

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

En vue de l'obtention de

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Présenté par :

- Bouhafs Karima

- Moulai Nacera

Thème

Optimisation des paramètres influençant
l'adsorption des cations métalliques par un
matériau poreux

Soutenu le 19/06/2018 Devant le jury composé de :

Présidente	<i>Mme Mostfai Asma</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	<i>Mme Mimane Goussem</i>	<i>Maître de Conférences</i>	<i>Université de SBA</i>
Examineur	<i>Mr Haddad Boumediene</i>	<i>Maître de Conférences</i>	<i>Université de Saida</i>
Encadreur	<i>Mme Ramdani Amina</i>	<i>Maître de Conférences</i>	<i>Université de Saida</i>

Année universitaire 2017/2018

Remerciement

Avant tout, nous remercions le bon Dieu qui nous a donné la force, le courage et la patience pour accomplir ce travail.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à Madame Amina RAMDANI pour avoir accepté de nous encadrer, nous sommes entièrement reconnaissantes des compétences, des bons conseils qu'elle nous a transmis pendant cette année d'étude. Plus particulièrement, nous la remercions pour sa disponibilité, sa gentillesse et son précieuse aide.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions ; Mademoiselle Mostefai Asma, Professeur à l'Université Dr Moulay Tahar pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de la soutenance de notre mémoire.

Que Madame Mimane Goussem, Docteur à l'Université Djilali Liabés de Sidi Bel vivement remerciée pour avoir accepté de siéger dans ce jury.

Nous remercions vivement Monsieur Haddad Boumediene, Maître de conférences à l'université Dr. Moulay Taher de Saida, pour avoir très aimablement accepté de faire partie de ce jury.

Nous adressons nos vifs remerciements à Monsieur Kaïd M'hamed, Professeur à l'université "Dr Moulay Tahar" à sa précieuse aide et ces orientations qui nous ont porté lors de nombreuses occasions.

Nous associons à ces remerciements Madame Ikhou Djamila pour son aide, ses précieux conseils et son caractère humain.

Nous exprimons notre profonde gratitude à l'ensemble des Professeurs du Département de Chimie qui ont contribué à notre formation, nous les prions de bien vouloir croire à notre gratitude en espérant que ce modeste travail fera crédibilité de leurs efforts.

Nous terminerons en pensant, sans les nommer, à tous ceux que nous avons croisés sur notre chemin et qui ont contribué à rendre possible notre parcours.

Dédicaces

A tous ceux qui me sont chers

Bouhafs Karima

A tous ceux qui me sont chers

Moulai Nacera

خلاصة

ويهدف هذا العمل الحالي استخدام المواد المازة التي يسهل اختراقها مثل النظام الطبيعي وهيدروكسيباتيت التجاري موجودة في مياه الصرف الصحي من النفايات الصناعية (II) والكاديوم (II) لالكاتيونات المعدنية الاحتفاظ الرصاص السائلة الرصاص في لمقارنة أدائها. تمت دراسة تأثير بعض المعلمات التجريبية باستخدام تقنية امتزاز الدفعات مثل: درجة الحموضة ، والوقت ، والكتلة ، ودرجة الحرارة ، وتركيزات كئف. وأظهرت النتائج أن يتم التوصل إلى الحد الأقصى لامتصاص مع عائد امتصاص حوالي :

S-HAP et 87,49 % (Pb²⁺), 93.22 % (Cd²⁺) من أجل N-HAP و كذلك 94,24 % (Pb²⁺), 96.3 % ΔH_{ads} , ΔS_{ads} على التوالي. معدل الامتزاز يعتمد على الرقم الهيدروجيني. ووجدت قيم المعلمات الحرارية % هو نوع ماص للحرارة وعفوية (II) والكاديوم (II) يعني أن امتصاص الكاتيونات المعدنية الرصاص ΔG_{ads} وانجيمر أخيرا، أثبتت L. وفقا لنموذج كتابة (II) والكاديوم (II) الطبيعة المادية. ومن المتوقع الإبقاء على الرصاص (Cd²⁺). الحلقات-N أكثر أهمية من HAP هيدروكسيباتيت-S قدرة الامتصاص من

الكلمات المفتاحية: هيدروكسيباتيت ، كاتيونات معدنية ، امتزاز ، مياه عادمة ، بيئة

Résumé :

Ce présent travail a pour objectif l'utilisation des matériaux adsorbants poreux tels que l'Hydroxyapatite naturelle et commerciale pour la rétention de cations métalliques Pb (II) et Cd (II) présents dans les eaux usées des effluents industriels afin de comparer leur performance. L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch tels que : pH, temps, masse, température et la concentration en adsorbât. Les résultats obtenus montrent que le maximum d'adsorption est atteint avec un rendement d'adsorption de l'ordre de 94,24 % (Pb²⁺), 96.3 % (Cd²⁺) pour S-HAP et 87,49 % (Pb²⁺), 93.22 % (Cd²⁺) pour N-HAP respectivement. Le taux d'adsorption dépend du pH. Les valeurs trouvées des paramètres thermodynamiques ΔH_{ads} , ΔS_{ads} et ΔG_{ads} impliquent que l'adsorption des cations métalliques Pb (II) et Cd (II) est de type endothermique et spontané de nature physique. La rétention du Pb (II) et Cd (II) est prévisible en accord avec le modèle de Langmuir de typé L. Enfin, la capacité d'adsorption de l'Hydroxyapatite S-HAP s'est avérée plus importante que N-HAP.

Mots-clés : Hydroxyapatites, cations métalliques, adsorption, eau usée, environnement

Summary :

This work aims at the use of porous adsorbent materials such as natural and commercial Hydroxyapatite for the retention of Pb (II) and Cd (II) metal cations present in wastewater from industrial effluents in order to compare their performance. The effect of some experimental parameters was studied using a batch adsorption technique such as: pH, time, mass, temperature and adsorbate concentration. The results obtained show that the adsorption maximum is reached with an adsorption efficiency of the order of 94.24% (Pb^{2+}), 96.3% (Cd^{2+}) for S-HAP and 87.49% (Pb^{2+}), 93.22 % (Cd^{2+}) for N-HAP respectively. The adsorption rate depends on the pH. The found values of the thermodynamic parameters ΔH_{ads} , ΔS_{ads} and ΔG_{ads} imply that the adsorption of the metal cations Pb (II) and Cd (II) is of endothermic and spontaneous type of physical nature. The retention of Pb (II) and Cd (II) is predictable in agreement with the Langmuir model of type L. Finally, the adsorption capacity of Hydroxyapatite S-HAP was found to be higher than N-HAP.

