



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA -

Faculté des Sciences

Département Chimie

# MEMOIRE

Présenté par

**Sahraoui Reda & Khaldi Amine**

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de MASTER**

En Chimie Inorganique & l'Environnement

## Thème

Etude expérimentale de la fixation du Cu (II) et du Fe (III) par des hydroxyapatites naturelles et commerciales

Soutenu le 08 / 06 / 2017 devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> F. Yahia Cherif	Présidente	MAA	<i>Université de Saïda</i>
M <sup>me</sup> A. Mostefai	Examinatrice	MCA	<i>Université de Saïda</i>
M <sup>me</sup> S. Miloudi	Examinatrice	MAA	<i>Université de Saïda</i>
M <sup>me</sup> A. Ramdani	Encadreur	MCA	<i>Université de Saïda</i>

Année universitaire 2016 - 2017

# DEDICACES

*A nos chers parents qui ont toujours veillé sur nous,*

*A nos frères et sœurs,*

*A tous nos amis et collègues,*

*A tous ceux qui nous sont chers.*

# *Remerciement*

*Ce travail a été réalisé au sein des laboratoires de la chimie de l'Université Dr. Moulay Tahar de Saïda.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadreur, Madame A. Ramdani, Maitre de conférences à l'Université de Saïda, pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle a toujours témoignée.*

*Nous adressons nos plus vifs remerciements à M<sup>me</sup> F. Yahia Cherif, Maitre Assistante à l'Université de Saïda, M<sup>me</sup> A. Mostfai, Maitre de conférences à l'Université de Saïda et M<sup>me</sup> S. Miloudi, Maitre Assistante à l'Université de Saïda et M<sup>me</sup> A. Ramdani, Maitre de conférences à l'Université de Saïda pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant d'examiner ce travail et participer à ce Jury.*

*Notre reconnaissance va également envers tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.*

*Enfin, nous adressons nos remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*

# Sommaire

---

## SOMMAIRE

---

Introduction générale	01
-----------------------	----

<b>PARTIE A : Etude Bibliographique</b>
---

### **CHAPITRE I : Les métaux lourds et l'environnement**

I.1 Introduction	04
I.2 Définitions	04
I.2.1 Le cuivre	05
I.2.1.1 Généralité et sources	05
I.2.1.2 Propriétés physico-chimiques	06
I.2.1.3 L'impact sur la santé humaine	06
I.2.1.4 L'impact sur l'environnement	07
I.2.2 Le Fer	08
I.2.2.1 Généralités et sources	08
I.2.2.2 Propriétés physico-chimiques	09
I.2.2.3 L'impact sur la santé humaine	09
I.2.2.4 L'impact sur l'environnement	10
I.3 Références	11

### **CHAPITRE II : Aspect théorique sur l'hydroxyapatite**

II.1 Les apatites	13
II.1.1 Structure	13
II.2 Propriétés	14
II.2.1 Propriétés biologique	14
II.2.2 Propriétés électriques	15
II.2.3 Propriété d'adsorption	15
II.3 Méthodes de synthèse	16
II.3.1 Méthode par voie humide	16

II.3.2 Méthode de neutralisation	16
II.3.3 Méthode par sol-gel	17
II.3.4 Méthode par voie sèche	17
II.4 Adsorption des métaux lourds	17
II.5 Références	18

### CHAPITRE III : Généralités sur l'adsorption

III.1 Introduction	21
III.2 Description du phénomène d'adsorption	21
III.3 Caractéristiques de l'adsorption	22
III.3.1 Adsorption physique	22
III.3.2 Adsorption chimique	22
III.4 Spécificité de l'adsorption	22
III.4.1 Nature du solide	22
III.4.2 Nature du soluté	23
III.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	23
III.5.1 La température	23
III.5.2 pH	23
III.5.3 Facteurs caractérisant l'adsorbat	23
III.5.4 Facteurs caractérisant l'adsorbant	24
III.6 Classification des isothermes d'adsorption	24
III.6.1 Les isothermes de type C	25
III.6.2 Les isothermes de type L	25
III.6.3 Les isothermes de type H	25
III.6.4 Les isothermes de type S	25
III.7 Modélisation des isothermes d'adsorption	26
III.7.1 Le modèle de Langmuir	26
III.7.2 Le modèle de Freundlich	27
III.7.3 Isotherme de Temkin	28
III.7.4 Isotherme BET	28
III.8 les applications de l'adsorption	29
III.9 Conclusion	29
III.10 Références	30

**CHAPITRE IV : Méthodes d'analyse**

IV.1 Introduction	32
IV.2 Dosage par spectrophotomètre UV-Visible	32
IV.2.1 Théories et Applications	32
IV.2.2 Linéarité de Beer-Lambert	33
IV.2.3 Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie	34
IV.2.3.1 Introduction	34
IV.2.3.2 Propriétés de l'Arsenazo (III)	35
IV.2.3.3 Réaction d'Arsenazo (III)	35
IV.3 Diffraction des Rayons X	36
IV.3.1 La loi de Bragg	37
IV.3.2 Les principales méthodes expérimentales	38
IV.3.2.1 La méthode de Laue	39
IV.3.2.2 La méthode du cristal tournant	39
IV.3.2.3 La méthode de Debye-Scherrer	40
IV.3.2.4 La méthode utilisant un diffractomètre à compteur	41
IV.3.3 Champ d'application	41
IV.3.4 Conclusion	42
IV.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	42
IV.4.1 Principe	42
IV.4.2 Présentation de l'échantillon	45
IV.4.3 Identification des vibrations	45
IV.4.4 Applications	47
IV.4.5 Conclusion	47
IV.5 Références	48

<b>PARTIE B : Étude Expérimentale</b>
---------------------------------------

**CHAPITRE I : Matériels et méthodes**

V.1 Réactifs et produits utilisé	51
V.2 Appareils et instruments de mesure	51
V.3 Préparation des solutions	52
V.4 Préparation du N_HAP	52

V.5 Caractérisation	53
V.5.1 Microscopie Electronique à Balayage	53
V.5.2 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie	54
V.5.3 Diffraction des Rayons X	55
V.5.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	57
V.5.5 Mesures texturales (Méthode BET)	58
V.6 Étude de l'adsorption des cations métalliques par l'hydroxyapatite	59
V.6.1 Réalisation de l'adsorption	59
V.6.2 Méthode d'analyse	60
V.6.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage	60
V.7 Optimisation des paramètres d'adsorption	60
V.8 Evaluation	61
V.9 Références	62

## PARTIE C : Résultats et discussion

VI.1 Introduction	64
VI.2 Dosage spectrophotométrique et courbe d'étalonnage	64
VI.3 Etude paramétrique de la rétention du Cu (II)	65
VI.3.1 Etude cinétique	65
VI.3.2 Effet de la masse	65
VI.3.3 Effet du pH	66
VI.3.4 Effet de la concentration du Cu <sup>2+</sup>	67
VI.3.5 Effet de la température	67
VI.3.6 Etude thermodynamique	68
VI.3.7 Isotherme d'adsorption	70
VI.3.7.1 Isotherme de Langmuir	71
VI.3.7.2 Isotherme de Freundlich	72
VI.3.8 Modèle cinétique	73
VI.3.8.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre	73
VI.3.8.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre	74
VI.4 Etude paramétrique de la rétention du Fe (III)	75
VI.4.1 Etude cinétique	76
VI.4.2 Effet de la masse	77

VI.4.3 Effet du pH	77
VI.4.4 Effet de la concentration du $\text{Fe}^{3+}$	78
VI.4.5 Effet de la température	79
VI.4.6 Etude thermodynamique	79
VI.4.7 Isotherme d'adsorption	80
VI.4.7.1 Isotherme de Langmuir	81
VI.4.7.2 Isotherme de Freundlich	83
VI.4.8 Modèle cinétique	84
VI.4.8.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre	84
VI.4.8.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre	85
VI.5 Conclusion Générale	88

## *Liste des Abréviations :*

---

A : L'absorbance

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire

I : Intensité transmise

$I_0$  : Intensité incidente

K : Constante de proportionnalité

C : Constante de la solution en soluté absorbable

L : Epaisseur de la solution traversée par le flux lumineux

$\text{Cu}^{2+}$  : Ions de Cuivre

$\text{Fe}^{2+}$  : Ions de Fer

M : Métal

$\text{M}^{+2}$  : Métal divalent

$\text{M}^{+3}$  : Métal trivalent

T : La température

$C_e$  : Concentration du métal à l'équilibre dans la solution en (g/l)

Q : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse adsorbée (g/g)

m : Masse de absorbât

M : Masse molaire

V : Volume

R : Rendement

$A_i$  : Absorbance initiale

$A_f$  : Absorbance finale

DRX : Diffraction des rayons X

UV-Visible : Spectroscopie UV-Visible

EDS : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

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

MEB : Microscopie électronique à balayage

BET : Méthode Brunauer, Emmett et Teller

N\_HAP : Hydroxyapatite naturelle

S\_HAP : Hydroxyapatite synthétique

## ***Liste des Tableaux :***

---

Tableau N° 1 : Propriétés physico-chimiques du Cuivre.

Tableau N° 2 : Normes françaises pour la qualité de l'eau potable et rejet industriel décrit n° 89-3 du 3 janvier 1989

Tableau N° 3 : Propriétés physico-chimiques du Fer.

Tableau N° 4 : Colorations de divers complexes formés avec Arsénazo III

Tableau N° 5 : Méthodes expérimentales

Tableau N° 6 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques

Tableau N° 7 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Tableau N° 8 : Analyse chimique de l'hydroxyapatite

Tableau N° 9 : Attribution des bandes caractéristiques du spectre IRTF de S\_HAP

Tableau N° 10 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  par HAP

Tableau N° 11 : Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par les apatites S\_HAP et N\_HAP.

Tableau N° 12 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du  $\text{Fe}^{3+}$  par les apatites S\_HAP et N\_HAP.

Tableau N° 13 : Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  par les apatites S\_HAP et N\_HAP.

## ***Liste des Figures :***

---

Fig. 1 : Le phénomène d'absorption et d'adsorption

Fig. 2 : Classification des isothermes d'après Gilles et al

Fig. 3 : Le spectre électromagnétique

Fig. 4 : Structure de L'acide chromotropique et L'acide 3 o-aminophenylarsonique

Fig. 5 : L'arsenazo III

Fig. 6 : Démonstration de la loi de Bragg.

Fig. 7 : Principe général de la diffraction de Laue.

Fig. 8 : Schéma d'une chambre de diffraction.

Fig. 9 : Diffractomètre à compteur.

Fig. 10 : Interférogramme IRTF

Fig. 11 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Fig. 12 : Spectres de différents composés organiques.

Fig. 13 : Image MEB de S\_HAP

Fig. 14 : Image MEB de N\_HAP

Fig. 15 : Spectre d'EDS de l'hydroxyapatite

Fig. 16 : Diffractogramme de S\_HAP

Fig. 17 : Diffractogramme de N\_HAP

Fig. 18 : Spectre IR du S\_HAP

Fig. 19 : Spectre IR du N\_HAP

Fig. 20 : Courbe d'étalonnage du  $\text{Cu}^{2+}$

Fig. 21 : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du cuivre par l'hydroxyapatite

Fig. 22 : Effet de la dose de l'hydroxyapatite sur le rendement d'élimination du cuivre

Fig. 23 : Effet du pH sur le rendement d'élimination du cuivre par l'hydroxyapatite

Fig. 24 : Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du cuivre par l'hydroxyapatite

Fig. 25 : Effet de la température sur le rendement d'élimination du cuivre par l'hydroxyapatite

Fig. 26 : Évolution de  $\ln K_{ad}$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite N\_HAP.

Fig. 27 : Évolution de  $\ln K_{ad}$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite S\_HAP

Fig. 28 : Isotherme d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur S\_HAP à des concentrations variables en  $\text{Cu}^{2+}$

Fig. 29 : Isotherme d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur N\_HAP à des concentrations variables en  $\text{Cu}^{2+}$

Fig. 30 : Linéarisation selon Langmuir pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite N\_HAP.

Fig. 31 : Linéarisation selon Langmuir pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite S\_HAP.

Fig. 32 : Linéarisation selon Freundlich pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite S\_HAP.

Fig. 33 : Linéarisation selon Freundlich pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite N\_HAP.

Fig. 34 : Linéarisation du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite N\_HAP

Fig. 35 : Linéarisation du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite S\_HAP

Fig. 36 : Linéarisation du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite N\_HAP

Fig. 37 : Linéarisation du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite S\_HAP

Fig. 38 : Courbe d'étalonnage du  $\text{Fe}^{3+}$

Fig. 39 : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du fer par l'hydroxyapatite

Fig. 40 : Effet de la dose de l'hydroxyapatite sur le rendement d'élimination du fer

Fig. 41 : Effet du pH sur le rendement d'élimination du fer par l'hydroxyapatite

Fig. 42 : Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du fer par l'hydroxyapatite

Fig. 43 : Effet de la température sur le rendement d'élimination du fer par l'hydroxyapatite

Fig. 44 : Évolution de  $\ln K_{ad}$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'apatite N\_HAP

Fig. 45 : Évolution de  $\ln K_{ad}$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'apatite S\_HAP.

Fig. 46 : Isotherme d'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur S\_HAP à des concentrations variables en  $\text{Fe}^{3+}$

Fig. 47 : Isotherme d'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur N\_HAP à des concentrations variables en  $\text{Fe}^{3+}$

Fig. 48 : Linéarisation selon Langmuir pour l'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'apatite S\_HAP.

Fig. 49 : Linéarisation selon Langmuir pour l'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'apatite N\_HAP.

Fig. 50 : Linéarisation selon Freundlich pour l'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'apatite S\_HAP.

Fig. 51 : Linéarisation selon Freundlich pour l'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'apatite N\_HAP.

Fig. 52 : Linéarisation du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'apatite N\_HAP

Fig. 53 : Linéarisation du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'apatite S\_HAP

Fig. 54 : Linéarisation du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'apatite N\_HAP

Fig. 55 : Linéarisation du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'apatite S\_HAP

# Introduction Générale

## INTRODUCTION GENERALE

---

Les métaux lourds, ou éléments en traces. (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...), sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement : l'air, l'eau, et les sols. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration, et leur spéciation par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchets industriels, voitures...), les rendant ainsi potentiellement dangereux.

De nombreuses études sont réalisées pour combattre la pollution qu'ils engendrent. Elles portent, soit sur le remplacement dès l'origine du procédé industriel des métaux toxiques par des métaux non toxiques, soit sur leur piégeage in situ. En ce qui concerne ce dernier point, les métaux lourds piégés peuvent également être stabilisés en vue de leur stockage. Cette étape permet de réduire leur biodisponibilité et par conséquent leur toxicité.

Depuis plusieurs années, le conditionnement dans les phosphates apatitiques est étudié comme méthode de décontamination des effluents liquides pollués par les éléments traces (usines d'incinération, de tannerie, de peinture). Les phosphates sont également envisagés comme matrices de conditionnement des déchets radioactifs, ou encore comme additifs des barrières ouvragées assurant le confinement de ces déchets.

Ces minéraux de formule générale  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ , présentent en effet l'avantage d'être stables thermiquement, peu solubles, et acceptent de nombreux ions ou groupements ioniques dans leur structure. De multiples substitutions sont ainsi possibles notamment par les cations de métaux lourds.<sup>1</sup>

L'objectif de ce travail consiste à évaluer la capacité de rétention des cations métallique  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  par ces deux matériaux ; hydroxyapatite synthétique S\_HAP et hydroxyapatite naturelle N\_HAP en milieu aqueux

---

<sup>1</sup> David MARCHAT, Fixation du Cadmium par une Hydroxyapatite Phosphocalcique – Etude Cinétique et Thermodynamique, thèse.

Cette étude comporte 3 parties :

La première partie est consacrée à une étude bibliographique de l'impact des métaux lourds sur l'environnement et la santé, ainsi que les différentes techniques de l'élimination de leur excès. Les propriétés structurales des apatites ont fait l'objet du deuxième chapitre de cette partie. Nous nous attacherons ensuite dans le troisième chapitre à mieux comprendre le phénomène de Sorption aux interfaces solide-liquide. Enfin le quatrième chapitre est dédié aux méthodes d'analyse utilisées au cours de ce travail.

La deuxième partie se focalise sur les protocoles expérimentaux suivis ainsi que la caractérisation de nos matériaux.

La troisième et dernière partie sera consacrée à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

Cela nous permet de mieux aborder en conclusion un bilan de ce travail, et quelques perspectives.

# Partie A

Etude Bibliographique

# Chapitre 1

Les métaux lourds et l'environnement

## CHAPITRE I : Les métaux lourds et l'environnement

---

### I.1 Introduction :

Depuis la révolution industrielle à ce jour, les eaux douces sont exposées à la pollution avec ses diverses formes. Les eaux qui sont plus exposées à la pollution due aux métaux lourds sont les eaux près des centres d'enfouissement techniques, si leurs lixiviats ne sont pas dotés d'une station d'épuration moderne qui utilise des procédés appropriés aux traitements des métaux lourds et les eaux usées des miniers. Ajoutant aussi les eaux de ruissellements qui traversent les champs où on utilise des engrais, insecticides et pesticides contenant des métaux lourds.

L'eau est un vecteur transportant ces métaux lourds de leurs sources jusqu'à notre corps humain en passant par les chaînes alimentaires (fruits, légumes, algues, poissons, viande animale et l'eau potable). Même si les métaux lourds sont à l'état de trace, qui ne constituent pas un réel danger dans un environnement précis, leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes jusqu'à atteindre des concentrations critiques qui les rendent dangereux.

A cet effet leur élimination des eaux usées et potables devient impérative et une priorité majeure afin d'assurer une protection à long terme de l'écosystème.

Les métaux lourds sont aussi connus comme éléments traces métalliques (ETM). Ils sont ainsi nommés parce qu'ils se trouvent en faibles concentrations dans la croûte terrestre. Toutefois, des facteurs anthropiques comme l'activité minière, peuvent générer une augmentation considérable des concentrations en métaux dans les eaux et les sédiments de la région affectée, alors dans ce cas ces éléments peuvent être considérés comme des éléments majeurs dans le milieu étudié. C'est pourquoi au cours de ce travail, nous avons préféré utiliser l'expression « métaux lourds » pour ne pas altérer la définition des éléments traces métalliques.

### I.2 Définition :

L'utilisation du terme « métaux lourds » ne fait pas référence à une gamme de concentration donnée, mais d'un point de vue purement physique à une propriété intrinsèque des éléments : la densité ; désignant les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à  $5 \text{ g.cm}^3$ . D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent

devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du millimolaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [A1].

Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Dans ce qui suit, nous donnerons des informations sommaires sur le Cuivre et le Fer, objets de l'application de nos procédés développées dans ce mémoire

## **I.2.1 Le cuivre :**

### **I.2.1.1 Généralités et sources :**

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu de numéro atomique 29. Sa masse molaire est de 63,546 g.mol<sup>-1</sup>, il fond vers 1080 °C et il bout vers 2565 °C et sa densité est de 8,9 à 20 °C.

Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible [A2]. Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd [A3] ; Il est présent dans la nature sous forme sulfurés comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu<sub>2</sub>S), la chalcopirite (CuFeS<sub>2</sub>) et la bornite (Cu<sub>3</sub>FS<sub>3</sub>) ou oxydé sous forme malchite [CuCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>], la chrysocolle [CuSiO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] et la chalcantile [CuSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O]. C'est un métal qui est beaucoup utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleurs. On l'utilise également dans la fabrication de toitures, les canalisations des eaux et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il est aussi utilisé dans la fabrication des câbles électriques.

Ces dernières années, la production du cuivre a augmenté d'une manière vertigineuse grâce à ses caractéristiques mécaniques, chimiques et électriques. De ce fait, des quantités de cuivre ont augmenté dans l'environnement en polluant les eaux, le sol et l'air. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine.

On trouve des seuils critiques de concentration en cuivre dans nos aliments, dans les eaux potables et dans l'air que nous respirons.

Les modèles chimiques pour les eaux naturelles montrent que Cu reste à l'état d'ion 2+ jusqu'à un pH de 6 unités. Pour la plupart des eaux neutres, Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> et CuCO<sub>3</sub><sup>0</sup> sont également importants, le second est plus important entre pH 7 et 8. Ensuite, à pH au-dessus de 8 le complexe de dihydroxide de cuivre (2+) prédomine. Le cuivre forme aussi plusieurs complexes avec des ligands organiques [A4]

Le cuivre pourrait bien être le premier métal à avoir été utilisé, étant donné que des pièces datant de 8700 avant J.-C. ont été trouvées. En 2004, la production mondiale de cuivre est de 16.015 millions de tonnes. Les principaux producteurs sont le Chili (37.3%), les États-Unis (8%, dont 62 % en Arizona), le Pérou (7.1%) et l'Indonésie (5.7%).

### I.2.1.2 Propriétés physico-chimiques :

Le cuivre naturel possède 11 isotopes et est constitué de 31% de  $^{63}\text{Cu}$  et de 69%  $^{65}\text{Cu}$  non radioactifs. Il possède 4 états d'oxydation 0, +1, +2, +3 et la stabilité relative de chacun est très sensible à l'environnement. [A5]

Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau N° 1 : propriétés physico-chimiques du Cuivre.**

Propriétés physico-chimiques du cuivre			
Nombre atomique	29		
Masse atomique (g/mol)	63.546		
État(s) d'oxydation	+2, +1		
Isotopes stables	63 et 65		
Point de fusion	1083,62 °C		
Point d'ébullition	2562 °C		
Énergie de vaporisation	300,3 kJ·mol <sup>-1</sup>		
Énergie de fusion	13,05 kJ·mol <sup>-1</sup>		
Rayon atomique	135 pm		
Electronégativité (Pauling)	1.9		
Potentiel d'ionisation (ev) 1 <sup>er</sup> , 2 <sup>ème</sup> et 3 <sup>ème</sup>	7.72	20.29	36.84

### I.2.1.3 L'impact sur la santé humaine :

Le cuivre, à très faible dose est indispensable à la vie [A6 ; A7]. Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode, le limule, dont le sang est bleu [A7]

Chez l'homme et les mammifères, régulés par le foie, le cuivre intervient dans la fonction immunitaire et contre le stress oxydant, son manque cause le syndrome de Menke [A8]. Des études menées par des scientifiques montrent que des enfants exposés à long terme à des fortes concentrations du cuivre deviennent moins intelligents. Elles provoquent aussi la maladie de Wilson [A9, A10]. Cette maladie se manifeste quand l'organisme humain reçoit des quantités importantes de cuivre et que le foie devient incapable de stocker son excès qui s'accumule en suite dans le cerveau et dans la cornée de l'œil.

#### 1.2.1.4 L'impact sur l'environnement :

Le cuivre présent dans les milieux aquatiques provient en grande partie des sulfates de cuivre, utilisée en agriculture, et des rejets des eaux usées. Des études scientifiques menées récemment ont montré que la faune et la flore des milieux aquatiques sont menacées en présence de cuivre [A11] pour une concentration  $> 25 \mu\text{g/l}$ .

Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes ( $10 \mu\text{g l}^{-1}$ ) [A12] pour de nombreux organismes : algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques [A6, A7].

