9%) et de substances organiques (par exemple protéines, lipides et polysaccharides).

Cette pollution métallique peut avoir une origine entièrement naturelle (éruption volcanique, feu de forêt, gaz produits par les marais), ou bien elle est liée essentiellement aux activités humaines. Avec la révolution industrielle et jusqu'à nos jours, les sources de pollution deviennent plus nombreuses et plus importantes qui affecte considérablement l'environnement et la santé humaine [9].

Le but principal de cette étude est de déterminer les propriétés physicochimiques, structurales, minéralogiques et morphologiques du bio-nanomatériau N-Hap qui est alternative et moins coûteux élaboré à partir d'os bovin. Ensuite, nous sommes intéressé à effectuer la technique d'adsorption afin d'éliminer les ions métalliques des eaux usées, le fer (Fe^{3+}) et le cuivre (Cu^{2+}). Les effets de différents paramètres qui influencent le processus d'adsorption: temps de contact, température, et le pH ont été optimisés et déterminés. La détermination expérimentale des cinétiques d'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse, sur un bio nanomatériau N-Hap ont été réalisées dans cette étude.

Ce travail comprend cinq chapitres:

Dans la première partie, nous effectuerons des recherches bibliographiques, y compris des recherches générales sur la structure, les domaines d'application et les méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite.

Le deuxième chapitre est consacré à un aperçu sur l'impact et l'origine des métaux lourds ainsi que les différentes techniques d'élimination de l'excès de métaux lourds.

Le troisième chapitre présente le phénomène d'adsorption.

Le quatrième chapitre comprend les techniques expérimentales utilisées pour synthétiser l'hydroxyapatite et un aperçu sur des méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail: IR, DRX, MEB-EDX et BET. Il fournit également un plan expérimental pour l'étude des paramètres du processus d'adsorption.

Dans le chapitre cinq, seront présentés et discutés les résultats issus des différentes caractérisations physico-chimiques de nanomatériau d'hydroxyapatite (N-Ha) comparé à

INTRODUCTION GENERALE

l'hydroxyapatite commerciale (C-Hap). Il regroupe aussi les résultats sur l'adsorption des ions métalliques sur N-Hap dont les divers paramètres d'adsorption et aussi la modélisation de la cinétique, seront réalisés. Enfin, une étude théorique sera effectuée afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des ions métalliques par le nanomatériau (N-Hap).

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous regroupons les différents résultats obtenus ainsi que quelques perspectives.

Références bibliographiques :

- [1] **Mohammad Chahkandi**, Mécanisme d'adsorption rouge du Congo sur de nouvelles nanoparticules d'hydroxyapatite dérivées de sol-gel, *Matériaux Chimie et Physique* (**202 (2017)**).
- [2] **QiWang FenglianFu**, Élimination des ions de métaux lourds des eaux usées: une revue, *Journal of Environmental Management*, Volume 92 (**mars (2011)**).
- [3] **Vijayarangamuthu K Song MS, Han E, Jeon KJ** , Élimination efficace des métaux lourds des eaux usées à l'aide d'argile modifiée, *J Nanosci Nanotechnol*, (**mai (2016)**).
- [4] **A Ramdani , I Feddal, S Taleb, EM Gaigneaux, N Batis, N Ghaffour**, Capacité d'adsorption du bleu de méthylène, un polluant organique, par l'argile montmorillonite, *Desalination and Water Treatment*, volume 52 (**mars (2014)**).
- [5] **Milenko Markovic, Bruce O Fowler, and Ming S Tung**, *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* **109 (6), 553 (2004)**.
- [6] **Christian C Rey, Christele Combes, and Christophe Drouet**, Octacalcium Phosphate Biomaterials: Understanding of Bioactive Properties and Application, **177 (2019)**.
- [7] **SF D'Souza, S Saxena**, Réduction de la pollution par les métaux lourds à l'aide de phosphate naturel, *Environ Int*, volume 32 (**février (2006)**).
- [8] **M Lombardi, P Palmero, K Haberko, W Pyda, and L Montanaro**, *Journal of the European Ceramic Society* **31 (14), 2513 (2011)**.
- [9] **Samar J Kalita, Abhilasha Bhardwaj, and Himesh A Bhatt**, *Materials Science and Engineering: C* **27 (3), 441 (2007)**.

Chapitre I

Hydroxyapatite

I. Introduction

De nombreuses activités humaines polluent actuellement l'environnement. Ces sources de pollution peuvent toucher différents milieux : le sol, l'eau, l'air. Il est nécessaire de chercher d'utiliser des méthodes et des techniques plus efficaces pour réduire cette pollution à titre de l'exemple l'adsorption en utilisant des matériaux dotés d'un grand pouvoir adsorbant (apatite, argile alumine activée, charbon actif etc...) A cet effet, le but de ce chapitre constitue la revue bibliographique, des généralités sur les apatites, leurs synthèses, leurs structures, leurs propriétés et leurs domaines d'application seront exposés.

I. 1.1 Définition de l'apatite

Les apatites sont des phosphates de calcium très abondant dans la nature et dont la formule générale est $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$. Ils ont une forte capacité d'immobiliser des ions métalliques quand ils sont mis en contact d'une solution [1].

Le phosphate de calcium contient également du fluor, du chlore et de l'hydroxyle comme alternatives entre eux. Dans le monde organique, l'apatite joue un rôle fondamental en tant que composant minéral des os et des dents. Il est également important dans le domaine de la paléontologie. En effet, la fossilisation osseuse dans certains sédiments peut se faire par remplacement partiel ou total des molécules organiques dans l'os par de fins cristaux d'apatite.

I. 1.2 Composition et structure des apatites

Les apatites sont des composés de formule générale: $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ avec :

- Me^{2+} est un cation divalent généralement Ca^{2+} ou encore Cd^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ...
- XO_4^{3-} est un groupement anionique trivalent comme PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , MnO_4^{3-} ...
- Y^- est un anion monovalent, le plus souvent OH^- , Cl^- , F^- ... [2]

L'apatite cristallise dans le système hexagonal du groupe spatial P /m 63 (P correspond à une maille primitive, 63 correspond à une rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe c suivi d'une translation $\frac{1}{2}$ parallèlement à c, m pour miroir perpendiculaire à c à $z = \frac{1}{2}$ [3]), il se caractérise par un empilement presque compact de groupes phosphate.

Ils forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c. Le premier coïncide avec le triple axe 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 les atomes des autres ions calcium, notés Ca(II), et occupé par les ions OH⁻. La taille de ce dernier tunnel (3 Å pour l'hydroxyapatite phosphocalcique, notée HAP) confère aux apatites des propriétés d'échangeurs d'ions [3].

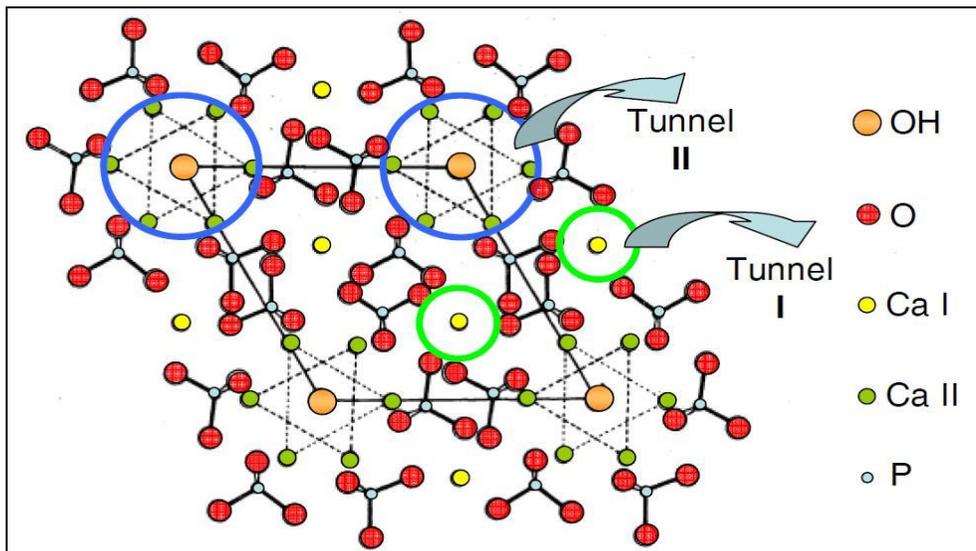


FIGURE I.1 : structure de l'apatite

I. 2 L'Hydroxyapatite

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. 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(1). 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(2), et est occupé par les ions OH⁻ (Fig. I-2) [4]. HAP stœchiométrique est caractérisée par le rapport molaire (Ca/P= 1.67), dont le Ca représente 40.3%

et 18.4% P (en masse) [5]. Des études théoriques récentes ont montré que les deux structures (monoclinique et hexagonale) sont énergétiquement acceptées pour HAP [6].

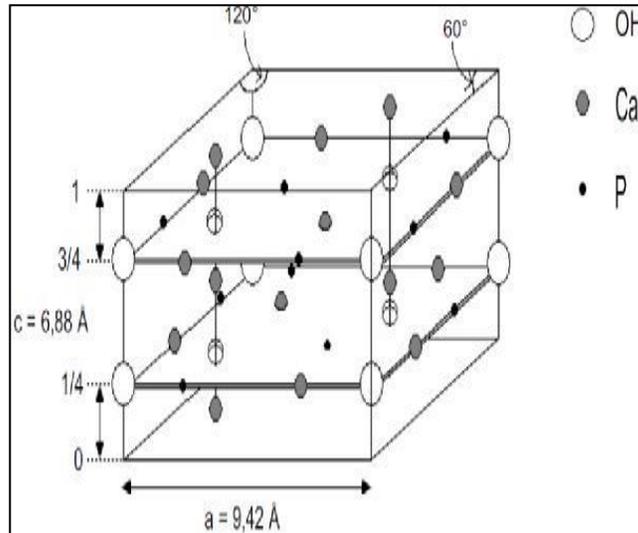


Figure I.2 Vue simplifiée d'une maille d'HAP [7].

L'HAP forme la majeure partie de la phase minérale osseuse. Contenant les phases métalliques des tissus calcifiés (émail, dentine et os) les hydroxyapatites synthétiques diffèrent par leur composition, leur mesure équilibrée et leur cristallisation et en propriétés physiques et mécaniques.

I. 2.1 Les Orthophosphate De Calcium

Les minéraux communs de l'apatite sont **les orthophosphates de calcium** ou **phosphates de calcium**. Ils forment une famille de sels blanchâtre aux compositions chimiques et structures cristallines diverses, et peuvent apparaître sous différentes formes: hydratés, hydroxydes ou anhydres [8].

D'une part, la solubilité du phosphate de calcium dépend leurs propriétés physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P et la structure cristallographique.

Par conséquent, nous pouvons définir $12\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ non substitués par des ions connus, avec un rapport molaire Ca/P compris entre 0,5 et 2, dont les noms, l'abréviation standard, les formules chimiques et les valeurs de solubilité sont énumérés dans le tableau I.1 [9].

Tableau I.1 : les propriétés des différents phosphates de calcium [9].

Ca/p Rapport molaire	Composé	Formule	Solubilité à 25°C, log (k _s)	Solubilité à 25°C, g/L	Plage de stabilité solution aqueuse à 25°C
0,5	Phosphate mono calcique monohydrate MCPM	Ca(HPO ₄) ₂ H ₂ O	1.14	-18	0.0-2.0
0,5	Phosphate mono calcique anhydre MCPA ou MCP	Ca(HPO ₄)	1.14	-17	c
1.0	Phosphate minérale ou phosphate dicalcique dihydraté DCPD	CaHPO ₄ 2H ₂ O	6.56	-0.088	2.0-6.0
1.0	Monetite minérale de phosphate dicalcique anhydre (DCAP ou DCP)	CaHPO ₄	6.90	-0.048	c
1.33	Phosphate d'octacalcium (OCP)	Ca ₈ (PO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ 5H ₂ O	96.6	-0.081	5.5-7.0
1.5	Phosphate tricalcique (α-TCP)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	25.5	-0.0025	a
1.5	Phosphate tricalcique (β-TCP)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	28.9	-0.0005	a
1.2-2.2	Phosphate de calcium Amorphe (ACP)	Ca(H _γ PO ₄) z.nH ₂ O, n= 3- 4.5: 15- 20%H ₂ O	b	b	-5-12 ^d

1.5-1.67	Hydroxyapatite à teneur	$Ca_{10-x}(PO_4)$	-85	-0.0094	6.5-9.5
----------	-------------------------	-------------------	-----	---------	---------

Généralement, plusieurs paramètres la température, la pression et delà proportion des éléments constitutifs de la matrice phosphaté influencent considérablement la stabilité de ces apatites. Le diagramme de phase anhydre $CaO-P_2O_5$ à des températures comprises entre 200 et 2200°C, établi par Kreidler et Hummel, [10] est illustré à la Figure I.3 présentant l'influence de la température et de la teneur en CaO sur la stabilité de ces biomatériaux [11] [12].

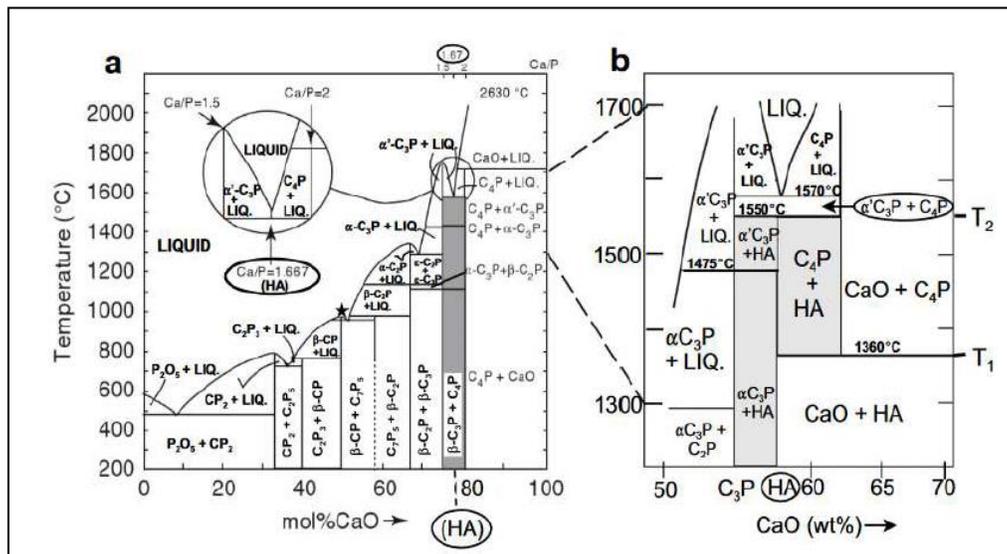


Figure I.3 : Deux représentations différentes du système binaire $CaO-P_2O_5$ [11].

I. 2.2 Type De Sites De Calcium

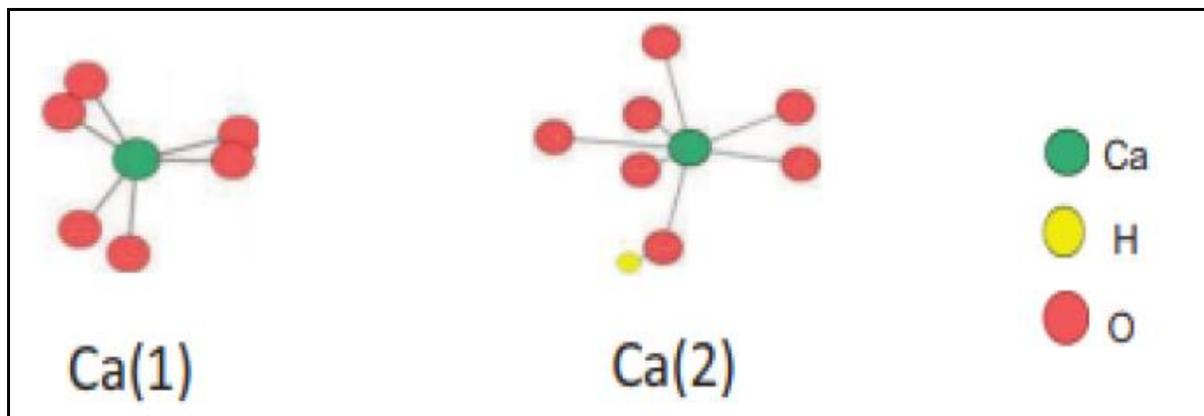


Figure I.4: Illustration des deux types de sites de l'hydroxyapatite.

Le réseau cristallin de ces apatites présente deux types de sites dénotant "1" et "2", perpendiculaires à plan (001), emplacement de type 1 avec un diamètre d'environ 2,5 Å occupé avec des cations M (1), dans le cas de HAP, est Ca (1), les emplacements de ces cations sont au nombre de quatre par réseau, ils sont entouré de neuf atomes d'oxygène.

Les sites de type 2 varient de 3 à 3,5 plus grands. Ils sont Il contient les M cations restants, c'est-à-dire six M (2) cations par réseau (Ca (2) dans le cas de l'hydroxyapatite), Les cations de type 2 sont situés sur leur circonférence, formant les triangles équilatéraux correspondent à 60 ° autour de l'axe de spin (l'axe c de la maille hexagonal).

I. 3 Propriété de L'hydroxyapatite

I. 3.1 Solubilité

L'HAP est généralement insoluble dans l'eau. Aussi, il est noté de suivre la dissolution en fonction du pH (pour les ions hydroxydes), l'analyse et de la quantification de l'ion calcium est effectuée par la méthode de la complexométrie utilisant de l'EDTA comme agent complexant et un indicateur coloré, pour le phosphore le dosage se fait par la méthode Gee et Deitz [12].

L'équation bilan de la solubilité de l'HAP s'a été généralisée ci-dessous :



Cet équilibre est soumis à un constant de solubilité K_{SP} qui déterminer la relation entre la quantité de l'HAP dissous et le restée sous forme solide , ce constant est défini comme suit :

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

Ou les parenthèses représentent l'activité de l'espèce en solution.

Le tableau I.2 rassemble quelques valeurs de produit de solubilité proposé dans la littérature. Ces constantes varient selon les conditions d'étude, la méthode de synthèse et la cristallinité de la poudre. De plus, la solubilité d'HAP dépend aussi de la structure chimique. Par exemple la présence des carbonates dans l'HAP augmente sa solubilité [13].