Keywords: Hydroxyapatites, metal cations, adsorption, wastewater, environment

Année universitaire 2017/2018

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale

Partie Théorique

CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES POLLUANTS

I.1. Introduction	4
I.2. Métaux lourds	4
I.3.Plomb	4
I.3.1 Définition	4
I.3.2 Origine de plomb	5
I.3.3.Caractéristique physico-chimique du plomb	5
I.3.4 Sources du plomb dans l'environnement	6
I.3.4.1. Sources naturelles	6
I.3.4.2. Sources anthropiques	6
I.3.5. Domaine d'utilisations	7
I.3.6. Toxicité du plomb	8
I.4. Cadmium	8
I.4.1. Définition.....	8
I.4.2. Origine de cadmium	8
I.4.3. Caractéristique physico-chimique du cadmium	9
I.4.4. Production du cadmium	10
I.4.5. Domaines d'utilisations	11
I.4.6. Impact sur l'environnement	12
I.4.7. Toxicité	12
I.5. Conclusion	13
I.6.Références	14

CHAPITRE II : HYDROXYAPATITE

II.1.Introduction	16
II.2. Hydroxyapatite	16
II.3.Origine de l'Hydroxyapatite	16
II.4.Structure cristallographique de l'Hydroxyapatite	17
II.5. Propriétés de l'Hydroxapatite	18
II.6. Conclusion	19
II.7. Références	20

CHAPITRE III: Adsorption

III.1 Introduction.....	22
III.2.Types d'adsorption	22
III.2.1.Adsorption physique	22
III.2.2.Adsorption chimique	23
III.3.Effet des différents facteurs à l'adsorption	24
III.3.1.Température	24
III.3.2.Nature de l'adsorbat	24
III.3.3.Concentration	24
III.3.4.Nature du solvant	25
III.4.Isotherme d'adsorption	25
III.4.1.Définition	25
III.4.2.Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	26
III.4.3.Types d'isotherme d'adsorption	26
III.4.3.1.Isothermes d'adsorption	26
III.4.3.2.Classification des isothermes d'adsorption	26
III.5.Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	29
III.5.1.Modèle de Langmuir	29
III.5.2.Modèle de freundlich	30

III.5.3.Modèle de Langmuir Freundlich	31
III.6. Conclusion	31
III.7.Références	32

Partie Expérimentale

CHAPITRE IV : Matériels et méthodes

IV.1. Introduction	33
IV.2. Produits chimiques utilisés	33
IV.3. Appareils et verreries utilisés	33
IV.4. Préparation des solutions	34
IV.5.Préparation de l'adsorbant du synthétique	35
IV. 6. Méthode d'analyse	35
IV.6.1. Diffraction des rayons X	35
IV.6.2. Spectroscopie dispersive des rayons X en énergie (<i>EDS</i>)	36
IV.6.3. Spectrométrie infrarouge (<i>IR</i>)	36
IV.6.4. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	36
IV.7. Protocoles expérimentaux des études d'adsorption	37
IV. 7.1 Réalisation de l'adsorption	37
IV.7.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	38
IV.7.3. Optimisation des paramètres d'adsorption	38
IV.7.4. Calcul des quantités adsorbées.	39
IV.8. Références	40

CHAPITRE V : Résultats et Interprétations

V.1. Introduction	41
-------------------------	----

V.2 Caractérisation des Hydroxyapatites (N-HAP et S-HAP)	41
V.2.1. Examen par la Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS)	41
V.2.2. Diffraction RX	42
V.2.2. 1. L'Hydroxyapatite commerciale	42
V.2.2. 2. L'Hydroxyapatite naturelle	42
V.2.3. Spectrométrie Infrarouge (IR-TF)	43
V.3 Etude paramétrique	45
V.3.1 Adsorption du Pb (II)	45
V.3.1.1. Courbe d'étalonnage	45
V.3.1.2. Etude paramétrique	46
V.3.2 Adsorption du Cd (II)	55
V.3.2.1. Courbe d'étalonnage	55
V.3.2.2. Etude paramétrique	56
V.4. Conclusion	64
V.5. Références	65
 Conclusion générale	 66

Liste des Abréviations :

A	L'absorbance
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
I	Intensité transmise
I₀	Intensité incidente
K	Constante de proportionnalité
C	Constante de la solution en soluté absorbable
L	Epaisseur de la solution traversée par le flux lumineux
Pb²⁺	Ions de Plomb
Cd²⁺	Ions de Cadmium
pH	Potentield'hydrogène
C_i	Concentration initiale du polluant
T	La température
K₁	Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo premier ordre (min ⁻¹)
K	Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)
R²	Coefficient de corrélation
C_e	Concentration du métal a l'équilibre dans la solution en (g/l)
q_e	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
λ	Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)
d	Distance inter réticulaire (Å) entre deux plans réticulaires
h,k,l	Les indices de Miller
θ	Angle de diffraction (°)
UV-Visible	Spectroscopie UV-Visible

EDS	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
IR-TF	Spectroscopie d'absorption infrarouge à Transformée de Fourier
S_HAP	Hydroxyapatite synthétique
N_HAP	Hydroxyapatite naturelle

Liste des Tableaux

Tableau N° 1 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Tableau N° 2 : Émissions atmosphériques naturelles de Plomb

Tableau N° 3 : Evaluation des émissions atmosphériques de plomb

Tableau N° 4 : Abondance du cadmium dans la croûte terrestre

Tableau N° 5 : Méthodes expérimentales

Tableau N° 6 : Propriétés physicochimiques du Cadmium

Tableau N° 7 : domaines d'utilisation de cadmium

Tableau N° 8 : La différence entre la chimisorption et la physisorption.

Tableau N° 9 : Analyse chimique de l'Hydroxyapatite S-HAP

Tableau N°10 : Attribution des bandes caractéristiques du spectre IRTF de S_HAP et N-HAP

Tableau N°11 : paramètres thermodynamiques de sorption de cation Plomb par les N- HAP et S- HAP

Tableau N°12 : Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich

Tableau N°13 : paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion cadmium par les HAP

Tableau N°14 : Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption Langmuir et Freundlich

Liste des figures

Figure N° 1 : Structure générale du tissu osseux illustrée sur un os long.

Figure N° 2 : la structure cristallographique de l'Hydroxyapatite.

Figure N° 3 : Environnement de Ca_1 dans d'Hydroxyapatite .

Figure N° 4 : Liaisons entre les ions la maille PO_4^{3-} et les ions Ca^{2+} .

Figure N° 5 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

Figure N° 6 : illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Figure N° 7 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.*

Figure N° 8 : Structure du xylénol orange

Figure N° 9 : la solution du colorant rouge de xylénol orange

Figure N° 10 : Diffractogramme de S_HAP

Figure N° 11 : Diffractogramme de N_HAP

Figure N° 12 : Spectre IR du S_HAP

Figure N° 13 : Spectre IR du N_HAP

Figure N° 14: Courbe d'étalonnage du plomb (II)

Figure N° 15: Evolution du rendement de l'adsorption du Pb(II) en fonction du temps d'agitation

Figure N° 16 : Effet de la concentration des ions Pb(II)

Figure N° 17 : Etude de l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Pb(II)

Figure N° 18 : Effet du pH de la solution aqueuse du pb(II) sur le rendement d'adsorption

Figure N° 19 : Effet de la température sur l'adsorption du pb(II)

Figure N° 20 : Evolution $\ln K_d$ en fonction $1/p$ pour l'adsorption du Pb^{2+} sur N-HAP

Figure N° 21 : Evolution $\ln K_d$ en fonction $1/p$ pour l'adsorption du Pb^{2+} sur S-HAP