**Tableau N° 2** : Normes françaises pour la qualité de l'eau potable et rejet industriel décrit n° 89-3 du 3 janvier 1989

Composé toxique	Concentration maximale (eau potable)	Rejet industriel
Mercure	1 $\mu\text{g/l}$	-
Argent	10 $\mu\text{g/l}$	-
Plomb	50 $\mu\text{g/l}$	0,5 mg/l si rejet $> 5\text{g/j}$
Nickel	50 $\mu\text{g/l}$	0,5 mg/l si rejet $> 5\text{g/j}$
Cuivre	50 $\mu\text{g/l}$	0,5 mg/l si rejet $> 5\text{g/j}$
Zinc	50 $\mu\text{g/l}$	0,2 mg/l si rejet $> 20\text{g/j}$
Chrome	50 $\mu\text{g/l}$	0,5 mg/l si rejet $> 5\text{g/j}$ 0,1 mg/l si rejet $> 1\text{g/j}$ (Cr VI)
Cobalt	-	-
Vanadium	-	-
Arsenic	50 $\mu\text{g/l}$	-

## I.2.2 Le fer :

### I.2.2.1 Généralités et sources :

Le fer est l'élément chimique de numéro atomique 26, de symbole Fe. Le corps simple est le métal et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, le plus souvent sous forme d'alliages divers. Le fer pur est un métal de transition ductile, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments d'additions modifie considérablement ses propriétés mécaniques. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions il forme les aciers, dont la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier encore plus les propriétés du matériau [A13]

Le fer est l'élément de transition le plus abondant, constituant 4,7 % en masse de la croûte terrestre. On ne le trouve pas sous l'état métallique à la surface terrestre. Par contre, on trouve les minerais principaux :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Dans l'industrie, l'extraction du fer consiste à séparer le fer de l'oxygène, et est réalisée selon un procédé utilisé dès la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle. Il est effectué à température élevée par un traitement de réduction par le carbone dans un haut fourneau. Le fer est recueilli à l'état liquide, formant en refroidissant la fonte. La fonte contient 4 à 5 % de carbone et en moindre quantité d'autres éléments (Si, Mn, P et S). La fonte est cassante, difficile à souder et peu résistante. Pour être utilisée, elle doit donc être transformée en acier.

Le fer est ainsi l'élément le plus abondant au cœur des étoiles géantes rouges ; c'est également le métal le plus abondant dans les météorites ainsi que dans le noyau des planètes, comme celui de la Terre.

Le fer minéral est présent dans la nature sous forme pure ou d'alliages à base de nickel, le plus souvent d'origine météoritique mais aussi sous forme de fer terrestre dit « tellurique ». Trop rare et surtout disséminé, il est fabriqué artificiellement par l'Homme forgeron et sidérurgiste et massivement dans certaines civilisations caucasiennes depuis plus de trois millénaires à partir de ses principaux minerais. Les combinaisons chimiques et minérales impliquant le fer sont pléthoriques, mais les véritables minerais relativement purs à forte teneur en fer sont beaucoup moins communs et souvent très localisés dans des mines de fer la plupart connues de haute antiquité.

Le fer est le 6<sup>e</sup> élément le plus abondant dans l'Univers, il est formé comme « élément final » de fusion nucléaire, par fusion du silicium dans les étoiles massives. Tandis qu'il compose environ 5 % (en masse) de la croûte terrestre, le noyau terrestre est censé être en grande partie un alliage de fer-nickel, constituant ainsi 35 % de la masse de la Terre dans son ensemble. Le fer est peut-être, en fait, l'élément le plus abondant sur Terre ou du moins comparable (en juste 2<sup>e</sup> position) en masse à l'oxygène, mais seulement le 4<sup>e</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre. [A14]

**I.2.2.2 Propriétés physico-chimiques :**

Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau N° 3 : propriétés physico-chimiques du Fer. [A16]**

Propriétés physico-chimiques du fer			
Nombre atomique	26		
Masse atomique	55,845 (g/mol)		
État(s) d'oxydation	+2, +3, +4, +6		
Isotopes stables	54 et 56		
Point de fusion	1 538 °C		
Point d'ébullition	2 861 °C		
Énergie de vaporisation	349,6 kJ·mol <sup>-1</sup>		
Énergie de fusion	13,8 kJ·mol <sup>-1</sup>		
Rayon atomique	140 pm		
Electronégativité (Pauling)	1,83		
Potentiel d'ionisation (ev) 1 <sup>er</sup> , 2 <sup>ème</sup> et 3 <sup>ème</sup>	7,9024	16,1877	30,652

**I.2.2.3 L'impact sur la santé humaine :**

On peut trouver du fer dans la viande, les produits complets (pain...), les pommes de terre et les légumes. Le corps humain absorbe le fer des produits animaux plus vite que le fer provenant des plantes. Le fer est une part importante de l'hémoglobine : c'est l'agent colorant rouge du sang qui transporte l'oxygène dans notre corps.

Il peut causer des conjonctivites, des problèmes de rétines s'il est en contact et reste dans les tissus. L'inhalation chronique de concentrations excessives de vapeurs d'oxyde de fer peut avoir comme conséquence le développement d'une pneumoconiose bénigne, appelé la sidérose, qui est observable lorsqu'il y a changement de rayon X. Les fonctions des poumons ne sont pas affaiblies avec la sidérose. L'inhalation de concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer du poumon, particulièrement pour les ouvriers exposés. LD50 (oral, rat) = 30 mg/kg. (LD50 :

Dose mortelle 50, dose unique d'une substance qui cause la mort de 50% d'une population animale exposée à la substance par n'importe quel itinéraire autre que l'inhalation. Habituellement exprimé en milligrammes ou en grammes de matériel par kilogramme de poids animal (mg/kg ou g/kg.) [A15]

#### **I.2.2.4 L'impact sur l'environnement :**

Le fer n'est pas seulement essentiel pour le corps humain. Une fixation excessive du fer a causé de graves dangers. En outre, le fer a un impact négatif sur l'environnement que nous vivons. Le fer (III) - O-arsénite a causé un grand problème sur l'environnement. Le fer (III) -O-pentahydrate est également dangereux. Lorsque le fer contenant des produits chimiques entre dans l'environnement, ils persistent et la plupart du temps affecte l'éco-équilibre et a causé divers problèmes de santé. On recommande fortement aux usines et aux industries de ne pas laisser les produits chimiques contenant du fer entrer dans l'environnement.

**I.3 Références :**

- [A1] Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press, London.
- [A2] Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C., 1982. Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp.
- [A3] Wedepohl, H.K., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7) : 1217-1232.
- [A4] Callender, E., 2003. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67-105
- [A5] C.S.G. Philips, R.J.P. Williams, V. Hérault, *Chimie minérale*, Tome II, métaux, Paris 1971.
- [A6] Fergusson, J. E., 1990. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford, 614.
- [A7] Alloway, B.J., Ayres, D.C., 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394.
- [A8] Plumlee, G.S. et Ziegler, T.L., 2003. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310
- [A9] Karl H. Summera, Josef Lichtmaneggera, Nathan Bandowb, Don W. Choib, Alan A. DiSpiritob, Bernhard Michalke, 2011. The biogenic methanobactin is an effective chelator for copper in a rat model for Wilson disease. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 25, 36–41.
- [A10] Chris M. Lim, Michael A., Cater Julian, F.B. Mercer, Sharon La Fontaine, 2006. Copper-dependent interaction of glutaredoxin with the N termini of the copper-ATPases (ATP7A and ATP7B) defective in Menkes and Wilson diseases. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, Volume 348, Issue 2, 22, 428-436.
- [A11] Nga Cheung Wong, Ming H. Wong, Kwok Keung Shiu, Jian-Wen Qiu, 2006. Dependency of copper toxicity to polychaete larvae on algal concentration. *Aquatic Toxicology* 77, 117–125.
- [A12] Leckie, J.O. and Davis, J.A., 1979. Aqueous environmental chemistry of copper. In *Copper in the Environment*, Part 1. J. O. Nriagu, Ed., J. Wiley and Sons, p. 90-121
- [A13] *Metals handbook*, vol. 10: *Materials characterization*, ASM International, 1986, 1310 p. (ISBN 0-87170-007-7), p. 343
- [A14] Alain Faujas, « Le minerai de fer augmentera d'au moins 65 % en 2008 », *Le Monde*, 20 février 2008, mis en ligne le 19 février 2008
- [A15] <http://www.ironmap.com/iron-health-and-environment-effects/>
- [A16] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Fer>

# Chapitre 2

Aspect théorique sur l'hydroxyapatite

## CHAPITRE II : Aspect théorique sur l'hydroxyapatite

---

Différentes matrices céramiques, verres ou organiques sont actuellement utilisées, ou en phase de développement pour stabiliser des déchets provenant de diverses origines : cations métalliques, déchets nucléaires... Parmi celles-ci, les phosphates de calcium, et plus particulièrement les hydroxyapatites, sont étudiés pour piéger et stocker les métaux lourds contenus dans les déchets solides ou les effluents liquides. Ces minéraux présentent, en effet, de nombreuses propriétés ayant un intérêt particulier pour ces applications :

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

Ce chapitre décrit, les propriétés générales des apatites, leur structure ainsi leurs méthodes de synthèse.

### II.1 Les apatites :

Dans l'industrie, les minerais apatitiques sont la source principale des engrais phosphatés et servent à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés [B1]. Les phosphates de calcium, grâce à une composition chimique proche de la phase minérale des tissus osseux, sont utilisés en chirurgie comme substituts osseux synthétiques [B2]. Outre leur importance biologique, les composés apatitiques sont étudiés pour leurs propriétés électroniques, utilisées dans les lampes à phosphore fluorescent [B3] ou les matériaux pour laser [B4]. A moindre échelle, ils sont également utilisés en pharmacie (excipient) et en chromatographie (colonne) [B5a ; B5b].

Depuis quelques années, de nouvelles applications dans le domaine de l'environnement sont apparues. Les apatites sont notamment étudiées en tant que électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) [B6], comme matrice de conditionnement pour stabiliser les déchets radioactifs [B7], ou encore comme dépolluant des eaux ou des sols contaminés par les métaux lourds [B8].

#### II.1.1 Structure des apatites :

Les apatites constituent une famille de minéraux définie par la formule chimique  $Me_{10}(XO_4)_6(Y)_2$  dans laquelle Me représente généralement un cation bivalent,  $XO_4$  un groupement anionique trivalent, et Y un anion monovalent. Le composé type est l'apatite phosphocalcique hydroxylée ou hydroxyapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (CaHA).

La plupart des apatites cristallisent dans le système hexagonal avec un groupe spatial de symétrie  $P6_3/m$  [B9]. Les valeurs des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  dépendent de la nature des ions  $Me$ ,  $XO_4$  et  $Y$ . Les tétraèdres  $XO_4$  définissent le squelette de la structure apatitique [B10]. À l'inverse des sites  $Me$  et  $Y$ , aucune lacune n'a jamais été observée sur ces sites [B11].

## II.2 Propriétés :

### II.2.1 Propriétés biologiques :

Le tissu osseux naturel est assimilable à un matériau « composite » constitué de fibres organiques (le collagène) inscrites dans une matrice minérale qui a été identifiée comme étant un phosphate de calcium apatitique polysubstitué. La répartition massique des deux phases dans le tissu est variable suivant la partie du corps considérée et a ainsi amené à distinguer deux types de tissus osseux.

La reproductibilité, la biocompatibilité et l'absence de toxicité constituent les principaux points du cahier de charges que doit remplir un substitut osseux de synthèse. Plusieurs types de biomatériaux répondent à ces contraintes (polymères, métaux, bioverres, céramiques...) et sont aujourd'hui utilisés sous différentes formes en fonction de l'application visée (granules, pièces massives ou ciment pour le comblement osseux, dépôts denses ou poreux pour le scellement de prothèses...).

Les céramiques en phosphate de calcium représentent une famille de biomatériaux de substitution osseuse grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques spécifiques (biocompatibilité, mécanique, échange ionique, ...) [B12]. Les principaux composés phosphocalciques retenus en chirurgie orthopédique humaine sont en particulier l'hydroxyapatite (HAp) et le phosphate tricalcique bêta ainsi que leur mélange en proportions variables [B13]. En effet, les phosphates de calcium constituent la phase minérale majeure des tissus durs des vertébrés. Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire  $Ca/P$ , de la structure cristallographique et de la surface spécifique

Parmi les caractéristiques physico-chimiques, la nature de la porosité des composites est généralement la plus prononcée que d'autres caractéristiques. La porosité est caractérisée par plusieurs paramètres [B14], à savoir le type de porosité, la taille et la forme des pores, ainsi que leur distribution à la surface du matériau. Selon les conditions de préparation, deux types de porosité coexistent au sein de la céramique, la microporosité et la macroporosité.

Contrairement aux micropores, qui ne peuvent être colonisés par les cellules, seuls les fluides biologiques y diffusent, les macropores qui permettent leur colonisation par des cellules. En augmentant la surface d'échange entre la céramique et le milieu biologique, une porosité globale élevée améliore

l'activité biologique [B15]. Toutefois, une porosité élevée altère les propriétés mécaniques de la céramique [B16]. Pour cela, une porosité optimale conserve un envahissement cellulaire et tissulaire suffisant et donc une bonne colonisation osseuse, tout en maintenant une résistance mécanique compatible pour une utilisation en chirurgie orthopédique.

Les caractéristiques physico-chimiques des céramiques sont essentielles à leur activité biologique. Elles conditionnent leur solubilité et donc leurs interactions avec le milieu biologique, à la base de leurs principales propriétés biologiques. D'où l'importance d'une caractérisation complète des céramiques phosphocalciques avant implantation.

### **II.2.2 Propriétés électriques :**

La conduction ionique est liée à la nature de la structure, aux ions constitutifs de la charpente et à la dimensionnalité réduite de la maille cristalline de l'apatite. En effet, la présence des canaux dans le réseau apatitique et le faible indice de coordination des ions dans la structure permettent d'obtenir une meilleure conduction [B17].

Les apatites sont considérées généralement, comme des électrolytes conducteurs ioniques. En effet, les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{F}^-$  présents dans les tunnels de la structure apatitique sont responsables de cette conduction ionique de l'apatite.

Dans les hydroxyapatites, les ions  $\text{OH}^-$  sont les porteurs de charges, et la conduction de ces ions est assimilée à une diffusion par des liaisons hydrogènes établies entre ces ions comme dans le cas des hydroxydes de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ou de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [B18].

La conductivité dans l'hydroxyapatite est thermiquement activée et dépend autant de la nature du cation  $\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ ) que du taux d'insertion des cations plus ou moins chargés [B19]. Le comportement électrique de quelques types d'apatites a été étudié [B20].

### **II.2.3 Propriétés d'adsorption :**

L'intérêt porté à la contamination des eaux souterraines, des nappes phréatiques et des sols par les métaux lourds et les molécules nocives provenant des déchets industriels est de plus en plus accru, à cause de l'effet indésirable de ces entités chimiques sur la santé des êtres vivants, et sur le déséquilibre des écosystèmes. C'est pourquoi leur élimination s'avère de plus en plus primordiale afin de préserver notre environnement.

L'apatite a été largement utilisée, grâce à sa grande capacité d'adsorption et d'échange, comme matériau capable d'immobiliser différents métaux lourds tels que,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  [B21, B22], et divers molécules organiques toxiques comme les colorants [B23] et les pesticides [B23-B24]. Sa capacité d'adsorption a été aussi exploitée dans des réactions de catalyse.

### II.3 Méthodes de synthèse :

La maîtrise des conditions de synthèse des apatites par différentes méthodes apparaît très utile afin d'étudier leurs propriétés physico-chimiques. La méthode de préparation dépend essentiellement de la nature des ions constitutifs de l'apatite. Les propriétés structurales des apatites sont nécessaires comme données de base pour interpréter et commenter les principaux résultats obtenus sur leurs propriétés physicochimiques, en particulier celles du processus d'adsorption.

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

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

#### II.3.1 Méthode par voie humide :

La méthode par double décomposition [B25, B26] consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation  $\text{Me}^{2+}$  dans une solution du sel de l'anion  $\text{XO}_4^{3-}$  à une température de  $80^\circ\text{C}$  de telle façon que le pH du mélange reste entre 9 et 10. Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport  $\text{Me}_1/\text{Me}_2$ . Les sels des deux cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport atomique  $\text{Me}_1/\text{Me}_2$  désiré.

#### II.3.2 Méthode de neutralisation :

Elle consiste à neutraliser une solution de lait de chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique [B28]. Dans le cas de la préparation des apatites, en particulier celle au baryum  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) [B17], la méthode de neutralisation de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  par l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , en présence ou non de  $\text{NH}_4\text{F}$ , est la plus utilisée et qui donne une apatite stœchiométrique de structure bien cristallisée. Cette neutralisation est réalisée sous atmosphère d'azote à la température

ambiante. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant environ 24 heures puis le précipité obtenu est étuvé à 80 °C pendant une nuit.

### **II.3.3 Méthode par sol-gel :**

Au cours de cette synthèse on utilise des alkoxydes de phosphore et de calcium dans des conditions de pH et de température adéquates. Cependant, ces réactifs ne sont pas souvent disponibles et donne lieu parfois un mélange de phases après le traitement thermique du précipité à 900 °C [B29, B30].

### **II.3.4 Méthode par voie sèche :**

Classiquement, les apatites phosphatées sont obtenues par voie sèche à des températures comprises entre 700 et 1000 °C. Par cette voie, les méthodes de préparation font généralement appel au chauffage.

## **II.4 Adsorption des métaux lourds :**

Généralement, la composition chimique des apatites varie grâce aux nombreuses possibilités de substitutions dans son réseau apatitique. Cette propriété leur confère un grand intérêt dans de nombreux domaines d'applications, en particulier dans les domaines des biomatériaux et la protection de l'environnement.

**II.5 Références :**

- [B1] A. Nounah (1992). "Les Apatites Calcocadmées : Introduction, Localisation et Extraction du Cadmium". Th.se de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [B2] A. Destainville (2005). Etude du phosphate tricalcique. Application. L'élaboration de biomatériaux céramiques macroporeux en phosphates de calcium". Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [B3] J. P. Budin, J. C. Michel and F. Auzel (1979). "Oscillator strengths and laser effect in  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Pb}_6(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  (chloroapatite), a new high-Nd-concentration laser material". *Journal of Applied Physics*, 50: 441.
- [B4] A. O. Wright, M. D. Seltzer, J. B. Gruber and B. H. T. Chai (1995). "Site-selective spectroscopy and determination of energy levels in  $\text{Eu}^{3+}$ -doped strontium fluorophosphates". *Journal of Applied Physics*, 78: 2456.
- [B5a] M. J. Gorbunoff (1984). "The interaction of proteins with hydroxyapatite. I. Role of protein charge and structure." *Analytical Chemistry*, 136: 425-432.
- [B5b] M. J. Gorbunoff (1984). "The interaction of proteins with hydroxyapatite. II. Role of acidic and basic groups". *Analytical Chemistry*, 136: 433-439.
- [B6] P. J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant and P. Abélard (2005). "Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC". *Materials Chemistry and Physics*.
- [B7] L. Campayo (2003). "Incorporation du Cesium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés." Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [B8]. S. Bailliez (2003). "Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique : processus cinétiques et transfert thermique". Th.se de doctorat, Chimie Lyon.
- [B9] R. A. Young (1975). "Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique". *Colloques International CNRS, Paris*, 381.
- [B10] J. C. Elliott (1994). "Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates". Amsterdam-London-New York-Tokyo, Elsevier, 389.
- [B11] J. L. Lacout (1983). "Contribution à l'étude de l'extraction par vapoméallurgie du manganèse et du vanadium des apatites". Th.se de doctorat, INP Toulouse.
- [B12] R. Z. Legeros, *Clinical Materials* 14 (1993) 65.
- [B13] M. Jarcho, *Clin. Orthop.* 157 (1981) 259.
- [B14] R. W. Rice, *Porosity of Ceramics*, Dekker Inc. New York, (1998)
- [B15] O. Gauthier, J. M. Bouler, E. Aguado, P. Pilet, G. Daculsi, *Biomaterials* 19 (1998) 133.
- [B16] J. C. Le Huec, T. Schaefferbeke, D. Clement, J. A. Le Rebeller, *Biomaterials* 16 (1995) 113
- [B17] A. Laghzizil, Thèse d'état, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat, (2000).

- [B18] F. Freund, H. Wengeler, R. Martens, *J. Chim. Phys* 77 (1980) 3654.
- [B19] H. Owada, K. Yamashita, T. Umegaki, T. Kanazawa, M. Nagai, *Solid State Ionics* 35 (1989) 401.
- [B20] K. Yamashita, H. Owada, T. Umegaki, T. Kanazawa, T. Futagami, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 660.
- [B21] T. Suzuki, K. Ishigaki, *Chem. Eng. Commun.* 34 (1985) 143.
- [B22] L. El Hammari, A. Laghizil, A. Saoiabi, P. Barboux, M. Meyer, S. Brandès, R. Guilard, *Adsorption Science & Technology* 24 (2006) 506.
- [B23] T. Moriguchi, K. Yano, S. Nakagawa, F. Kaji, *Journal of Colloid and Interface Science* 260 (2003) 19.
- [B24] S. Raicevic, T. Kaludjerovic-Radoicic, A. I. Zouboulis, *Journal of Hazardous Materials B* 117 (2005) 41
- [B25] A. Laghizil, M. Mekkaoui, M. Ferhat, P. Barboux, *Toxicological and Environmental Chemistry* 81 (2001) 9.
- [B26] J. C. Trombe, Thèse d'état, Université Paul – Sabatier, Toulouse, (1972).
- [B27] J. Gomez-morales, J. Torrent-burgues, T. Boix, *Crys. Res. Technol.* 36 (2001) 15.
- [B28] A. Laghizil, N. El Herch, A. Bouhaouss, G. Lorente, J. Macquete, *J. Solid State Chemistry* 156 (2001) 57. - 171 –B30 -11
- [B29] [11] E. R. Kreidler, F. A. Hummel, *The American Mineralogist* 55 (1970) 171.
- [B30] W. Weng, S. Zhang, K. Cheng, H. Qu, P. Du, G. Shen, J. Yuan, G. Han, *Surface and Coating Technology* 167 (2003) 292.