Tableau I.2: Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'HAP disponibles dans la littérature.

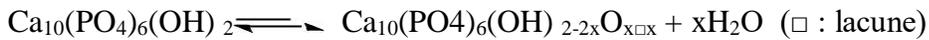
Ksp	Température (°C)	Référence
6,62. 10 ⁻¹²⁸	25	J.C. Elliott (1994)
9,24. 10 ⁻¹¹⁸	25	H. McDowell et al (1977)
5.52. 10 ⁻¹¹⁸	37	
2.70. 10 ⁻¹⁵²	37	P.P. MaHAatra et al (1982)
1.76. 10 ⁻¹⁵²	52	
5.01. 10 ⁻¹⁰⁵	/	J.O. Nriagu (1976)
4.38. 10 ⁻¹⁴⁴	25	P. Vieillard et al (1984)
2.15. 10 ⁻¹³⁷	25	
5.52. 10 ⁻¹⁴⁵	25	
1.45. 10 ⁻¹¹⁵	37	E.C. Moreno et al (1968)
3.98. 10 ⁻¹¹⁷	25	Y. Avnimelech et al (1972)

I. 3.2 Stabilité Chimique

L'hydroxyapatite est très stable à divers pH, elle est soluble en milieu acide et très faiblement soluble dans l'eau distillée, qui augmente avec l'augmentation de la concentration en électrolytes [14], et diminue avec l'augmentation de la température [15], La vitesse de solubilité de l'hydroxyapatite dépend beaucoup de nombreux paramètres comme la différence de forme, la porosité et la taille des cristaux [14].

I. 3.3 Stabilité Thermique

L'hydroxyapatite est le minéral le plus stable de la famille des phosphates de calcium. HAP se décompose en phosphate tricalcique (TCP) et phosphate tétracalcique (TTCP) qu'à des températures très élevées. L'instabilité de HAP commence par l'élimination d'un hydroxy en oxyhydroapatite à partir de 850 ° C dans l'air sous la réaction :



Une fois la température de décomposition atteinte, vers 1400 ° C, l'oxyhydroapatite se décompose en TTCP et TCP α , sous la réaction :



S. Lazić et al (1996) ont réalisé une activation chimique de l'HAP à 900°C et 1100°C. Il est observé l'existence d'une nouvelle phase de phosphate de calcium et aussi les paramètres de la maille décroissent légèrement, ce qui a été attribué à une perte partielle d'ions OH⁻ et la formation des sites vacants [16].

L'effet de la calcination sur la composition de l'HAP élaborée à base des ressources biogéniques et sa microstructure a été étudié par M. Figueiredo et al (2010). L'analyse par la DRX confirme la formation de l'HAP monophasée après calcination à 1200°C. Il est noté aussi que la cristallinité de l'HAP augmente avec l'augmentation de la température de calcination [17].

La stabilité thermique de l'hydroxyapatite dépend aussi de la méthode de synthèse et donc HAP n'est pas forcément stable jusqu'à des températures de 1400°C. Xiaojun Guo et al (2013) ont étudié la calcination de HA préparée par voie solide à 650°C. D'après l'analyse DRX, il est montré qu'il y avait une formation de HAP avec des traces de TCP β et CaO [18].

I. 3.4 Adsorption et capacité d'échange de la surface

Les ions qui se trouvent dans la couche hydratée de l'hydroxyapatites y sont maintenus avec des liaisons faibles ; ceci rend possible l'échange de ces ions contre des ions du milieu aqueux environnant. Il a été démontré que l'équilibre d'échange ionique s'établit rapidement au bout de quelques minutes, et que chaque échange se fait entre un ion du solide contre un ion de la solution, sans altération de la composition de l'hap ni de stœchiométrie [19]. La constante d'affinité et la capacité d'échange dépendent à la fois de la nature de l'ion et de la composition du solide. Les mécanismes proposés pour ces échanges sont :

$\text{Ca}^{2+}_{(\text{HAP})} + \text{C}^{2+}_{(\text{sol})} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(\text{sol})} + \text{C}^{2+}_{(\text{HAP})}$ pour les cations (C^{2+}).
et

$\text{HPO}_4^{2-}_{(\text{HAP})} + \text{A}^{2-}_{(\text{sol})} \rightarrow \text{HPO}_4^{2-}_{(\text{sol})} + \text{A}^{2-}_{(\text{HAP})}$ pour les anions (A^{2-}).

En plus de sa capacité d'échange d'ions, l'HAP est connu par son pouvoir adsorbant vis-à-vis de solutés organiques et inorganiques [20].

I. 4 Surface de L'hydroxyapatite

L'étude de la surface d'une substance est très importante pour prédire sa réaction, sa capacité à interagir avec l'environnement, la nature des atomes en surface (nature chimique). De plus, la taille des particules joue un rôle majeur dans l'obtention d'une bonne porosité.

I. 4.1 Surface Spécifique

Dans la littérature on retrouve 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 [21]. 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 [22].

Raynaud et ses collègue (2001), ont synthétisé de HAP par précipitation à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, avec différents rapports atomiques Ca/P. Il est remarqué que la surface spécifique diminue quand le rapport Ca/P des poudres et la température de synthèse augmentent. Cette évolution est associée à la température de synthèse. Les données obtenues sont consignées dans le tableau I.3 [23].

Tableau I.3 : Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P. [24]

Ca/P (rapport atomique)	Surface spécifique (m²/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
^{+0,005} 1,667 _{-0,001}	58 ± 1,5	>99,5 % HAP
1,71 ± 0,01	55 ± 1	98,5 % HAP + 1,5 % CaO

I. 4.2 Réactivité

La réactivité dépend beaucoup de la présence de sites actifs, il est nécessaire de synthétiser des hydroxyapatites pour des températures optimales. L'effet de l'augmentation de la température conduit à des modifications de la surface qui induit par la suite à la disparition des pores, et aussi une perte de site actif due à l'élimination des groupements hydroxyles qui sont responsables de plusieurs phénomènes [25].

On trouve trois types de sites actifs dans le cas de l'HAP :

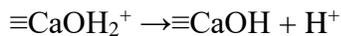
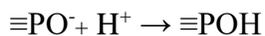
- a) L'hydroxyde appartenant aux groupements phosphate.
- b) L'hydroxyle coordonné aux atomes de calcium (Ca type 2).
- c) L'ion calcium qui peut se comporter comme un acide de Lewis.

(a) et (b) ont un comportement amphotère, (c) est un acide de Lewis capable de recevoir une entité chargée négativement.

La présence d'un groupe phosphate lui permet de maintenir de forts ions Ca^{2+} il est situé à la surface des nanocristaux.

I. 4.3 Charge de la Surface

L'HAP porte à sa surface des groupements fonctionnels qui sont $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{CaOH}$ et qui peuvent tous deux recevoir ou perdre des protons :



Cette propriété permet à l'hydroxyapatite de capter à sa surface différents solutés, tels que les ions métalliques qui s'y adsorbent par complexation à la surface et Co-précipitation (Bradl, 2005).

En plus l'hydroxyapatite est caractérisée par une autre propriété très intéressante le pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) ou bien point isoélectrique, qui désigne le pH pour lequel la charge globale de ce matériau est nulle (électriquement neutre). Au-dessous de ce pH, la surface de l'hydroxyapatite est chargée positivement, et au-delà de cette valeur, elle est chargée négativement (Yang, 2003).

I. 4.4 Cristallinité

Plusieurs paramètres influencent convenablement la cristallinité de l'HAP comme le pH de synthèse, la valeur optimale afin d'avoir une bonne cristallinité de 10 [26].

La température de synthèse joue un rôle très important dans la stabilité de la cristallinité, l'amélioration de cette dernière dépend beaucoup de l'augmentation de la température de synthèse [26].

Pour la température de calcination, la cristallinité augmente avec celle-ci, causant l'apparition d'autres phases (TCP, TTCP) ainsi que l'augmentation de la densité du matériau par Frittage (consolidation des grains) [27].

L'augmentation du rapport Ca/P conduit à une augmentation de la cristallinité [26].

I. 5 Substitution de l'hydroxyapatite

I. 5.1 Substitution cationique

Le calcium de l'HAP peut être remplacé par d'autres cations cités dans le tableau périodique, cette substitution peut être limitée par des facteurs liés à la structure de l'HAP, au rayon ionique et la charges des ions intervenant dans celle-ci. Plusieurs travaux antérieurs ont présentés des substitutions (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} , Li^+ , Na^+ , Y^{3+}), Il est cité dans la littérature des cas de Co-substitution (Fe, Mn) [28].

Tableau I.4: Rayons ioniques des différents cations introduits dans la structure HAP.

Ions	Ti^{4+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Rayon (nm)	0.061	0.072	0.074	0.095	0.100	0.119	0.126	0.142

Le taux de substitution dans l' HAP est étroitement lié à la charge ainsi qu'au rayon ionique. Nous pouvons mentionner l'état d magnésium qui a la même charge de calcium, cependant il est proportionnel à une plus petite quantité car son rayon est très petit.

- La substitution du zinc est limitée à 15% maximum et peut être expliquée en petite son rayon ionique [29].
- Les métaux avec une charge excédant 2, le taux de substitution demeure très limité, on peut citer l'exemple du titane (2 to 5% en mol), ce faible taux est dû la différence de la charge, qui entraîne une réorganisation du réseau et l'apparition de la phase TCP, pour une concentration molaire de 20% [30] [31].
- Le baryum ne peut complètement substituer le calcium avec son grand rayon atomique [32].
- Contrairement aux autres cations le strontium, cadmium et le plomb peuvent substituer le calcium avec un grand taux (0 à 100%) [33] [34].

Pour **la localisation des substituant** on dirait que la présence de deux types de sites Ca (1) et Ca (2) nous interpelle sur la direction et la possibilité d'insérer différents cations dans la structure est, en fait, l'emplacement (2) supérieur à le premier permet d'insérer facilement de gros cations dans la structure (Pb, Cd, Sr), le site de Ca (1) est plus petit, provoquant un problème de répulsion électrique.

- Le cas du Pb^{2+} illustre bien cet effet, avec une insertion dans les Ca(2) pouvant atteindre 45%, avant de s'insérer en position Ca(1), pour des taux supérieurs d'insertion [35].
- Le Cd^{2+} a tendance à entrer comme le plomb, mais on peut avoir une tendance vers Ca (1), selon la méthode de synthèse.
- Pour le Sr^{2+} , on a observé que la préférence d'insertion dépend de la cristallinité du produit, En effet, une préférence pour le site Ca(1) pour une bonne cristallinité et Ca(2) pour une mauvaise cristallinité en utilisant la méthode hydrothermale [36].

I. 5.2 Substitution anionique

HAP est également capable d'héberger des alternatives anioniques, les ions PO_4^{3-} peuvent être remplacés par une large gamme d'ions (CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ou SiO_4^{4-} , la fraction hydroxyle peut être remplacée par d'autres anions (F^- , O^{2-} , Cl^- et CO_3^{2-}).

La substitution de la portion phosphate ne peut pas être complète, pour des anions de charge différente, compensation des charges induites dans ce cas, une diminution de la teneur en hydroxyle, on peut citer l'exemple de substitution par SiO_4^{4-} .

Dans le cas d'une substitution avec des carbonates ou sulfates la substitution au niveau du phosphate s'accompagne également d'une diminution de la teneur en ions hydroxyle et calcium.

I. 6 Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

En raison des nombreuses applications de l'HAP, à la fois dans le domaine médical comme alternative aux os ou dans le domaine environnemental en tant qu'absorbant de métaux toxiques, plusieurs méthodes de synthèse ont été réalisées. La synthèse de HA est réalisée soit par voie sèche, soit les précurseurs sont mélangés à l'état solide, soit en milieu humide à l'aide de réactifs en solution.

I. 6.1 Voie Sèche

La méthode par la voie sèche ne nécessite pas l'utilisation d'un solvant. Il est noté que les propriétés d'une poudre d'un matériau synthétisée par cette méthode ne dépendent pas les facteurs du processus. Cette méthode ne demande pas un contrôle précis des conditions opératoires ce qui est apte pour une large production de la poudre [37] [38]. Parmi les méthodes par voie sèche est la méthode solide-solide. Cette dernière consiste à mélanger différents sels de calcium et de phosphore en fonction du rapport stœchiométrique. L'homogénéité des réactifs est nécessaire pour arriver à une réaction totale. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle donne des poudres hétérogènes avec une forme irrégulière. Pour cela, il est noté dans la littérature que la formation de l'HAP nécessite l'ajout de nombreux additifs dits « régulateurs » comme l'EDTA ou bien des polymères afin d'avoir des propriétés structurales et morphologiques spécifiques [39].

I. 6.2 Voie Humide

La voie humide a été appliquée pour obtenir des particules HA ayant une structure nanométrique et une morphologie régulière. Ce procédé est le plus utilisé à l'échelle industrielle pour la production de nano-HAP [40].

1. La Méthode de Précipitation

La précipitation humide c'est une technique la plus simple et la plus utilisée pour la synthèse de HA. Elle bases sur le règlement du pH à une température ambiante.

Le principe général de cette méthode est d'ajouter une goutte ou la totalité du réactif une fois dans le réactif en phase aqueuse à l'autre détecteur en phase aqueuse avant de quitter le mélange, au pH voulu, sous agitation et température entre 25 ° C et 100 ° C pendant 5 heures à 24 heures. Les réactives rumeurs utilisées peuvent être de deux types :

a) Premier type

Dans le cas d'une neutralisation directe Ca(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 [41]. Les HAP obtenus sont souvent assez carbonatées ce qui peut rend difficile l'évaluation de leur réactivité basique.

b) Deuxième type

Dans le cas d'une double décomposition par précipitation continue on utilisera plutôt $\text{Ca(NO}_3)_2$ [42], et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [43], 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 stoechiométrie. 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 stoechiométrie ou d'activité catalytique et donc d'obtenir une grande variété d'échantillons [42]. Avec cette méthode de synthèse les particules obtenues sont souvent plus fines et les surfaces spécifiques plus élevées que celles obtenues pour une synthèse par méthode sèche qui nécessite des températures élevées [44].

1. La Méthode sol-gel

Elle est une technique appropriée pour élaborer des poudres de grande pureté en raison du contrôle précis des paramètres de ce procédé. Les particules primaires obtenues sont caractérisées par des nano-dimensions. En outre, 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 [45] [46].

2. La Méthode hydrothermal

Elle consiste des réactions acido-basiques entre des phosphates de calcium à caractère acide et des phosphates de calcium à caractère basique durant 45heursà une température basse de 200°C cela conduit à une phase unique qui est l'hydroxyapatite [47].

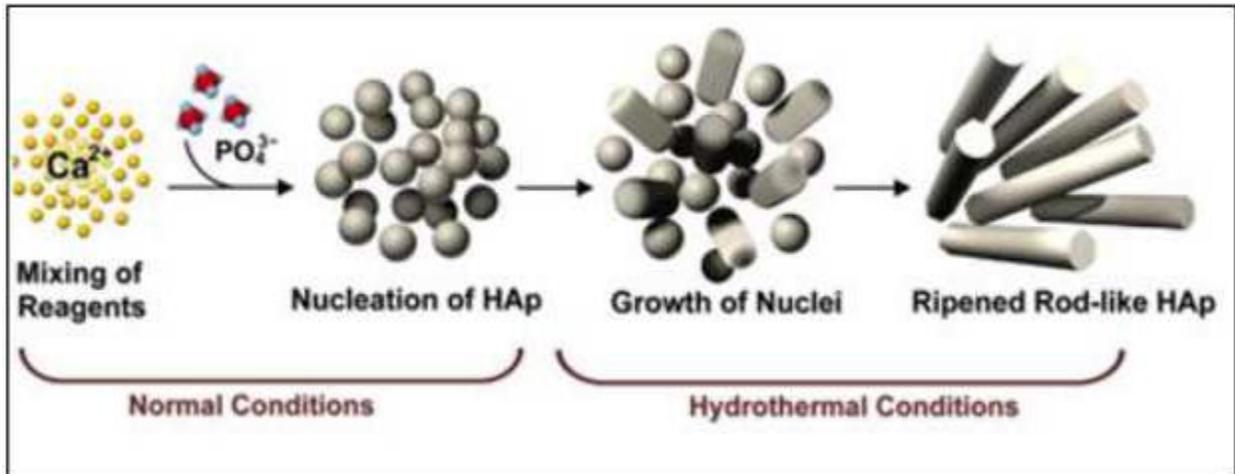


Figure I.5: Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode hydrothermale [58].

I. 7 Domaine d'application

1) Application médical

La HAP en tant que composant minéral majeur de l'émail osseux et dentaire, possède de très bonnes propriétés de biocompatibilité et en particulier des propriétés d'absorption spécifiques des cellules ou des protéines. Ils sont par conséquent, il est souvent utilisé en médecine et en pharmacie. La HAP, par exemple, sert de substitut au remplacement ou à la régénération des tissus malades ou endommagés.

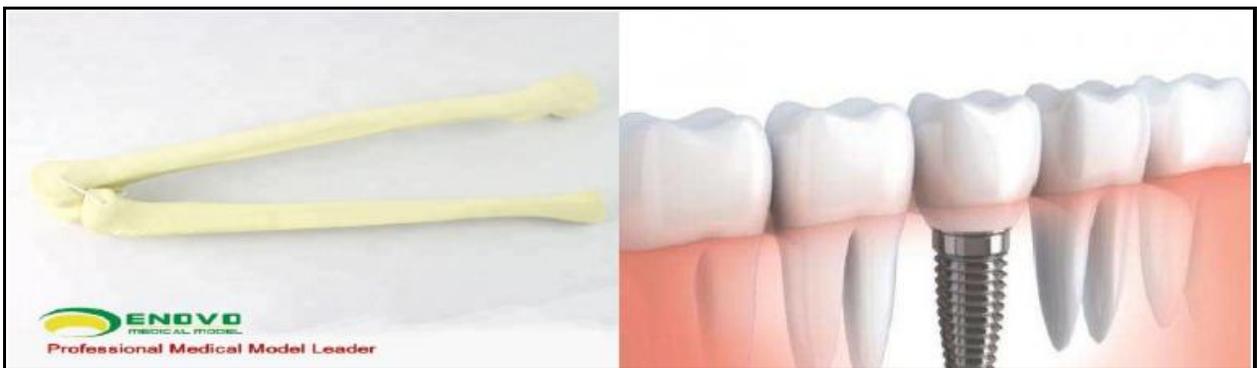


Figure I.6Os artificiel.