Figure N° 22: Isotherme d'adsorption du Pb^{+2} sur S-Hap

Figure N° 23: isotherme d'adsorption du Pb^{+2} sur N-Hap

Figure N° 24: Linéarisation de Modèle de Langmuir pour S-Hap

Figure N° 25: Linéarisation de Modèle de Langmuir pour N-Hap

Figure N° 26 : Linéarisation de Modèle de Freundlich pour S-Hap

Figure N° 27 : Linéarisation de Modèle de Freundlich pour N-Hap

Figure N° 28: Courbe d'étalonnage de $cd(II)$

Figure N° 29 : Evolution du rendement d'adsorption de cadmium en fonction du temps d'agitation

Figure N° 30 : Effet de la concentration des ions $Cd(II)$ sur l'adsorption

Figure N° 31 : Etude de l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du $Cd(II)$

Figure N° 32: Effet du pH de la solution aqueuse du $Cd(II)$ sur le rendement d'adsorption

Figure N° 33 : Effet de la température sur l'adsorption du $Cd (II)$

Figure N° 34 : Evolution $\ln K_d$ en fonction $1/q$ pour l'adsorption du Cd^{2+} sur N-HAP

Figure N° 35 : Evolution $\ln K_d$ en fonction $1/q$ pour l'adsorption du Cd^{2+} sur S-HAP

Figure N° 36 : Isotherme d'adsorption du Cd^{+2} sur S-Hap pH optimal =5.6,

Figure N° 37: Isotherme d'adsorption du Cd^{+2} sur N-Hap pH optimal =5.6,

Figure N° 38: Linéarisation des modèles d'adsorption de modèle de Langmuir pour S-HAP

Figure N° 39: Linéarisation des modèles d'adsorption de modèle de Langmuir pour N-HAP

Figure N° 40 : Linéarisation des modèles d'adsorption de modèle de Freundlich pour S-HAP

Figure N° 41: Linéarisation des modèles d'adsorption de modèle de Freundlich pour N-HAP

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

La chimie de l'environnement constitue une jeune discipline au sein de la chimie. Elle traite des réactions et des effets des substances dans l'eau, l'air et le sol et leurs impacts sur le monde vivant (hommes, animaux, plantes et microorganismes).[1,2]

Mieux produire et moins polluer sont les défis aux quels sont confrontés les industriels de tout secteur. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, les tanneries etc... produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point des procédés des traitements spécifiques. Les métaux lourds rejetés dans l'environnement par diverses sources (naturelles ou industrielles) sont pour la plupart toxiques mêmes à de très faibles concentrations.[3,4]

Afin de préserver l'environnement et notamment les ressources en eau de cette pollution, des efforts doivent être entrepris dans l'ensemble des secteurs d'activité et en particulier dans le monde industriel qui est la principale source de pollution.

Durant les dernières années, beaucoup de recherches antérieures ont porté sur les techniques physico-chimiques telles que : échange d'ions, coagulation-floculation, électrocoagulation, l'adsorption, les procédés d'oxydation avancés et les procédés membranaires. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatiles.

L'adsorption qui est une méthode très efficace et répandue dans l'industrie des traitements de leurs eaux usées et qui consiste à récupérer les métaux, en particulier, sur différents matériaux dotés d'un grand pouvoir (argile, charbon actif, alumine activée, hydroxyapatite, résine ou polymère absorbant ...).

L'objectif de notre travail est de faire une étude paramétrique, afin d'optimiser les conditions de l'adsorption du Plomb (II) et Cadmium(II) en phase aqueuse par des Hydroxyapatites (HAP), commerciale et naturelle. Les paramètres essentiels du processus d'adsorption seront déterminés et optimisés : le temps de contact, la masse d'adsorbant, la température, la concentration initiale en colorant, ou encore le pH de la solution aqueuse.

Ce mémoire comprend cinq chapitres complémentaires. Le premier est une introduction au sujet sous forme d'une étude bibliographique qui comporte quelques rappels

INTRODUCTION GENERALE

concernant l'impact des métaux lourds sur l'environnement et la santé, ainsi que les différentes techniques de l'élimination de leur excès. Le deuxième consiste à décrire les propriétés, la structure et les domaines d'application des Hydroxapatites. Le troisième chapitre présente le phénomène de l'adsorption aux interfaces solide-liquide.

La partie expérimentale est présentée dans le chapitre quatre décrivant les méthodes de caractérisation et analyse de nos échantillons. Aussi, le protocole expérimental sera détaillé lors de ce présent travail.

Le dernier chapitre vise à étudier l'élimination de ces cations métalliques par les deux Hydroxapatites. Les différents résultats seront discutés et interprétés.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale qui rassemble les résultats obtenus durant cette étude et trace les perspectives qui pourront être envisagées pour le futur.

INTRODUCTION GENERALE

Référence :

[1] Bouras O., thèse de doctorat, Ecole Doctorale Sciences Technologie et Santé, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoge, (2003).

[2] Demim S., Drouiche N., Aouabed A., Benayad T., Dendene--Badache O., Ecological Engineering 61, 426, Elsevier. (2013).

[3] CarreteroM.I., A review. Applied Clay Science 21, 155. (2002).

[4] Rui Z., Li Z., Fan Z., Yingjung D., Jinrong G., Jin C., Hong Y., Wei S., Marine Pollution Bulletin 74, 403, Elsevier. (2013).

CHAPITRE I :

GENERALITE SUR LES POLLUANTS

I.1. Introduction

La pollution chimique de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de L'environnement. C'est un phénomène mondial qui n'épargne ni les océans, ni les eaux terrestres, et qui met en cause, par le biais de la même chaîne alimentaire, la santé de la population. En plus de la pollution urbaine et industrielle, certaines activités intensives comme l'agriculture, l'élevage et l'aviculture sont responsables aussi du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux des surfaces et les eaux souterraines. Les formes de pollution les plus graves de l'eau sont dues à la présence de certaines substances toxiques comme les métaux lourds, lanthanides, colorants.....etc [1].

I.2. Métaux lourds

Les métaux lourds possèdent de nombreux synonymes, tels que: éléments traces; éléments en traces; éléments rares; et éléments essentiels ou non essentiels. Le terme métaux lourds désigne également et parfois les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique (à partir du potassium), tels que l'aluminium, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb et zinc [2].

Les métaux sont présents naturellement dans notre environnement, surtout dans la croûte terrestre où ils contribuent à l'équilibre de la planète. Cependant, par l'intervention humaine, les métaux sont répartis, concentrés et modifiés chimiquement, ce qui peut augmenter leur toxicité par le biais d'activités minières, industrielles et agricoles [3]. Selon les textes législatifs, la pollution par les métaux toxiques (METOX) regroupe sept métaux et un métalloïde (chrome, zinc, cuivre, nickel, plomb, arsenic, cadmium et mercure).

Dans ce travail, nous nous intéressons au cadmium et plomb vu leurs grands dangers pour la santé et l'environnement.

I.3. Plomb

I.3.1. Définition

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. Il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités telles que les procédés industriels et la combustion des déchets solides, y contribuent aussi.

L'exposition à long terme à des niveaux de plomb relativement bas ou l'exposition à court terme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine [4].