# Chapitre 3

Généralités sur l'adsorption

## CHAPITRE III : Généralités sur l'adsorption

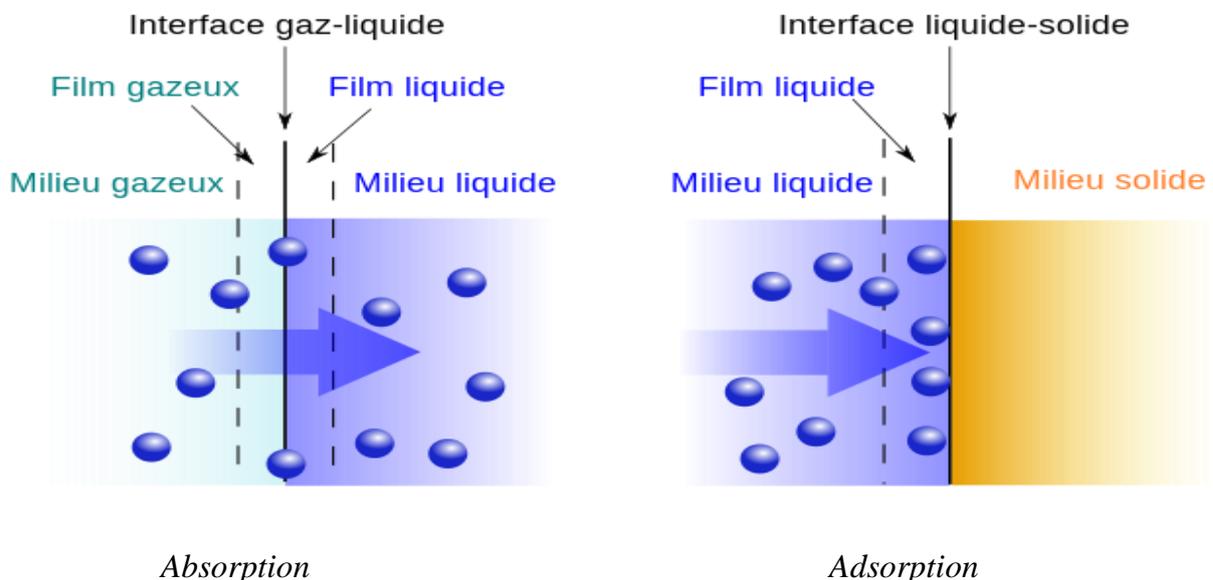
### III.1 Introduction :

Une des techniques très fréquemment adoptée pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants tels que les métaux lourds.

### III.2 Description du phénomène d'adsorption :

L'adsorption [C1] est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores.

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.



**Fig. 1** : le phénomène d'absorption et d'adsorption [C2]

### III.3 Caractéristiques de l'adsorption :

#### III.3.1 Adsorption physique :

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waal. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waal. [C3]

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 [C4].

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption Physique est complètement réversible.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles

#### III.3.2 Adsorption chimique :

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. [C5]

### III.4 Spécificité de l'adsorption :

Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbants vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées. Alors l'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté ; le solvant peut avoir éventuellement une influence. On se base sur deux facteurs la nature du solide et celle du soluté.

#### III.4.1 Nature du solide :

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des surfaces spécifiques

variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (PH, Nature des cations liés, Saturation de la surface par des molécules organiques...).

### **III.4.2 Nature du soluté :**

Puisque les forces de Van Der Waals sont responsables de l'adsorption. On peut admettre quels composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés. Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons. De même les composés saturés sont faiblement adsorbés.

### **III.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :**

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants, la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

#### **III.5.1 La température :**

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

#### **III.5.2 Le pH :**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement (coagulation, floculation, oxydation...), donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

#### **III.5.3 Facteurs caractérisant l'adsorbat :**

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par
- Conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
- De sa concentration

### III.5.4 Facteurs caractérisant l'adsorbant :

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- La surface spécifique

La surface spécifique une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

- La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

- La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

### III.6 Classification des isothermes d'adsorption :

Gilles et coll ont proposé les modèles d'adsorption dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [C6]. Ces classes sont représentées sur la Fig. 2. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbant et l'adsorbant dont les plus importantes sont les suivantes [C7] :

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

### III.6.1 Les isothermes de type C :

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. 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  $K_d$  ( $l.kg^{-1}$ ). Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores. [C6]

### III.6.2 Les isothermes de type L :

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles [C8]. Le 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 [C6].

### III.6.3 Les isothermes de type H :

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

### III.5.4 Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [C6].

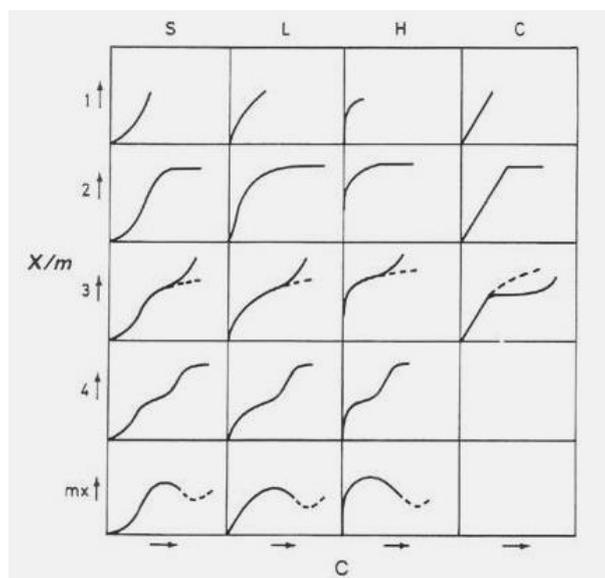


Fig. 2 : Classification des isothermes d'après Gilles *et al*

### III.7 Modélisation des isothermes d'adsorption :

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [C9]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

#### III.7.1 Le modèle de Langmuir :

La théorie de Langmuir [C10] permet de rendre compte d'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption. Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ; C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres
- Espèces déjà adsorbées sur des sites voisins

Il est décrit par l'expression suivante :

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

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).

$K_L$  : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption le terme  $K_L C_e$  tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra :  $Q_e = Q_m K_L C_e$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée,  $K_L C_e$  devient largement supérieur à 1 ce qui implique que  $Q$  tend vers  $Q_m$ . La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left[ \frac{1}{Q_m} \right] \cdot C_e + \frac{1}{(K_L + C_e)} \quad (2)$$

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

### III.7.2 Le modèle de Freundlich :

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution. L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$C_a = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

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

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

$$\text{Log}C_a = \text{Log}K_f + \frac{1}{n_f} \text{Log}C_e \quad (4)$$

Dans cette équation,  $1/n_f$  représente la pente de la droite. Lorsque ce rapport  $1/n_f$  est égal à l'unité, cela signifie qu'il y a une répartition constante de soluté entre l'adsorbant et la phase liquide. Dans le cas des courbes relatives aux apatites qui ont des valeurs  $1/n_f$  différentes de l'unité, les isothermes correspondantes ne sont pas linéaires, ce qui indique qu'il devient de plus en plus difficile pour une molécule ou un ion de trouver un site adsorbant disponible. Le coefficient d'adsorption  $K_f$  traduit le pouvoir adsorbant d'un adsorbant pour un adsorbant donné

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 [C11 ; C12].

### III.7.3 Isotherme de Temkin :

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement ;

Cette linéarité [C13] peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_m} = \frac{(RT)}{\Delta Q \cdot \ln K_0 C_e} \quad (5)$$

Avec :

$\theta$  : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

$C_e$  : 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 théorique exprimée en (mg/g).

$K_0$  : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$Q_e = \left[ Q_m \left( \frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \ln C_e + \left[ Q_m \left( \frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \ln K_0 \quad (6)$$

En traçant  $Q_e = f(\ln C_e)$ , on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine Permettent de déterminer La chaleur d'adsorption  $\Delta Q$  et la constante d'équilibre  $K_0$ .

### III.7.4 Isotherme BET :

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett, et Teller dont les initiales des noms conduisent à l'abréviation BET. Elle envisage l'adsorption en multicouches et rend compte de type II et III des isothermes d'adsorption.

On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés. Chaque site peut recevoir une molécule. Une fois la molécule adsorbée, cette molécule peut elle-même devenir un site qui peut recueillir une autre molécule et ainsi de suite. Les sites sont indépendants les uns des autres [C14].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante

$$Q_e = a c X_0 / (C_S - C) [1 + (a - 1) C / C_S] \quad (7)$$

Avec

$X_0$  : masse adsorbée par la première couche, par unité de solide

$C_S$  : concentration de saturation

$a$  : constante déterminé empiriquement.

### III.8 Les applications de l'adsorption :

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- Séparation gazeuse : cette opération permet la déshumidification de l'aire et du gaz l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparation liquide : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaire, textiles .....etc.).

### III.9 Conclusion :

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamiques sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption.

### III.10 Références :

- [C1] Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-Cleary D.; In: Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier, 75-80, (1998).
- [C2] Laurette S. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et Nglycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de Limoge, (2004).
- [C3] Suzuki M. Adsorption engineering. Elsevier. 1990.
- [C4] Slasli M. A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale ; Université de Neuchatel, 2002.
- [C5] Statterfield. C. N. Heterogenous catalysis in practice ; cours dispensé au Massassuchet institut of technology, (1978).
- [C6] LIMOUSIN G, GAUDET J. P, CHARLET L, SZENKNET S, BARTHÈSE V.et KRIMISSA M. Sorption isotherms: a review on physical bases modelling and measurement. Applied Geochemistry, vol.22, pp.294-275. 2007
- [C7] NAIB N. Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes,2006.
- [C8] EDELINE F. L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed Cebedoc Spri, Liège,1998.
- [C9] R. Desjardins, Le traitement des eaux, 2eme édition Revue amélioré. Ing/professeur à l'école polytechnique de Montréal.
- [C10] M. Bouvet. Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia, 2005
- [C11] V. Lenoble. Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de doctorat, université de Limoge, (2003).
- [C12] F. Stoeckli, A. Slasli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary; Microporous and Mesoporous Materials 51, 197, (2002).
- [C13] A. Slygin; AA. Frunmkin. Acta. phys. Chim. URSS ; 3, 791, (1935)
- [C14] Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford UniversityPress. (1944).

# Chapitre 4

Méthodes d'analyse

## CHAPITRE IV : Méthodes d'analyse

### IV.1 Introduction :

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques classiques (volumétriques et gravimétriques) et/ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopiques, ... etc.).

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible [D1]. Les plus utilisées actuellement sont : spectrophotométrie d'absorption UV/Visible, spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP), spectrométrie de masse (SM), spectrophotométries d'absorption atomique à flamme (SAA) et électrothermique (SAAE), ... [D2].

### IV.2 Dosage par spectrophotométrie UV/Visible :

#### IV.2.1 Théories et applications :

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption. Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV (185-400nm), visible (400-800nm) et très proche IR (800-1100nm) (Voir figure 3). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm.

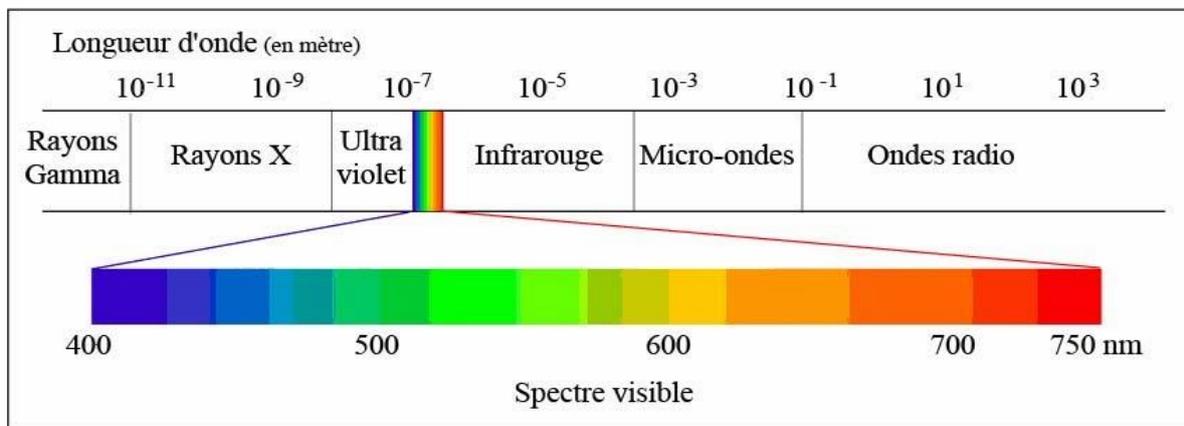


Fig. 3 : Le spectre électromagnétique

#### IV.2.2 Linéarité de Beer-Lambert :

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d'année, et subissent aujourd'hui un regain d'intérêt grâce aux riches possibilités qu'elles offrent. Elles sont basées sur une loi toute simple appelée loi de Beer-Lambert qui lie linéairement le taux d'absorption à la concentration de l'espèce absorbante. Cependant, cette linéarité est conditionnée en pratique par la résolution du spectromètre ainsi que par le produit de la concentration par la longueur d'absorption. L'écart par rapport à certaines valeurs de ces deux paramètres conduit à la déviation de la loi d'absorption par rapport à sa linéarité. Si un faisceau de photon d'intensité initiale  $I_0$  traverse une cuve de longueur  $L$  (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration  $C$  (mol. L<sup>-1</sup>), l'intensité  $I$  une fois la cuve traversée aura comme relation [D3] :

$$I = I_0 e^{(-\varepsilon LC)} \quad (8)$$

$\varepsilon$  est appelé le coefficient molaire d'absorption molaire au le coefficient d'extraction molaire (cm.l .mol<sup>-1</sup>).

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmittance ( $T$ ), souvent exprimée en pourcentage est définie comme suite :

$$T = \frac{I_0}{I} \quad (9)$$

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-visible, définie par :

$$A = \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) = -\ln T \quad (10)$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme :

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (11)$$

Où  $A$  est l'extinction, l'absorbance ou densité optique. C'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données, dépend de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde, de la température et indépendant du solvant.  $C$  est la concentration de l'analyte exprimée en mol. L<sup>-1</sup>.

- Si  $\varepsilon$  et  $L$  sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration. Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité : la concentration et la sensibilité du détecteur,

- Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté,
- La loi n'est vérifiée que dans un domaine limité de l'absorbance, entre 0 et 1,
- Utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés. Pour des composés incolores, il est parfois possible de préparer des complexes colorés.

A une longueur d'onde donnée, et en faisant la mesure avec des cuves de même épaisseur ( $L$ ), on aura une proportionnalité entre l'absorbance mesurée et la concentration du corps absorbant. La loi de Beer- Lambert n'est vérifiée rigoureusement que sous les conditions suivantes :

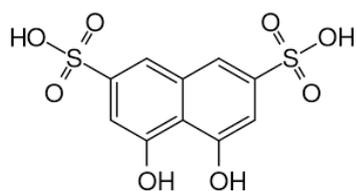
- La lumière utilisée doit être monochromatique,
- La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),
- Solutions sans troubles et non fluorescentes,
- La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible),
- L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

On choisira toujours la longueur d'onde qui correspond à une absorption maximale. Tous les corps en solution absorbent la lumière, aussi bien que le verre des cuves. Il est donc nécessaire de déterminer cette absorption parasite par un essai à blanc dans lequel on mesure l'absorption d'une solution contenant tous les constituants sauf le corps à analyser. Les conditions d'analyse doivent être les mêmes (température, pH, manipulateur, ...).

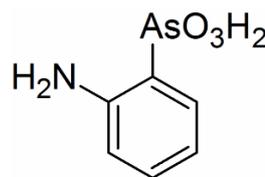
### **IV.2.3 Dosage spectrophotométriques UV-Visible par complexométrie :**

#### **IV.2.3.1 Introduction :**

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arséneux- $\text{AsO}_3\text{H}_2$ . Alors, l'Arsenazo a été synthétisé, pour la première fois en 1941 [D4]. Plusieurs analogues de l'Arsenazo ont été synthétisés tels que : l'Arsenazo (II) qui est une double molécule d'arsenazo [D5], l'Arsenazo (III) qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3-o-aminophénylarsonique [D6]. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par spectrophotométrie UV-Visible.



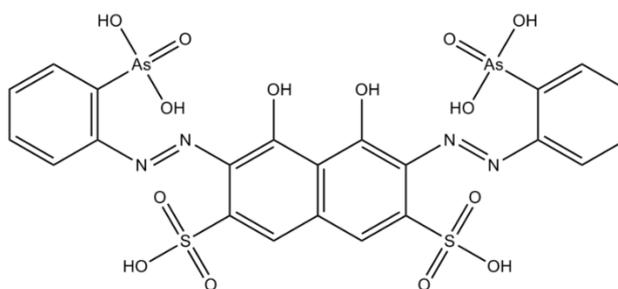
L'acide chromotropique



L'acide 3 o-aminophenylarsonique

**Fig. 4 :** Structure de l'acide chromotropique et l'acide 3 o-aminophenylarsonique**IV.2.3.2 Propriétés de l'Arsenazo (III) :**

L'Arsenazo III est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin di-sodique. Il a une coloration rouge foncé, soluble dans l'eau et les acides faibles ; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) et de réduction forts (Na, S, O, Ti (III)) attaquent le réactif ; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction. La couleur des solutions aqueuses d'Arsenazo III dépend du pH de milieu. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique 4 à 10N et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

**Fig. 5 :** L'arsenazo III**IV.2.3.3 Réactions de l'Arsenazo III :**

La réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 4). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1  $\mu\text{g/ml}$  de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5  $\mu\text{g/ml}$  ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare ; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum.

**Tableau N° 4 :** Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III [D7]

L'élément	Conditions de détermination	Couleur du complexe	Eléments empêchant la détermination
Arsenazo III libre	4-10 N HCl	Rosâtre-cramoisis	-
U (IV)	0.05-10 N HCl	Verte	Th
Zr	0.2-10 N HCl	Verte	Tr. Terres rares
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	pH = 1-4	Verte	Th, Zr, U, Ca, Cu
Sc	pH = 1-4	Violette	Th, Zr, U, Ca, Cu
La	pH = 3-4	Verte (bleu-vert)	Th, Zr, U, Ca, Cu
Bi	pH = 1.5-4.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments
Lanthanides	pH = 3-4	Verte	Th, Zr, U, Ca, Cu
Fe (III)	pH = 1.5-3	Lilas-violette	Plusieurs éléments
Ba	pH = 4.5-5	Bleue-violette	Plusieurs éléments
Cu	pH = 4-5	Bleue	Plusieurs éléments
Pb	pH = 4-5	Bleue	Plusieurs éléments

### IV.3 Diffraction des Rayons X :

La cristallographie aux rayons X, radiocristallographie ou diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. La diffraction des rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueurs d'onde inchangées), qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Pour les matériaux non cristallins, on parle plutôt de diffusion.

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes (dans une certaine mesure), leurs liaisons chimiques, leur agitation thermique et d'autres informations structurales.

L'appareil de mesure s'appelle chambre de diffraction quand il est photographique et diffractomètre quand il comporte un système de comptage des photons (détecteur ou compteur). Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme. [D8]

#### IV.3.1 La loi de Bragg :

Chacun des faisceaux diffractés se comporte en ce qui concerne sa direction comme s'il était réfléchi selon la loi classique de la réflexion sur l'un des plans réticulaires du cristal : chaque plan cristallographique joue le rôle de miroir et réfléchit environ  $10^{-1}$  à  $10^{-3}$  pour cent de la radiation incidente.

Considérons un faisceau de rayon X de longueur d'onde  $\lambda$  tombant avec une incidence  $\theta$  sur une famille de plans cristallins (hkl) définis par leur distance interréticulaire  $d_{hkl}$

Il y a diffraction si la loi suivante, appelée loi de Bragg, est vérifiée :

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (12)$$

Avec :

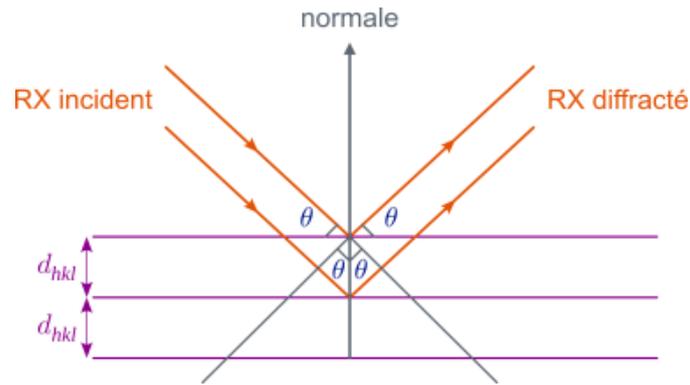
$d$  : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques

$\theta$  : angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)

$n$  : ordre de diffraction (nombre entier)

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

On peut démontrer la loi de Bragg en considérant la figure suivante. La différence de marche entre les deux faisceaux diffractés par deux plans réticulaires consécutifs est égale à  $2 \cdot d_{hkl} \sin(\theta)$ . Une interférence additive apparaît lorsque cette différence de marche est un multiple entier  $n$  de la longueur d'onde  $\lambda$ .



**Fig. 6 :** Démonstration de la loi de Bragg.

Remarquons que les plans cristallins réels ont des indices de Miller premiers entre eux, les autres étant des plans fictifs. Par exemple dans le réseau cubique, les plans sont des plans matériels alors que les plans sont des plans fictifs. Il vient :

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2+1^2+1^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}} = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{\sqrt{3}} = 2 \cdot \frac{a}{\sqrt{12}} = 2 \cdot \frac{a}{\sqrt{2^2+2^2+2^2}} = 2 \cdot d_{222} \quad (13)$$

Et on a donc :

$$2 \cdot d_{111} \cdot \sin(\theta) = 2\lambda \quad \Leftrightarrow \quad 2 \cdot 2 \cdot d_{222} \cdot \sin(\theta) = 2\lambda \quad \Leftrightarrow \quad 2 \cdot d_{222} \cdot \sin(\theta) = \lambda \quad (14)$$

En conclusion, la diffraction d'ordre  $n$  sur les plans matériels d'indices  $(hkl)$  d'espacement  $d$  est équivalente à la diffraction d'ordre 1 sur les plans fictifs  $(nh, nk, nl)$  d'espacement  $d' = d/n$

#### IV.3.2 Les principales méthodes expérimentales :

Les méthodes de diffraction [D9] utilisent soit le spectre continu ( $\lambda$  variable), soit les raies monochromatiques  $K_\alpha$  ou  $K_\beta$  ( $\lambda$  fixe). La diffraction apparaît lorsque la loi de Bragg est vérifiée : il en résulte deux types de méthodes présentées dans le tableau suivant.

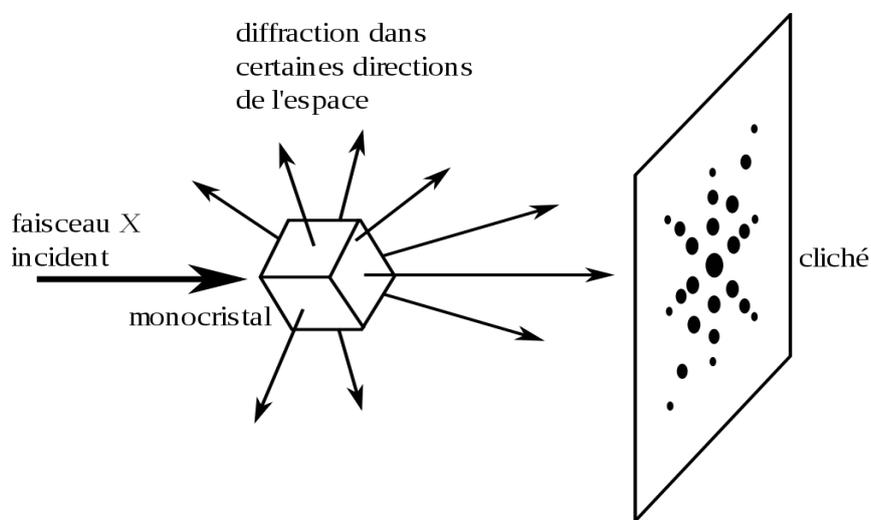
**Tableau N° 5 :** Méthodes expérimentales

	$\lambda$	$\theta$	Méthode
<b>spectre continu</b>	variable	fixe	Laue
<b>raies <math>K_\alpha</math> ou <math>K_\beta</math></b>	fixe	variable	cristal tournant Debye-Sherrer

#### IV.3.2.1 La méthode de Laue :

Cette méthode s'applique aux monocristaux (ou aux polycristaux à gros grains). L'échantillon fixe est bombardé par un faisceau de rayons X polychromatique. La longueur d'onde étant variable, chaque plan cristallin ( $hkl$ ) correspondant à un facteur de structure non nul donnera un faisceau diffracté. On obtient ainsi un réseau de point sur la plaque photographique situé avant l'échantillon (montage en réflexion ou en retour) ou après l'échantillon (montage en transmission).