Figure I.7Implants dentaires.

En raison de la chute des résidus que les humains rencontrent des minéraux utilisés dans les tissus vivants en raison de l'érosion ou des effets nocifs, les minéraux sont recouverts pour éviter les dommages, tels que le remplissage des articulations artificielles avec une couche d'hydroxyapatite utilisée comme substitut synthétique.



Figure I.8 Joint artificiel.

2) Domaine d'application chimique

D'autres spécificités que la biocompatibilité de la HAP peut également être mise à profit telle son aptitude à la substitution qui lui permet de dépolluer des eaux contaminées par des cations métalliques en jouant le rôle d'échangeur inorganique de cation. Elles sont aussi employées très fréquemment en chromatographie pour séparer les protéines et autres biomolécules. Les HAP sont efficaces grâce aux effets combinés des groupes calcium et phosphates exposés à la surface du cristal qui donnent au matériau une sélectivité pointue permettant la séparation de mélanges complexes [49].

3) Domaine traitement des eaux

L'eau est la ressource naturelle la plus importante exploitée par l'homme. La quantité d'eau utilisable est très limitée sur terre, bien que l'eau soit constamment purifiée par évaporation et précipitation, sa pollution est l'un des plus gros problèmes environnementaux.

Les polluants de l'eau sont une source de nombreux facteurs : physiques ou chimiques. Il existe différentes façons d'éliminer les polluants, parmi différentes techniques de traitement de l'eau, l'utilisation de matériaux alternatifs tels que l'hydroxyapatite, synthétisés à partir de

multiples sources biologiques (os d'animaux, les coquilles d'œufs...), qui est un déchet très utile pour se débarrasser de certains polluants.

La plupart des cas ont confirmé que l'utilisation de grandes quantités de tels types de déchets pour le traitement de l'eau polluée est une option attrayante et prometteuse avec un double avantage pour l'environnement. A attiré une attention particulière en raison de sa forte capacité d'absorption (certains anions et métaux lourds : Nitrates, Plombs, etc.), de sa faible solubilité dans l'eau. La production de HAP commerciale est encore coûteuse et une réflexion croissante a été donnée pour l'utilisation de méthodes plus économiques pour sa préparation [50].

Conclusion

D'après l'étude bibliographique qui est présentée dans ce chapitre, la synthèse de l'hydroxyapatite par les différentes méthodes (vois sèche, voie humide, gel-sol et la méthode hydrothermale) conduit à la formation des nanomatériaux qui sont susceptibles à retenir des polluants organiques et inorganiques.

Pour cela, nous sommes intéressés dans cette présente étude à l'élaboration un nanomatériau à base de l'hydroxyapatite.

Références bibliographiques

- [1] **F Fernane, S Boudia, Y Lateb, H Saouli, and JP Sharrock, LCAGC--UMMTO, LERISM--UPS--Toulouse (2011).**
- [2] **Duc Myriam,** Thèse de doctorat, Ecole centrale des arts et manufactures «Ecole centrale -Paris », (2002).
- [3] **Saouibi Sanaâ,** Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal Rabat, (2011).
- [4] **Kahina NOUARI and Zohra OULBANI,** Université de Bouira, (2018).
- [5] **RGV Hancock, MD Grynepas, K Åkesson, KB Obrant, J Turnquist, and MJ Kessler,** in Prehistoric Human Bone (Springer, 1993).
- [6] **L Calderin, MJ Stott, and Angel Rubio,** Physical Review B **67** (13), 134106 (2003).
- [7] **Cédric Verwilghen,** Toulouse 3, (2006).
- [8] **Jean-Alain Epinette and Michael T Manley,** Fifteen years of clinical experience with hydroxyapatite coatings in joint arthroplasty. (Springer, 2013).
- [9] **Sergey V Dorozhkin,** Biomatter **1** (2), 121 (2011).
- [10] **Eric R Kreidler and Floyd A Hummel,** Inorganic Chemistry **6** (5), 884 (1967).
- [11] **Jill Dill Pasteris,** American Mineralogist **101** (12), 2594 (2016).
- [12] **Paul Wencil Brown,** Journal of the American Ceramic Society **75** (1), 17 (1992).
- [13] **H McDowell, TM Gregory, and WE Brown,** J Res Natl Bur Stand Sec A **81**, 273 (1977).
- [14] **DGA Nelson and JD McLean,** Calcified tissue international **36** (1), 219 (1984).
- [15] **Joon Park,** Bioceramics: properties, characterizations, and applications. (Springer Science & Business Media, 2009).
- [16] **Kahina NOUARI and Zohra OULBANI,** Université de Bouira, (2018).
- [17] **S Lazić, J Katanić-Popović, Slavica Zec, and N Miljević,** Journal of Crystal Growth **165** (1-2), 124 (1996).
- [18] **A. Fernando M. Figueiredo, G. Martins, J. Freitas, F. Judas, H. Figueiredo,** , Ceramics International, (2010).
- [19] **SC Agarwal and IB Singh,** J. Palaeontol. Soc. India **28**, 50 (1983).
- [20] **Christian Rey, Christèle Combes, Christophe Drouet, Hocine Sfihi, and Allal Barroug,** Materials Science and Engineering: C **27** (2), 198 (2007).

- [21] **Heike Bradl**, Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation. (Elsevier, 2005).
- [22] **Larbi EL Hammari**, these de doctorat, Université Mohammed V- Agdal, (2007).
- [23] **Sylvie Raynaud, Eric Champion, Didier Bernache-Assollant, and Jean-Paul Laval**, Journal of the American Ceramic Society **84** (2), 359 (2001).
- [24] **S.ankik S. Barkou**, Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia, (2013).
- [25] **Sarah Diallo Garcia**, Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie curie (2012).
- [26] **Hanafi. ARAD**, Activation du CO₂ sur l'hydroxyapatite, Thèse de doctorat, UMMTO, (2019).
- [27] **MP Ferraz, FJ Monteiro, and CM Manuel**, Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics **2** (2), 74 (2004).
- [28] **I Mayer, G Petó, A Karacs, G Molnar, and I Popov**, Journal of inorganic biochemistry **104** (10), 1107 (2010).
- [29] **E Bertoni, A Bigi, G Cojazzi, M Gandolfi, S Panzavolta and N Roveri, J Inorg, Biochem., 72** (1998).
- [30] **Celaletdin Ergun**, Journal of the European Ceramic Society **28** (11), 2137 (2008).
- [31] **VV Smirnov, OS Antonova, SV Smirnov, MA Goldberg, VS Komlev, and SM Barinov**, Inorganic materials **53** (12), 1254 (2017).
- [32] **Fumiaki Miyaji, Yoshiteru Kono, and Yoko Suyama**, Materials Research Bulletin **40** (2), 209 (2005).
- [33] **Akemi Yasukawa, Miki Kidokoro, Kazuhiko Kandori, and Tatsuo Ishikawa**, Journal of colloid and interface science **191** (2), 407 (1997).
- [34] **RC Ropp and RW Mooney**, Journal of the American Chemical Society **82** (18), 4848 (1960).
- [35] **A. Ripamonti A. Bigi, S. Bruckner, M. Gazzano, N. Roveri and S.A. Thomas**, Acta Crystallogr. Sect. B, (45 (1989)).
- [36] **Masanori Kikuchi, Atsushi Yamazaki, Ryohei Otsuka, Masaru Akao, and Hideki Aoki**, Journal of Solid State Chemistry **113** (2), 373 (1994).

- [37] **Sumit Pramanik, Avinash Kumar Agarwal, KN Rai, and Ashish Garg**, *Ceramics International* **33** (3), 419 (2007).
- [38] **A Cüneyt Taş**, *Journal of the American Ceramic Society* **84** (2), 295 (2001).
- [39] **Dong Seok Seo and Jong Kook Lee**, *Journal of crystal growth* **310** (7-9), 2162 (2008).
- [40] **GA Martínez-Castañón, JP Loyola-Rodríguez, NV Zavala-Alonso, SE Hernández-Martínez, N Niño-Martínez, G Ortega-Zarzosa, and F Ruiz**, *Superficies y vacío* **25** (2), 101 (2012).
- [41] **Takashi Tsuchida, Jun Kubo, Tetsuya Yoshioka, Shuji Sakuma, Tatsuya Takeguchi, and Wataru Ueda**, *Journal of Catalysis* **259** (2), 183 (2008).
- [42] **Takashi Tsuchida, Jun Kubo, Tetsuya Yoshioka, Shuji Sakuma, Tatsuya Takeguchi, and Wataru Ueda**, *Journal of Catalysis* **259** (2), 183 (2008).
- [43] **Bieke Van Dorst, Jaytry Mehta, Karen Bekaert, Elsa Rouah-Martin, Wim De Coen, Peter Dubruel, Ronny Blust, and Johan Robbens**, *Biosensors and Bioelectronics* **26** (4), 1178 (2010).
- [44] **H OGIWARA, Y YAMADA, M SATOU, T KITAMURA, T HASEGAWA, S KIKKAWA, J LIVAGE, F BABONNEAU, M CHATRY, and L COURY**, *Ceramics International* **23**, 545 (1997).
- [45] **S Meski**, *Modélisation du procédé de sorption et élaboration des apatites par les plans par des expériences*, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, (2012).
- [46] **C. Verwilghen**, *Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères*, Thèse de Doctorat, Université Paul SABATIER de Toulouse III, (2006).
- [47] **Madjid Hadioui**, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2007).
- [48] **Mehdi Sadat-Shojai, Mohammad-Taghi Khorasani, Ehsan Dinpanah-Khoshdargi, and Ahmad Jamshidi**, *Acta biomaterialia* **9** (8), 7591 (2013).
- [49] **A.Kahina B.Hamida**, *Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la Rétenion du Cadmium en milieu aqueux*, Mémoire de Master, Université A. **Mira Bejaia** (2013).
- [50] **B. Meriem**, *Traitement de l'eau de mer par hydroxyapatite synthétisée à partir de Coquilles d'oeufs*, Mémoire de Master, université Djilali Bounaama, **Khemis Miliana** (2016).

Chapitre II

Les métaux lourds

II. 1 INTRODUION

La dégradation de différents secteurs de l'environnement est due à la pollution des déchets ménagers ou industriels, ou des nuisances diverses (sonores, lumineuses, thermiques, biologiques...). Cette pollution peut avoir une origine entièrement naturelle (éruption volcanique, feu de forêt, gaz produits par les marais), ou bien elle est liée essentiellement aux activités humaines. Avec la révolution industrielle et jusqu'à nos jours, les sources de pollution deviennent plus nombreuses et plus importantes [1].

L'industrie minière est une source très importante de pollution de l'eau, de l'air, des sols et des écosystèmes par les métaux lourds. Il est noté que la complexité et la difficulté du contrôle des émissions des métaux lourds dans l'environnement résultent de la diversité des sources de rejet, de leur importance quantitative et, enfin, de leurs toxicités [2].

II. 2.1 Définition des métaux lourds

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée. Ce sont des polluants qui ont un fort impact toxicologique [3].

Tout métal ayant une densité supérieure à 5g/cm^3 , ayant un numéro atomique élevé (en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$)) et pouvant être toxique pour les systèmes biologiques [4-5].

Les métaux toxiques sont nombreux, comme l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Qui ont un impact sur la faune, la flore et sur l'homme [6].

Selon Nieboer et Richardson, les métaux lourds peuvent être classés en catégories en raison de leur aptitude à la complexation par un ligand donné [7].

Les métaux lourds se répartissent en deux types selon l'effet physiologique et toxique : métaux essentielle et métaux toxique.

II. 2.1.1 Métaux essentiels

Certains métaux sont importants à l'état de trace des organismes vivants, qui sont présents dans une très faible quantité dans les tissus biologiques, ils sont notés « essentiel ».

Certains métaux deviennent toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. Comme le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn), le fer (Fe). En effet, le zinc à la concentration du milli-molaire, est un oligo-élément qui intervient dans plusieurs réactions enzymatiques et joue un rôle très important dans le métabolisme des protéines [8].

II. 2.1.2 Métaux toxiques

Ils ont un caractère polluant toxique pour les organismes vivants même à faibles doses. Ils ne possèdent aucun effet bénéfique pour la cellule. Par exemple, le plomb (Pb), le mercure (Hg) et le cadmium (Cd) [8].

II. 3 Origine des métaux lourds

II. 3.1 Les sources naturelles

Les métaux lourds qui sont présents dans l'environnement proviennent de deux sources naturelles et de sources anthropogènes issues des activités humaines. Nous citons à titre d'exemple pour les importantes sources naturelles : l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses mais sporadiques dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [9].

II. 3.2 Activité humaine

Nous citons à titre d'exemple pour les importantes sources anthropiques

- Effluents d'extractions minières.
- Effluents industriels.
- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains.

- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solide.
- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides.
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles.
- Activités pétrochimiques [9].

Tableau II.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans L'environnement [9].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

II. 5 Toxicité des métaux lourds

Les métaux sont généralement divisés en deux catégories selon qu'ils sont nécessaires ou non pour les organismes vivants. En fait, cela peut s'avérer nécessaire développement de processus biologiques (oligo-éléments), c'est les cas du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du fer (Fe), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). Dans ce cas, leurs

concentrations dans les organismes vivants doivent répondre aux besoins métabolisme de ceux-ci. Sinon, une pénurie ou un excédent de ces les éléments essentiels peuvent provoquer des effets nocifs.

II. 6 Élimination des Métaux lourd

La remédiation des ions des métaux lourds qui sont présents dans différents eaux tel que : les eaux usées, les lacs, les barrages...etc. Leurs élimination peut s'effectuer selon différents procédés tels que :l'échange ionique[10], la nano filtration[11], la précipitation[12], l'osmose inverse[13], la coagulation[14]ou encore par adsorption sur charbon actif[15].

III.7 Normes

La décontamination de l'eau des métaux lourds existants dans les eaux usées constitue un objectif majeur, en tenant compte que ceux-ci sont des éléments les plus nocives pour l'environnement, à cause de la toxicité et du non biodégradabilité [16].

Ainsi, les normes sont fixées dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de la pollution pour la santé humaine et/ou l'environnement [17].

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 [18] a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Tableau II. 2 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [19].

Métal	Al	Cd	Cu	Hg	Fe	Pb	Cr III	Cr IV	Zn	Ni
Concentration (mg/l)	5	0.2	3	0.01	5	1	0.3	0.1	5	5

Tableau II. 3: Normes de rejets industriels de quelques pays industriel [20].

Métal										
Pays	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sr	Cr	Hg
CEE	5	2	5	5	0.2	1	5	2	3	0.05
France	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.005
Belgique	2	2	3	5	1	1	2	--	2	0.1
Allemagne	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	--
Suisse	1	1	2	2	1	1	10	--	2	0.1

Le tableau représente ci-dessus mentionné les normes adoptées de quelque pays industriel.

II. 8 Le cuivre

Le cuivre est un élément chimique métallique rouge-brun, le symbole Cu.

Il pourrait bien être le premier métal à avoir été utilisé, avec l'or. Les plus anciens objets connus sont des perles de cuivre qui datent d'environ 11 000 ans et proviennent du nord de l'Irak. Les grandes explorations des XV^e et XVI^e siècles, notamment en Amérique, ont permis de découvrir de nouvelles variétés de minéraux de cuivre [21].

C'est un élément de transition, relativement mou, ductile et s'allie facilement avec d'autres métaux pour donner par exemple les laitons et les bronzes [22]. C'est un oligoélément indispensable à la croissance des plantes et des animaux. Chez l'être humain, il favorise la production de l'hémoglobine [23].

En revanche, ce sont les plantes où il joue un rôle important dans la résistance aux maladies et la production de graines, régularisation de l'eau.

La structure cristalline de cuivre c'est une cubique à face centrée figure II.1

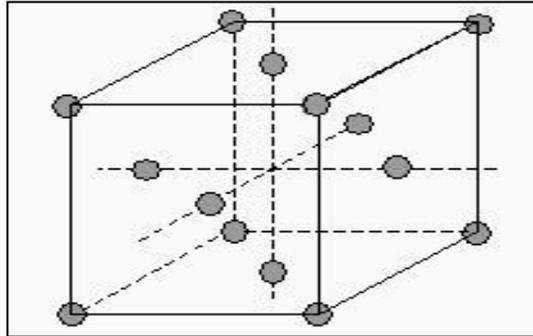


Figure II.1: Structure cristalline du cuivre

Quelque propriété physico-chimique de cuivre :

Caractère	Valeur
Numéro atomique	29
Masse molaire (g/mol)	63.536
Groupe	IB
Structure électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Masse volumique (g/cm ³) à 20°C	8,92
Température de fusion (°C)	1083

Température d'ébullition (°C)	2595
Rayon atomique (van der Waals) (nm)	0,128
Rayon ionique (nm)	0.096 (+1) ; 0.069(+2)
Isotopes et leur abondance	^{63}Cu (69.17%); ^{65}Cu (30.83%).
Energie de première ionisation (kJ/mol)	743,5
Energie de deuxième ionisation (kJ/mol)	1946
Potentiel standard (V)	$E^0 (\text{Cu}^+ / \text{Cu}) = +0,522$ $E^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0,345$

Tableau II.4: Quelques propriétés physiques et chimiques du cuivre [24].

Le cuivre est un métal peu oxydable. Il possède deux degrés d'oxydation: +I (Cu^+) et +II (Cu^{2+}). La couleur du cuivre fonce à l'air par oxydation et noircit par sulfuration. Les solutions exemptes d'oxydants n'attaquent pas le cuivre, par contre les solutions acides ou alcalines renfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage. En milieu neutre ou faiblement alcalin et oxydant, le cuivre se passive par formation superficielle d'oxydes [24].

Le cuivre pur est utilisé pour son excellente conductivité électrique (câbles, appareillage électrique), sa conductibilité thermique (chaudières, échangeurs) et sa bonne tenue à la corrosion atmosphérique (canalisations). L'addition du cuivre à d'autres éléments métalliques diminue les conductibilités thermique et électrique, mais améliore les caractéristiques mécaniques ou de résistance à la corrosion. Les principaux alliages sont les laitons (Des alliages composés essentiellement de cuivre et de zinc aux proportions variables) et les bronzes (Des alliages composés essentiellement de cuivre et d'étain) [25].