I.3.2. Origine de Plomb

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène) [5]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (Cérosite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.

I.3.3. Caractéristique physico-chimique du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau 1.

Tableau.1 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [6]

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe]4f14 5d10 6s2 6p2
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) ; -1,5 V (Pb ⁺⁴ / Pb ⁺²)

I.3.4. Sources du Plomb dans l'environnement

I.3.4.1. Sources naturelles

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg. Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont estimées entre 540 et 6 000 tonnes/an [7]. D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol (contenant entre 50 et 75 mg de Plomb par kg de sol) et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de Plomb. Mais généralement, ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées de plomb dans l'environnement.

Tableau.2 : Émissions atmosphériques naturelles de Plomb [8]

Sources	Emissions (en kt/an)
Érosion du sol	0,3 – 7,5
Particules marines	0 – 2,8
Volcans	0,5 – 6,0
Feux de forêts	0,1 – 3,8

I.3.4.2. Sources anthropiques

Les émissions du Pb sont généralement anthropiques. Ils proviennent de :

- Transport routier
- Industries de la métallurgie
- Raffineries
- Industries chimiques
- Activités minières,
- Déchets industriels l'incinération des déchets.

Tableau.3 : Evaluation des émissions atmosphériques de plomb [9]

Origine des émissions (toutes activités, (en tonnes)				
	1990	1994	1998	2002
Transports	4 108	1 415	806	0
Industries	393	322	357	362
Déchets	(76)	80	73	
Métaux ferreux	(258)	(185)	(223)	

I.3.5. Domaine d'utilisations

La demande mondiale de plomb est passée de 4,5 Mt en 1970 à 6,7 Mt en 2003 [10]. Le plomb dispose de propriétés intéressantes, flexibilité, résistance à la corrosion et à certains rayonnements, densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés. Ainsi sa flexibilité et sa température de fusion peu élevée le rendent facile à travailler. Sa capacité de résistance à la corrosion le fait utiliser comme matériau étanche dans le bâtiment (feuilles de plomb pour les toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des acides (batteries plomb-acide, production d'acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficace contre les radiations ou le bruit [11].

Les principales applications du plomb sont les suivantes :

- Batteries plomb-acide;
- Pigment et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et caoutchoucs) ;
- Plaminés et extrudés (feuilles de plomb), utilisés majoritairement dans le secteur de la construction, notamment pour les toits ;
- Munitions ;
- Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie électronique ;
- Verres et céramiques
- Peintures ;
- Gaines de câbles.

I.3.6. Toxicité du plomb

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [12].

Le plomb est un toxique cumulatif dont l'intoxication à long terme est le saturnisme, dont une manifestation aigüe est la colique du plomb. Il modifie le fonctionnement cellulaire en perturbant différents processus physiologiques. Il peut ainsi provoquer l'anémie sanguine, des effets rénaux (insuffisance rénale). Il possède des effets sur les systèmes nerveux centraux (retard de développement, irritabilité, troubles du sommeil, perte de mémoire,...) et à long terme sur la fertilité [13].

Les effets du plomb sont généralement amplifiés chez le fœtus et l'enfant (anomalies congénitales, déficits neuro-comportementaux durables) [14].

I.4. Cadmium

I.4.1. Définition

Les métaux lourds possèdent de nombreux synonymes, tels que: éléments traces; éléments rares; et éléments essentiels ou non essentiels. Le terme métaux lourds désigne également et parfois les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique (à partir du potassium), tels que l'aluminium, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb et zinc [15].

Dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5; de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme [16].

I.4.2. Origine de cadmium

Le cadmium en nature est un minerai rare, obtenu comme sous-produit dans l'industrie de zinc, plomb et de cuivre, peu abondant dans les roches ignées et sédimentaires, se concentre dans les roches argileuses et schisteuses et plus abondant dans les sédiments riches en carbonates, sulfures et phosphates comme le montre le tableau suivant [16]:

Tableau.4 : Abondance du cadmium dans la croûte terrestre

Elément	Roches magmatiques			Roches sédimentaires		
	basiques	intermédiaires	Acides	argileuses	grès	Carbonates
Cd (ppm)	0,13-0,22	0,13	0,09-0,20	0,22-0,30	0,05	0,035

Le cadmium est rapidement libéré des roches par altération. Il donne en solution Cd(II) mais aussi des ions complexes comme CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, il est fortement adsorbé par les argiles, les matières organiques, les boues et les acides humiques avec lesquels il forme des complexes, cette adsorption est contrôlée par le pH et par son potentiel red-ox. Dès que le pH du sol baisse, la mobilité, le transfert et l'accumulation du cadmium qui en résultent sont plus importantes [16].

Le cadmium naturel est souvent immobilisé sous des formes relativement inertes, ce qui est à priori moins avec le cadmium anthropique, et qui aggrave les risques liés à une pollution industrielle [15].

I.4.3. Caractéristique physico-chimique du cadmium

Tableau.5 : les isotopes de Cadmium et leurs abondances

Isotope (A)	106	108	110	111	112	114	116	113*
Abondance (%)	1,3	0,9	12,0	13,0	24,0	29,0	7,5	12,3

Les plus importantes propriétés physicochimiques du cadmium sont résumées dans le tableau ci-dessous:

Tableau.6 : Propriétés physicochimiques du Cadmium

Informations générales	Nom (Cadmium), Symbole (Cd), Z (48)
Série chimique	métaux de transition
Période, Famille, Bloc	5, IIB, d
Couleur	blanc argenté
Masse atomique	112,42 g/mole
Rayon atomique	1,71 Å

Rayon de covalence	1,48 Å
Configuration électronique	[Ar] 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰
État d'oxydation	+2
Système de cristallisation	Hexagonale
Température de fusion	321 °C
Température d'ébullition	765 °C
Énergie de fusion	1,53 kcal·mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	23,82 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	13,1 cm ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	1 mmHg à 394 °C
Électronégativité (Pauling)	1,69
Chaleur massique	0.23 J·g ⁻¹ ·K ⁻¹
Conductivité électrique	0,134 10 ⁶ Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹
Conductivité thermique	0,968 W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹
Energie d'ionisation	8,993 Ev

I.4.4. Production du cadmium

Le cadmium est principalement extrait des minerais de sulfure de zinc (blendes), mais, comme ceux-ci sont associés généralement au plomb et souvent au cuivre, le cadmium provient également de quelques usines métallurgiques où la production du plomb et quelquefois du cuivre l'emporte sur celle du zinc.

La métallurgie du cadmium est intégrée à celle du zinc. Dans tous les cas, une partie du cadmium est récupérée par filtration du gaz provenant du grillage.