Cette méthode sert essentiellement à l'orientation cristallographique des monocristaux



**Fig. 7 :** Principe général de la diffraction de Laue.

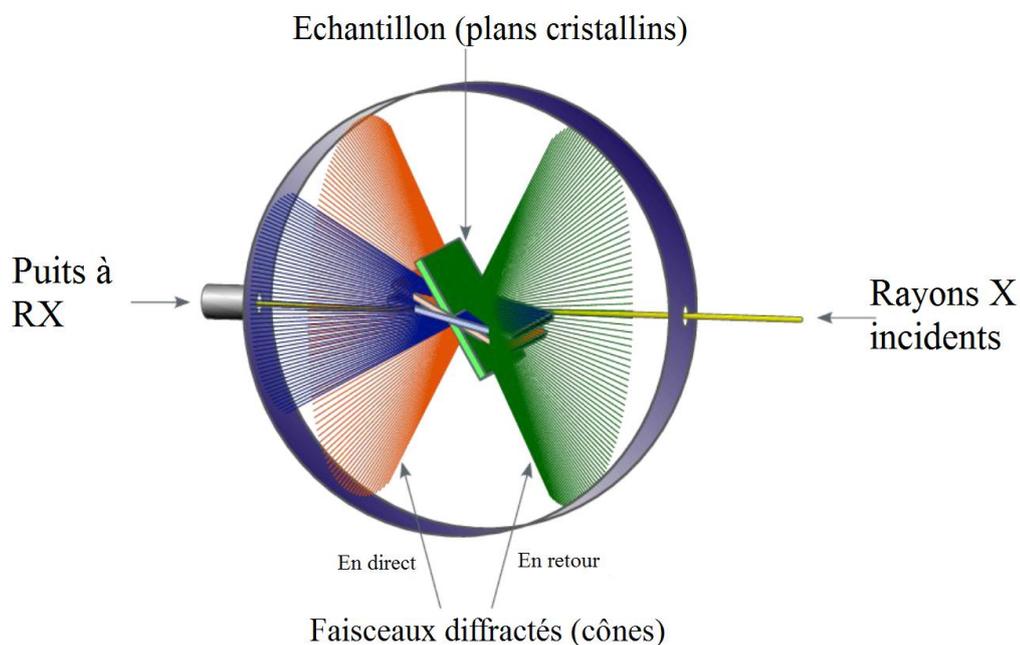
#### IV.3.2.2 La méthode du cristal tournant :

Cette méthode consiste à placer un échantillon monocristallin au centre d'une chambre cylindrique de telle sorte qu'il puisse tourner autour d'un axe donné. L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatique perpendiculaire à l'axe de rotation. La variation de l'angle amène des plans cristallographiques différents en position de diffraction.

On fait tourner le cristal jusqu'à ce qu'un faisceau diffracté soit reçu par le film photographique cylindrique placé sur la paroi de la chambre. Pour chaque faisceau diffracté, une simple mesure permet de calculer l'angle de Bragg et donc la distance inter réticulaire d'une famille de plans donnée.

### IV.3.2.3 La méthode de Debbye-Sherrer :

La chambre est la même que dans le cas du cristal tournant mais l'échantillon est ici polycristallin. L'échantillon est réduit en une fine poudre constituée de particules orientées aléatoirement si bien qu'un élément de volume, même petit, contient toujours un certain nombre de cristaux d'une orientation arbitraire donnée. L'échantillon, placé au centre de la chambre, peut être mis en rotation afin d'augmenter encore le nombre d'orientations offertes aux rayons X incidents, comme le montre le schéma suivant.



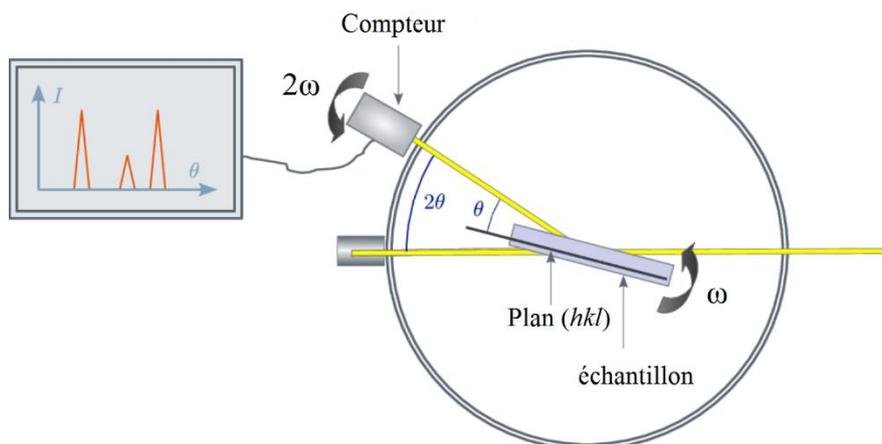
**Fig. 8 :** Schéma d'une chambre de diffraction.

Le faisceau de rayons X filtré, c'est-à-dire quasi-monochromatique, pénètre dans la chambre par un collimateur qui permet de régler le diamètre du faisceau arrivant sur l'échantillon. Une partie du faisceau est transmis sans changement de direction et est en grande partie absorbé par le puits composé d'une feuille de plomb.

Puisque l'échantillon contient un très grand nombre de cristaux répartis au hasard, il existe un certain nombre de grains cristallins orientés par rapport au faisceau incident de telle sorte que les plans de la famille  $(hkl)$  soient en position de Bragg. Si le facteur de structure correspondant est différent de zéro, il y aura diffraction et le faisceau diffracté faisant un angle  $2\theta$  avec le faisceau transmis va impressionner le film photographique placé sur la paroi de la chambre de diffraction.

#### IV.3.2.4 La méthode utilisant un diffractomètre à compteur :

Comme la méthode de Debye-Sherrer, cette méthode utilise un rayonnement monochromatique et un échantillon polycristallin. La méthode nécessite des échantillons présentant une face plane (tôles, poudres déposées sur un substrat plan ...). L'échantillon est placé au centre d'une platine circulaire, comme le décrit le schéma suivant. Il reçoit sous un angle  $\theta$  le faisceau de rayons X. Un compteur est placé à l'extrémité de la platine dans une direction faisant un angle  $2\theta$  avec le faisceau transmis.



**Fig. 9** : Diffractomètre à compteur.

Afin d'explorer toutes les incidences possibles, l'échantillon est mis en rotation à la vitesse angulaire  $\omega$ . À la périphérie de la platine, le compteur tourne à la vitesse angulaire  $2\omega$  de telle sorte qu'après réglage de l'origine, la fente du détecteur fait systématiquement un angle  $2\theta$  avec le faisceau transmis alors que l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident (on se trouve toujours en condition de Bragg).

D'autres plans non parallèles à la surface de l'échantillon peuvent donner lieu à de la diffraction. Mais les faisceaux diffractés correspondants n'entrent pas dans le compteur. L'appareil ne prend en compte que les faisceaux diffractés par les plans parallèles à la surface de l'échantillon.

#### IV.3.3 Champ d'application :

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres) ; toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, la technique peut donc se révéler utile dans ces cas-là. Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente. [D10]

#### IV.3.4 Conclusion :

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal, mais elle nécessite l'obtention de monocristaux. À l'heure actuelle, la technique Riedvelt se développe pour résoudre des structures à partir de poudres cristallines. Elle n'est pas encore utilisable pour la résolution de grosses structures (plus de dix atomes). Toutefois, tout cela ne s'applique qu'aux composés cristallins. Aussi, des techniques de résolution à partir de poudre amorphe par résonance magnétique nucléaire (RMN) sont l'objet de recherches mais nécessitent encore l'utilisation des paramètres mesurés par diffraction des rayons X.

#### IV.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR, de l'anglais *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) [D11] est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.

Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel résultat spectral

##### IV.4.1 Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. [D12]

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda (\text{m})} \quad (15)$$

Par abus de langage, ce nombre est parfois appelé « fréquence de vibration » ce qui s'explique par la proportionnalité entre fréquence et longueur d'onde :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{et} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (16)$$

On peut ainsi exprimer la fréquence de vibration d'un oscillateur en Hertz ou en  $\text{cm}^{-1}$ . Pour un oscillateur harmonique simple :

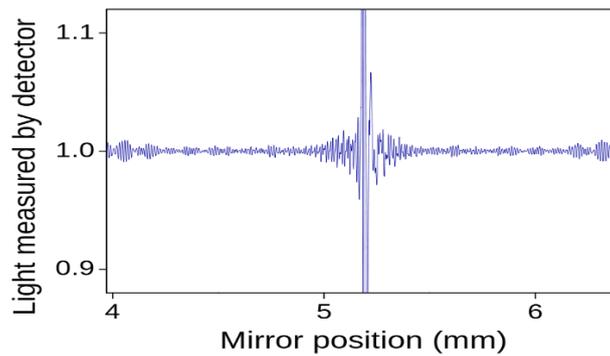
$$\nu (\text{Hz}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad \text{ou} \quad \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2 \cdot 10^2 \pi c} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (17)$$

Avec :

$f$  : constante de force,

$m$  : masse réduite,

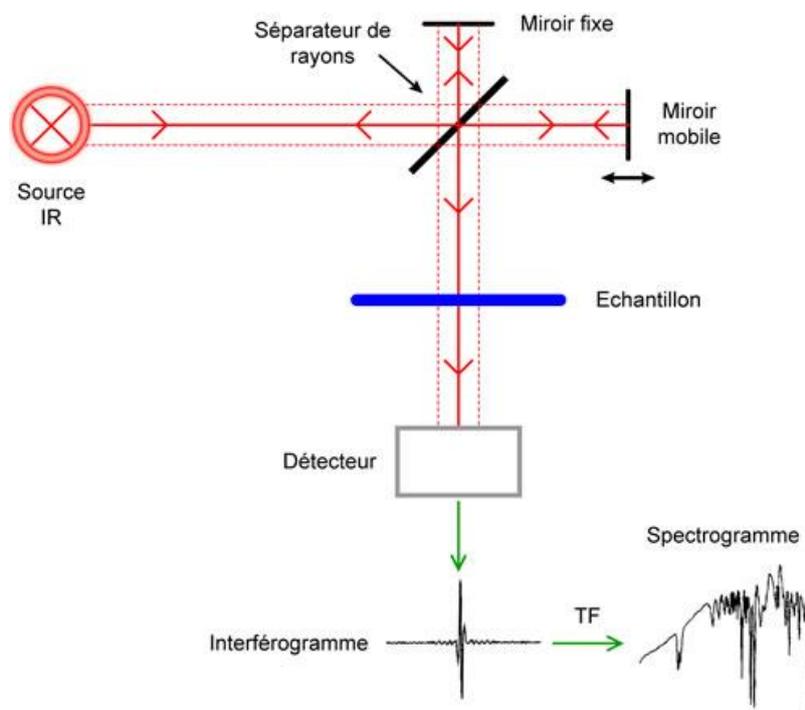
$c$  : célérité des radiations électromagnétiques dans le vide



**Fig. 10 :** Interférogramme IRTF

Le pic central est la position « ZPD » (*Zero Path Difference* — différence de marche nulle ou « retard zéro ») où le maximum de lumière passe à travers l'interféromètre vers le détecteur.

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Des exemples de spectres ainsi obtenus sont montrés sur la figures 12



**Fig. 11 :** Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

#### IV.4.2 Présentation de l'échantillon :

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz. Suivant l'état de l'échantillon, on utilise soit des pastilles à base de KBr, soit des cuves, soit on dépose une goutte de liquide entre deux lames de KBr.

- **Cas des solides :**

Les pastilles sont généralement faites d'un mélange de l'échantillon (de 0,1 à 1%) sous forme de poudre mélangée à du Bromure de Potassium (KBr) qui est transparent aux rayonnements IR dans la zone 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 500  $\text{cm}^{-1}$ , le tout finement broyé et mélangé dans un mortier de manière à être homogène. Le mélange est pressé à environ 10 tonnes dans une pastilleuse.

- **Cas des liquides :**

Les liquides peu visqueux et volatils sont introduits dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée. Les liquides visqueux et peu volatils sont déposés entre deux lames de KBr.

- **Cas des gaz :**

Les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides. [D13]

#### IV.4.3 Identification des vibrations :

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le tableau N° 6 présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques. Les spectres de quelques composés organiques sont montrés sur la figure 12.

**Tableau N° 6 :** Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques [D12]

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm <sup>-1</sup> )
Alcane	CH <sub>x</sub> <i>stretching</i>	2950-2850
	CH <sub>x</sub> <i>déformation</i>	1500-1400
Insaturé	CH <sub>x</sub> <i>stretching</i>	3050-3000
	C=C <i>stretching</i>	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
Alcool	OH <i>stretching</i>	3400 (large)
	C-O <i>stretching</i>	1050-1250
	OH <i>déformation</i>	(1 <sup>aire</sup> < 2 <sup>aire</sup> < 3 <sup>aire</sup> < Phénol)
Cétone	C=O <i>stretching</i>	1690-1680
Aldéhyde	<b>H-C=O</b>	2800-2650
	C=O <i>stretching</i>	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O <i>stretching</i>	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH <i>déformation</i>	950-900
Sel de l'acide	COO <sup>-</sup> <i>stretching antisymétrique</i>	1615-1650
	COO <sup>-</sup> <i>stretching symétrique</i>	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH <i>stretching</i>	3400-3300 (1 <sup>aire</sup> > 2 <sup>aire</sup> )
	NH <i>déformation</i>	1650-1550 (1 <sup>aire</sup> > 2 <sup>aire</sup> > Arom.)
	C-N <i>stretching</i>	1350-1250 (1 <sup>aire</sup> < 2 <sup>aire</sup> < Arom.)
Amide	NH <i>stretching</i>	3350-3070 (1 <sup>aire</sup> > 2 <sup>aire</sup> )
	C=O	1680-1630
	NH <i>déformation</i>	1650-1515 (1 <sup>aire</sup> > 2 <sup>aire</sup> )
	C-N <i>stretching</i>	1180-1040 (1 <sup>aire</sup> < 2 <sup>aire</sup> )
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S <i>stretching</i>	740-690
	SO <sub>2</sub>	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

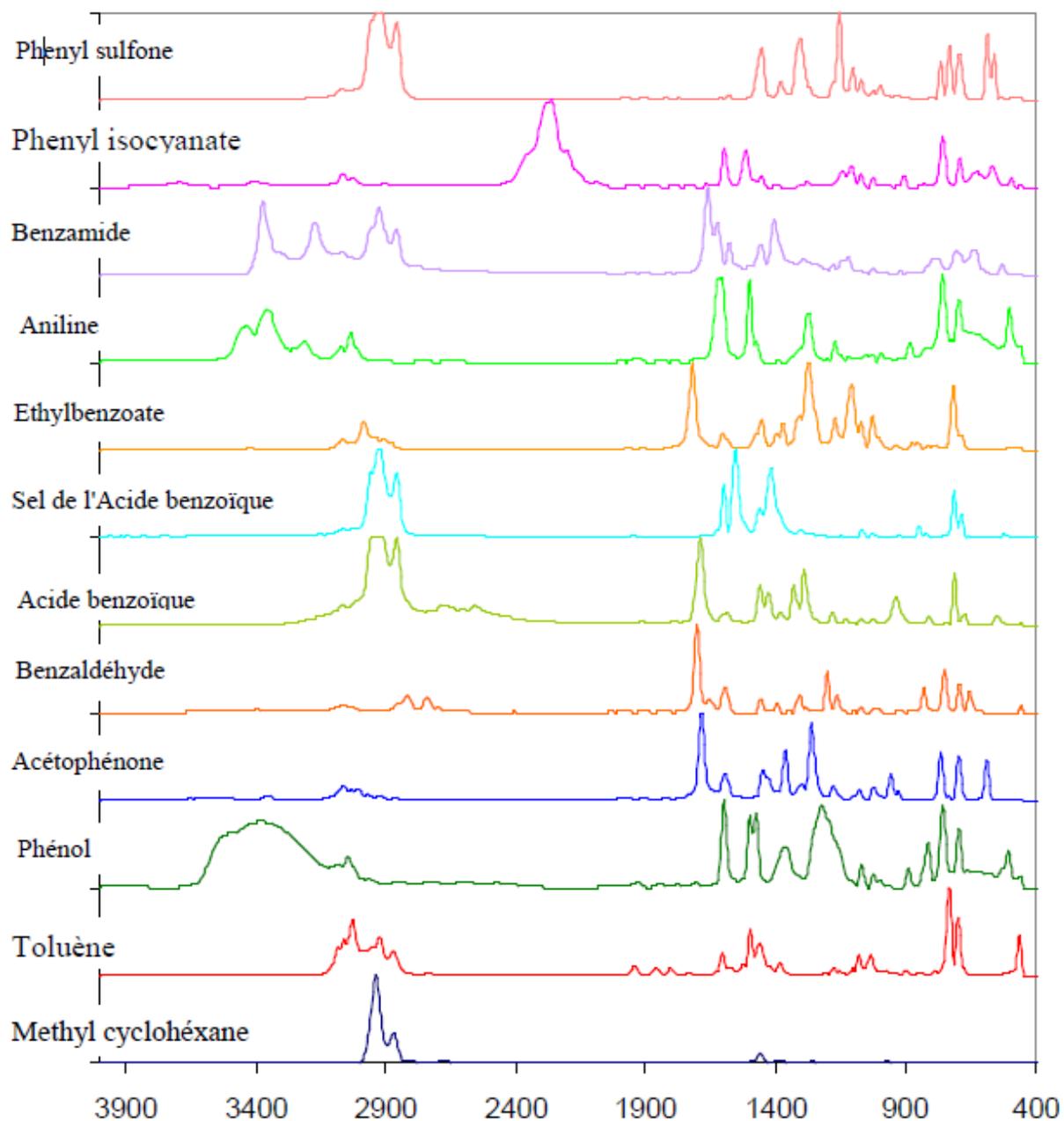


Fig. 12 : Spectres de différents composés organiques. [D12]

#### IV.4.4 Applications :

La spectroscopie IRTF peut être utilisée dans toutes les applications où un spectromètre à dispersion était utilisé par le passé. De plus, les avantages multiplexent et de débit ont pu ouvrir de nouveaux domaines d'application. On peut par exemple citer :

- La chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie infrarouge (GC-IR), où un chromatographe en phase gazeuse est utilisé pour séparer un mélange. Les fractions contenant un seul composé sont alors dirigées vers un spectromètre FTIR, pour déterminer le spectre infrarouge de l'échantillon. Cette technique est complémentaire avec la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS). La méthode GC-IR est particulièrement utile pour identifier des isomères, qui par définition ont la même masse. L'avantage-clé de la méthode GC-IR est que l'interférogramme peut être saisi dans un temps très bref, typiquement moins d'une seconde. La spectroscopie FTIR a aussi été utilisée pour analyser des fractions en sortie de chromatographie en phase liquide. [D14]
- La thermogravimétrie-spectrométrie infrarouge (TG-IR) : le spectre IR des gaz émis lors de la décomposition thermique est obtenu en fonction de la température. [D15]
- Le micro-échantillonnage : de très petits échantillons, comme en analyse médico-légale, peuvent être examinés à l'aide d'un microscope infrarouge dans la chambre de mesure. Une image de la surface peut alors être obtenue par balayage. On peut également citer dans ce cas la caractérisation par FTIR de toiles de maître. [D16]
- Analyse du spectre d'émission : au lieu d'enregistrer le spectre lumineux transmis à travers un échantillon, un spectromètre FTIR peut être utilisé pour enregistrer le spectre lumineux émis par un échantillon. Cette émission peut être le fait de divers procédés, notamment la luminescence ou la diffusion Raman, provoquée par l'illumination par la source du spectromètre. Un spectromètre FTIR ne nécessite qu'une légère modification pour enregistrer un spectre d'émission, ainsi, de nombreux spectromètres FTIR commerciaux combinent à la fois les modes « absorption » et « émission/Raman ». Il est également possible d'utiliser une source externe (dispositif expérimental comme une diode laser ou laser à cascade quantique à la place de la source interne, dont le spectre d'émission passera par l'interféromètre et sera analysé par les détecteurs internes. [D17]
- Spectre du photocourant ; ce mode est une application standard de la spectroscopie FTIR d'absorption : au lieu d'analyser la lumière transmise à travers un échantillon, on se sert de l'échantillon (photodétecteur, cellule photovoltaïque...) comme détecteur, en utilisant son photocourant induit par la source à bande large du spectromètre, et ainsi déterminer sa responsivité spectrale. [D18]

#### IV.4.5 Conclusion :

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface.

**IV.5 Références :**

- [D1] D.Baylocq-Ferrier, A.Baillet-Guffroy, F.Pellerin , Méthodes d'analyse quantitative Complexométrie, Techniques de l'ingénieur, PE 320.
- [D2] O.Abderrahim, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylénimineméthylénephosphonique, Université de Tlemcen, 2006.
- [D3] H. TRAD, thèse de doctorat, Développement de la Technique
- [D4] V. I. Kuznetsov, Doklady Akad. Nauk USSR, 31; 895. (1941)
- [D5] Elizabeth ROWATT and Robert J. P. WILLIAMS, The interaction of cations with the dye Arsenazo III, Biochem. J. 259, 295-298. (1989)
- [D6] S. B.Savvin, Doklady Akad. Nauk USSR, 1271231. (1959)
- [D7] S.B.Savvin, Talanta. PergmonPress Ltd. 8 ; 673e de Spectroscopie. (1961) d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé, Soutenue le 20 décembre 2004, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans.
- [D8] DOI:"A New Method of Chemical Analysis", A. W. Hull, J. Am. Chem. Soc. "41", pp1168–1195 (1919)
- [D9] Philippe Lours et Fabien Baillon, Au Cœur des Matériaux Cristallins, 2.124/03/2015
- [D10] Christophe Aronica et Erwann Jeanneau : Diffraction des rayons X Techniques et études des structures cristallines, 2009
- [D11] P. Griffiths et J.A. de Haseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, Wiley-Blackwell, 2007, 2nd éd. ISBN 0-471-19404-2
- [D12] Biophy Research, La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
- [D13] Dr. Lotfi Mouni, Cours de Spectroscopie Infrarouge.
- [D14] K. Nishikida, E. Nishio et R.W. Hannah, Selected applications of FT-IR techniques, Gordon and Breach, 1995 (ISBN 2-88449-073-6, lire en ligne [archive]), p. 240.
- [D15] J.-P. Beauchaine, « Applications of FT-IR/microscopy in forensic analysis », Microchimica Acta, vol. 94, no 1-6, 1988, p. 133–138 (DOI 10.1007/BF01205855)
- [D16] S. Prati, « New Advances in the Application of FTIR Microscopy and Spectroscopy for the Characterization of Artistic Materials », Acc. Chem. Res., vol. 43, no 6, 2010, p. 792–801 (PMID 20476733, DOI 10.1021/ar900274f)
- [D17] Michael Gaft, Renata Reisfeld, Gérard Panczer, Luminescence spectroscopy of minerals and materials, Springer, 2005 (ISBN 3-540-21918-8, lire en ligne [archive]), p. 263.
- [D18] Jef Poortmans, Vladimir Arkhipov, Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications, John Wiley & Sons, 2006 (ISBN 0-470-09126-6, lire en ligne [archive]), p. 189.