II. 8.1 La toxicité de cuivre

Le cuivre est un constituant indispensable et essentiel qui est requis pour diverses fonctions biochimiques et physiologiques des plantes, des animaux et des micro-organismes [26]. Alors que des niveaux élevés peuvent causer des dommages [27]. Il a été rapporté qu'il provoque une toxicité hépatique, une neurotoxicité et est lié à une augmentation du cancer du poumon chez les travailleurs exposés.

II. 9 Le fer

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26.

Le noyau de l'atome de fer 56 est l'isotope le plus stable de tous les éléments chimiques : Parce qu'il a l'énergie de liaison la plus élevée de chaque noyau. Fer ferromagnétique: les moments magnétiques des atomes sont alignés sous l'influence du champ magnétique extérieur et leur nouvelle direction est préservée après la disparition de ces champs. Il a deux équivalents principaux :

- Fe^{2+} (le fer ferreux) qui présente une pale couleur verte.
- Fe^{3+} (le fer ferrique) qui possède une couleur rouille caractéristique.

II. 9.1 Propriété physicochimique de Fer

Tableau II.5 : Propriétés physico-chimiques du fer

NOM :	FER
NUMERO ATOMIQUE :	26
GROUPE :	8
PERIODE	4 ^{EME}
BLOC	d
FAMILLE D'élément CONFIGURATION ELECTRONIQUE	METALE DE TRANSITION
LA MASSE ATOMIQUE (u ¹)	55.847
RAYON ATOMIQUE (pm)	140 ,156
RAYON DE COVALENCE (pm)	(Base spin) ² :132 (haut spin) ² :152
ETAT D'OXYDATION	+2, +3, +4, +6
ELECTRONEGATIVITE (Pauling)	1.83
OXYDE	Amphotère
MASSE VOLUMIQUE (g.cm ⁻³)	7.874 à 20C ⁰
ETAT ORDINAIRE	SOLIDE FERROMAGNETIQUE
SYSTEME CRISTALIN	CUBIQUE CENTRE
DURETE	4
COULEUR	BLANC ARGENTE ; REFLET GRIS
POINT DE FUSION (C ¹)	1538
POINT D'EBULUTION	2861

ENERGIE DE FUSION (kj.mol ⁻¹)	13.8
ENERGIE DE VAPORISATION (kj.mol ⁻¹)	349.6
VOLUME MOLLAIRE (m ³ .mol ⁻¹)	7.09*10 ⁻⁶
PRESSION DE VAPEUR (Pa)	7.05
VITESSE DU SON (m.s ⁻¹)	4910 (a 20C ⁰)
CHALEUR MASSIQUE (j.kg ⁻¹ .k ⁻¹)	440
CONDUCTIVITE ELECTRIQUE (S.m ⁻¹)	9.93*10 ⁶
CONDUCTIVITE THERMIQUE (W.m ⁻¹ .k ⁻¹)	80.2
SOLUBILITE	Sol. d'eau (H ₂ SO ₄) dilue ⁴ , (HCL) ⁵

II. 9.3 La toxicité du fer

L'utilisation du fer est largement appliquée sous forme d'acier dans la construction. Mais, Fe est aussi utilisé dans l'industrie technologique sous forme de fer métallique et d'oxydes depuis des décennies. Toutefois, l'Organisation Mondiale de la Santé recommande de ne pas dépasser 0,3 g/L parce qu'il est nocif pour le système digestif. Il peut causer des conjonctivites, des problèmes de rétines s'il est en contact et reste dans les tissus. L'inhalation de concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer du poumon, particulièrement pour les ouvriers exposés. [28]

Conclusion

Ce chapitre présente une description détaillée sur les métaux lourds notamment Cu et Fe. Il sera nécessaire de chercher des méthodes et techniques alternatives et moins coûteuses afin d'éliminer ces métaux et réduire leur toxicité. A cet effet, une synthèse bibliographique sera présentée dans ce chapitre.

Références bibliographiques

- [1] [Http://www.larousse.fr/encyclopedie](http://www.larousse.fr/encyclopedie).
- [2] **Patrick Duverneuil, Bernard Fenouillet, and Christiane Chaffot, (1997).**
- [3] **David Berryman, Jacques St-Onge, Andrée Gendron, Charles Brochu, and Gouvernement du Québec, Ministère de l'Environnement, Québec, Canada (2003).**
- [4] **M Yunus Pamukoglu and Fikret Kargi, Process Biochemistry 41 (5), 1047 (2006).**
- [5] **A Namane, A Mekarzia, K Benrachedi, N Belhaneche-Bensemra, and A Hellal, Journal of hazardous materials 119 (1-3), 189 (2005).**
- [6] **Paul Hazard, La pensée européenne au XVIIIe siècle. (Librairie Arthème Fayard, 1968).**
- [7] **Evert Nieboer and David HS Richardson, Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical 1 (1), 3 (1980).**
- [8] **Slimane Kadouche, Universite Mouloud Mammeri, (2013).**
- [9] **Davide Calamari and Heiner Naeve, Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain. (Food & Agriculture Org., 1994).**
- [10] **John G Dean, Frank L Bosqui, and Kenneth H Lanouette, Environmental Science & Technology 6 (6), 518 (1972).**
- [11] **Karima Bellir, Mossaab Bencheikh Lehocine, and Abdeslam-Hassen Meniai, Desalination and Water Treatment 51 (25-27), 5035 (2013).**
- [12] **ROKIA BOURI, 19-06-2019.**
- [13] **D Myers, (Wiley-Vch New York etc), (1999).**
- [14] **Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H Fredrickson, Bradley F Chmelka, and Galen D Stucky, Science 279 (5350), 548 (1998).**
- [15] **Avelino Corma, Chemical reviews 97 (6), 2373 (1997).**
- [16] **Feyza TABET, 30-10-2017.**
- [17] **Sofiane BENSABA, (2010).**
- [18] **Maatallah Razika, Mezedjeri Lyamine, and Djebar Abdallah Borhane, (1993).**
- [19] **DU CAMEROUN, Annales de la Faculté des arts, lettres et sciences humaines (4), 154 (2006).**
- [20] **Michel Crine, La Tribune de l'eau 46 (561), 3 (1993).**

- [21] [Http://fr.wikipedia.org/wiki/Histoire_de_la_production_de_cuivre](http://fr.wikipedia.org/wiki/Histoire_de_la_production_de_cuivre).
- [22] **Yves Bade**, Cuivrage électrolytique», Tech de l'ing, M 1605, (1979).
- [23] **George S Tolley Donald Scott Kenkel and Robert G Fabian**, Valuing health for policy: An economic approach. (University of Chicago Press, 1994).
- [24] www.lenntech.fr/data-perio/Cu.htm.
- [25] [Http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/cuivre/39000](http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/cuivre/39000).
- [26] **Paul B Tchounwou, Clement G Yedjou, Anita K Patlolla, and Dwayne J Sutton**, in **Molecular**, clinical and environmental toxicology (Springer, 2012).
- [27] **Jadwiga Wyszowska, Agata Borowik, Mirosław Kucharski, and Jan Kucharski**, Journal of Elementology 18 (4) (2013).
- [28] **Mohammed Mokrani**, mémoire de master Abou Bekr Belkaid Tlemcen. (2014).

Chapitre III

L'adsorption

Introduction

Afin d'éliminer les métaux lourds des eaux usées et réduire leur toxicité. Il existe donc différentes techniques de traitement pouvant être classées en trois catégories : traitements physiques, biologiques et chimiques. Parmi ces méthodes, nous allons détailler le phénomène d'adsorption.

III. 1. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui comprend l'accumulation d'une ou plusieurs substances fluides (atomes, ions, molécules) ou gazeux sur la surface d'un solide, le composé liquide ou bien gazeux qui subit l'adsorption est appelé adsorbé et le support solide est appelé adsorbant. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. Ce phénomène spontané dépend à la fois de cette interface (adsorbant-adsorbé) et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbé [1].

Son rôle est très important dans le comportement des polluants tels que les métaux lourds.

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- 1- La quantité adsorbée à l'équilibre, modélisée par les isothermes d'adsorption.
- 2- La vitesse d'adsorption montrée par des études cinétiques.
- 3- Les valeurs énergétiques obtenues par l'étude thermodynamique

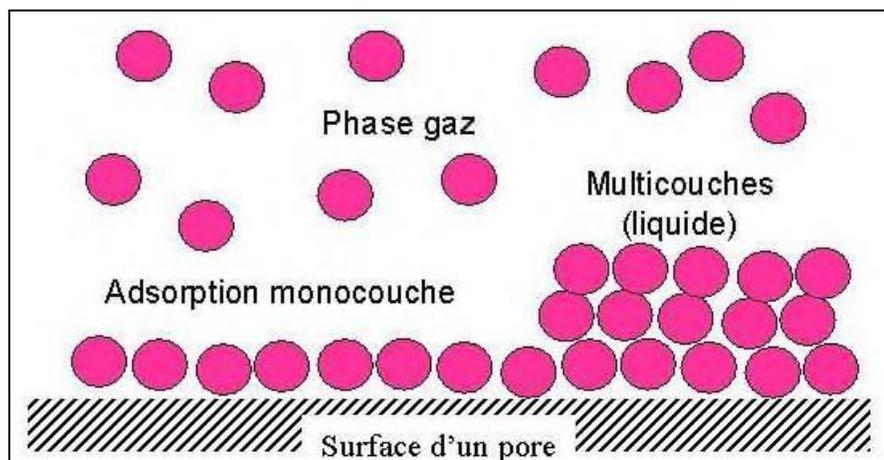


Figure III.1: Représentation du phénomène d'adsorption [1].

III. 2. Types d'adsorption

III. 2.1 Adsorption physique (ou physisorption)

Un phénomène réversible et rapide résulte des forces d'attraction physique entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée (inter-moléculaires) [2]. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de dispersion (Van der Waals,) toujours présentes ainsi que des liaisons hydrogène. Il existe également des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [3].

- ✓ La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- ✓ Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol
- ✓ La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.

III. 2.2. Adsorption chimique (ou Chimisorption)

Un phénomène irréversible dû à la formation d'une liaison chimique covalente ou ionique, entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat .Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant [4].Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre plus élevées (20 et 100 kcal/mol).ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide et ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche [1].

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [5].

III. 2.3 Les critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique

La physisorption se distingue de la chimisorption à plus d'un paramètre, pour cela il est nécessaire d'examiner expérimentalement ces paramètres simultanément pour pouvoir conclure.

Tableau III.1 : Quelques critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption.

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Température du processus Caractère de la surface	Relativement basse Plus ou moins homogène	Plus élevée Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents du point de vue énergétique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Cinétique et Spécificité	Rapide, Réversible et non spécifique	Lente, Irréversible et très Spécifique
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Formation de monocouche ou de multicouches	Formation de monocouche seulement

III. 3. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours du phénomène d'adsorption le transfert de matière qui se réalise entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes. Ce transfert des molécules se fait de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant qui se produit essentiellement en quatre étapes [6,7] :

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains.

- 3) Diffusion interne (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Diffusion de surface (Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile).

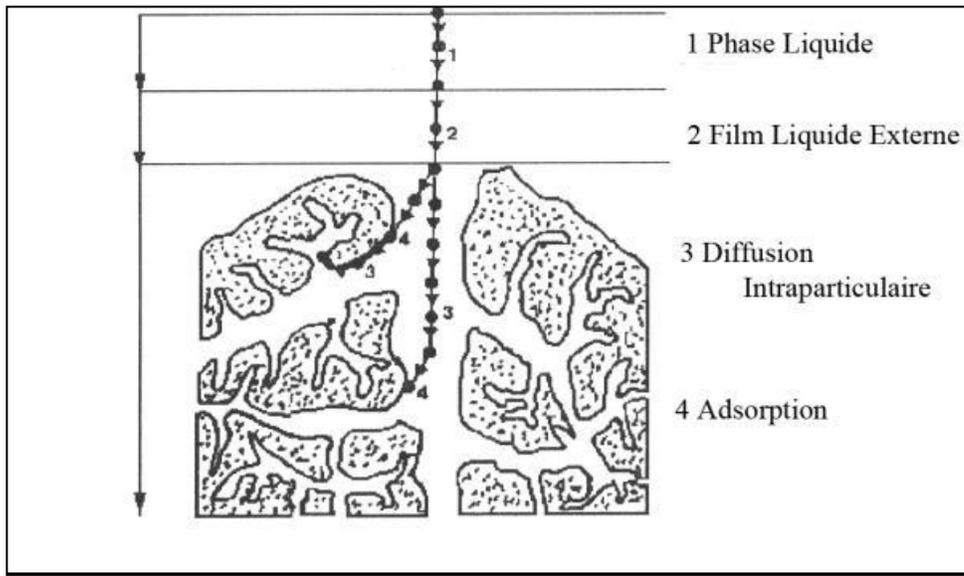


Figure III. 2 : Mécanisme de transport d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

III. 4. Facteurs influents sur le phénomène d'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant à adsorber un soluté (adsorbat) dépend de plusieurs Paramètres qui peuvent susceptibles d'influer sur le processus d'adsorption [7], ces facteurs sont liés à la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat et aux conditions opératoires [8,9].

III. 4.1. Paramètres liés à l'adsorbant

- Surface spécifique (Une surface spécifique est plus grande, si l'adsorbant est plus divisé)
- structure de l'adsorbant (L'adsorption d'une substance augmente en diminuant la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant.
- La polarité (Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires).

III. 4.2. Paramètres liés à la nature de l'adsorbat

- la solubilité (si la substance est moins soluble, elle est mieux adsorbée).
- La polarité.
- Poids et saturation moléculaire (un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par la suite la fixation de l'adsorbat).
- Le type des groupements fonctionnels qui sont présentés sur la surface de l'adsorbant (acides ou basiques).

III. 4.3. les conditions opératoires [10]

- ❖ La température.
- ❖ Le pH de la solution.
- ❖ La vitesse d'agitation.
- ❖ La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption.
- ❖ La concentration en adsorbant et en adsorbat.
- ❖ Le temps de contact adsorbat-adsorbant.

III. 5. Les isothermes d'adsorption

En 1960 Gilles et coll ont proposé les modèles d'adsorption dont quatre types particuliers, ces 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 [11].

$$q_e = F(C_e) \quad (1)$$

Où:

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

C_e : La concentration de soluté à l'équilibre (mg /L).

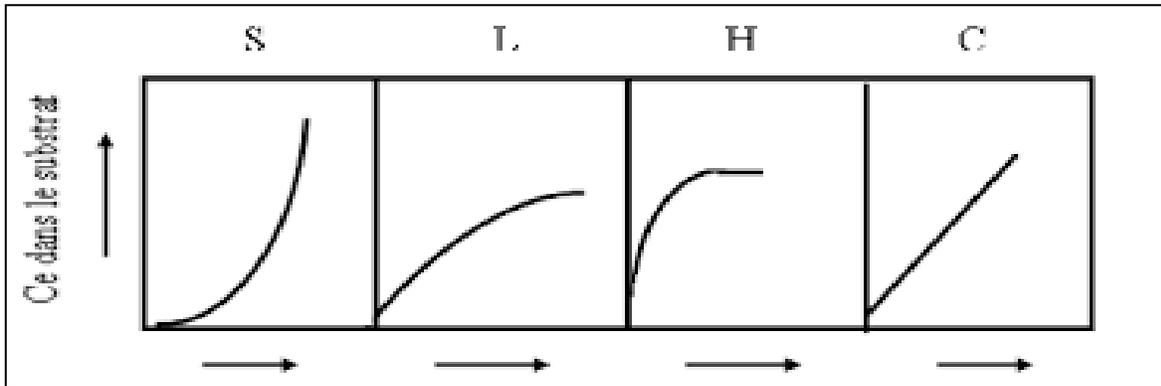


Figure III. 3: Principaux types d'isothermes (H, L, S et C).

L'étude des isothermes d'adsorption nous permet d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption dont les caractéristiques les plus importantes sont les suivantes [15] :

- ✓ La vitesse d'adsorption.
- ✓ L'existence des paliers sur les isothermes.
- ✓ Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire).
- ✓ L'orientation des molécules adsorbées.
- ✓ L'influence de la température.
- ✓ La nature des interactions adsorbant-adsorbât.

III. 5.1 Les isothermes de type C (partition Constante)

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en pénétrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [12,13]. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée soit le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($L.kg^{-1}$) [14].

III. 5.2 Les isothermes de type S (Sigmoide)

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

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

III. 5.3 Les isothermes de type L (Langmuir)

Les isothermes de classe L présentent un rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [11]. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles [12,17].

III. 5.4 Les isothermes de type H (Haute affinité)

Ce cas est distingué des autres parce qu'il indique une très grande affinité entre le substrat et le support et la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique. Cette isotherme est un cas particulier de l'isotherme de type L.

-Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

III. 6. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- l'adsorption se fait en monocouche.
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'Équation(I.1).

$$Q_e = Q_m \left[\frac{KL C_e}{1 + KL C_e} \right]$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

KL : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left[\frac{1}{Q_m} \right] \cdot C_e + \frac{1}{(kl + C_e)}$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(KL \cdot Q_m)$

III. 7. Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations C_e qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'Équation III.1.

$$C_a = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{III.1})$$

Avec ;

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L).

C_a : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

K_f : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant

D'après R.E Treybal.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 ;

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéarité :

$$\text{Log}C_a = \text{Log}K_f + \frac{1}{n_f} \text{Log}C_e$$

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

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant, ainsi on distingue :

- $1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C;
- $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S;
- $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L;
- $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [13, 14].

III. 8. L'étude cinétique de l'adsorption

Afin de déterminer le modèle cinétique de la rétention des substances sur les adsorbants, deux modèles cinétiques les plus courants ont été examinés pour les données expérimentales obtenues: pseudo premier-ordre, pseudo second- ordre.