Deux cas sont à étudier:

- Lors de la pyrométallurgie du zinc: le cadmium est récupéré lors du raffinage du zinc. L'éponge ainsi obtenue est raffinée thermiquement par fusion (à 450 °C) en présence de soude pour éliminer le zinc et plomb sous forme de zincate et plombate puis par distillation à 770°C.
- Lors de l'hydrométallurgie du zinc, le cadmium est en solution (0,2 à 0,3 g de Cd/L) dans le bain d'électrolyse. Il est récupéré, après épuisement de Zn²⁺, par cémentation à l'aide de zinc. On obtient des boues bleues contenant environ 6% de cadmium et 15% de cuivre qui sont ensuite attaquées à l'aide d'acide sulfurique. Les ions Cd²⁺ sont à nouveau réduits en métal par cémentation par le zinc. Le raffinage a lieu par lixiviation à l'acide sulfurique et électrolyse (anode en plomb et cathode en aluminium).

Environ 10 à 15% de la production mondiale du cadmium se fait à partir de matériaux recyclés.

I.4.5. Domaines d'utilisations

Le cadmium est principalement utilisé dans:

- la métallisation des surfaces par des procédés électrolytiques ou par trempage (cadmiage) [18,17].
- dans la fabrication des accumulateurs électriques où entre 75 et 80% de la production mondiale servent à la production de piles et d'accumulateurs NiCd portables et le reste entre dans la composition des piles et accumulateurs industriels. On estime que les piles et les accumulateurs portables contiennent en moyenne 13% de cadmium en poids et les accumulateurs industriels 8% [18,20].
- des pigments de couleur rouge et jaune dans la fabrication de peintures, de verres, d'émaux ou de matières plastiques. Pigments jaune à base de sulfure de cadmium (CdS), rouge avec Cd(S, Se), orange par mélange des deux précédents) [17, 18, 19].
- des stabilisants pour des matières plastiques et certains polymères comme le polychlorure de vinyle, afin de leur conférer une plus grande résistance à la chaleur et aux rayonnements Ultraviolets [17,18].
- pour la soudure ou la brasure des alliages.
- additive pour certains verres [19].
- la production des métaux non-ferreux.
- la production des engrais phosphatés [20].

Son utilisation par secteur d'activité est donnée comme suit [18]:

Tableau.7 : domaines d'utilisation de cadmium

Activité	Cadmiage	batteries	pigments	stabilisateurs	Autres
Pourcentage, %	8	75	12	4	1

I.4.6. Impact sur l'environnement

Le cadmium se trouve dans la nature à l'état de trace, malgré ses faibles teneurs, il est considéré comme assez mobile et assez facilement biodisponible et toxique [16].

Les principales sources de cadmium dans l'environnement sont:

Métallurgie du zinc, l'extraction de cadmium à partir des résidus des minerais de Zn, Pb et Cu, les pigments, les engrais phosphatés, la combustion des hydrocarbures fossiles, les boues de traitements des eaux usées et d'incinération [17-21].

Dans le sol, on le trouve sous forme échangeable dans les argiles et la matière organique qui lui permet d'être absorbé par les plantes, sous forme de complexes ou associés à des molécules organiques. Ainsi, Il peut soit passé dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques [15-16].

En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques [18], il est absorbé par les algues et les poissons.

Dans l'air, le cadmium est présent sous forme particulaire, la principale forme étant l'oxyde de cadmium [18], qui résulte des émissions de la métallurgie du zinc, cuivre et plomb [22].

I.4.7. Toxicité

Le cadmium et ses sels sont à la fois des irritants et des toxiques systémiques.

- Par voie oral : chez les travailleurs qui prenaient un repas après avoir manipulé des bâtons de soudure contenant de cadmium une intoxication mortelle (gastro-entérite hémorragique, anurie dépression cardiorespiratoire et la mort le 7eme jour)
- Par inhalation : une exposition aigue de courte durée (moins d'une heure) aux fumées contenant de l'oxyde de cadmium (exp soudage avec une électrode à l'argent) peut provoquer après quelques heures un syndrome similaire à la fièvre des fondeurs accompagnés d'altération des paramètres fonctionnels pulmonaires.
- Dent jaune cadmique : elle constitue un signe clinique très caractéristique devant attirer l'attention sur une imprégnation par le cadmium. Il s'agit d'une pigmentation jaune de

l'émail, qui débute en bague, au collet de la dent et s'étend vers l'extrémité, en laissant toujours libre le bord des dents.

- Troubles rénaux : le rein est un organe cible du cadmium. Le cadmium s'accumule dans le cortex rénal, essentiellement au niveau des tubules proximaux
- Troubles osseux : en cas d'intoxication forte, il apparaît une ostéomalacie avec douleurs violentes dans le bassin et les membres inférieurs. Parmi les femmes ménopausées, non exposées professionnellement mais vivant le long d'un fleuve situé en aval d'une mine de cadmium et ayant un Cd urinaire s'élevant à $30\mu\text{g/g}$ de créatinine.
- Action cancérogène, mutagène et toxique pour la reproduction : le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) classe le cadmium et ses composés parmi le groupe 1 c'est-à-dire cancérogène certains pour l'homme, le cancer pulmonaire est le plus souvent observé, substance préoccupante pour la fertilité et le développement fœtal chez l'homme [23].

I.5. Conclusion

La contamination et la pollution chimique de l'eau est due essentiellement aux déversements de polluants organiques et des sels de métaux lourds par les unités industrielles. Cela peut entraîner des effets nocifs sérieux sur l'environnement et la santé humaine, et peut même être mortelle à de faibles doses. Dans le but de réduire leur toxicité et leur impact de pollution, des recherches antérieures nombreuses ont été faites utilisant des techniques efficaces afin d'arriver à des concentrations très faibles dans les effluents industriels tel que l'adsorption.

I.6.Références

- [1] M. Bouziani, L'eau dans tous ses états, édition Dar El Gharb, (2006).
- [2] J. B. Sirven: Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), Bordeaux-France, (2006).
- [3] P. Jennrich, Schwermetalle – Ursache für Zivilisationskrankheiten, Les métaux lourds cause de maladies de civilisation, Editions Co'med, Hochheim, (2007).
- [4] Naseem R and Tahir S.S., Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. Wat. Res., 33(11) 3982–3986 (2001).
- [5] Bodek I., Lyman W., Reehl W. and Rosenblatt D. Environmental Inorganic Chemistrie : Properties, Processes and Estimation Methods.SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway (1988).
- [6] International chemical safety card. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003, (1991).
- [7] AFNOR,Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols.Paris-La Défense, sept (1988).
- [8] Weiss, D., Shotyk, W., Kempf, O. Archives of Atmospheric Lead Pollution. Natur Wissenchaften. (1999).
- [9] MATE. Principaux rejets industriels en France. Bilan de l'année 1998 février (2000)
- [10] Othmer K. Encyclopaedia of Chemical Technology, 4e éd, vol. 15. New York, Wiley Interscience Publ. pp. 69-157 (1995).
- [11] Tukker, A., Buijst, H.,van Oers, L.,van der Voet, E.Risks to Health and the Environment Related to the Use of Lead in Products.TNO, report STB-01-39 (Final).(2001).
- [12] Jacques VARET, BRGM. Communication au colloque « Santé-Environnement, les risques cachés. 29 septembre (1999).
- [13] Bisson M., Hulot C., Lacroix G., Lefèvre J.P., Magaud H., Oberson-Geneste D.,Morin A., Pépin G. Plomb et ses dérivés, 90 p. (2003).
- [14] Payen P. Evaluation des risques liés à la consommation d es produits de la pêche à pied récréative en Basse-Normandie. Mémoire d'ingénieurs du génie sanitaire de l'école nationale de la santé publique, 57p. (2007).
- [15] J. B. Sirven: Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS); Bordeaux-France; (2006).