# Partie B

Etude Expérimentale

## CHAPITRE I : Matériel et Réactifs utilisés

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences réalisées ainsi les produits utilisés :

### V.1 Réactifs et produits utilisés :

Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont récapitulées dans le Tableau N° 7.

**Tableau N° 7 : Récapitulatif des réactifs utilisés**

Réactifs	Formule brute	Fournisseur
Nitrate de Cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Nitrate de Fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Acide nitrique (60%)	$\text{HNO}_3$	Merck
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2$	Biochem
L'arsenazo	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$	Sigma-Aldrich
Hydroxyapatite synthétisé	$\text{HCa}_5\text{O}_{13}\text{P}_3$	Sigma-Aldrich
Hydroxyapatite naturelle	-	Issue d'os de vache
Solution tampon pH= 4.0	-	Biochem
Chlorure de potassium	KCl	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Hean
Hypochlorite de sodium	NaClO	Eau de Javel commerciale

### V.2 Appareils et instruments de mesure :

- Spectrophotomètre IR modèle « Perkin Elmer » a transformé de fourier (FTIR-8300CE)
- Spectrophotomètre UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 »
- Microscope Electronique à Balayage Hitachi S-4500
- Diffractomètre Philips PW131 diffractometer

- pH mètre Type HANNA HI 83141
- Balance analytique électronique type Denver Instrument,
- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type ARE (Heating Magnetique stirer),
- Centrifugeuse type Hettich Zentrifugen EBA 20.
- Verrerie ordinaire (bêchers, erlenmeyers...) et de mesure ( fioles jaugées, burettes, pipettes...)

### V.3 Préparation des solutions :

- Préparation de la solution de nitrate de Cuivre  $10^{-2}$  M :

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on a introduit 0.6 g de nitrate de cuivre dans le minimum d'eau distillé afin de la solubiliser, puis on a complété, avec l'eau distillé jusqu'au trait de jauge. Les solutions filles de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

- Préparation des solutions de nitrate de Fer  $10^{-2}$  M :

Dans des fioles jaugées de 20 mL, on a introduit des volumes bien mesurés de la solution mère, puis on a complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge afin d'avoir des solutions filles de concentrations  $10^{-4}$ ,  $5.10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  et  $5.10^{-3}$  mol/L.

- Préparation de la solution d'Arsenazo :

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on a introduit 0.37 g d'Arsenazo dans le minimum d'eau distillé afin de la solubiliser, puis on a complété, avec l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

- Préparation de la solution de tampon pH = 2

On a mélangé 25 mL de KCl à 0.2 mol/L + 5.9 mL d'HCl à 0.2 mol/L, compléter à 100 avec de l'eau distillée

### V.4 Préparation du N\_HAP :

L'hydroxyapatite naturel a été obtenue en lavant l'os d'une vache par l'eau oxygénée, l'acide nitrique et l'eau de javel respectivement, puis séché en deux temps ; le premier séchage effectué à 850 °C pour une période de deux heures, L'os est réduit en poudre et filtré par la suite. Le deuxième séchage effectué à 100 °C pour six heures. [E1]

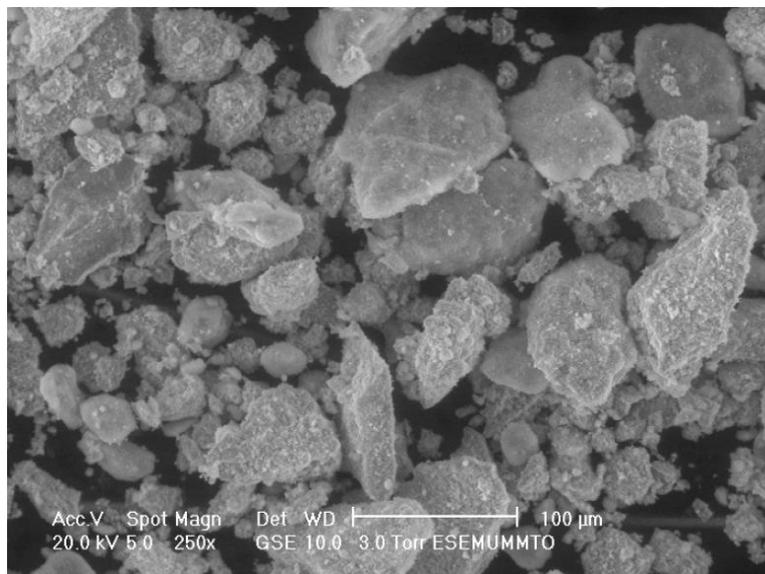
## V.5 Caractérisation :

### V.5.1 Microscopie Electronique à Balayage :

- L'apatite synthétique :

La figure 13 [E1] montre des images par MEB de l'hydroxyapatite synthétique préparée au laboratoire qui nous permettent de visualiser la morphologie et la distribution de ses grains. Nous remarquons que les particules de cette apatite sont divisées en deux catégories :

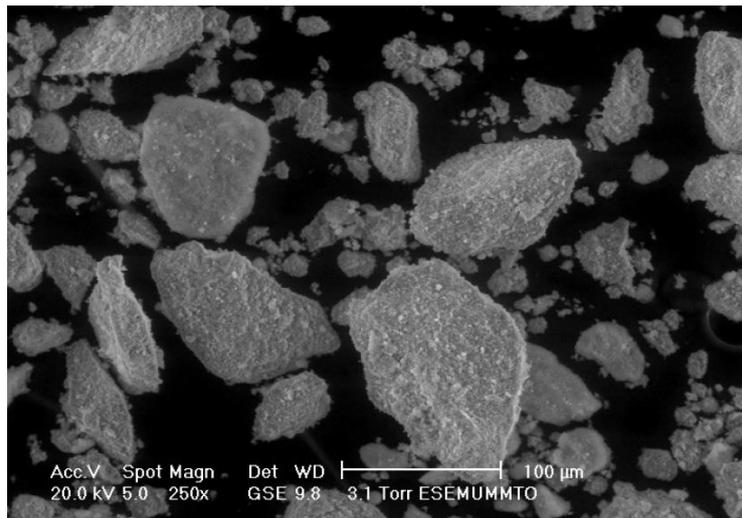
- L'une contient de gros grains.
- L'autre est constituée de particules de petites tailles qui forment des agrégats



**Fig. 13** : Image MEB de S\_HAP

- L'apatite naturel :

L'observation de l'hydroxyapatite naturelle au microscope électronique à balayage (MEB), nous révèle quelle est caractérisé par des agrégats de différentes tailles et de formes irrégulières figure 14. [E1]



**Fig. 14 :** Image MEB de N\_HAP

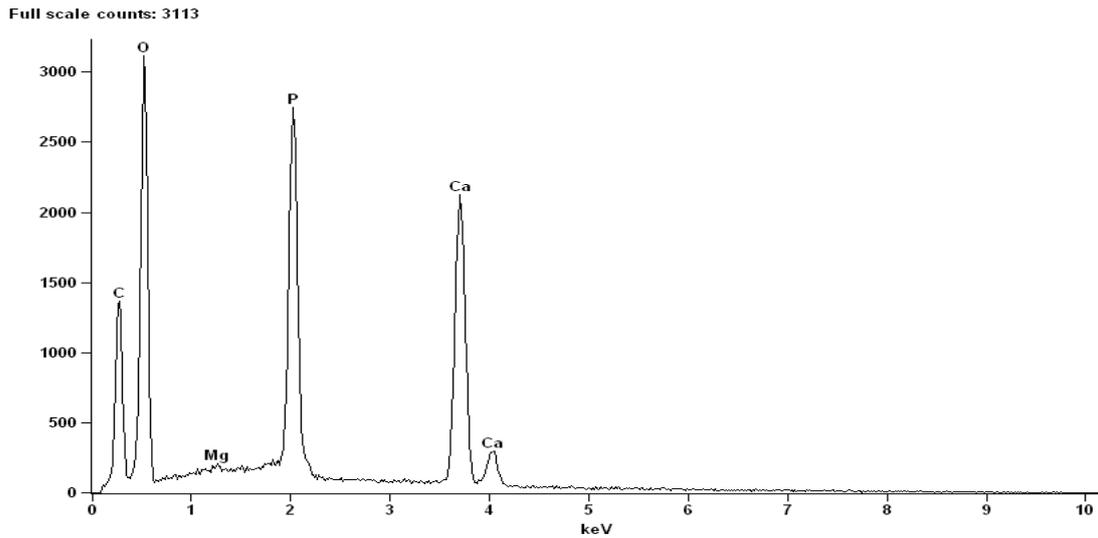
Le Microscope Electronique à Balayage Hitachi S-4500 est doté également d'un détecteur EDX Thermofisher permettant l'analyse chimique des échantillons à partir de l'élément Bore. En plus de l'analyse en un point ou de façon globale, des profils de concentration peuvent être réalisés ainsi que des cartographies donnant la répartition d'un élément chimique sur la zone observée.

#### V.5.2 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie :

L'analyse est dispersive en énergie des rayons X des éléments présents dans l'hydroxyapatite. L'analyse quantitative permet de déterminer et analyser leur composition face aux erreurs expérimentales. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau N° 8.

**Tableau N° 8 :** Analyse chimique de l'hydroxyapatite

Etat naturel	C	O	Mg	P	Ca
Composition chimique (%)	14.67	46.41	0.09	12.02	26.8



**Fig. 15 :** Spectre d'EDS de l'hydroxyapatite

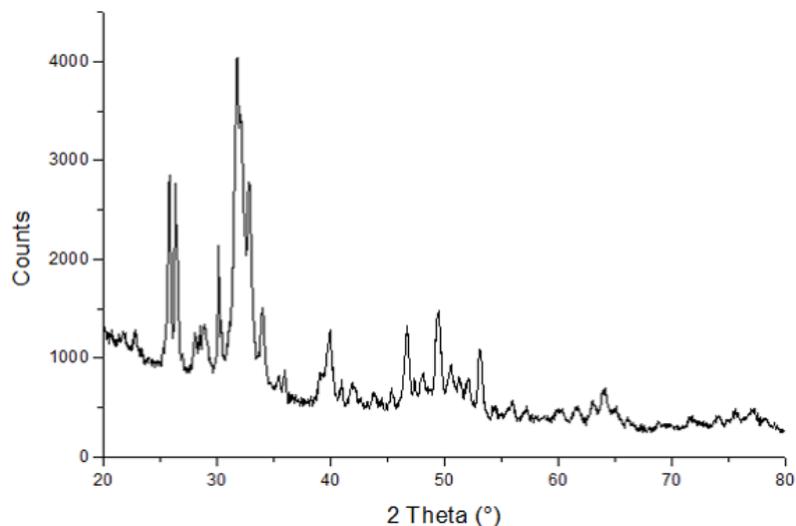
Nous constatons que l'hydroxyapatite contient un grand pourcentage des éléments O, Ca et P que Mg.

### V.5.3 Diffraction des Rayons X :

Le spectre DRX présenté sur la figure II.2 .1 est typique de ce qui est généralement observé pour les apatite naturelle et synthétique.

- L'apatite synthétique :

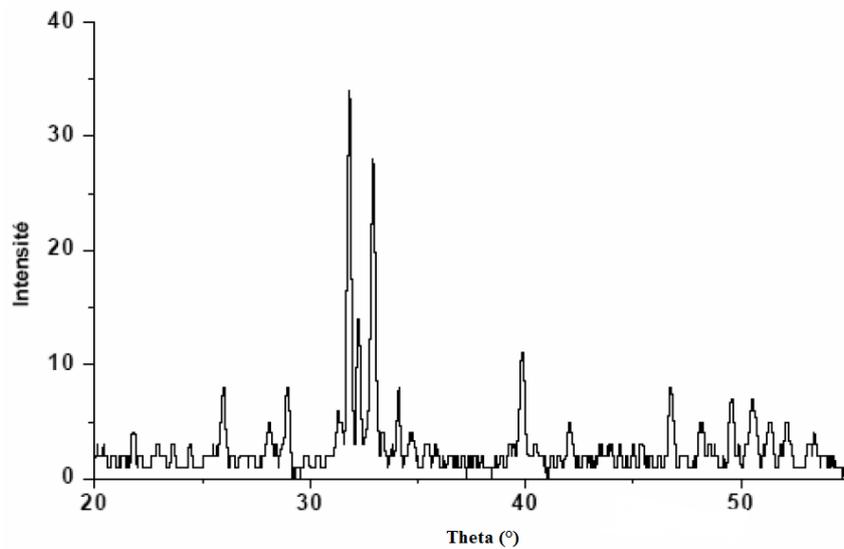
L'étude par diffraction des RX de l'hydroxyapatite sur la figure 14 : Les pics cristallographiques à  $2\theta = 25,9^\circ$ ,  $32^\circ$ ,  $32,6^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $35,5^\circ$  et  $40^\circ$  qui correspondent aux plans réticulaires (200), (211), (112), (300), (202) et (310) respectivement, confirment la formation de la structure d'hydroxyapatite



**Fig. 16 :** Diffractogramme de S\_HAP

- L'apatite naturel :

Le diffractogramme présenté dans la fig. 15 obtenu pour l'os de vache calciné, montre que cette apatite est bien cristallisée. Elle est composée essentiellement d'hydroxyapatite de formule  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  qui cristallise dans un système hexagonal compact. Le spectre comporte aussi deux pics de moindre intensité attribués au carbonate de calcium résiduel et au phosphate tricalcique qui cristallise dans un système rhomboédrique dont la maille possède les paramètres suivants :  $a = b = 10.429 \text{ \AA}$ ,  $c = 37.38 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ .



**Fig 17 :** Diffractogramme de N\_HAP

### V.5.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Le spectre infrarouge obtenu pour l'apatite met en évidence les principaux groupements fonctionnels,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{OH}^-$  contenus dans la structure caractérisant les hydroxyapatites (fig. 15). Les positions des bandes sont indiquées dans le tableau N° 9.

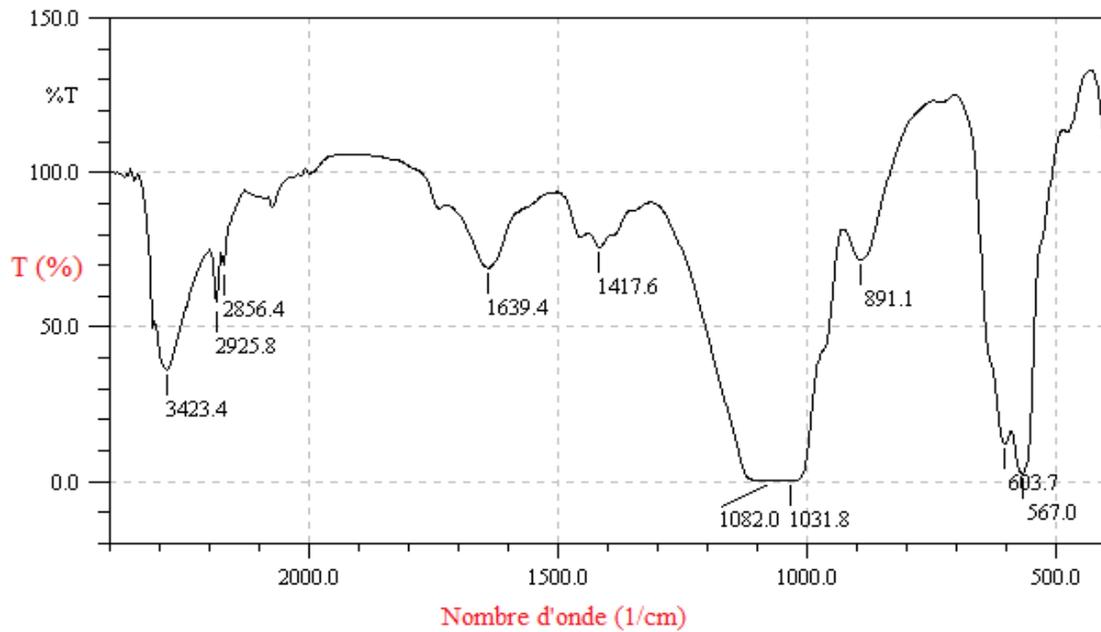


Fig. 18 : Spectre IR du S\_HAP

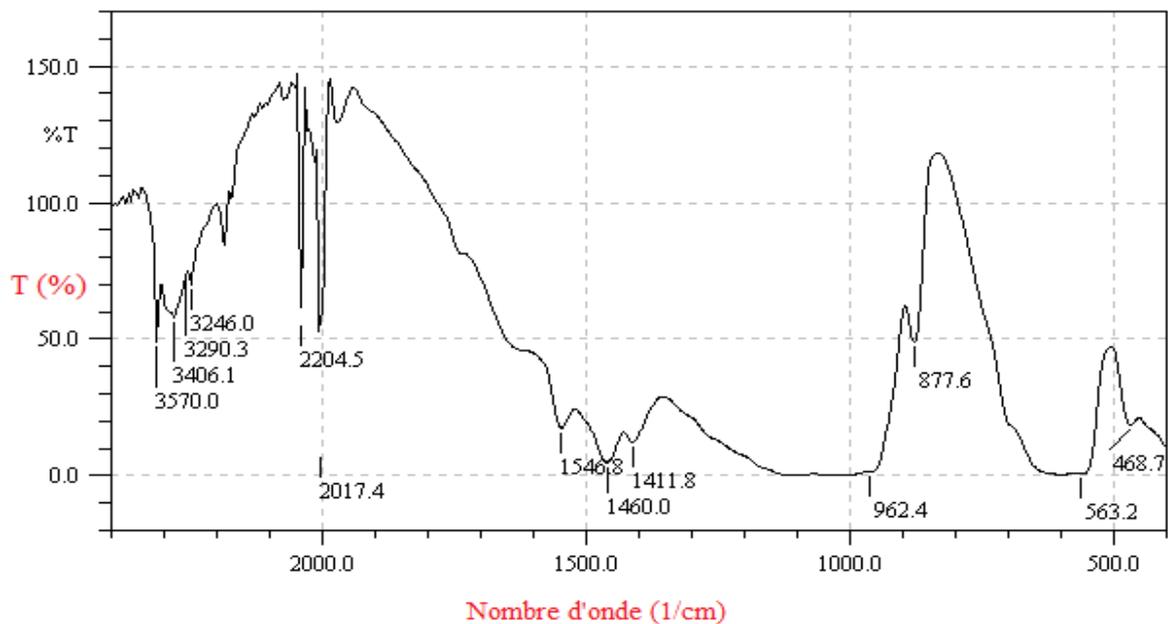


Fig. 19 : Spectre IR du N\_HAP

**Tableau N° 9 :** Attribution des bandes caractéristiques du spectre IRTF de S\_HAP

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
Bande large à 3400	Vibration d'élongation OH
Pic à 631	Déformation OH
Pics à 601 et 607	Caractéristique des PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Pics à 1030 et 1081	Caractéristique des PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Ensemble de pics à 1400-1600	Caractéristique des CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> résiduels

### V.5.5 Mesures texturales (Méthode BET) :

La surface spécifique 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<sup>-4</sup>Torr), 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.

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<sup>-4</sup> 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 :

$$\frac{1}{V[(P_0/P) - 1]} = \frac{c - 1}{V_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m c}, \quad (18)$$

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  $16,27 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ .

D'où :

$$S = n_M \delta_M \quad (19)$$

Avec :

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

$N$  : nombre d'Avogadro.

On a donc [E2]:

$$S_{S\_HAP} = 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$S_{N\_HAP} = 77 \text{ m}^2/\text{g}$$

## V.6 Etude de l'adsorption des cations métallique par l'hydroxyapatite :

### V.6.1 Réalisation de l'adsorption :

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours / min) contenant 10 mL de la solution aqueuse du cation métallique et une masse bien déterminée d'adsorbant, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases se fait par centrifugation pendant 10min à 3000 tr/min. La concentration du polluant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

### V.6.2 Méthode d'analyse :

Une analyse quantitative de cuivre et du fer sera effectuée par spectrophotométrie. L'agent complexant sera l'Arsenazo III avec une masse molaire de  $776,24 \text{ g mol}^{-1}$ . On prend un volume de 1 ml du polluant auquel on ajoute 2 mL de solution tampon approprié et 1 mL d'Arsenazo (III) de même concentration que celle du cation métallique. Les absorbances seront enregistrées à  $\lambda_{\text{max}} = 646 \text{ nm}$  pour le  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$  pour le  $\text{Fe}^{3+}$ .

### V.6.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le cation métallique utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite en traçant  $A = f(C)$ ). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution [ $10^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ] à partir d'une solution mère de  $10^{-2} \text{ M}$ .

### V.7 Optimisation des paramètres d'adsorption :

Afin de déterminer les meilleures conditions de sorption du colorant par les différents adsorbants, notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants :

- Effet du temps d'agitation :

Le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption du cation métallique est déterminé expérimentalement. Plusieurs mélanges de phase aqueuse et d'hydroxyapatite sont soumis à des agitations magnétiques pendant des durées de temps différentes et déterminées. Après séparation des deux phases par centrifugation, la quantité du cation métallique restante en phase aqueuse est déterminée par spectrophotométrie.

- Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse :

Les expériences sont suivies à ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pour une masse constante d'hydroxyapatite (0.2g) et des solutions aqueuses ayant des concentrations variables ( $10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ , et  $10^{-5} \text{ M}$ ). Les échantillons sont suivis pendant un temps d'agitation déterminé.

- Effet de la masse d'adsorbant :

Les expériences sont suivies pendant un temps d'agitation déterminé, à ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pour une concentration initiale constante de la phase aqueuse ( $10^{-3} \text{ M}$ ) et pour des masses variables d'hydroxyapatite allant de 0.1 à 1g.

- Effet de la température :

La masse d'hydroxyapatite, concentration de la phase aqueuse et temps d'agitation ont été maintenues fixes, pendant on a varié la température, allant de 25 à 80 °C

- Effet du pH :

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HNO<sub>3</sub>) et ajuster le pH et en gardant tous les autres paramètres constants, Le nitrate de cuivre et Le nitrate de fer se précipitent à pH = 10.7 et à pH = 7.51 respectivement sous forme de Cu(OH)<sub>2</sub> et Fe(OH)<sub>3</sub>

### V.8 Evaluation :

L'efficacité du procédé est déterminée par l'évaluation de la concentration instantanée du cation métallique (C<sub>t</sub> en mg/L) et par le calcul du rendement (R%) d'élimination.

$$R\% = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (20)$$

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

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (21)$$

Où

- q<sub>t</sub> : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant.
- C<sub>0</sub> et C<sub>t</sub> : 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).

**V.9 Références :**

[E1] Mme SAOULI HAMIDA Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium, thèse.

[E2] Farida Fernane, Saliha Boudia & Farid Aiouache (2014) Removal Cu(II) and Ni(II) by natural and synthetic hydroxyapatites: A comparative study, *Desalination and Water Treatment*, 52:13-15, 2856-2862, DOI:10.1080/19443994.2013.807084

# Partie C

Résultats et discussion

### VI.1 Introduction :

L'étude a été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination en faisant varier différents paramètres : le temps d'agitation, la température, concentration du colorant et masse d'adsorbant. Les principaux résultats de l'étude d'adsorption seront présentés puis discutés.