III. 8.1 Equation du pseudo- premier ordre

L'équation du premier pseudo ordre a été utilisée pour décrire des réactions d'adsorption, en utilisant l'équation de Lagergren :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{III.1})$$

La cinétique du premier pseudo ordre dépend de la concentration qui peut être évaluée après intégration de l'équation (III.1) et l'application des conditions aux limites : ($t=0$, $q_t=0$) et ($t=t$, $q_t=q_t$)

La forme intégrée de l'équation (III.1) devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{III.2})$$

Le tracé graphique de $\log(q_e - q_t) = f(t)$ donne une droite linéaire avec une pente égale à $-K_1/2.303$ et l'ordonnée à l'origine nous permet de déduire q_e .

III. 8.2 Equation du pseudo second -ordre

Si la vitesse d'adsorption est une réaction du second pseudo ordre, l'équation de HO et MEKAY est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k^2(qe - qt)^2 \quad (\text{III.1})$$

Après l'intégration et l'application des conditions aux limites ($t=0, qt=0$) et ($t=t, q=qt$)

La forme intégrée de l'équation (III.1) devient :

$$\frac{1}{qc-qt} = \left(\frac{1}{qc}\right) + K_2t \quad (\text{III.2})$$

La linéarisation de l'équation (III.2) est :

$$\frac{t}{qt} = \left(\frac{1}{k_2}qt^2\right) + \left(\frac{1}{qt}\right)t \quad (\text{III.3})$$

III. 9. Diffusion intraparticulaire

Morris et Weber considèrent que l'évolution de la concentration du soluté dans la phase solide suit une loi en $t^{1/2}$:

$$qt = \frac{x}{m} = K_{diff}t^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.1})$$

Le coefficient de diffusion intraparticulaire k_{diff} est obtenu en déterminant la pente de la partie linéaire de la courbe $qt = f(t^{1/2})$.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, l'analyse bibliographique met en lumière plusieurs points. D'une part la définition du phénomène de l'adsorption, ses types (chimisorption et physisorption). Ainsi, la détermination de différents isothermes et l'étude cinétique du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire.

Références bibliographiques

- [1] **A Namane, A Mekarzia, K Benrachedi, N Belhaneche-Bensemra, and A Hellal**, Journal of hazardous materials **119** (1-3), 189 (2005).
- [2] **H Montacer**, Doctorat d'Etat. Univ. **Mohammed V**, Faculté des Sciences-Rabat (1999).
- [3] **Mohammed Abdelbassat Slasli**, Université de Neuchâtel, (2002).
- [4] **Akira Shirakura, Masaki Nakaya, Yoshinori Koga, Hideyuki Kodama, Terumitsu Hasebe, and Tetsuya Suzuki**, Thin Solid Films **494** (1-2), 84 (2006).
- [5] **Lilia AMMAR KHODJA and Lydia AIT KHELIFA**, université Akli Mouhand Oulhadje-Bouira, (2015).
- [6] **Noureddine Barka**, Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc (2008).
- [7] **Farihahusnah Hussin, Mohamed Kheireddine Aroua, and Wan Mohd Ashri Wan Daud**, Chemical Engineering Journal **170** (1), 90 (2011).
- [8] **F Bouchemal and S Achour**, LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782 (6) (2007).
- [9] **Née Arris Sihem Chebira**, (2008).
- [10] **DS Kim**, Journal of hazardous materials **106** (1), 67 (2004).
- [11] **Charles H Giles, David Smith, and Alan Huitson**, Journal of colloid and interface science **47** (3), 755 (1974).
- [12] **Carlos Moreno-Castilla**, Carbon **42** (1), 83 (2004).
- [13] **M Belmouden**, Dissertation, Ibn Zohr University (2000).
- [14] **Hao Chen, Jie Zhao, and Guoliang Dai**, Journal of Hazardous materials **186** (2-3), 1320 (2011).
- [15] **N.MAUCHE**, Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol dans un réacteur Batch par les plans d'expériences », Thèse de doctorat, Bejaia, (2012).
- [16] **Véronique Lenoble**, (2003).

Chapitre IV

Partie expérimentale

Matériels et Méthodes

IV. 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire le protocole expérimental pour l'élaboration d'un bio-nanomatérial d'hydroxyapatite préparé à base d'os de vache. Ensuite un aperçu sur les méthodes de caractérisation de ce nanomatériau sera exposé en comparant avec l'hydroxyapatite commerciale comme la diffraction des rayons X(XRD), la spectroscopie infrarouge(FTIR), l'analyse texturale (BET) et l'analyse la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX) et l'adsorption d'azote à 77K (BET). En deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons les protocoles expérimentaux utilisés pour l'adsorption des métaux sur ce bio-nanomatérial.

IV. 2.1 Réactifs et produits utilisés

Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes tests expérimentaux, sont récapitulés dans le tableau suivant ;

Tableau IV.1 : Récapitulatif des réactifs utilisés.

Réactifs	Formule brute	Fournisseur
Nitrate de Fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Nitrate de Cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Acide nitrique (60%)	HNO_3	Merck
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Biochem
Hypochlorite de sodium	NaClO	Eau de Javel commerciale
<u>Chlorure de potassium</u>	KCl	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Hean
L'arsenazo	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$	Sigma-Aldrich
Hydroxyapatite élaborée	-	Issue d'os de vache
Hydroxyapatite Commerciale	$\text{HCa}_5\text{O}_{13}\text{P}_3$	Sigma-Aldrich

IV. 2.2 Préparation de poudre hydroxyapatite (N-Hap)

Pour réaliser la synthèse thermique des poudres N-Hap, un fémur d'un bovin adulte a été préparé et nettoyé par du peroxyde d'hydrogène, de l'acide nitrique et de l'eau de javel et bouilli dans de l'eau distillée pendant 2 h pour éliminer la chair et la graisse. Ensuite, l'os nettoyé a été

chauffé dans un four électrique (Nabertherm GmbH-LV9 / 11 B180; de 30 ° C à 3000 ° C) dans des conditions ambiantes à 850 ° C avec une vitesse de chauffage de 58 °C/min pendant 2 h pour éliminer les substances organiques et éviter toute contamination microbienne. Ensuite, la cendre osseuse obtenue a été séchée à 100 ° C pendant 6 h afin d'avoir un produit final qui est une poudre blanche (N-Hap).

VI. 2.3 Préparation des solutions

- Préparation de la solution de nitrate de Cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et nitrate de Fe ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 10^{-2}M :

Nous avons utilisé la méthode classique qui consiste à préparer d'abord des solutions mères en dissolvant du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et du $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dans 250 ml d'eau désionisée, qui ont ensuite été diluées à des concentrations souhaitées.

- Préparation de la solution d'Arsenazo :

Pour préparer la solution d'Arsenazo, nous avons introduit 0.37 g d'Arsenazo dans le minimum d'eau distillé afin de la solubiliser, La solution ainsi obtenue est complétée à 50 mL avec l'eau distillée.

- Préparation de la solution de tampon pH = 2

Afin de préparer cette solution d'un volume de 100 mL, nous avons mélangé 25 mL de KCl (0.2 mol/L) avec 5.9 mL d'HCl (0.2 mol/L).

IV. 3 Méthodes d'analyses et de caractérisations

IV. 3.1 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER, Modèle Frontier/Multiscope sur une gamme de 350 à 7800 cm^{-1} avec une résolution de 0.4 cm^{-1} [1]. Cette analyse est effectuée par Eddy PETIT (IEM, Montpellier).

IV. 3.2 Diffraction des rayons X

L'étude des échantillons de l'hydroxyapatite a été réalisée au Centre de Recherche et de Technologie de l'Energie avec un diffractomètre X'PERT Pro Philips Analytical fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418$) sous une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. La durée d'exposition est de 10 min ou 30 min. Après traitement, nous avons obtenu des diffractogrammes qui ont été traités par le logiciel X'PertHighScorePlus. Les spectres des matériaux après adsorption sont enregistrés sur un Diffractomètre Bruker D5000 à l'IEM de Montpellier.

IV. 3.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

Cette technique a permis la caractérisation morphologique à l'échelle de quelques micromètres de certaines phases présentes. Le microscope utilisé est de type Hitachi S4500 équipé d'un canon à émission de champ. Les échantillons ont été déposés sur une pastille contenant de la laque d'argent et métallisés à l'or ou au carbone. La tension d'accélération est variable entre 0,5 et 30 kV en fonction de la qualité de l'image obtenue, du grandissement jusqu'à $\times 150000$ et de la résolution de 1,6 nm à 20 kV. L'observation est faite en détection d'électrons secondaires. La caractérisation de la morphologie des matériaux a été réalisée par Didier Cot (IEM, Montpellier).

IV. 3.4 La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié.

Le Microscope Electronique à Balayage Hitachi S-4500 est équipé d'un analyseur d'un détecteur EDX Thermofisher permettant l'analyse chimique sur les échantillons à partir de l'élément Bore. En plus de l'analyse en un point ou de façon globale, des profils de concentration peuvent être réalisés ainsi que des cartographies donnant la répartition d'un élément chimique sur la zone observée. Les conditions d'utilisation sont en général: la tension d'accélération qui est variable entre 0,5 et 30 kV en fonction de la qualité de l'image obtenue, l'agrandissement

jusqu'à $\times 150000$ et de la résolution de 1,6 nm à 20 kV. L'observation est faite en détection d'électrons secondaires.

IV. 3.5 Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller).

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut, en particulier, retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics ASAP 2000, par construction de l'isotherme en 4 points.

Les échantillons (100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite (< 10⁻⁴Torr), à une température comprise entre 160 et 210 °C, (généralement à 200 °C) pendant une durée de 5 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit -195 °C. Les mesures ont concerné les matériaux suivants: argile naturelle, argile sodée, argile activée à 500°C et l'alumine activée.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète puis de calculer l'aire de cette couche donc la surface spécifique est de la poudre ou du solide.

Les échantillons analysés sont prétraités sous vide (10⁻⁴ torr) à 150°C pendant une heure. En général, l'azote à une température voisine de son point d'ébullition (77 K) sous différentes pressions d'équilibre dont la transformée linéaire est :

$$P/V (P_0 - P) = 1/CVM + [(C-1)/VMC * P/P_0]. \quad (1)$$

Avec : P : la pression d'équilibre d'adsorption.

P_0 : la pression de vapeur saturante de l'adsorbat.

V : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression d'équilibre P.

V_M : volume de gaz nécessaire par gramme de solide pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire.

C : constante reliée à l'énergie d'adsorption.

On trace l'isotherme en considérant des valeurs de P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35.

La valeur de la surface S est déterminée en connaissant la surface couverte par la molécule d'azote égale à $16,27 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

$$\text{D'où :} \quad S = nM\delta M \quad (2)$$

Avec nM : nombre de molécules par gramme de solide nécessaire pour recouvrir sa surface d'une couche mono moléculaire.

N : nombre d'Avogadro.

On a donc : $S = (6,022 \cdot 10^{23} \cdot VM/22400) 16,27 \cdot 10^{-20}$

$$S = 4,35 \cdot VM \text{ (m}^2\text{/g)}.$$

IV. 3.6 Analyse spectrophotométrique UV-Visible

Les concentrations de solutions d'ions métalliques pendant les tests d'adsorption qui ont été suivis par la spectrophotométrie UV-vis en utilisant un spectrophotomètre de marque Perkin-Elmer (modèle Lambda 45) à double faisceau, fonctionnant sur une plage de 190 à 1100 nm. Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (400-800 nm) [2], nous ont permis de déduire λ_{max} et de la concentration des métaux lourds (Cu^{2+} et Fe^{3+}), afin d'élaborer la courbe d'étalonnage. Sachant que l'analyse spectrophotométrique UV-Visible est basée sur l'étude de l'absorbance en fonction de la variation de la concentration du polluant, la loi empirique de BEER-LAMBERT [3] montre que la concentration du polluant (Cu^{2+} et Fe^{3+}) est proportionnelle avec la valeur de l'absorbance A correspondante selon l'équation suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

$A(\lambda)$: Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction molaire [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$].

l : épaisseur de la cuve [cm].

I_0 : intensité incidente.

I : Intensité transmise.

IV. 3 Courbe d'étalonnage

Afin de déterminer l'absorbance et les concentrations de solutions d'ions métalliques par spectrophotométrie UV-Vil. Un volume de 1 mL de solution du cation auquel nous ajoutons 2 mL de la solution tampon approprié et 1 mL d'Arsénazo (III) de même concentration que celle du cation métallique. Les absorbances seront enregistrées à $\lambda_{\max} = 646 \text{ nm}$ pour le Cu^{2+} et $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$ pour le cation Fe^{3+} .

La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant la détermination de la concentration du cation, en utilisant l'arsénazo III en spectroscopie UV/Visible. Nous avons réalisé un dosage à des différentes concentrations connues de cuivre (II) et du Fer (III) (de 10^{-3} à 10^{-5}M) utilisant l'arsénazo (III) et une solution tampon, afin de déterminer une concentration optimale des cations métalliques qui est utilisée ou cours de cette étude. La courbe d'étalonnage est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert.

✓ Pour Cu^{2+} :

Le calcul de régression nous donne la droite d'équation $y = 2367,341x$.

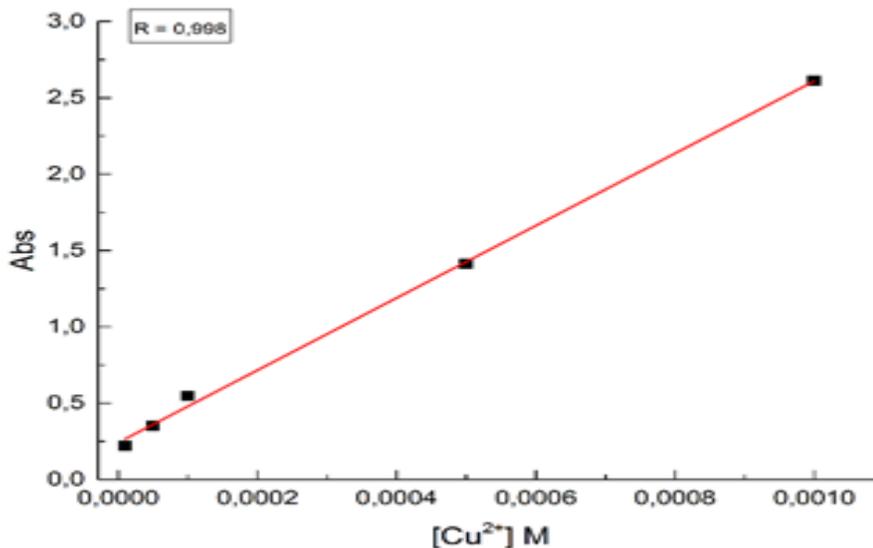


Figure IV.1: Courbe d'étalonnage du Cu^{2+} .

✓ Pour Fe^{3+} :

$$y = 2342,01664 x$$

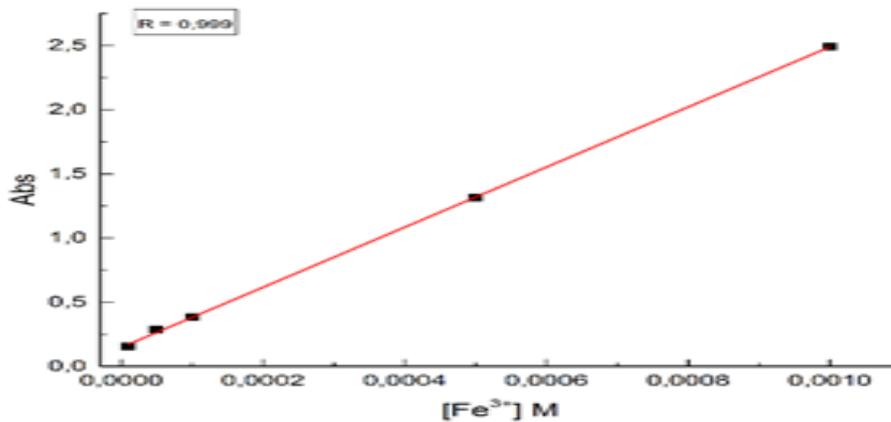


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage du Fe^{3+} .

IV. 5 Protocole expérimentale d'adsorption des ions métallique par N-Hap

Afin de déterminer les meilleures conditions de d'adsorption des cations métalliques Fe^{3+} et Cu^{2+} par notre nanomatériau, notre étude a porté sur l'influence et optimisation de quelques paramètres suivants : temps de contact (0-225 min) ; masse d'adsorbant (1 g/L), pH (3, 5 et 7), température (25-80 °C), concentration initiale en adsorbat (10^{-3} M).

L'efficacité du procédé est déterminée par l'évaluation de la concentration instantanée du cation métallique (C_t en mg/L) et par le calcul du rendement (R%) d'élimination.

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100. \quad (2)$$

La quantité du cation métallique fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}. \quad (3)$$

Où

- q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant.
- C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du cation métallique (mg/L).
- V : le volume de la solution (L).

- m : la masse de l'adsorbant (g).

Références bibliographiques

- [1] **Lakhache Sofiane.**, . Adsorption de Blue Méthylene sur des argiles brute et sodée. Memoire de master, **Université Dr Moulay Tahar – Saïda – (2017).**
- [2] **Yahiaoui N.**, Mémoire de magister. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. **Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou ,(2012).**
- [3] **Article rédigé par Antoine Eloi., (Professeur Agrégé de Chimie en Classes Préparatoires BCPST), édité par Nicolas Lévy (Responsable Editorial de CultureSciences-Chimie).**

Chapitre V

Résultats et discussions

V. 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'analyse et la caractérisation de ce nanomatériaux en comparant avec l'hydroxyapatite commerciale comme la diffraction des rayons X(XRD), la spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse texturale (BET) et l'analyse, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse X à dispersion d'énergie (EDX) et l'adsorption d'azote à 77K (BET). En deuxième lieu, nous allons étudier le processus d'adsorption qui a été réalisé dans le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination des cations métalliques (Cu^{2+} et Fe^{3+}) en faisant varier différents paramètres : le temps d'agitation, la température, et pH. Les principaux résultats de l'étude d'adsorption seront présentés puis discutés.