- [16] K. D. El-Djabine: Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et végétation naturelle soumise à unepollution atmosphérique (El-Hadjar – Annaba – Algérie), Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux. Constantine; 06/Nat/ (2005).
- [17] P. Andujar, L. Bensefa-Colas, A. Descatha: Acute and chronic cadmium poisoning; RevMed Interne. 02.029. (2009).
- [18] A. Pichard: Cadmium et ses dérivés; INERIS; (2004).
- [19] A. Damien: guide du traitement des déchets; 4eme édition; DUNOD; Paris (2006).
- [20] J. M. Brignon: Cadmium et ses dérives; INERIS–DRC–MECO; Mai (2005).
- [21] A. Villa: Intoxication par le cadmium; Centre antipoison de Paris; France; (2011).
- [22] V. M. Fthenakis: Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production Renewable and Sustainable Energy Reviews; 8; 303–334; 2004.
- [23] R. Lauwerys. Toxicologie industrielle et intoxication professionnelles. Edition Masson , 2007.P :203-225

CHAPITRE II : HYDROXYAPATITE

II.1.Introduction

Les Hydroxyapatites sont utilisées principalement dans l'industrie biomédicale, la fabrication de fertilisants agricoles, des détergents, de nourriture pour les animaux et de boissons, de poudre pour extincteurs et notamment dans la dépollution des eaux ou des sols contaminés par les métaux lourds.

Elles sont des matériaux inorganiques de la famille des phosphates de calcium, de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ [1,2].

L'hydroxyapatite est le membre hydroxylé du groupe apatite. L'ion OH^- peut être remplacé par le fluor, le chlore ou le carbonate.

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

II.2. Hydroxyapatite :

Les Hydroxyapatites biologiques (HAp) sont des apatites ont un intérêt très important en biologie et en chimie [2,3]. Les raisons principales en sont d'une part que leur composition chimique est très proche de celle des tissus durs, l'os, l'émail et les dents, qui sont des composites organo-céramiques. Le principal constituant minéral de l'os est l'Hydroxyapatite (HA), qui fait partie de la famille des orthophosphates de calcium. Aussi, elles ont une très bonne affinité avec les tissus grâce à la création des fortes liaisons chimiques avec l'os. Les HAp synthétiques, souvent utilisées en tant que biomatériau [4-7], ont également un nombre d'applications croissantes en tant que catalyseur hétérogène pour un certain nombre de réactions organiques importantes.

II.3.Origine de l'Hydroxyapatite :

Le tissu osseux est un tissu conjonctif hautement spécialisé composé d'une substance organique minéralisée. Il comprend une matrice osseuse, constituée d'une fraction organique et d'une fraction minérale, qui confère à l'os sa dureté et sa résistance, ainsi que des cellules osseuses des lignées ostéoblastiques et ostéoclastiques [8].

L'os et les dents, sont des tissus minéralisés. La phase minérale de l'os représente environ 65% de son poids total. La phase cristalline s'apparente principalement à l'Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ qui est sous forme de petites aiguilles hexagonales associées à la matrice organique.

Dans l'os, d'autres éléments sont incorporés dans la structure de l'apatite et notamment des carbonates, CO_3^{2-} , substitués aux phosphates ou aux hydroxydes OH^- ; des ions fluorure, F^- , substitués à l'hydroxyde; ou encore des cations, magnésium ou sodium, qui peuvent se substituer à l'ion de calcium. L'Hydroxyapatite stœchiométrique a un rapport idéal entre le calcium et le phosphate de l'ordre de : $\text{Ca/P} = 5/3 = 1,67$.

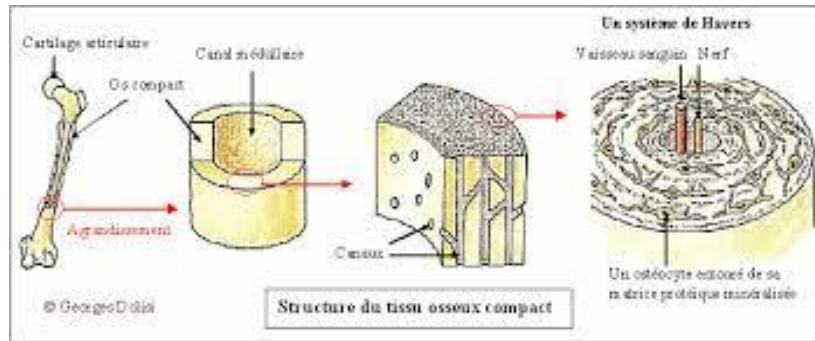


Figure 1 : Structure générale du tissu osseux illustrée sur un os long.

II.4. Structure cristallographique de l'Hydroxyapatite

La stabilité du réseau apatitique est assurée par l'assemblage des ions métalliques et les ions PO_4^{3-} indépendamment des ions localisés dans les canaux. L'arrangement compact des groupements PO_4^{3-} fait apparaître deux types de tunnels [9].

-4 Ca (1) sont localisés sur des axes ternaires et espacés par un demi du paramètre de l'axe C en position $z = 0, 1/3, 2/3$. (Figures II.3 et II.4).

-6 Ca (2) forment des triangles autour des ions F^- (ou OH^- dans le cas de l'Hydroxyapatite) qui sont localisés sur les axes hexagonaux à $z = 1/4, 3/4$.

Ces deux tunnels dans la structure apatitique donnent à ces matériaux des propriétés physico-chimiques importantes. [10, 11].

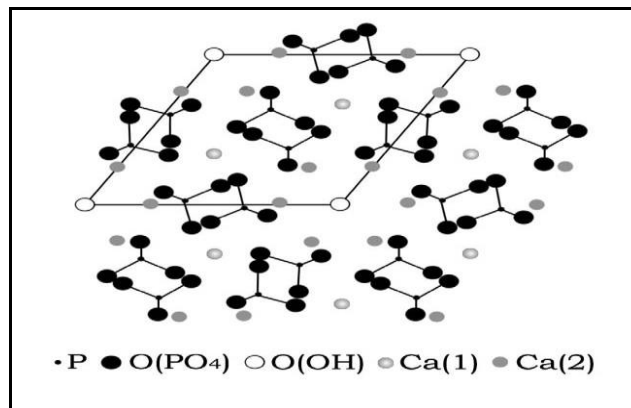


Figure 2 : la structure cristallographique de l'Hydroxyapatite

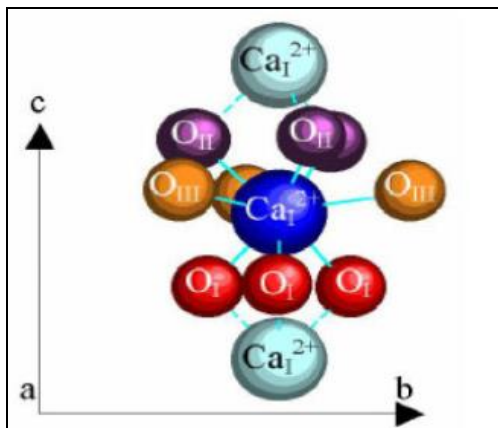


Figure 3. Environnement de Ca_I dans la maille d'Hydroxyapatite [12].