### VI.2 Dosage spectrophotométrique et courbe d'étalonnage :

La colorimétrie consiste à faire passer un flux de lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  et d'intensité  $I_0$  à travers une solution à analyser et mesurer l'intensité  $I$  transmise à la sortie de la solution. Cette intensité dépend essentiellement de la concentration de la solution étudiée ou de la solution absorbante et de l'épaisseur de la cuve.

Le Cu (II) a été préparé à partir de la solution aqueuse  $\text{Cu}^{2+} (\text{NO}_3)_2$ . On prend un volume de 1 ml du polluant (concentration  $10^{-3}$  M) auquel on ajoute 2 mL de solution tampon pH = 4 et 1 mL d'Arsénazo (III) de même concentration que celle du cuivre. Les absorbances seront enregistrées à  $\lambda_{\text{max}} = 646$  nm [60].

La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant la détermination de la concentration du polluant, en utilisant l'arsénazo III en spectroscopie UV/Visible. On a réalisé un dosage à des différentes concentrations connues de cuivre (II) et du Fer (III) avec précisions ( $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $10^{-5}$  M) utilisant l'arsénazo (III), afin de déterminer une concentration optimale des polluants qui sera utilisée au cours de cette étude. La courbe d'étalonnage est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcul de régression nous donne la droite d'équation  $y = 2367,341 x$

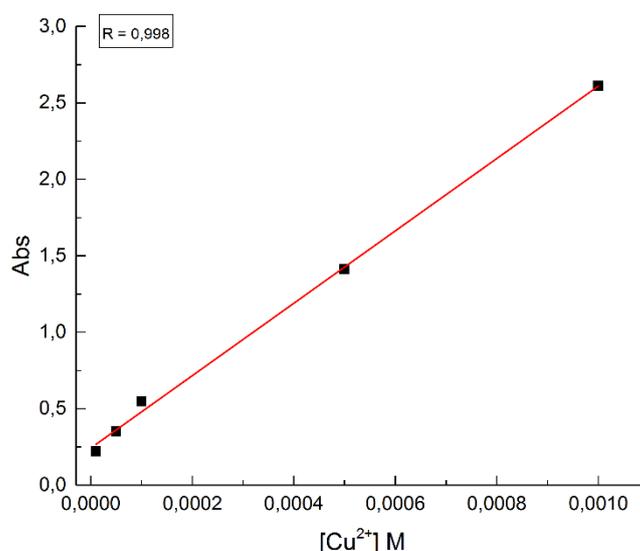


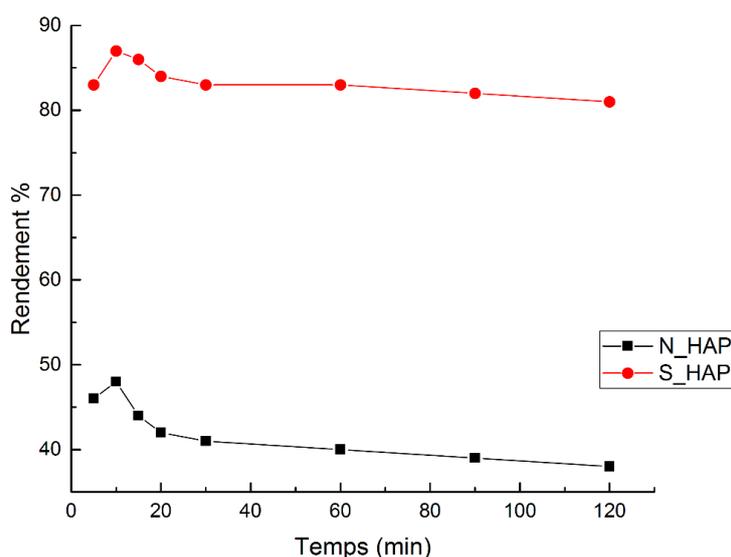
Fig. 20 : Courbe d'étalonnage du Cu<sup>2+</sup>

### VI.3 Etude paramétrique de la rétention du $\text{Cu}^{2+}$ :

Afin d'optimiser les conditions d'adsorption du cuivre, les effets de plusieurs facteurs sont étudiés.

#### VI.3.1 Etude cinétique :

Les cinétiques des réactions sont suivies pour une dose constante de N\_HAP et S\_HAP ( $m = 0.2 \text{ g}$ ) et une solution de cuivre à des concentrations initiales constante ( $10^{-3} \text{ M}$ ). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 21 qui montre que la cinétique est très rapide. Le rendement d'élimination augmente avec le temps d'agitation pour ce stabilise à 10 min pour un rendement de 48% et 87% pour N\_HAP et S\_HAP respectivement.

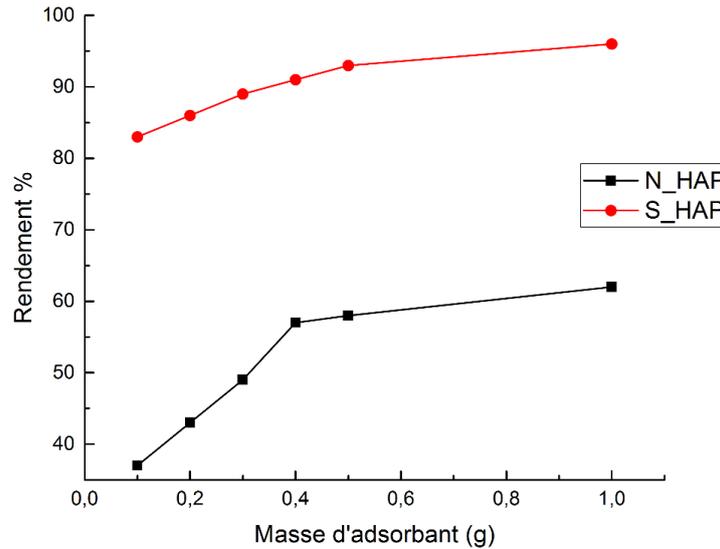


**Fig. 21 :** Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du cuivre par l'hydroxyapatite.

$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{adsorbant}} = 0.2 \text{ g}$ ,  $\text{pHi} = 4.2$ , Agitation moyenne.

#### VI.3.2 Effet de la masse :

D'après la figure 22 nous pouvons constater que le rendement d'élimination en ions  $\text{Cu}^{2+}$  augmente avec l'accroissement de la masse en adsorbat, il a atteint 62 % (N\_HAP) et 96% (N\_HAP) pour une masse égale à 1g pour les deux adsorbant.

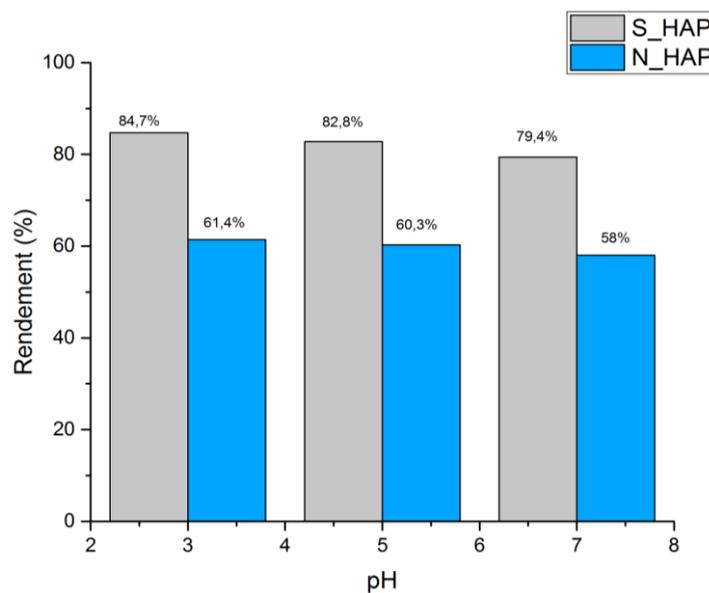


**Fig. 22 :** Effet de la dose de l'hydroxyapatite sur le rendement d'élimination du cuivre.  $[Cu^{2+}] = 10^{-3}$  M,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$ ,  $pH_i = 4.2$ , Agitation moyenne.

### VI.3.3 Effet du pH :

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'adsorption de Cu (II) est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide ( $HNO_3$ ) et ajuster le pH ( $pH = 3, 5$  et  $7$ ) et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 23.

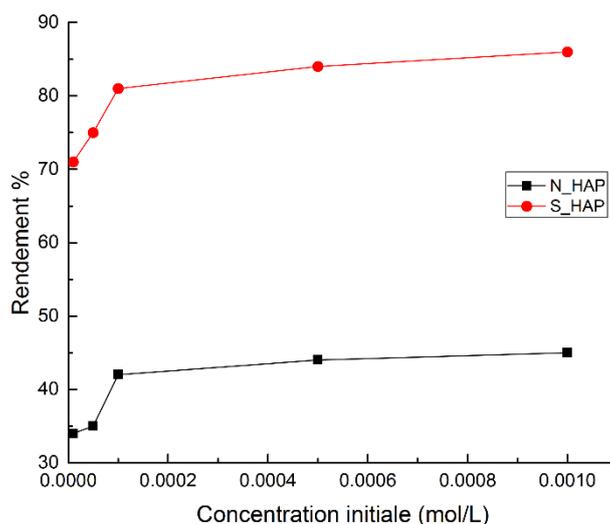
La quantité adsorbée est plus importante dans un milieu acide, le taux d'élimination des ions  $Cu^{2+}$  a atteint à  $pH = 3$  un maximum de 84.7% et 61.4% pour S\_HAP et N\_HAP respectivement.



**Fig. 23 :** Effet du pH sur le rendement d'élimination du cuivre par l'hydroxyapatite.  $[Cu^{2+}] = 10^{-3}$  M,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_{\text{adsorbant}} = 0.2\text{ g}$ ,  $t = 10\text{ min}$ , Agitation moyenne.

### VI.3.4 Effet de la concentration du $\text{Cu}^{2+}$ :

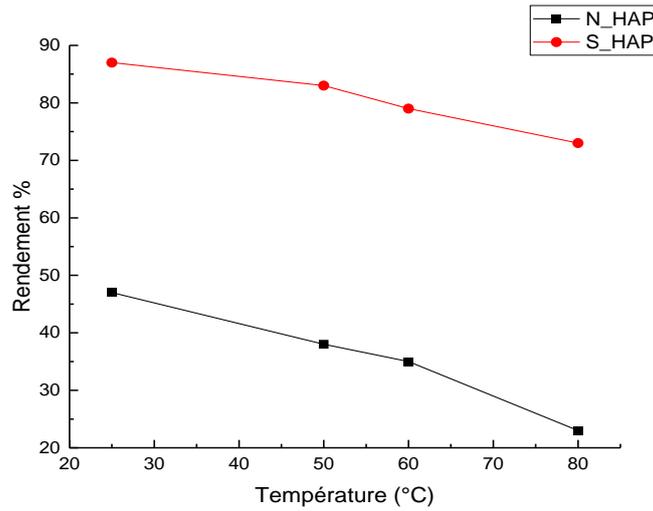
Les cinétiques des réactions sont suivies à pour une dose constante d'hydroxyapatite (0.2g) et des solutions du cuivre à des concentrations initiales variables de  $10^{-5}$  M à  $10^{-3}$  M. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 24. Le rendement augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du cuivre. En effet le maxima d'élimination à l'équilibre est 45% (N\_HAP) et 68% (S\_HAP) pour une concentration initiale du cuivre égale à  $10^{-3}$  M.



**Fig. 24 :** Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du cuivre par l'hydroxyapatite.  $t = 10$  min,  $T = 20$  °C,  $m_{\text{adsorbant}} = 0.2$  g,  $\text{pHi} = 4.2$ , Agitation moyenne.

### VI.3.5 Effet de température :

Afin d'établir le temps de contact à l'équilibre, des expériences d'adsorption sont réalisés à différentes températures allant de 25 à 80 °C. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 25. Les résultats obtenus étaient prévisibles car l'adsorption est un phénomène exothermique et donc plus la température est basse plus le rendement est élevé.



**Fig. 25 :** Effet de la température sur le rendement d'élimination du cuivre par l'hydroxyapatite. [Cu<sup>2+</sup>] = 10<sup>-3</sup> M, t = 10 min, m<sub>adsorbant</sub> = 0.2 g, pHi = 4.2, Agitation moyenne.

**VI.3.6 Etude thermodynamique :**

La détermination des paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$ ) de l'extraction du cuivre (II) par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques suivantes :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \tag{22}$$

$$\ln \Delta G^0 = -RT \ln K_{ad} \tag{23}$$

De ces deux équations, on tire l'expression suivante :

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{24}$$

Avec :

$$K_{ad} = \frac{q_e \left(\frac{m}{v}\right)}{\left[c_0 - q_e \frac{m}{v}\right]} \tag{25}$$

Où :

Kd: Coefficient de distribution pour l'adsorption

T: Température absolue (K),

Co: Concentration initiale du cation métallique

Ce: Concentration à l'équilibre du cation métallique

R: Constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mole),

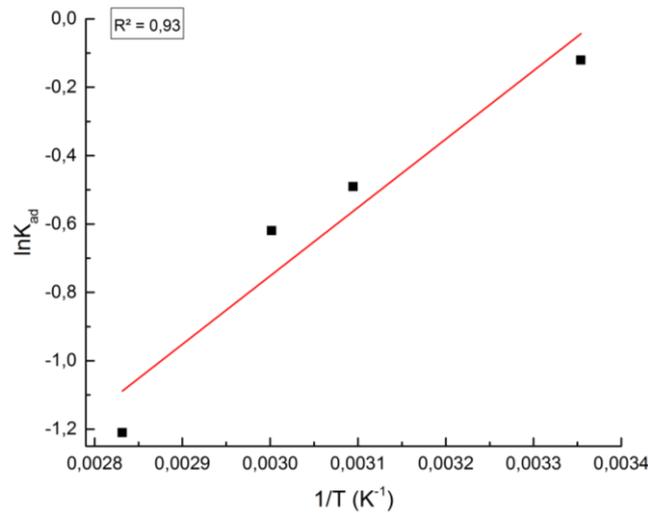


Fig. 26 : Évolution de Ln Kd en fonction de 1/T pour l’adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> sur l’apatite N\_HAP.

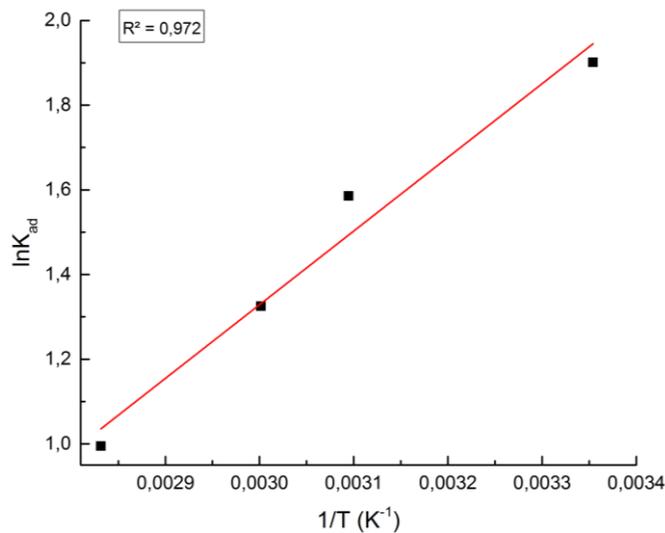


Fig. 27 : Évolution de Ln Kd en fonction de 1/T pour l’adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> sur l’apatite S\_HAP

Les paramètres thermodynamiques : chaleurs d’adsorption  $\Delta H^\circ$  et l’entropie  $\Delta S^\circ$  sont déterminées graphiquement en portant Ln Kd en fonction de l’inverse de la température de milieu.

D’après la Figures 52, nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G$  sont résumées dans le tableau suivant.

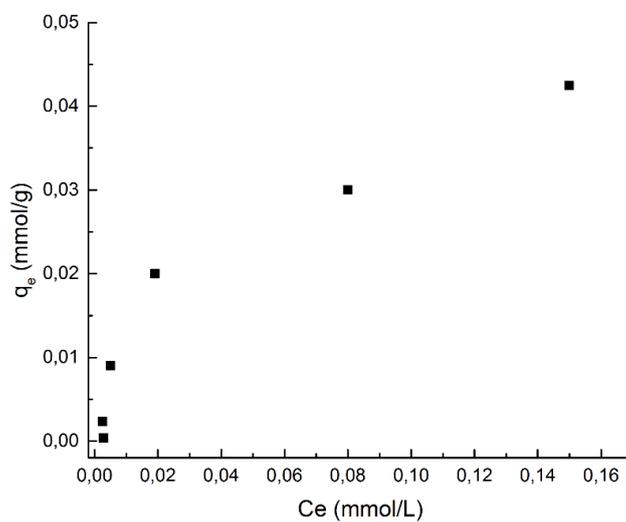
Tableau N° 10 : Paramètres thermodynamiques d’adsorption du Cu<sup>2+</sup> par HAP

	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)			
			298 °K	323 °K	333 °K	353 °K
N_HAP	-16.63	-56.15	-0.3	-1.319	-1.716	-3.554
S_HAP	-14.47	-32.28	-4.712	-4.259	-3.669	-2.919

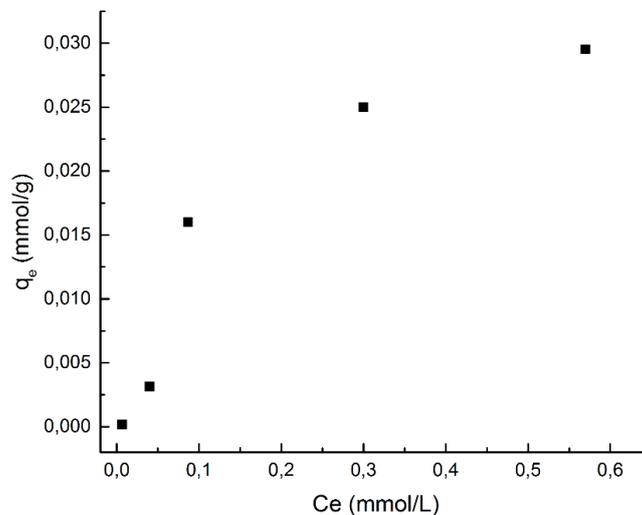
D'après le tableau ci-dessus, la valeur négative de  $\Delta H^\circ$  confirme que la réaction d'élimination du cuivre par l'apatite suit un processus exothermique. La valeur de  $\Delta S^\circ$  ( $\Delta S^\circ < 0$ ) indique une diminution du désordre. L'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), montre que le processus d'extraction est spontané. L'augmentation de  $\Delta G^\circ$ , indique que le processus d'adsorption des cations  $\text{Cu}^{2+}$  par le matériau est défavorisé par le chauffage.

### VI.3.7 Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur S\_HAP et N\_HAP à des concentrations initiales en  $\text{Cu}^{2+}$  variables avec un temps de contact de 10 min sont représentées par les figures 28 et 29 qui montrent que l'isotherme est du type L.



**Fig. 28** : Isotherme d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur S\_HAP à des concentrations variables en  $\text{Cu}^{2+}$  (T = 20 °C, pH<sub>i</sub> = 3.8, m = 0.2g, t = 10 min)

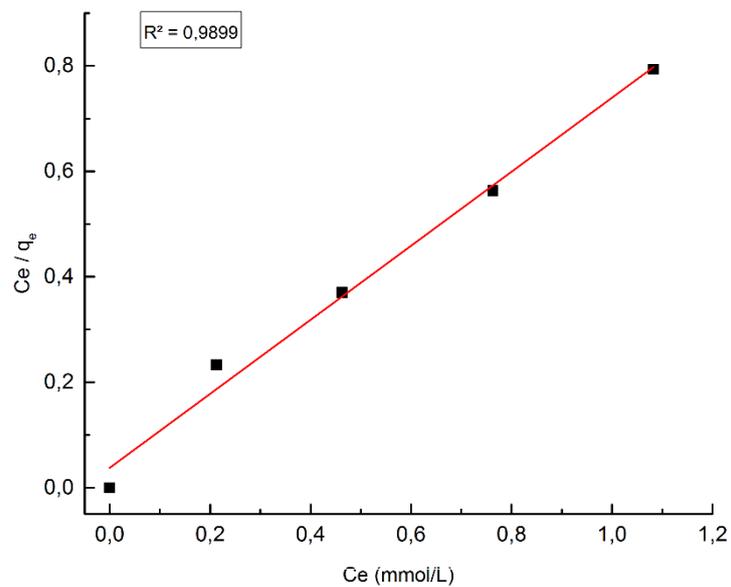


**Fig. 29** : Isotherme d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur N\_HAP à des concentrations variables en  $\text{Cu}^{2+}$  (T = 20 °C, pH<sub>i</sub> = 3.8, m<sub>N\_HAP</sub> = 0.2g, t = 10 min)

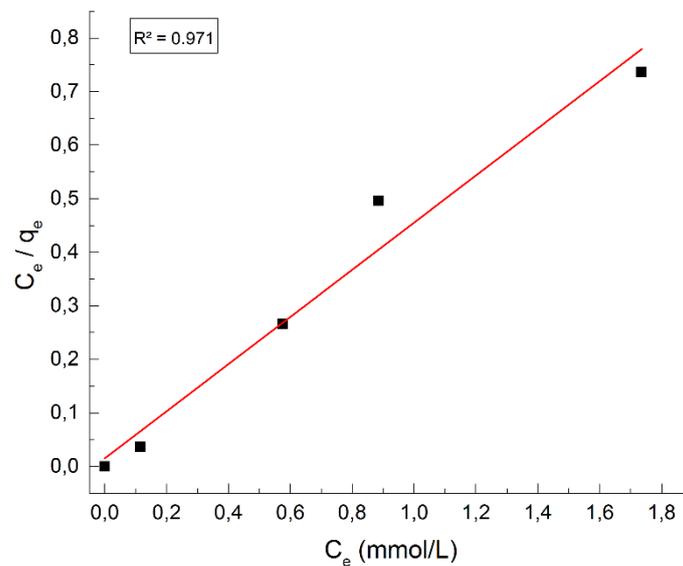
Ce type d'isotherme signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant.

**VI.3.7.1 Isotherme de Langmuir :**

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur S\_HAP et N\_HAP selon les modèles de Langmuir sont illustrées par les figures 30 et 31.



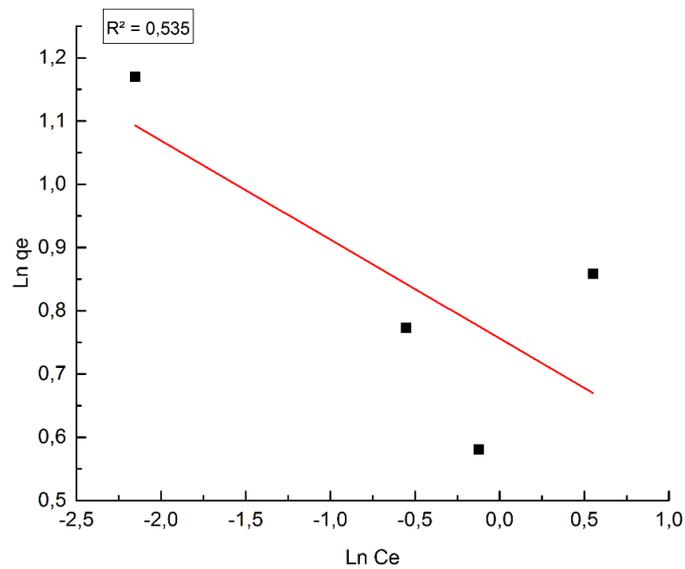
**Fig. 30 :** Linéarisation selon Langmuir pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite N\_HAP.