V. 2 Méthodes de Caractérisations

V. 2.1 Diffraction des Rayons X

La figure V.1, montre L'étude par DRX de l'hydroxyapatite :Les pics cristallographiques à $2\theta = 25,9^\circ, 32^\circ, 34^\circ, 40,1^\circ, 47,68^\circ, 49,36^\circ$ et 53.15° qui correspondent aux plans réticulaires (200), (211), (202), (310), (222) ,(213) et (004) respectivement, sont attribués aux plans des deux hydroxyapatites (N-Hap) et (C-Hap). Tous les pics peuvent être bien indexés sur la phase hexagonale de l'hydroxyapatite cristalline avec le groupe d'espace $P63 / m$ qui coïncidait avec les données standard de la JCPDS n°09-0432 [1,2]. Le diffractogramme présente les pics intenses de l'hydroxyapatite élaborée (N-Hap) indique une bonne cristallinité. Elle est composée essentiellement d'hydroxyapatite de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ qui cristallise dans un système hexagonal compact

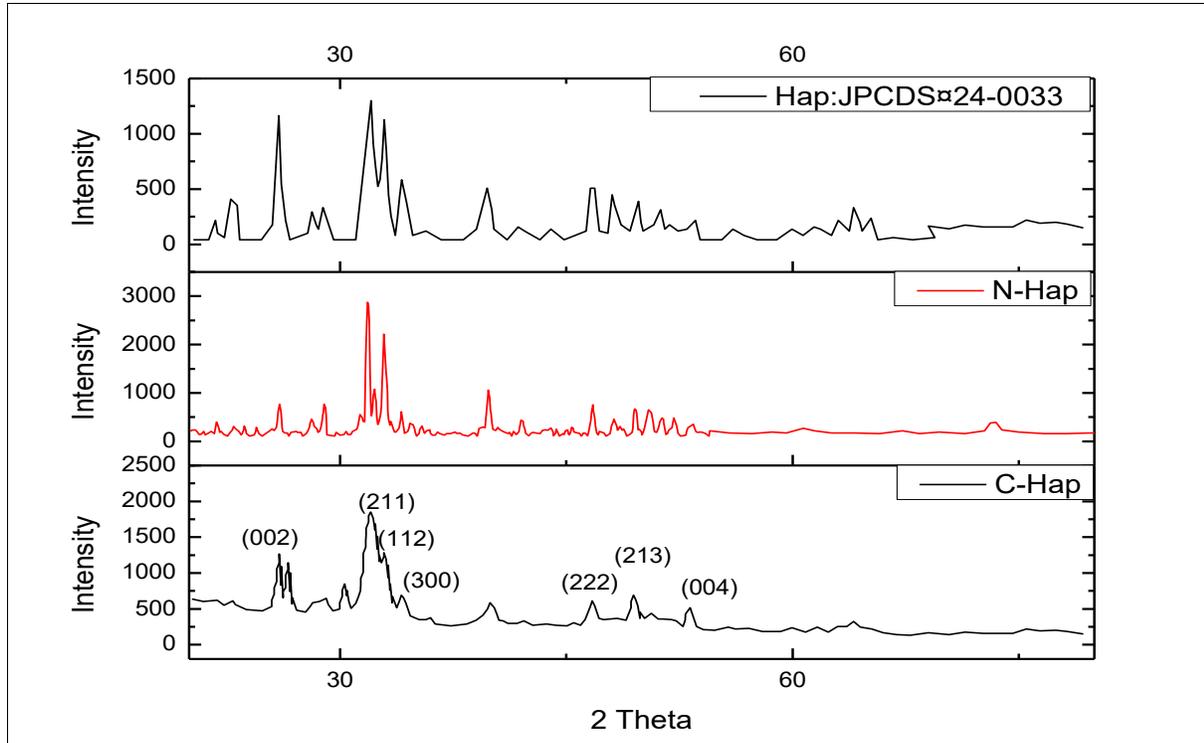


Figure V.1: Diffractogramme de l'hydroxyapatites élaborée N-Hap et l'hydroxyapatite commerciale C-Hap.

V. 2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les deux spectres superposés d'absorption IR des hydroxyapatites, élaborée et commerciale, sont illustrés dans la figure V 2.

Les résultats montrent que les bandes relatives à l'étirement (stretching) et déformation du groupe OH et de l'eau liée adsorbée peuvent être observées à 3569, 631, 1636 et 3432 cm^{-1} respectivement [2, 3, 4,5]. Les bandes d'absorption situées à 1093 cm^{-1} et 1034 cm^{-1} sont les vibrations d'étirement de P=O. En outre, 565 cm^{-1} et 603 cm^{-1} sont les vibrations de flexion de P-O dans les groupes PO_4^{3-} [1, 2, 3,6]. De plus, une autre bande faible apparaît à 2340 cm^{-1} appartenant au CO_2 physisorbé. Les bandes intenses situées à 1419–1458 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence du CO_3^{2-} , provoquées par le CO_2 adsorbé lors du traitement thermique des os bovins [4]. Les autres bandes de N-HAP situées dans la plage de 1500 cm^{-1} - 1650 cm^{-1} attribuées aux groupes C=O et N-H [5,6]. Les fines bandes d'étirage symétriques et antisymétriques des groupes CH_3 et CH_2 situées à environ 2800-3000 cm^{-1} mettent ainsi en évidence la présence de la matière organique [5,6].

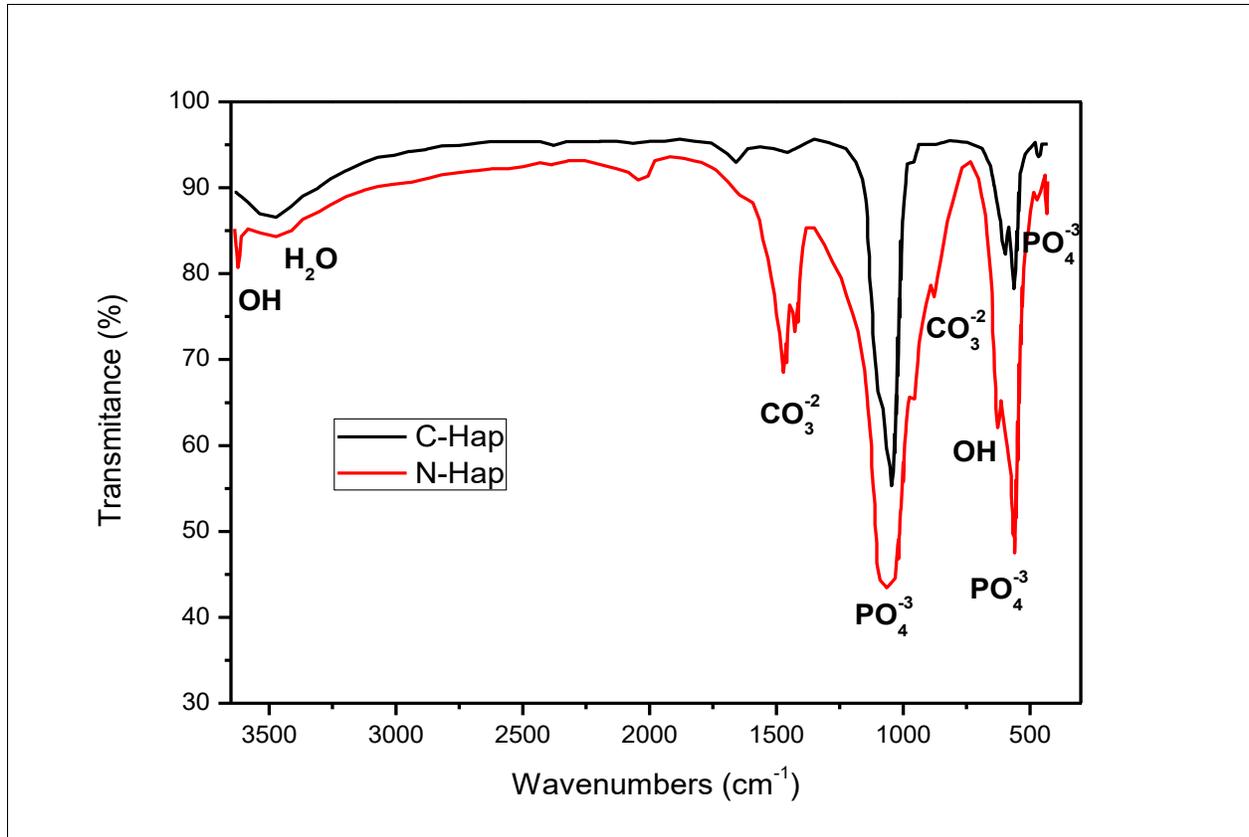


Figure V.2: Spectres FTIR de l'hydroxyapatite élaborée N-Hap et l'hydroxyapatite commerciale C-Hap.

V. 2.3 Microscopie Electronique à Balayage

Les caractéristiques morphologiques des poudres C-Hap et N-Hap produites par le processus thermique à 850 ° C ont été déterminées en utilisant la technique SEM. Nous remarquons sur la figure V.3 que le N-Hap contient de grosses particules fines avec des morphologies sphéroïdales et polygones dont la taille moyenne des particules est de 50 à 100 nm. Ces résultats ont été en accord avec des résultats rapportés sur la morphologie du N-Hap [7,8]. En plus des résultats présentés, les particules du C-Hap ont une taille d'environ 50 à 100 nm, avec une forme cylindrique en forme de tige. Nous observons en outre que les particules sont de microstructure homogène avec une distribution géométrique presque meilleure [9]. Le rapport molaire Ca/P de HAP (1,657) a été proche des données stœchiométriques de 1,67, ce qui est supérieur à celui de C-Hap. Par conséquent, la présence d'agglomérats indique l'existence de métaux (Mg et Na) dans la structure de hydroxyapatite (N-Hap) [2]. Il est à noter que l'analyse élémentaire quantitative

Chapitre V : Résultat et discussion

présente dans les échantillons N-Hap et C-Hap, y compris C, O, P, Ca, Mg et Na, a été trouvée par EDS. Les résultats sont regroupés dans la figure V.3 (a, b). La présence d'oxygène (O), de calcium (Ca) et de phosphore (P) en quantité substantielle, qui sont les principaux composés de la structure cristalline de l'hydroxyapatite [2,3].

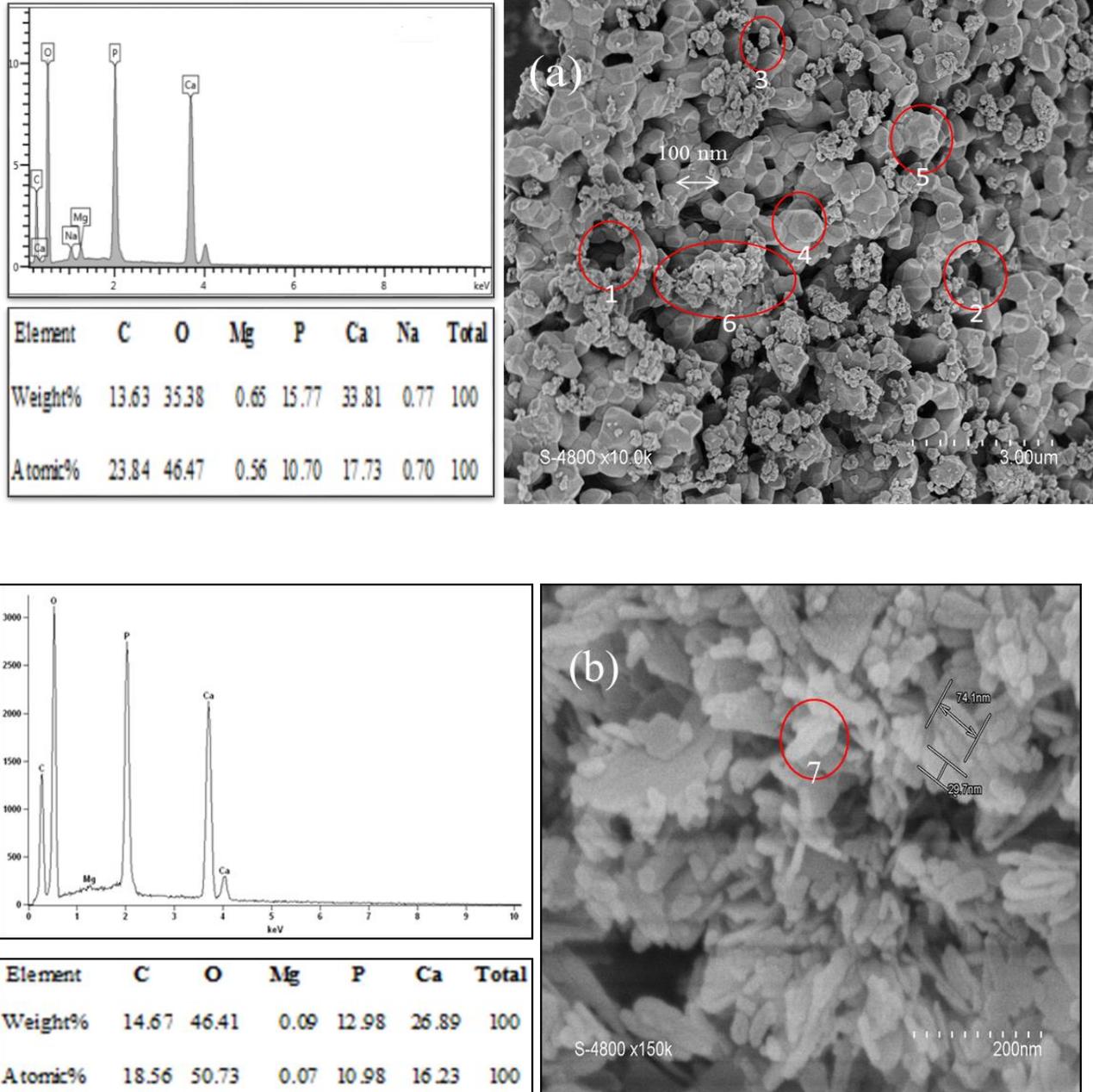


Figure V.3: Image EDX-SEM de (a) N-Hap: (1; 2) Pore intraagglomérés, (3) Particule fine, (4) Forme sphéroïdale, (5) Grande particule de forme polygonale, (6) agglomérat. (b) Image EDX-SEM de C-Hap: (7) forme cylindrique en forme de tige.

V. 2.4 Propriétés texturales (Méthode BET)

L'analyse d'adsorption / désorption de N₂ et les distributions de taille de pore de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) correspondantes de N-Hap et C-Hap sont illustrées dans la figure 04. Elles ont démontré une courbe de type IV typique et présenté une boucle d'hystérésis dans la plage de pression relative de 0,80 à 1,0, ce qui indique que le N-Hap et le C-Hap sont des matériaux poreux avec des mésopores et des macropores [5]. Les surfaces spécifiques (BET) du N-Hap et du S-Hap sont respectivement de 46,87 et 40,98 m²/g. Les résultats indiquent que la poudre d'hydroxyapatite produite par traitement thermique a une surface spécifique importante par rapport à celle de l'hydroxyapatite commerciale (C-Hap), mais également une plus grande taille moyenne des pores. Le diamètre moyen des pores de N-Hap et C-Hap est de 13,9 et 10 nm respectivement, suggérant l'adsorbant mésoporeux. De plus, le volume poreux de N-HAP et C-HAP est respectivement de 0,164 cm³/g et 0,0125 cm³ / g. Les volumes microporeux et mésoporeux augmentent également en cas de N-Hap en raison de son traitement thermique à 850° C.

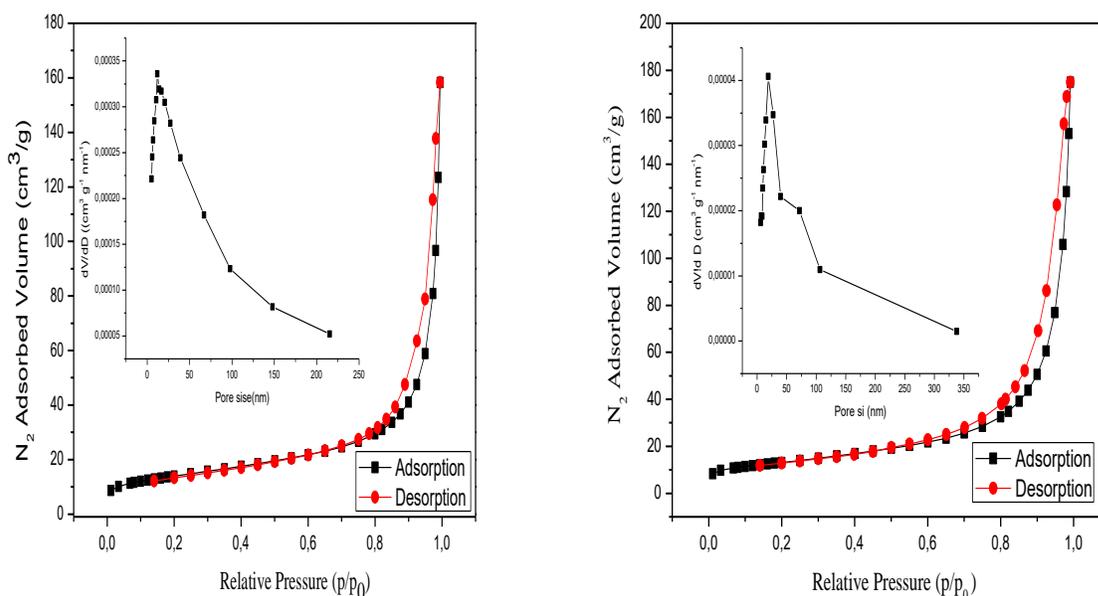


Figure V.4 : Les isothermes d'adsorption /désorption de N₂ de (a) N-Hap et (b) C-Hap

Tableau V.1 : les différents paramètres texturales.

Sample	BET	BJH method			4 Vp/SS method
	SS (m ² /g)	SS (m ² /g)	Vp (Cm ³ /g)	Dp (nm)	Dp (nm)
C-HAP	40.998	30.902	0.024	24.529	10.017
N-HAP	46.872	42.003	0.268	25.482	13.976

V.6 Etude de l'adsorption des cations métalliques par nanomatériau N-Hap

Afin de déterminer les conditions d'adsorption des cations métalliques Cu²⁺ et Fe³⁺, les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés.

V.6.1 Effet du temps de contact

Il est nécessaire de connaître le temps d'équilibre adsorbant/adsorbât pour prédire des modèles d'adsorption cinétiques. L'influence du temps d'agitation sur l'adsorption est une étape déterminée expérimentalement. Les cinétiques des réactions sont suivies pour une dose constante de N-Hap (m = 1 g/L) et une solution de Fe³⁺ et Cu²⁺ à une concentration initiale connue (10⁻³ M) et température ambiante. La figure V.5 montre la quantité des ions métalliques (Fe³⁺ et Cu²⁺) adsorbée en fonction du temps.