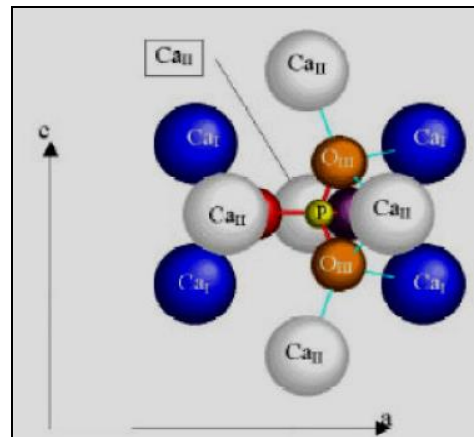


Figure 4. Liaisons entre les ions Ca_{II} et les ions PO_4^{3-}

II.5. Propriétés de l'Hydroxapatite

Les apatites de formule stoechiométrique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ pour l'Hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6 F_2$ pour la fluoroapatite et $Ca_5(PO_4)_3 Cl_2$ pour la chlorapatite ont été au centre de nombreuses recherches [13,14] :

- Une capacité de substitution pour de nombreux ions dont le cadmium, le sélénium, le plomb et de nombreuses autres espèces anioniques ou cationiques. Les apatites phosphocalciques, par exemple, sont considérées comme les hôtes privilégiés de l'uranium.

- Une grande stabilité thermique jusqu'à environ 1000°C-1200°C (température variable suivant leur composition) car leur fabrication se fait à haute température.
- Une stabilité chimique en milieu géologique : La plupart des apatites naturelles sont des composés relativement insolubles. Par exemple, des apatites de type phosphosilicate (britholites) ont montré une insolubilité même en milieu fortement acide (par rapport au pH acide rencontrés en milieu naturel) [15]. Cependant, les Hydroxyapatites et dans une moindre mesure les fluoroapatites ont une certaine solubilité. Elles sont surtout solubles à $\text{pH} < 3$.

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

La conductivité dans l'Hydroxyapatite est thermiquement activée et dépend autant de la nature du cation Me^{2+} ($\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ et Sr^{2+}) que du taux d'insertion des cations plus ou moins chargés [16]. Le comportement électrique de quelques types d'apatites a été étudié [17].

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, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , U^{4+} [18,19], et divers molécules organiques toxiques comme les colorants [20] et les pesticides [21,22]. Sa capacité d'adsorption a été aussi exploitée dans des réactions de catalyse.

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, ...) [23].

II.6. Conclusion :

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 notamment le traitement des eaux usées des effluents industriels.

II.7. Références

- [1] M. Markovic, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.,109. 553. (2004)
- [2] C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, Comprehensive Biomaterials, Elsevier, Oxford, p. 187.
- [3] T.Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, J. Catal., 259 .183. (2008)
- [4] Y.S. Wu, Y.H. Lee and H.C. Chang, Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst., 29 .237. (2009)
- [5] T.Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, J. Jpn. Petrol. Inst., 52 .51. (2009)
- [6] H.S. Liu, T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, K.H. Chung, C.S. Chang and M.T. Lui, Ceram. Int.. 23. 19. (1997)
- [7] M. Andrés-Vergés, C. Fernández-González and M. Martínez-Gallego, J. Eur. Ceram. Soc.,18 .1245. (1998)
- [8] Docteur Anne McLEER FLORIN, Le tissu osseux, Chapitre 4. UE2 : Histologie – Etude des tissus. Université Joseph Fourier de Grenoble, France, (2012).
- [9] TROMBE J. C. Contribution à l'étude de la décomposition et de la réactivité de certaines apatites, Thèse d'état, Université Paul – Sabatier, Toulouse, (1972).
- [10] ELIOTT, J.C; WILSON, R.; DOWKER, SEP. Apatite Structures, JCPDS-International Center for Diffraction Data. Advances in X-Ray Analysis, 45, (2002).
- [11] G.LEYVA, A; MARRERO, J; SMICHOWSKI, P; CICERONE, D. Sorption of Antimony onto hydroxyapatite. Environ.Sci.Technol, 3, p. 3669-3675. (2001).
- [12] EL HAMMARI, L. Synthèse et études physico-chimique des phosphates de calcium poreux greffées par des molécules organiques : Structure et processus d'adsorption, thèse de doctorat, Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Agdal, Rabat – Maroc Juillet (2007).
- [13] NARASARAJU, T.S.B., PHEBE, D.E. Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite.J. Mat. Sci, 31, p. 1–21. (1996).
- [14] CARPENA J ; LACOUT J.L. Des apatites naturelles aux apatites synthétiques - Utilisation des apatites comme matrice de conditionnement de déchets nucléaires séparés, L'actualité Chimique, 2, p 3-9. (1997).

- [15] MONTEIL- RIVERA, F; FEDOROFF, M. Sorption of inorganic species on apatites from aqueous solutions, in: Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, New York, p. 1–26. (2002).
- [16] H. Owada, K. Yamashita, T. Umegaki, T. Kanazawa, M. Nagai, Solid State Ionics 35 401. (1989).
- [17] K. Yamashita, H. Owada, T. Umegaki, T. Kanazawa, T. Futagami, Solid State Ionics 28-30 .660. (1988).
- [18] T. Suzuki, K. Ishigaki, Chem. Eng. Commun. 34 .143. (1985).
- [19] L. El Hammari, A. Laghzizil, A. Saoiabi, P. Barboux, M. Meyer, S. Brandès, R. Guillard, Adsorption Science & Technology 24 .506. (2006).
- [20] T. Moriguchi, K. Yano, S. Nakagawa, F. Kaji, Journal of Colloid and Interface Science 260 .19. (2003).
- [21] S. Raicevic, T. Kaludjerovic-Radoicic, A. I. Zouboulis, Journal of Hazardous Materials B 117 .41. (2005).
- [22] A. Laghzizil, M. Mekkaoui, M. Ferhat, P. Barboux, Toxicological and Environmental Chemistry 81 .9. (2001).
- [23] J. C. Le Huec, T. Schaefferbeke, D. Clement, J. A. Le Rebeller, Biomaterials 16 .113. (1995).

CHAPITRE III :

Adsorption

III.1. Introduction

Généralement, l'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, et sa traduis dans la figure 03.

En d'autre terme l'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique qui s'expliqué en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces misent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant.