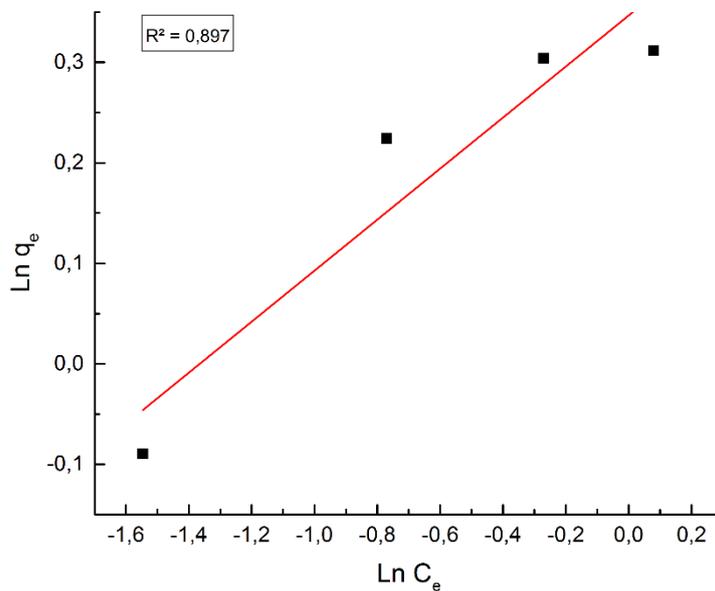
**Fig. 31 :** Linéarisation selon Langmuir pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite S\_HAP.

**VI.3.7.2 Isotherme de Freundlich :**

Les isothermes d'adsorption de Freundlich peuvent être décrites par la relation :



**Fig. 32 :** Linéarisation selon Freundlich pour l'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> sur l'apatite S\_HAP.



**Fig. 33 :** Linéarisation selon Freundlich pour l'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> sur l'apatite N\_HAP.

La représentation de lnCa en fonction de lnCe pour les deux types d'apatites S\_HAP (Figure 32) et N\_HAP (Figure 33) donne deux droites d'équations :

$$\ln Ca = -0.15632 \ln Ce + 0.75632 \text{ avec } R^2 = 0.535 \text{ pour (S\_HAP)}$$

$$\ln Ca = 0.25391 \ln Ce + 0.34668 \text{ avec } R^2 = 0,897 \text{ pour (N\_HAP)}$$

A partir des équations de ces droites, nous avons calculé les valeurs des constantes Cm et b (modèle de Langmuir) et Kf et nf (modèle de Freundlich), relatives aux deux apatites dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 11.

**Tableau N° 11 :** Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d’adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> les apatites S\_HAP et N\_HAP

Type d’apatite	Langmuir			Freundlich		
	q <sub>m</sub>	b	R <sup>2</sup>	n <sub>f</sub>	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
S_HAP	7.816	2.50	0.971	-6.39	2.13	0.535
N_HAP	30.31	0.61	0.9899	3.93	1.414	0.897

D’après les figures 30, 31, 32 et 33 et en se basant sur les coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d’adsorption des deux modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour décrire l’adsorption des ions Cu<sup>2+</sup>

### VI.3.8 Modèle cinétique

#### VI.3.8.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Dans ce modèle (modèle de Lagergren), on suppose que la vitesse de sorption à l’instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l’équilibre (q<sub>e</sub>) et la quantité (q<sub>t</sub>) adsorbée à cet instant et que l’adsorption peut être réversible La loi de vitesse s’écrit :

$$\ln( q_e - q_t ) = \ln q_e - k_1 t \tag{26}$$

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l’équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur au temps d’équilibre et le temps de contact.

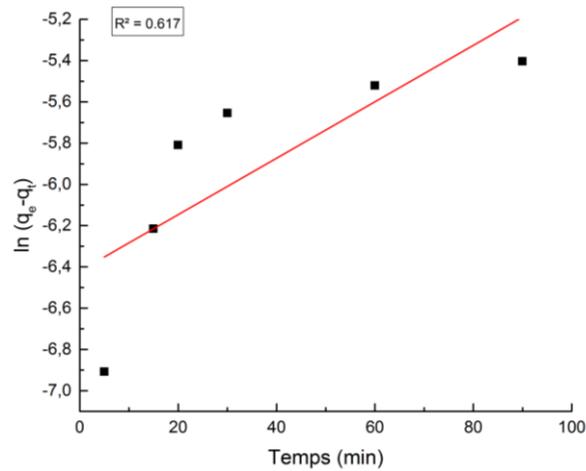


Fig. 34 : Linéarisation du pseudo premier ordre pour l’adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> sur l’apatite N\_HAP

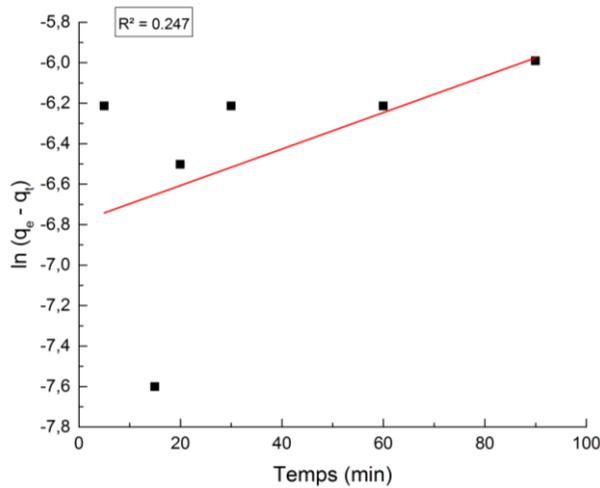


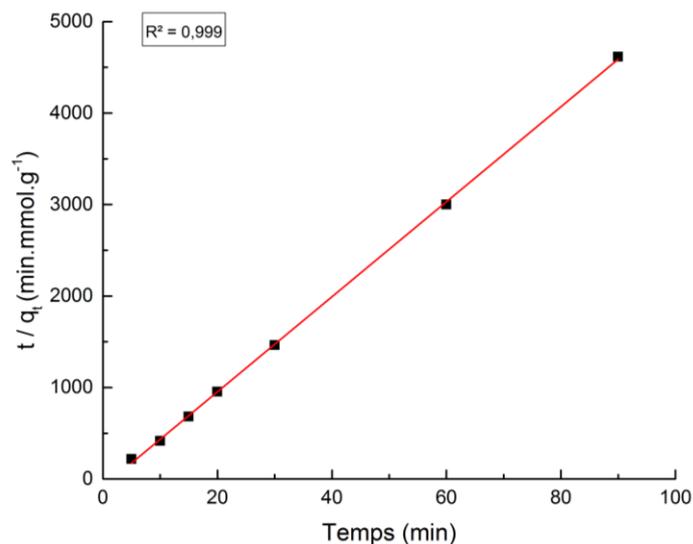
Fig. 35 : Linéarisation du pseudo premier ordre pour l’adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> sur l’apatite S\_HAP

**VI.3.8.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre :**

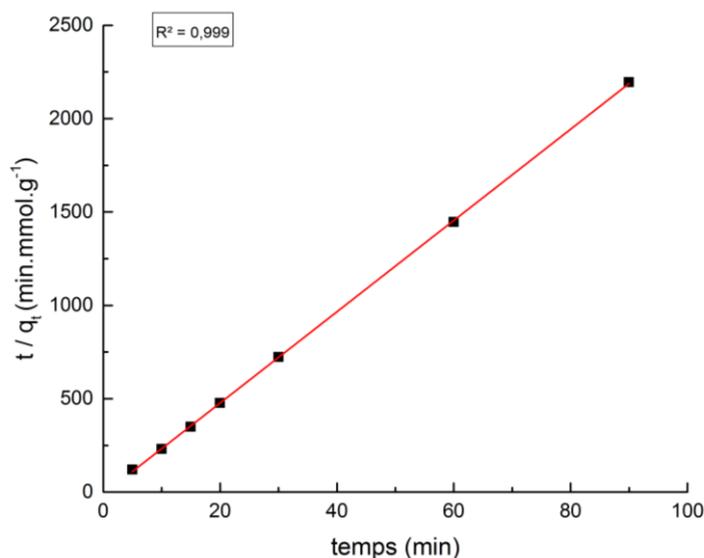
Le modèle cinétique du pseudo second ordre a pour équation mathématique la relation linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q} + \frac{1}{q e} t$$

Le modèle cinétique du pseudo second ordre représente la relation qui lie le rapport entre le temps d’agitation et la capacité de rétention à ce temps, inférieur au temps d’équilibre et le temps de contact entre l’adsorbant et le cuivre. La courbe t /qt en fonction de t est présentée dans la figure 36 et 37.



**Fig. 36 :** Linéarisation du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite N\_HAP



**Fig. 37 :** Linéarisation du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'apatite S\_HAP

D'après les figures 34, 35, 36 et 37 on remarque que la courbe est une droite. Le coefficient de corrélation obtenu (0,999) est élevé par rapport à celui du premier ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique d'adsorption de l'ion du cuivre.

#### VI.4 Etude paramétrique de la rétention du Fe (III) :

Dans un domaine de concentration allant de 0 à  $10^{-5}$  M, la courbe d'étalonnage du colorant étudié est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcul de régression nous donne la droite optimale d'équation :  $y = 2342,01664 x$

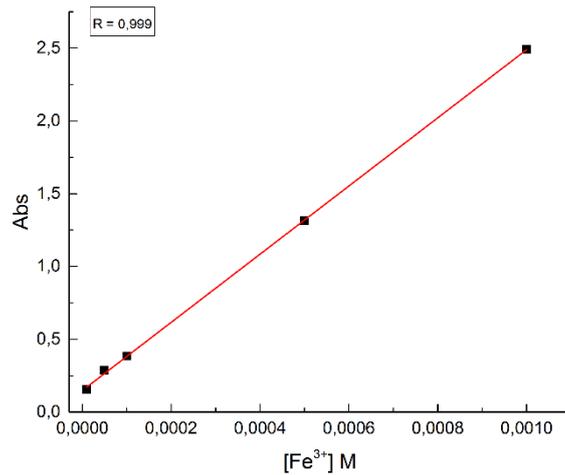


Fig. 38 : Courbe d'étalonnage du Fe<sup>3+</sup>

VI.4.1 Etude cinétique :

Les cinétiques des réactions sont suivies à (20°C) pour une dose constante de HAP (m = 0.2 g) et une solution de fer à des concentrations initiales constante (10<sup>-3</sup>M). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 39 qui montre que la cinétique est très rapide. Le rendement d'élimination augmente avec le temps d'agitation qui se stabilise à 20 min pour N\_HAP avec un rendement de 50.9% et 15 min pour S\_HAP avec un rendement de 85.2%.

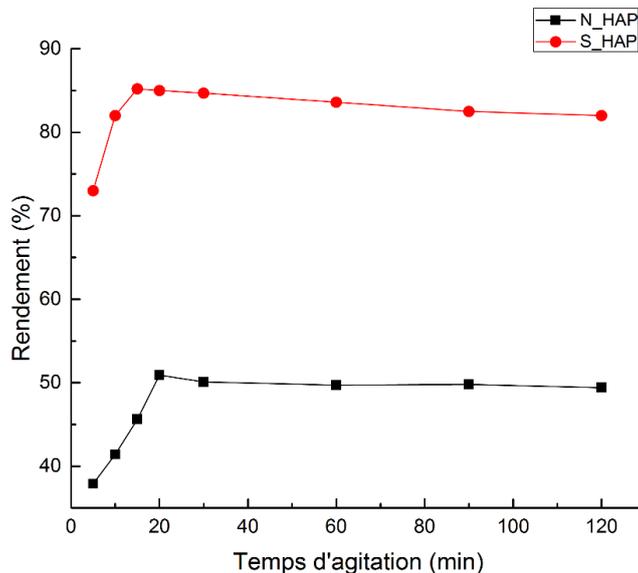
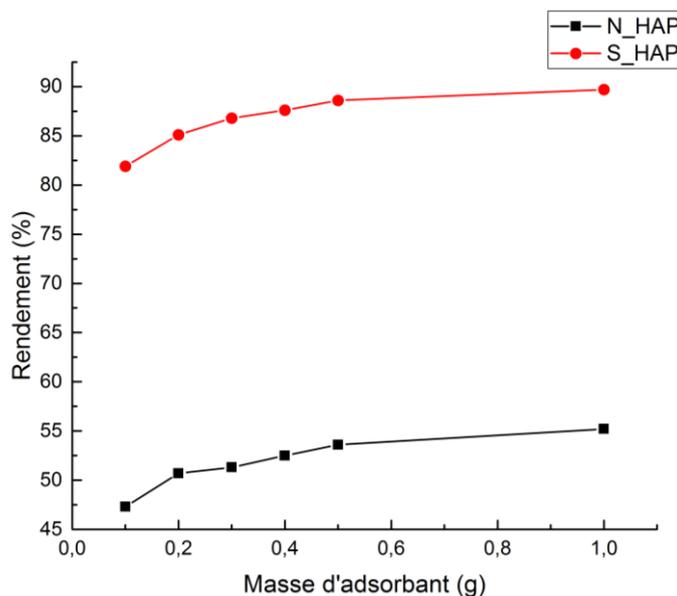


Fig. 39 : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du fer par l'hydroxyapatite. [Fe<sup>3+</sup>] = 10<sup>-3</sup>M, T = 20 °C, m<sub>adsorbant</sub> = 0.2 g, pH<sub>i</sub> = 2.3, Agitation moyenne

#### VI.4.2 Effet de la masse :

D'après la figure 40 nous pouvons constater que le rendement d'élimination en ions  $\text{Fe}^{3+}$  augmente avec l'accroissement de la masse initiale de l'hydroxyapatite naturelle a atteint 55.2 % pour une masse de N\_HAP égale à 1g et 89.7 % pour une masse de S\_HAP égale à 1g.

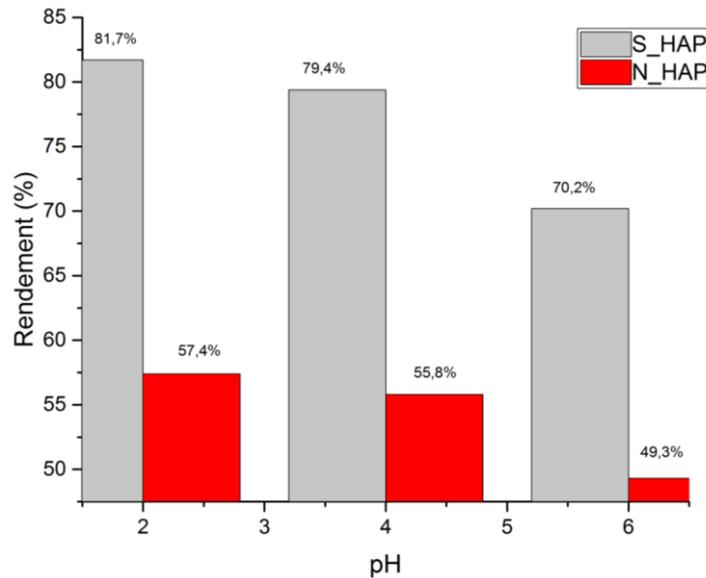


**Fig. 40 :** Effet de la dose de l'hydroxyapatite sur le rendement d'élimination du fer.  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{S\_HAP}} = 15 \text{ min}$ ,  $t_{\text{N\_HAP}} = 20 \text{ min}$ ,  $\text{pHi} = 2.3$ , Agitation moyenne

#### VI.4.3 Effet de pH :

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction de Fe (III) est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide ( $\text{HNO}_3$ ) et ajuster le pH (2, 4 et 6) et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 41.

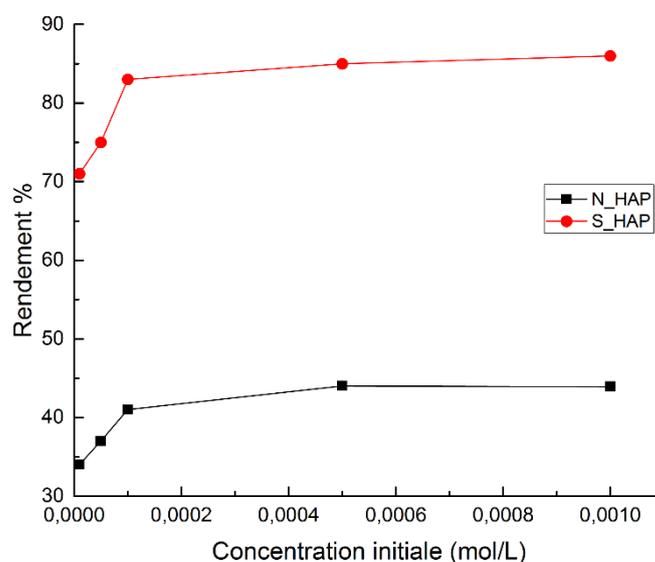
Le pH des solutions est convenablement choisi d'une part pour éviter la précipitation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sous forme  $\text{Fe}(\text{OH})_3$



**Fig. 41 :** Effet du pH sur le rendement d'élimination du fer par l'hydroxyapatite.  $[Fe^{3+}] = 10^{-3} M$ ,  $T = 20\text{ }^{\circ}C$ ,  $m_{\text{adsorbant}} = 0.2\text{ g}$ ,  $t_{S\_HAP} = 15\text{min}$ ,  $t_{N\_HAP} = 20\text{ min}$ , Agitation moyenne

**VI.4.4 Effet de la concentration du  $Fe^{3+}$  :**

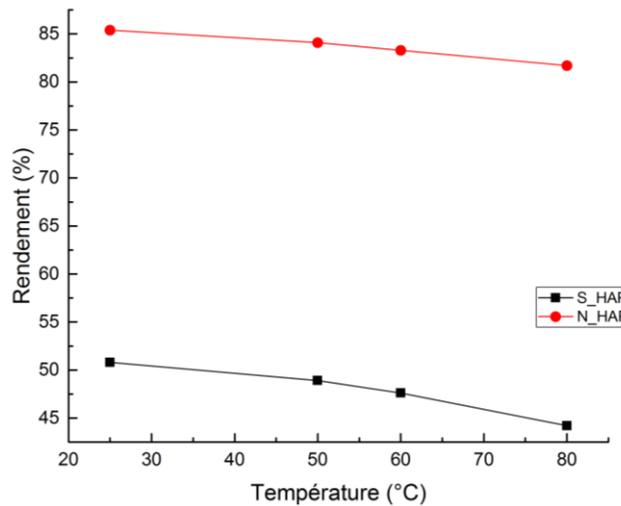
Les cinétiques des réactions sont suivies à pour une dose constante d'hydroxyapatite (0.2g) et des solutions du fer à des concentrations initiales variables de  $10^{-5} M$  à  $10^{-3} M$ . Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 42. Le rendement d'éliminations du fer augmente avec l'augmentation de sa concentration initiale. En effet le maxima d'élimination à l'équilibre est 45.6% (N\_HAP) et 85.2% (S\_HAP) pour une concentration initiale du cuivre égale à  $10^{-3} M$ .



**Fig. 42 :** Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du fer par l'hydroxyapatite,  $T=20\text{ }^{\circ}C$ ,  $t_{S\_HAP} = 15\text{min}$ ,  $t_{N\_HAP} = 20\text{ min}$ ,  $m_{\text{adsorbant}} = 0.2\text{ g}$ ,  $pHi = 2.3$ , Agitation moyenne.

**VI.4.5 Effet de température :**

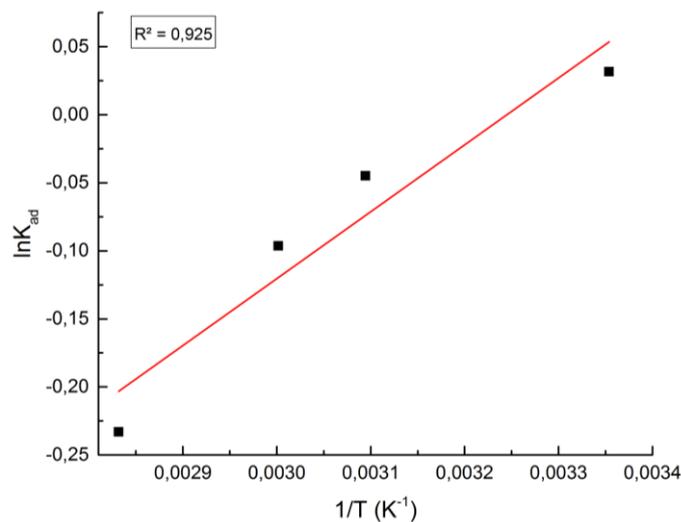
Afin d'établir le temps de contact à l'équilibre, des expériences d'adsorption sont réalisées à différentes températures allant de 25 à 80 °C. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 43. Les résultats obtenus étaient prévisibles car l'adsorption est un phénomène exothermique généralement et donc plus la température est basse plus le rendement est élevé.



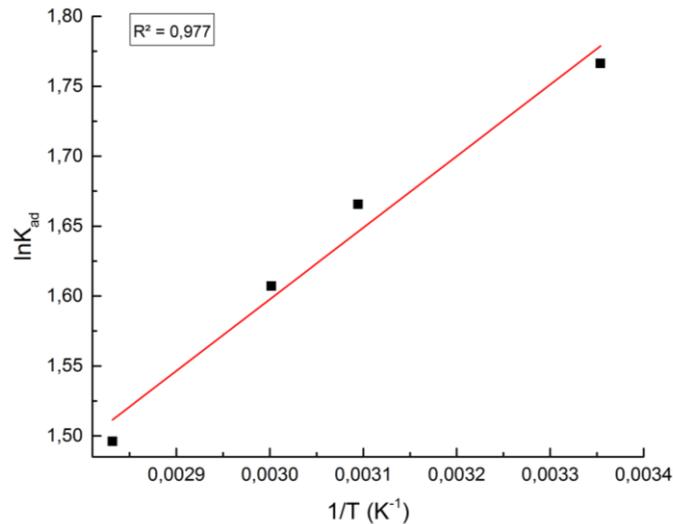
**Fig. 43 :** Effet de la température sur le rendement d'élimination du fer par l'hydroxyapatite.  $[Fe^{3+}] = 10^{-3} M$ ,  $t_{S\_HAP} = 15min$ ,  $t_{N\_HAP} = 20 min$ ,  $m_{adsorbant} = 0.2 g$ ,  $pHi = 2.3$ , Agitation moyenne

**VI.4.6 Etude thermodynamique :**

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption  $\Delta H^\circ$ , l'entropie  $\Delta S^\circ$  et l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$ ), pour l'adsorption du fer par l'apatite sont déterminés en utilisant les équations (22 – 25)



**Fig. 44 :** Évolution de Ln Kd en fonction de 1/T pour l'adsorption des ions  $Fe^{3+}$  sur l'apatite N\_HAP.



**Fig. 45 :** Évolution de Ln K<sub>d</sub> en fonction de 1/T pour l'adsorption des ions Fe<sup>3+</sup> sur l'apatite S\_HAP.