Il est clair que l'adsorption des ions métalliques se fait en deux étapes. La capacité d'adsorption de Cu²⁺ et Fe³⁺ augmente rapidement pendant la phase initiale du temps de contact impliquant l'adsorption de surface interne, puis, au deuxième stade, elle augmente progressivement avec un temps prolongé pour atteindre la valeur d'équilibre en 30 min, la diffusion d'ion métal de la surface externe dans l'adsorbant. L'adsorption maximale est atteinte avec des capacités d'adsorption de 47,264 et 58,169 mg/g les ions métallique Fe³⁺ et Cu²⁺, respectivement. Comme illustré sur la figure V.5, les ions Cu²⁺ sont les plus adsorbés à tous les temps de réaction étudiés, tandis que les ions Fe³⁺ sont les moins retenus. Cette tendance peut s'expliquer par les différentes propriétés chimiques telles que le potentiel ionique, l'électronégativité et les énergies d'hydratation, qui ont également fait la différence en termes d'efficacité d'élimination entre l'adsorption d'ions de métaux lourds. Les ions cuivre avec une

Chapitre V : Résultat et discussion

électronégativité plus élevée s'adsorbent plus facilement à la surface de l'hydroxyapatite sous interaction électrostatique ($1,90 \text{ Cu}^{2+} > 1,83 \text{ Fe}^{3+}$). Une autre raison peut être liée au rayon ionique hydraté de Cu^{2+} (0,73 Å) et Fe^{3+} (0,6 Å) correspondant à la taille des pores dans la structure d'hydroxyapatite poreuse. Par conséquent, 30 min est fixé comme temps de contact pour d'autres expériences. Ceci est en accord avec les résultats similaires précédemment rapportés pour l'élimination de Fe^{3+} et Cu^{2+} par le charbon de bois d'os bovin, les matériaux naturels et les zéolithes [8]. Pour évaluer l'efficacité et la performance du nanomatériau N-Hap comme adsorbants vis-à-vis les ions Fe^{3+} et Cu^{2+} , une comparaison des capacités d'adsorption entre l'hydroxyapatite dans cette étude et divers adsorbants dans différentes conditions opératoires a été résumée dans le tableau V.2. Il est observé que les capacités d'adsorption des ions métalliques sur N-Hap sont presque dans la même gamme et sont plus élevées par rapport aux autres adsorbants tels que la zéolite naturelle [8], l'apatite naturelle (phosphate naturel) [7], et le limon de barrage [5], où les valeurs d'absorption de Fe^{3+} et Cu^{2+} en utilisant N-Hap dans cette étude représentent respectivement 84,64% et 90,89%. Cette tendance indique le grand potentiel de N-Hap pour l'élimination des ions Fe^{3+} et Cu^{2+} des eaux usées. Ce biomatériau est peu coûteux et facile à préparer à grande échelle, et son risque environnemental est négligeable car il présente une bonne cytocompatibilité.

Tableau V .2. La comparaison des performances de divers adsorbants pour l'étude d'adsorption des cations métalliques Fe^{3+} et Cu^{2+} dans différentes conditions expérimentales :

Adsorbants	Ion	q_m (mg /g)	Temps d'équilibre (h)	Dosage d'adsorbant (g /L)	température	Ph	Referenc e
Phosphate calciné	Cu^{2+}	29.8	2	1	293	6-7	[11]
Charbon de bois d'os de vache	Cu^{2+}	35.44	0.5	0,3	298	5,1	[12]
Résine de polissage	Cu^{2+}	32.2	-	20	298	3	[13]

Chapitre V : Résultat et discussion

Zéolite naturelle	Cu ²⁺	2.43	0.166		298	4	[14]
Coques d'arachide	Cu ²⁺	96.58	1	1	303	5	[15]
Cendres volantes	Cu ²⁺	37.38	2	0,2	298	6-7	[16]
Cosse de riz	Cu ²⁺	24.49	2	0,2	298	6-7	[16]
Limon de barrage (argile)	Cu ²⁺	0.96	4		295	5-6	[17]
N-Hap élaborée	Cu ²⁺	58.16 9	0.5	1	298	5	Cette présente étude
Naturel apatite(phosphate naturel)	Fe ³⁺	9.8	0.15	8	293	3	[18]
Nanohydroxyapatite	Fe ³⁺	12.11	0.5	2	303	6-7	[19]
Charbon de bois d'os de vache	Fe ³⁺	31.43	0.5	0,3	298	5-1	[12]
Zéolite naturelle	Fe ³⁺	1.11	0.5	100	298	6	[20]
Résine de polissage	Fe ³⁺	36.5	-	20	298	3	[13]
Coques d'arachide	Fe ³⁺	79.28	1	1	303	5	[15]
Cendres volantes	Fe ³⁺	46.18	2	0,2	298	6-7	[16]
Cosse de riz	Fe ³⁺	68.59	2	0,2	298	6-7	[16]

Argile activée par l'acide	Fe ³⁺	19.8	0.666	2	303	4	[21]
N-Hap élaborée	Fe ³⁺	47.64 2	0.5	1	298	5	Cette présente étude

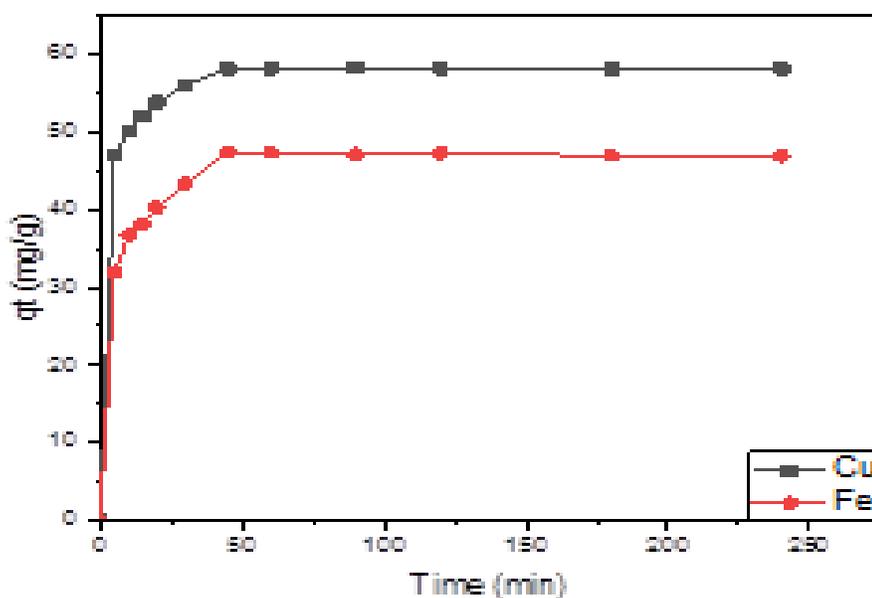


Figure V. 5: Effet du temps de contact sur l'adsorption de Cu (II) et Fe (III) par nanomatériau d'hydroxyapatite N-Hap (conditions d'adsorption: dose d'adsorbant = 1 g/L, pH initial=6,0 et T = 298 K).

V.6.2 Effet de la température

La température a un effet vital sur le processus d'adsorption des ions métalliques car elle peut augmenter ou diminuer la quantité d'adsorption [19]. Afin de déterminer l'effet de la température sur la capacité d'adsorption des ions métalliques (Fe³⁺ et Cu²⁺) sur le nanomatériau N-Hap, une série d'expériences a été menée à différentes températures de 298 à 353 K. Les résultats trouvés sont résumés dans la figure V.6. Il est remarqué que l'absorption des deux ions métalliques Cu (II) et Fe (III) diminue lentement avec l'augmentation de la température, suggérant un mécanisme

exothermique. Les capacités maximales d'adsorption aux deux types d'ions métalliques Fe^{3+} et Cu^{2+} sont de 47,824 mg / g et 57,8496 mg / g respectivement à 25 ° C.

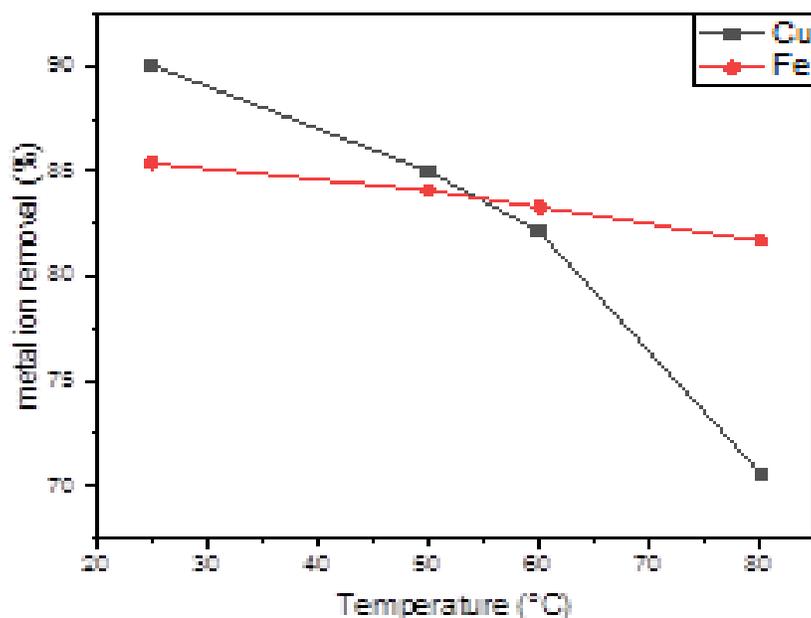


Figure V.6: Effet de la température sur l'adsorption de Cu (II) et Fe (III) par le nanomatériau N-Hap (dose d'adsorbant = 1 g /L, pH initial=6,0 et t = 45 min).

V.6.3 Effet du pH

Le pH, ou l'acidité ou l'alcalinité de la solution aqueuse, est un paramètre couramment important qui affecte le processus d'adsorption des métaux. Pour cela, l'effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques par le nanomatériau N-Hap est illustré dans la figure V.7.

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse est réalisée par l'ajout d'une solution une solution de HCl (10^{-1} M) ou de NaOH (10^{-1} M).

L'adsorption de Fe^{3+} et Cu^{2+} sur N-HAP dépend du pH dans la gamme de 3,0 à 7. L'augmentation des valeurs de pH dans la gamme inférieure a conduit à une augmentation de l'élimination des ions métalliques, alors qu'elle atteint un maximum à un pH= 5, puis diminue considérablement dans le milieu alcalin (pH= 7). Les valeurs de pH les plus appropriées pour une élimination maximale des ions métalliques étudiés se sont avérées être de 5 pour le cuivre et le fer. De même

Chapitre V : Résultat et discussion

[11,12], a révélé que le pH a un rôle important sur l'élimination des ions Fe^{3+} et Cu^{2+} . L'adsorption des ions Cu (II) et Fe (III) par le nanomatériau N-Hap augmente de 84,5 à 90,7% et 74,7 à 85,4% respectivement dans la gamme de pH de 2 à 7. Il est connu que l'hydroxyapatite présente deux sites de liaison ioniques différents Ca et P qui sont capables d'adsorber ou de libérer les ions H^+ selon les réactions suivantes:



En revanche, les groupes réactionnels $=\text{PO}^-$ et $=\text{CaOH}^{2+}$ sont les sites prédominants pour une valeur de pH proche du pH_{pzc} . Par conséquent, les sites $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{CaOH}$ deviennent significatifs, respectivement pour une valeur de pH inférieure et supérieure au pH_{pzc} . La valeur du pH_{pzc} est de 5,8 pour N-Hap et C-Hap. pH supérieur au point de charge nulle, la surface de l'hydroxyapatite a une charge négative favorisant l'adsorption des cations métalliques. Les valeurs de pH inférieures au pH_{pzc} , il a une charge positive nette favorisant l'adsorption des espèces anioniques entraînant la réduction de l'adsorption des ions métalliques.

Dans des conditions trop acides, la charge de surface de l'hydroxyapatite devient positive (sites $\equiv\text{CaOH}^{2+}$ chargés positivement et $\equiv\text{P-OH}$ neutres) et possédait des ions H_3O^+ qui inhibent l'adsorption des ions métalliques. Ainsi, les Fe^{3+} et Cu^{2+} rivalisent avec les protons pour former une liaison avec les sites actifs des groupes OH à la surface de l'hydroxyapatite. À mesure que le pH augmente, cette compétition diminue et les sites de la surface d'hydroxyapatite se chargent plus négativement (groupes de surface neutres ($\equiv\text{PO}^-$) et neutres ($\equiv\text{CaOH}$)), ce qui favorise l'adsorption de Cu (II) et Fe (III) des ions sur les forces d'attraction électrostatique. De plus, à pH élevé, l'adsorption diminue, ce qui est dû au fait que l'hydroxyde d'ions métalliques insolubles commence à précipiter de la solution [15,21].

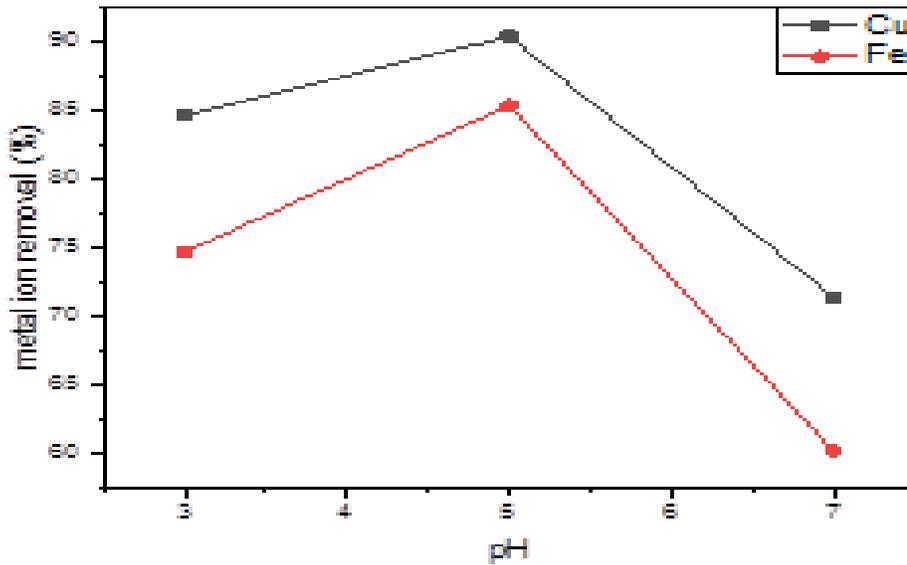


Figure V.7 : Effet du pH sur le rendement d'élimination du cuivre et du fer par l'hydroxyapatite N-Hap. $t = 45$ min, et $T = 298$ K, dose d'adsorbant = 1 g/L.

V.4 Modélisation de la cinétique de l'adsorption

Pour décrire la cinétique et le mécanisme du processus d'adsorption des ions métalliques, les quatre modèles cinétiques de premier ordre de Lagergren, pseudo deuxième ordre, Elovich et la diffusion intraparticulaire. La forme linéaire du pseudo-premier [Eq. (1)], modèles de pseudo-second ordre [Eq. (2)] les modèles Elovich [Eq. (3)] et la diffusion intraparticulaire [Eq. (4)] est représenté dans les équations suivantes :

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{K_{1ad}}{2.303} t \quad (\text{eq.1})$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2} q_e^2 \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (\text{eq.2})$$

Chapitre V : Résultat et discussion

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{eq.3})$$

$$qt = k_{id} t \frac{1}{2} + c \quad (\text{eq.4})$$

Avec :

- q_t : quantité du colorant RC adsorbées au temps t (mg/g).

- q_e : quantité du colorant RC adsorbées à l'équilibre (mg/g).

- k_1 : constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1})

- k_2 : constante pseudo-second ordre de vitesse ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$).

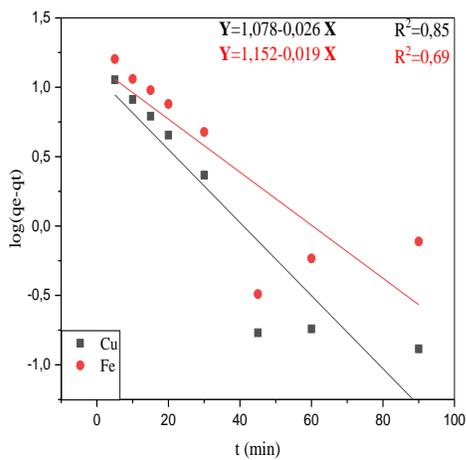
- α : taux d'adsorption initial ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$)

- β : constante liée à l'étendue de la couverture de surface et l'énergie d'activation pour la chimisorption.

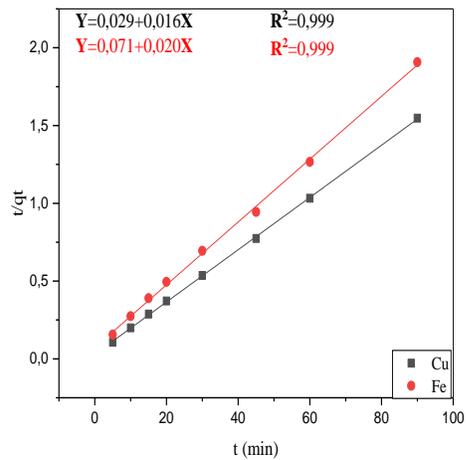
- C : constante d'épaisseur du film.

- k_{id} : constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g min}^{1/2}$).