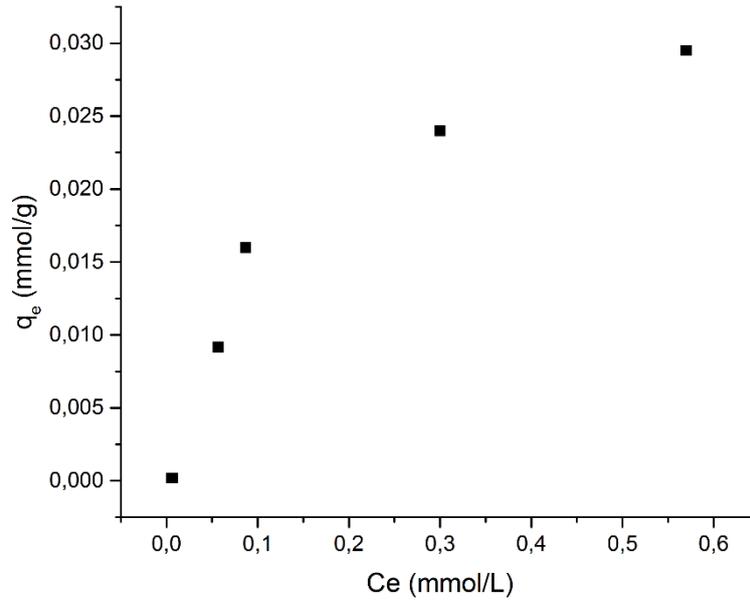
**Tableau N° 12 :** Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Fe<sup>3+</sup> par les apatites S\_HAP et N\_HAP

	$\Delta H^0$ (KJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/mol.K)	$\Delta G^0$ (KJ/mol)			
			298 °K	323 °K	333 °K	353 °K
N_HAP	-40.87	-13.26	-6.84	-2.67	-1.2	-0.84
S_HAP	-42.55	-0.515	-4.378	-4.47	-4.451	-4.392

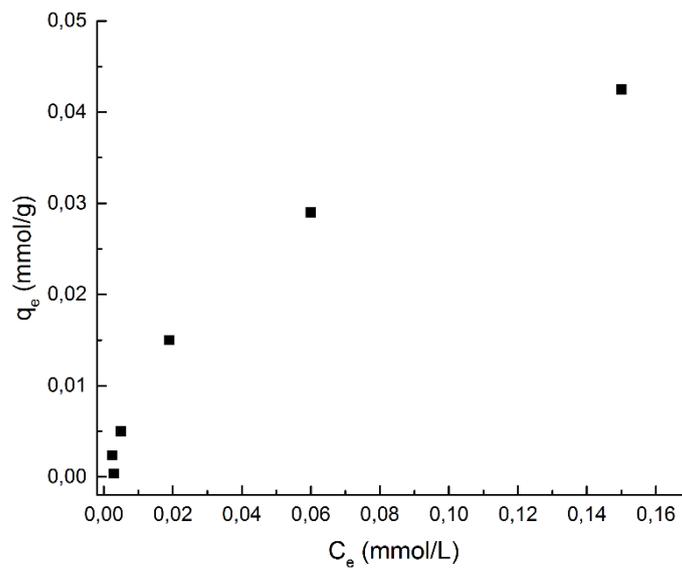
D'après le tableau ci-dessus, la valeur négative de  $\Delta H^0$  confirme que la réaction d'élimination du fer par l'apatite suit un processus exothermique. La valeur de  $\Delta S^0$  ( $\Delta S^0 < 0$ ) indique une diminution du désordre. L'enthalpie libre ( $\Delta G^0$ ), montre que le processus d'extraction est spontané. L'augmentation de  $\Delta G^0$ , indique que le processus d'adsorption des cations Fe<sup>3+</sup> par le matériau est défavorisé par le chauffage.

#### VI.4.7 Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption des ions Fe<sup>3+</sup> sur S\_HAP et N\_HAP à des concentrations initiales en Fe<sup>3+</sup> variables et après 10 min d'agitation sont représentées par les figures 46 et 47 montrent que l'isotherme est du type L.



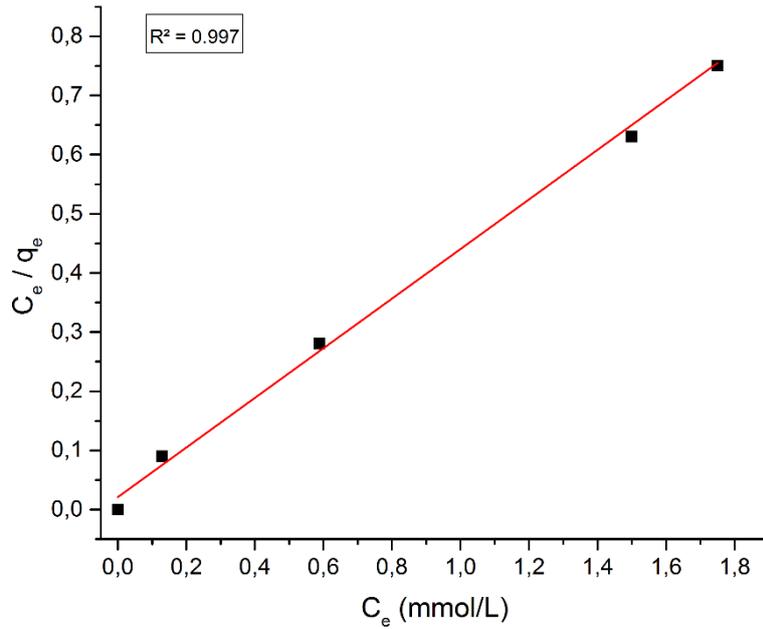
**Fig. 46** : Isotherme d'adsorption des ions  $Fe^{3+}$  sur S\_HAP à des concentrations variables en  $Fe^{3+}$  ( $T = 20\text{ }^{\circ}C$ ,  $pHi = 2.5$ ,  $m_{N\_HAP} = 0.2g$ ,  $t = 15\text{ min}$ )



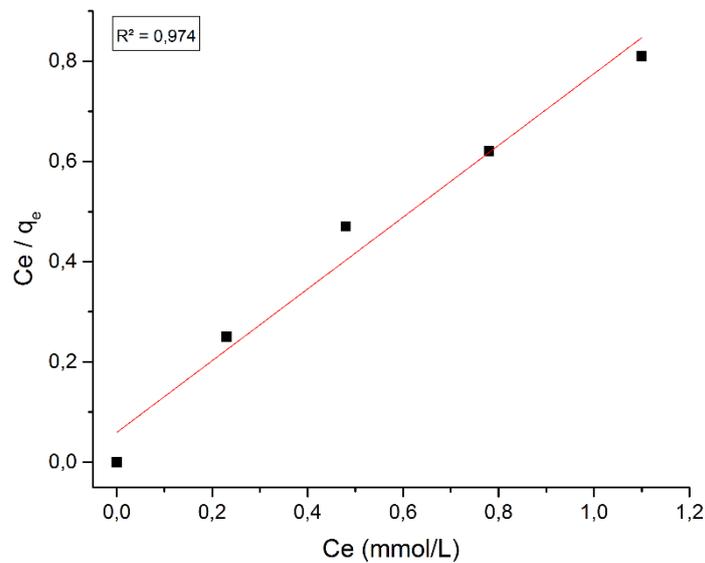
**Fig. 47** : Isotherme d'adsorption des ions  $Fe^{3+}$  sur N\_HAP à des concentrations variables en  $Fe^{3+}$  ( $T = 20\text{ }^{\circ}C$ ,  $pHi = 2.5$ ,  $m_{N\_HAP} = 0.2g$ ,  $t = 20\text{ min}$ )

#### VI.4.7.1 Isotherme de Langmuir :

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption des ions  $Fe^{3+}$  sur S\_HAP et N\_HAP selon les modèles de Langmuir sont illustrées par les figures 48 et 49.



**Fig. 48 :** Représentation linéaire de l’isotherme de Langmuir relative à l’adsorption des ions  $Fe^{3+}$  sur l’apatite synthétique S\_HAP.



**Fig. 49 :** Linéarisation selon Langmuir pour l’adsorption des ions  $Fe^{3+}$  sur l’apatite N\_HAP.

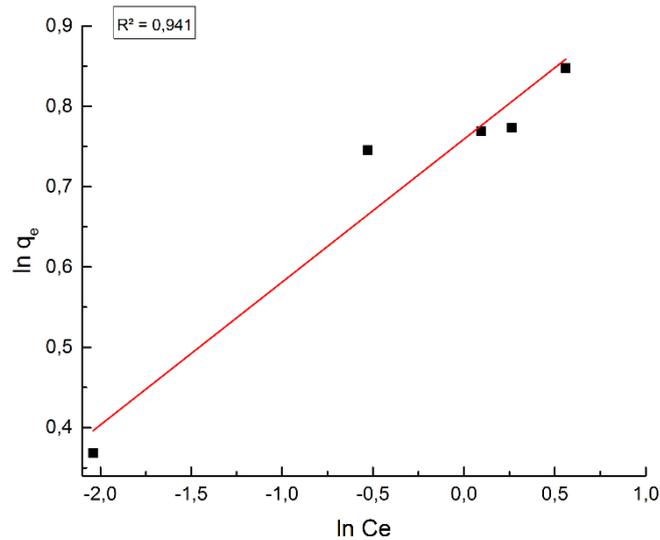
La représentation de  $C_e/C_a$  en fonction de la concentration  $C_e$  pour les deux types d’apatites S\_HAP (Figure 48) et N\_HAP (Figure 49) donne deux droites d’équations :

$$\frac{C_e}{C_a} = 0,41939 C_e + 0,02103 \text{ avec } R^2 = 0,996 \text{ pour (S\_HAP)}$$

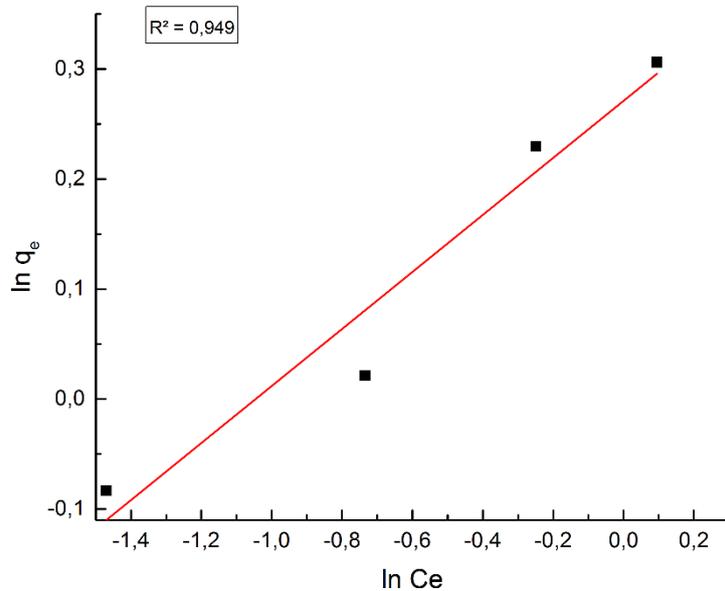
$$\frac{C_e}{C_a} = 0,71571 C_e + 0,05926 \text{ avec } R^2 = 0,974 \text{ pour (N\_HAP)}$$

**VI.4.7.2 Isotherme de Freundlich :**

L'équation de Freundlich est appliquée pour l'adsorption de l'ion du fer sur l'apatite. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure suivante :



**Fig. 50 :** Linéarisation selon Freundlich pour l'adsorption des ions Fe<sup>3+</sup> sur l'apatite S\_HAP.



**Fig. 51 :** Linéarisation selon Freundlich pour l'adsorption des ions Fe<sup>3+</sup> sur l'apatite N\_HAP.

La représentation de  $\ln C_a$  en fonction de  $\ln C_e$  pour les deux types d'apatites S\_HAP (Figure 50) et N\_HAP (Figure 51) donne deux droites d'équations :

$$\ln C_a = 0,4245 \ln C_e + 0,02291 \text{ avec } R^2 = 0,949 \text{ pour (S\_HAP)}$$

$$\ln C_a = 0,25931 \ln C_e + 0,27111 \text{ avec } R^2 = 0,949 \text{ pour (N\_HAP)}$$

A partir des équations de ces droites, nous avons calculé les valeurs des constantes  $C_m$  et  $b$  (modèle de Langmuir) et  $K_f$  et  $n_f$  (modèle de Freundlich), relatives aux deux apatites dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 13.

**Tableau N° 13 :** Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption des ions  $Fe^{3+}$  par les apatites S\_HAP et N\_HAP.

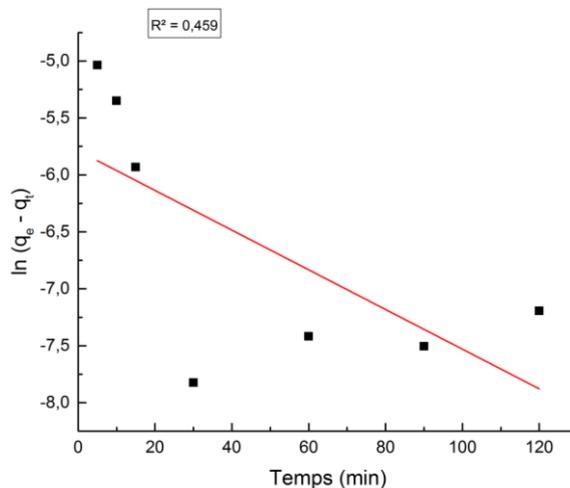
Type d'apatite	Langmuir			Freundlich		
	$C_m$	$b$	$R^2$	$n_f$	$K_f$	$R^2$
S_HAP	28.055	0.048	0.996	2.38	1.023	0.949
N_HAP	8.099	0.36	0.974	3.85	1.311	0.949

D'après les figures 48, 49, 50 et 51 et en se basant sur les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption des ions  $Fe^{3+}$ .

#### VI.4.8 Modèle cinétique :

##### VI.4.8.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

La linéarisation du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions  $Fe^{3+}$ . La courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  est présentée dans la figure 52 et 53.



**Fig. 52 :** Linéarisation du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions  $Fe^{3+}$  sur l'apatite N\_HAP

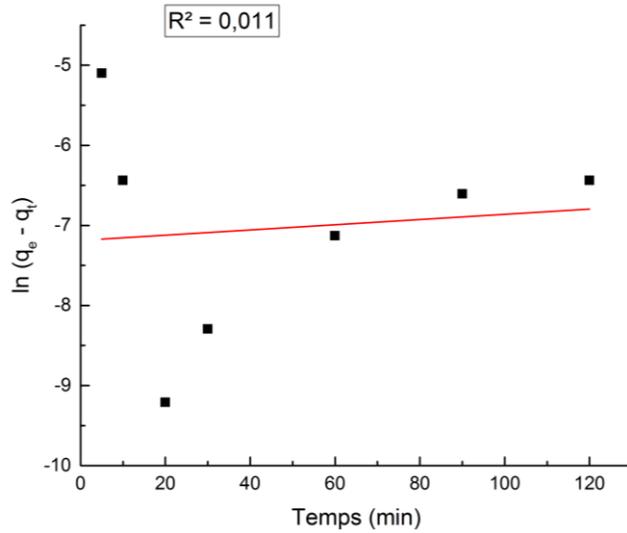


Fig. 53 : Linéarisation du pseudo premier ordre pour l'adsorption des ions Fe<sup>3+</sup> sur l'apatite S\_HAP

VI.4.8.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre :

La linéarisation du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions Fe<sup>3+</sup>. La courbe t/qt en fonction de t est présentée dans la figure 54 et 55.

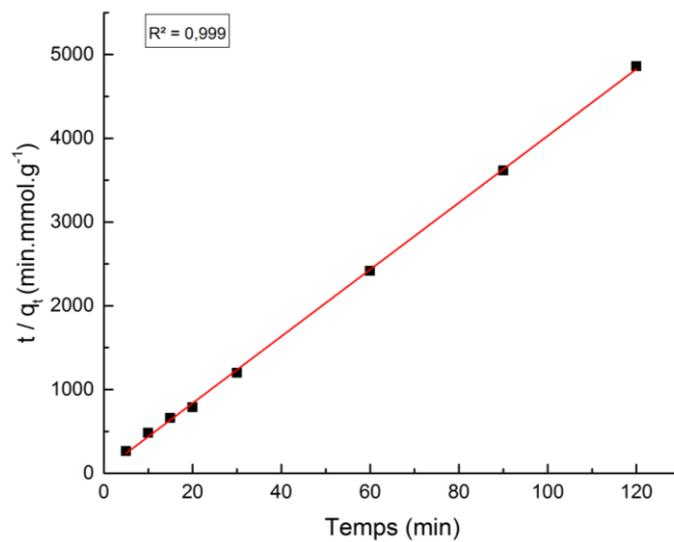
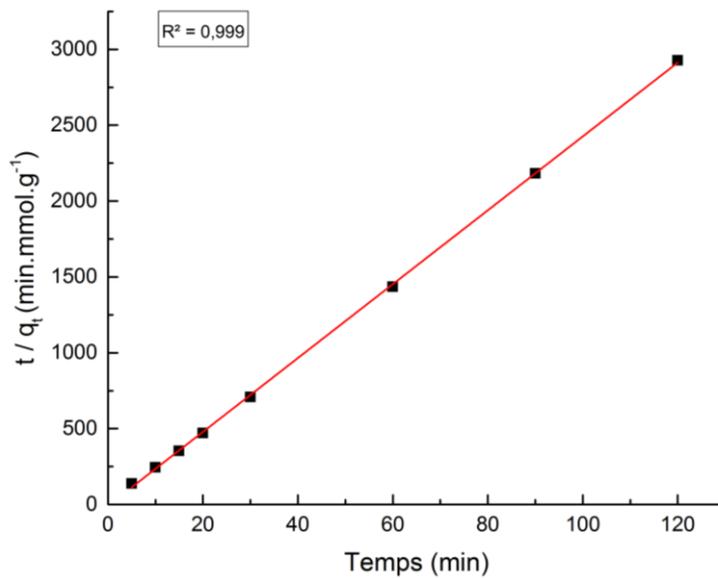


Fig. 54 : Linéarisation du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions Fe<sup>3+</sup> sur l'apatite N\_HAP



**Fig. 55 :** Linéarisation du pseudo second ordre pour l'adsorption des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur l'apatite S\_HAP

D'après les figures 52, 53, 54 et 55 on remarque que la courbe est une droite. Le coefficient de corrélation obtenu (0,999) est élevé par rapport à celui du premier ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique d'adsorption de l'ion du fer.

# Conclusion Générale

Dans ce travail nous avons exploré deux méthodes d'élimination d'ions métalliques présents en solution aqueuse, les résultats obtenus ont montré que :

- L'étude spectrophotométrie UV-visible du cation métallique obéit à la loi de Beer-Lambert dans l'intervalle de concentration étudiée.
- L'étude de la cinétique d'élimination du fer et du cuivre à différentes concentrations initiales a montré que la réaction de sorption est très rapide. Le rendement d'élimination augmente avec le temps d'agitation pour se stabiliser à 10 min pour le cuivre, de 15 à 20 min pour le fer selon le type d'apatite.
- La fixation des cations métalliques dépend fortement de la surface spécifique de la poudre, de la température, et de la concentration du cation métallique en solution.
- L'effet de la dose d'apatite a montré que les rendements d'adsorption augmentent d'une manière proportionnelle avec la dose d'apatite dans l'intervalle entre 0,2 et 1 g.
- L'acidité du milieu affecte largement le processus d'adsorption. En effet pour des pH acides, l'adsorption augmente avec l'acidité.
- La rétention est favorisée à faible température car généralement l'adsorption est un phénomène exothermique.
- L'étude de l'isotherme d'adsorption à la température ambiante a prouvé que les cations s'adsorbent sur l'apatite par une adsorption de type L. L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que seul le dernier est adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption dans le domaine des concentrations étudiées.
- Les constantes d'affinité de Langmuir nous indiquent qu'il y a une grande affinité entre l'hydroxyapatite synthétique et le cuivre, entre l'hydroxyapatite naturelle et le fer.
- Le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'adsorption des cations métalliques par l'hydroxyapatite.

## الملخص :

التلوث بالمعادن يمكن أن يكون راجعا إلى معادن مختلفة مثل الألومنيوم والزرنيخ والكروم والكوبالت والنحاس والمنغنيز والموليبيدينوم والنيكل والزنك... أو معادن ثقيلة مثل الكاديوم والزنثيق أو الرصاص، وأكثر سمية من تلك السابقة. العديد من الأنشطة البشرية هي المسؤولة.

التلوث بالمعادن يطرح مشكلة خاصة لأن المعادن ليست قابلة للتحلل. وبالإضافة إلى ذلك، على امتداد السلسلة الغذائية، البعض يتركز في الكائنات الحية. ويمكن أن تصل إلى مستويات عالية جدا في بعض الأنواع التي تؤكل من قبل البشر، مثل الأسماك. هذا التراكم البيولوجي "ما يوضح سميتها العالية. تحقيقا لهذه الغاية، نحن مهتمون بالقضاء على هذه المعادن عن طريق الترسيب باستخدام هيدروكسيباتيت الطبيعي والاصطناعي في الأوساط المائية.

تأثير عدة عوامل هامة لعملية امتصاص المعادن هيدروكسيباتيت (وقت الاتصال، كتلة مكثف، ودرجة الحرارة، وتركيز الأولي من المعدن، أو الرقم الهيدروجيني للمحلول مائي) في نسبة التخفيض سوف تحدد و يتم تحسينها

## الكلمات المفتاحية:

المعادن، الامتزاز، هيدروكسيباتيت، التلوث، البيئة.

## Résumé

La pollution métallique peut être due à différents métaux comme l'aluminium, l'arsenic, le chrome, le cobalt, le cuivre, le manganèse, le molybdène, le nickel, le zinc... ou encore à des métaux lourds comme le cadmium, le mercure ou le plomb, plus toxiques que les précédents. De multiples activités humaines en sont responsables.

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 par la coprécipitation en utilisant l'hydroxyapatite naturelle et synthétique en milieu aqueux.

L'effet de plusieurs paramètres essentiels du processus de coprécipitation métal-hydroxyapatite (le temps de contact, la masse d'adsorbant, la température, la concentration initiale en métal, ou encore le pH de la solution aqueuse) sur le taux de réduction sera optimisé et déterminé.

## Mots-clés :

Métaux, hydroxyapatite, coprécipitation, pollution, environnement.

## **Abstract**

Metallic pollution can be caused by various metals such as aluminum, arsenic, chromium, cobalt, copper, manganese, molybdenum, nickel, zinc ... or heavy metals such as cadmium, mercury or lead, more toxic than the previous ones. Many human activities are responsible for this.

Metallic pollution is a particular problem because metals are not biodegradable. In addition, along 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 removal of these metals by coprecipitation using natural and synthetic hydroxyapatite in aqueous media.

The effect of several essential parameters of the metal-hydroxyapatite coprecipitation process (contact time, mass of adsorbent, temperature, initial metal concentration, or pH of the aqueous solution) on the reduction rate will be optimized and determined.

### **Keywords:**

Metals, hydroxyapatite, coprecipitation, pollution, environment