(a)



(b)



Chapitre V : Résultat et discussion

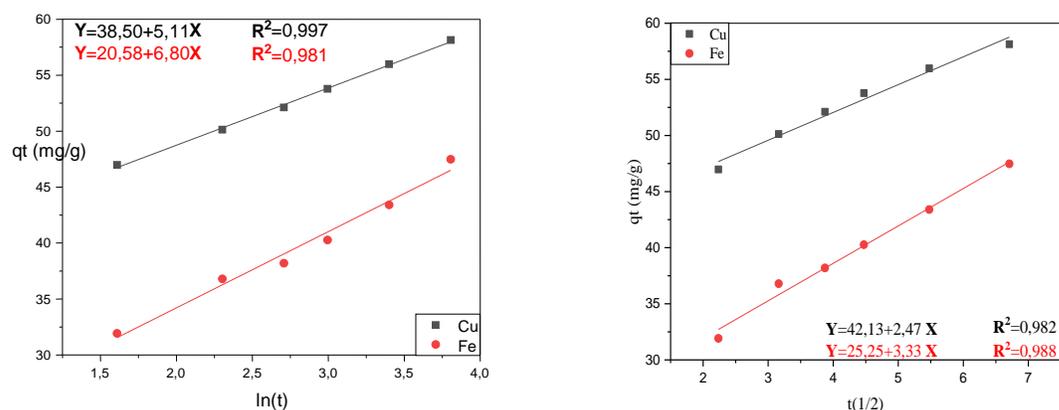


Figure V.8: (a) Pseudo-premier ordre, (b) Pseudo-second ordre, (c) Elovich, et (d) Diffusion intraparticulaire pour les ions métalliques sur N-Hap.

Tableau V.3 : Paramètres identifiés par les quatre modèles cinétiques évalués.

Model	Parameters	Cu ²⁺ N-Hap	Fe ³⁺ N-Hap
pseudo- first order	q _e (mg/g)	42.56	31.451
	K ₁ (min ⁻¹)	0.06	0.077
	R ²	0.852	0.695
pseudo-second order	q _e (mg/g)	58.165	47.468
	K ₂ (g /mg min)	0.029	0.012
	R ²	0.999	0.998
Intraparticle diffusion model	q _e (mg/g)	58.169	47.264
	K _{id} (mg/g min ^{1/2})	2.441	3.358
	C	42.22	25.16
	R ²	0.984	0.991
Elovich	α (mg/g min)	1.721	1.38
	β (mg/g)	0.146	0.198
	R ²	0.982	0.997

Le modèle du pseudo-premier ordre d'adsorption des ions métalliques Cu²⁺ et Fe³⁺ représente les valeurs R² 0,852 et 0,695 pour N-Hap, respectivement (Tableau V .3). Ces valeurs confirment que le modèle de pseudo premier ordre n'est pas valide pour déterminer l'adsorption de Cu²⁺ et Fe³⁺ par les hydroxyapatites. Le modèle du pseudo-deuxième ordre correspond mieux aux données expérimentales et des coefficients de corrélation supérieurs à 0,998 qui sont obtenus dans tous les deux cas. En outre, les valeurs expérimentales des quantités

adsorbées à l'équilibre sont proches des valeurs calculées à partir des équations cinétiques du second ordre.

Le modèle Elovich convient principalement aux mécanismes d'adsorption par chimisorption pour les systèmes à surfaces hétérogènes [11]. Les résultats ont représenté ce modèle par des lignes droites dans les deux cas, avec des valeurs R^2 de 0,982 et 0,997 pour décrire l'élimination des ions Cu^{2+} et Fe^{3+} dans la solution aqueuse (Tableau V.3). Ce modèle suggère le dépôt hétérogène d'ions métalliques à la surface de l'hydroxyapatite en présence de sites «C» et «P» [8].

La figure V.10 montre les graphiques de qt en fonction de $t_{1/2}$, qui présentent deux droites linéaires. Les valeurs de la constante de diffusion k_{id} et des valeurs R^2 sont regroupées dans le Tableau 3. Les valeurs k_{id} de Cu^{2+} et Fe^{3+} ont été trouvées égales à 2,441, et 3,358 $\text{mg/g min}^{1/2}$, respectivement. Il est observé que la diffusion intraparticulaire est une étape importante dans le processus d'adsorption des ions métalliques sur N-Hap, surtout après les 5 premières minutes. Les modèles pseudo-seconds ordres des données expérimentales sont alignés avec des coefficients de régression R^2 très élevés, indiquant que l'étape la plus importante dans l'adsorption des ions métalliques sur N-Hap est le mécanisme de diffusion intraparticulaire, car il peut être considéré comme une étape limitante qui contrôle le taux de transfert des ions métalliques à chaque instant.

V.8 Etude théorique du mécanisme d'adsorption des ions métalliques sur N-Hap

Le mécanisme d'adsorption et le type d'interactions adsorbant-adsorbat des ions Cu^{2+} et Fe^{3+} sur la surface Hap (FigV11) ont été étudié théoriquement dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [13] implémentée dans le logiciel G0943 intégrant le M06-3D / 6-31 + G * (LANL2DZ pour Ca^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+}) niveau de fonction de corrélation [15], avec la correction de dispersion D3 développée par Grimme et al[16]. Premièrement, la structure initiale de Hap a été construite avec l'interface graphique de Chemoffice3D ultra [17]. Puis, la molécule isolée a ensuite été soumise à une minimisation d'énergie avec des critères de convergence serrés sans aucune contrainte géométrique ou de symétrie à la théorie DFT. De plus, pour confirmer les structures optimisées des points stationnaires en tant que vrai minima, les calculs de fréquence harmonique ont été effectués par le même niveau de la théorie (toutes les fréquences sont réelles et sont des caractéristiques très importantes).

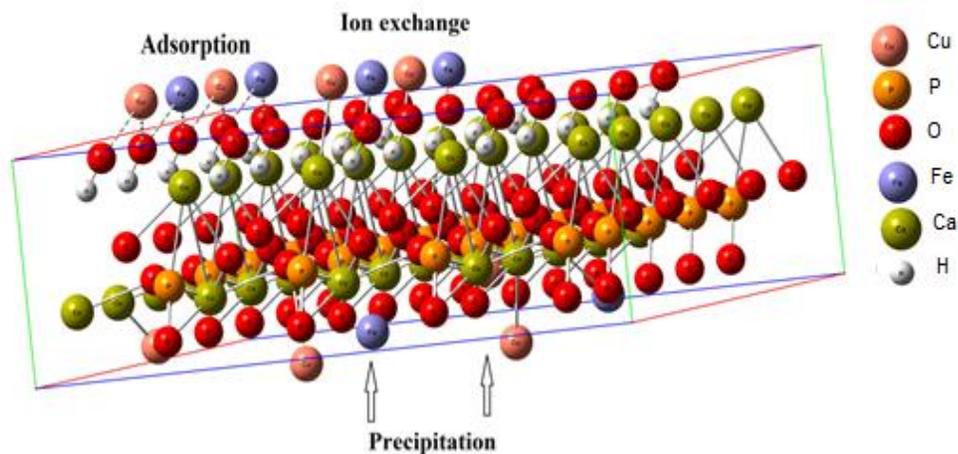


Figure V.9 : (a) Structure optimisée de Hap (logiciel G09; Chemoffice 3D ultra) et (b) mécanisme théorique possible pour l'adsorption d'ions métalliques (Cu^{2+} et Fe^{3+}) sur Hap.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé que l'adsorption est meilleure aux valeurs du pH à 5, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 min de contact N-Hap/métal. L'étude cinétique a montré que le modèle de pseudo-second ordre décrit bien le processus d'adsorption des ions métalliques.

Références bibliographiques

- [1] **Nan Jing, An-Nan Zhou, and Qing-Hong Xu**, Journal of hazardous materials **353**, 89 (2018).
- [2] **Bahman Nasiri-Tabrizi, Abbas Fahami, and Reza Ebrahimi-Kahrizsangi**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry **20** (1), 245 (2014).
- [3] **A.NiakanS.RameshSangeetha Vasudevaraj Naveen Saktiswaren Mohan TunkuKamaru**, Volume 197, Pages 83 (15 June 2017).
- [4] **Synthesis Koutsopoulos**, Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials **62** (4), 600 (2002).
- [5] **Marcelo F Cipreste, Anderson M Peres, Alexandre AC Cotta, Fermin H Aragón, Alan de M Antunes, Alexandre S Leal, Waldemar AA Macedo, and Edésia MB de Sousa**, Materials Chemistry and Physics **181**, 301 (2016).
- [6] **Burcu Cengiz, Yavuz Gokce, Nuray Yildiz, Zeki Aktas, and Ayla Calimli**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **322** (1-3), 29 (2008).
- [7] **Hongjian Zhou and Jaebeom Lee**, Acta biomaterialia **7** (7), 2769 (2011).
- [8] **Yujia Song, Jing Gao, Yumang Zhang, and Shoufa Song**, Nanomaterials and Nanotechnology **6**, 1847980416680807 (2016).
- [9] **Yanming Chen and Xigeng Miao**, Ceramics international **30** (7), 1961 (2004).
- [10] **Stuart M Lichtman, Lori Attivissimo, Ira S Goldman, Michael W Schuster, and Aby Buchbinder**, American journal of hematology **61** (4), 262 (1999).
- [11] **A Aklil, M Mouflih, and S Sebti**, Journal of Hazardous Materials **112** (3), 183 (2004).
- [12] **Juan Carlos Moreno, Rigoberto Gómez, and Liliana Giraldo**, Materials **3** (1), 452 (2010).
- [13] **Abdul-Aleem Soliman Aboul-Magd, Salwa Al-Rashed Al-Husain, and Salma Ahmed Al-Zahrani**, Arabian Journal of Chemistry **9**, S1 (2016).
- [14] **Marian Holub and Magdalena Balintova**, Pollack Periodica **9** (2), 141 (2014).
- [15] **A.E. Awad**, Removal of Fe⁺³ and Cu⁺² Ions from Aqueous Solutions by Adsorption Using Peanut Hulls, Assiut J. Agric. Sci, No (48), 2 (2017).

Chapitre V : Résultat et discussion

- [16] **Hala Ahmed Hegazi**, HBRC journal **9** (3), 276 (2013).
- [17] **Fatima Ouadjenia-Marouf, Reda Marouf, Jacques Schott, and Ahmed Yahiaoui**, Arabian Journal of Chemistry **6** (4), 401 (2013).
- [18] **Gongming Qian, Maolin Li, Fei Wang, and Xinggang Liu**, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology 2014 (2014).
- [19] **GN Kousalya, Muniyappan Rajiv Gandhi, C Sairam Sundaram, and S Meenakshi**, Carbohydrate polymers **82** (3), 594 (2010).
- [20] **MA Shavandi, ZMHS Haddadian, Mohd Halim Shah Ismail, Norhafizah Abdullah, and ZZ Abidin**, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **43** (5), 750 (2012).
- [21] **Krishna G Bhattacharyya and Susmita Sen Gupta**, Adsorption **12** (3), 185 (2006).

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail est d'utiliser d'un bio-nanomatériau adsorbant (l'hydroxyapatite naturelle) à base d'os de bovine dans diminution les ions métalliques Cu^{2+} et Fe^{3+} présents dans les eaux usées industrielles.

En premier lieu, Nous avons réussi à élaborer un bio-nanomatériau d'hydroxyapatite à base d'os de bovine. Les résultats obtenus à partir la caractérisation de ce nanomatériau montrent que les images MEB confirment la formation de morphologies diverses de nanomatériau poreux (N-Hap) et que la taille moyenne des particules varie de 50 à 100 nm ainsi que le rapport CaP est de 1,657. La présence des groupes fonctionnels OH^- et PO_4^{3-} sur la surface de N-Hap a été confirmée par l'analyse infrarouge transformé de Fourier (IRTF). Les surfaces spécifiques de BET des matériaux N-Hap et C-Hap sont 46,87 et 40,98 m^2/g respectivement. Tous les pics de DRX peuvent être bien indexés sur la phase hexagonale de l'hydroxyapatite cristalline avec le groupe d'espace P63/m qui coïncidait avec les données standards de la carte JCPDS n° 09-0432, ce qui indique la bonne cristallinité de ce nanomatériau.

L'étude de la rétention des ions métalliques Cu^{2+} et Fe^{3+} par le nanomatériau à base de l'hydroxyapatite a été entreprise.

L'influence des paramètres tels que : pH, temps, température a été étudiée. Les résultats obtenus ont montré que N-Hap a présenté une bonne sélectivité pour l'élimination des ions Cu^{2+} et Fe^{3+} . L'adsorption des ions métalliques a été rapide qui atteint un état stable en 30 minutes.

L'efficacité d'élimination des ions métalliques a été favorisée à pH de solution légèrement acide et a basse température. Pour le cuivre et le fer, la valeur du pH la plus appropriée pour éliminer les ions métalliques étudiés est $\text{pH}=5$.

La cinétique d'adsorption des ions métalliques suit bien le modèle de pseudo-second ordre avec une étape limitante de type diffusionnelle.

Le nanomatériau à base de l'hydroxyapatite (N-Hap) présente un potentiel en tant qu'un nouvel adsorbant biocompatible et son utilisation semble être une solution intéressante pour le traitement des eaux usées industrielles.

Plusieurs remarques observées au cours de cette étude laissent la voie libre à une poursuite des travaux. Nous proposons ici plusieurs perspectives.

Conclusion générale

- Les résultats obtenus sur l'élimination des ions métalliques des solutions aqueuses sont encourageants et méritent d'être encore poursuivis ultérieurement dans le cas des autres polluants organiques et inorganiques.
- La modification des adsorbants comme l'hydroxyapatite par d'autres espèces afin d'avoir une adsorption complète, notamment celles des eaux usées des effluents industrielles.
- L'utilisation des supports membranaires céramiques à base de l'hydroxyapatite pour la rétention des ions métalliques. Ça sera une étude et une recherche prometteuse pour une solution durable.

يشكل تلوث المعادن مشكلة خاصة لأن المعادن غير قابلة للتحلل الحيوي بالإضافة إلى ذلك، طوال السلسلة الغذائية، يتركز البعض في الكائنات الحية وبالتالي يمكن أن تصل إلى مستويات عالية جداً في بعض الأنواع التي يستهلكها البشر، مثل الأسماك. (Cu^{2+} و Fe^{3+}) يفسر هذا "التراكم الأحيائي" سميتها العالية جداً. تحقيقاً لهذه الغاية، نحن مهتمون بالقضاء على هذه المعادن المواد النانوية الحيوية المستخرجة من عظم بقري في وسط مائي. تتميز هذه hydroxyapatite عن طريق الامتزاز باستخدام SEM أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن صور SEM-EDX و BET و IR و DRX المواد الحيوية النانوية وأن متوسط حجم الجسيمات يختلف من 50 إلى 100 نانومتر وكذلك (N-Hap) تشكيل مختلف مورفولوجيا المواد النانوية بتحليل تحويل فوربييه بالأشعة تحت الحمراء N-Hap هي 1657. وجود مجموعات وظيفية على تم تأكيد سطح CaP نسبة أكبر امتزاز على المواد Cu^{2+} م 2 / جم. تظهر أيونات N-Hap المحددة للمواد النانوية BET تبلغ أسطح (IRTF) النانوية بسبب حجمها وظروف درجة الحموضة الخاصة بها مع توازن تم الوصول إليه في 30 دقيقة. في درجة الحموضة الحمضية ودرجة الحرارة المنخفضة، يفضل القضاء على هذه الأيونات المعدنية. يعتبر النموذج الثاني الزائف أكثر ملائمة N- لوصف الحركية لامتصاص هذه الكاتيونات المعدنية بواسطة المواد النانوية لهيدروكسيباتيت. إن الجسيمات النانوية للمواد لها إمكانات كمنزج جديد متوافق حيويًا والذي أظهر انتقائية جيدة لمعالجة مياه الصرف الصناعي Hap hydroxyapatite

الكلمات الرئيسية - مادة نانوية ؛ هيدروكسيباتيت. التوليف الحراري معادن ثقيلة؛ الامتزاز؛ آلية

Résumé :

La pollution métallique pose un problème particulier, car les métaux ne sont pas biodégradables. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité. A cet effet, nous nous sommes intéressés à l'élimination de ces métaux (Cu^{2+} et Fe^{3+}) par l'adsorption utilisant bio-nanomatérial l'hydroxyapatite extrait de l'os de bovine en milieu aqueux. Ce bio-nanomatérial a été caractérisée par la DRX, IR, BET, et SEM-EDX. Les résultats obtenus montrent que les images MEB confirment la formation de diverses morphologies de nanomatériau (N-Hap) et que la taille moyenne des particules varie de 50 à 100 nm ainsi que le rapport CaP est de 1657. La présence des groupes fonctionnels sur la surface de N-Hap a été confirmée par l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les surfaces spécifiques de BET de nanomatériau N-Hap est $46,87 \text{ m}^2/\text{g}$. Les ions Cu^{2+} présentent la plus grande adsorption sur le nanomatériau en raison de leur taille et de leurs conditions du pH avec un équilibre atteint en 30 min. A pH acide et basse température, l'élimination de ces ions métalliques est favorisée. Le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'adsorption

ces cations métalliques par le nanomatériau de l'hydroxyapatite. Les nanoparticules de nanomatériau de l'hydroxyapatite N-Hap présentent un potentiel en tant que nouvel adsorbant biocompatible qui a montré une bonne sélectivité pour le traitement des eaux usées industrielles.

Mots clés —Nanomatériau ; hydroxyapatite; synthèse thermique; métaux lourds; adsorption; mécanisme.

Abstract:

Metal pollution poses a particular problem because metals are not biodegradable. In addition, throughout the food chain, some are concentrated in living organisms. They can thus reach very high levels in certain species consumed by humans, such as fish. This "bioaccumulation" explains their very high toxicity. To this end, we are interested in the elimination of these metals (Cu^{2+} and Fe^{3+}) by adsorption using bio-nanomaterial hydroxyapatite extracted from bovine bone in aqueous media. This bio-nanomaterial has been characterized by DRX, IR, BET, and SEM-EDX. The results obtained show that the SEM images confirm the formation of various nanomaterial morphologies (N-Hap) and that the average particle size varies from 50 to 100 nm as well as the CaP ratio is 1657. The presence of the functional groups on the N-Hap surface was confirmed by infrared Fourier transform analysis (IRTF). The specific BET surfaces of nanomaterial N-Hap is $46.87 \text{ m}^2 / \text{g}$. The Cu^{2+} ions have the greatest adsorption on the nanomaterial due to their size and their pH conditions with an equilibrium reached in 30 min. At acidic pH and low temperature, the elimination of these metal ions is favored. The pseudo second order model is more suitable for describing the kinetics of the adsorption of these metal cations by the nanomaterial of hydroxyapatite. Nanoparticles of N-Hap hydroxyapatite nanomaterial have potential as a new biocompatible adsorbent which has shown good selectivity for the treatment of industrial wastewater.

Keywords —Nanomaterial; hydroxyapatite; thermal synthesis; heavy metals; adsorption; mechanism.