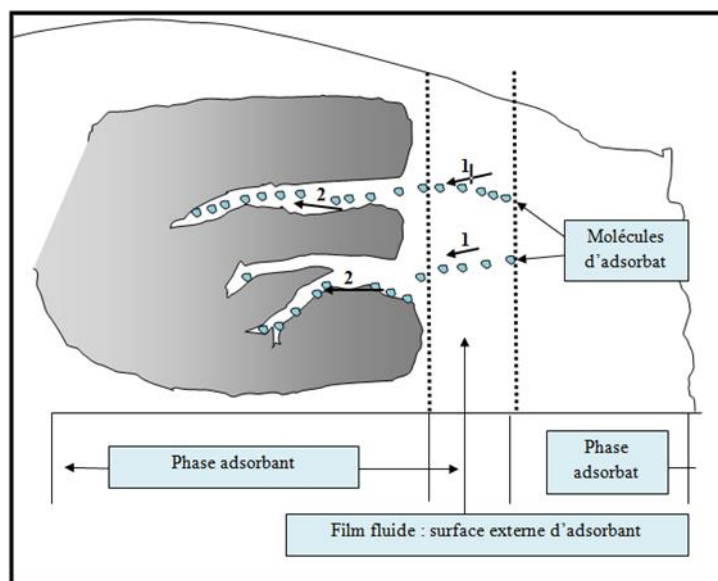


Figure 5: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

III.2. Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption ; la physisorption et la chimisorption

III.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est

comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

III.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile [1].

- Remarques

La différence entre la chimisorption et la physisorption se ramène à une différence entre les types de forces, donc ses liaisons qui retiennent les molécules de liquide à la surface du solide.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire.

La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique, cependant il est possible de rencontrer des phénomènes de chimisorption endothermique. Le tableau suivant résume la différence entre la chimisorption et la physisorption [2].

Tableau 8 : La différence entre la chimisorption et la physisorption.

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Chaleur d'adsorption	Basse ($\Delta H_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{con}}$)	Elevée ($\Delta H_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{réaction}}$)
Vitesse	Rapide	Moyenne
Recouvrement	Multicouche possible	Une monocouche
Réversibilité	Très réversible	Souvent irréversible
Importance	Détermination de la surface spécifique et de la taille des pores	Elle sert à la détermination et l'explication de la cinétique d'adsorption

III.3. Effet des différents facteurs à l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ceci est, sans aucun doute, dû à nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficiles à interpréter avec certitude que l'adsorption en phase gazeuse. Des connaissances, on peut toutefois dégager quelques données qui mettent en évidence l'influence de facteurs divers sur l'évolution de l'adsorption :

III.3.1. Température

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Ce paramètre affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Selon la nature du comportement d'interaction adsorbant-adsorbat devant le changement de la température, ce dernier tend à diminuer ou augmenter la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Puisque l'adsorption est un phénomène exothermique, l'augmentation de la température fait la diminution de la capacité d'adsorption de l'adsorbant [3].

III.3.2. Nature de l'adsorbat

Plus une substance est polaire, plus est grande son adsorption sur une surface polaire, toutes choses égales par ailleurs. De même, moins une substance est polaire plus est grande son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

III.3.3. Concentration

Pour les faibles concentrations de produit a dissous, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich qui peut alors s'écrire pour les solutions :

$$\frac{X}{m} = K_f * C_{eq}^{1/n} \quad (1)$$

Où :

- x : nombre de grammes de substance adsorbée,
- m : nombre de grammes de substance adsorbants,
- C_{eq} : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution,
- K_f et n : constantes, n prend une valeur supérieur à 1, en général y comprise entre 2 et 10.

On observe fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

III.3.4. Nature du solvant

Puisque, la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide solide importante, l'influence de la nature du solvant sur l'adsorption devient très marquée. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique.

III.4. Isotherme d'adsorption

Toute étude de phénomène d'adsorption nécessite l'établissement de l'isotherme qui la caractérise

III.4.1. Définition

Pour caractériser l'adsorption, nous utilisons des lois décrivant la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration des corps en phase fluide et de la température de l'adsorbant. On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante.

De toute façon, l'isotherme d'adsorption est la courbe liante, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/ adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption.

III.4.2. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbé restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbé présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mol par kg d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbé restant en solution C_e (exprimée en mol. m^{-3}) est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m_{\text{adsorbant}}} \quad (\text{mole.kg}^{-1}) \quad (2)$$

Où:

- C_0 : la concentration initiale de la solution (mol.m^{-3}),
- $m_{\text{adsorbant}}$: la masse initiale d'adsorbant (Kg),
- V : le volume de solution (m^3).

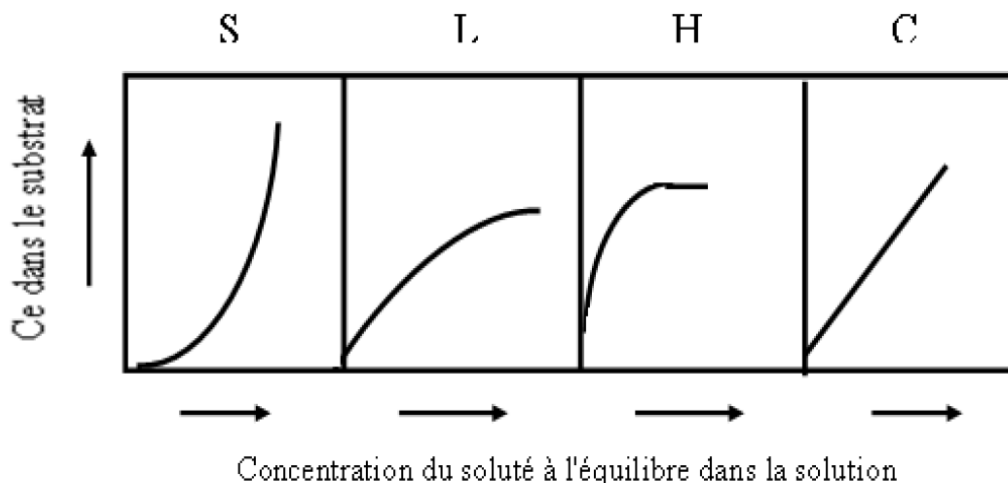
III.4.3. Types d'isotherme d'adsorption

III.4.3.1. Isothermes d'adsorption

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

III.4.3.2. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante) [4].



La Figure 6 : illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Types ou groupes principaux \Downarrow	Groupes \Rightarrow				
	1	2	3	4	Max
S					
L					
H					
C				-	-

Figure 7 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.*

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [4].

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.

- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

1. Classe L

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

2. Classe S

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

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [5].

3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [5].

4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [5].

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

III.5. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue et très employées sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant/ adsorbat [6].

III.5.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type (L) en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [7,8]:

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents,
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule,
- L'adsorption se fait en monocouche.

Ce modèle a deux paramètres à la forme suivante :

$$q_e = \frac{q_m * b * C_{eq}}{1 + q_m * C_{eq}} \quad (3)$$

Où :

- C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L),

- q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g),
- q_m : constante correspondant à l'énergie d'adsorption,
- b : capacité maximale d'adsorption.

La représentation graphique de $C_{eq}/(x/m)$ en fonction de C_{eq} est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/K_L.b$, et de coefficient angulaire $1/b$.

L'équation de droite :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \frac{1}{c_e} \\ Y = a.X + b \end{array} \right.$$

III.5.2. Modèle de Freundlich

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

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (1). La constante K_f est égale à la valeur de x/m lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [9]. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de $\ln(x/m)$ en fonction de $\ln(C_{eq})$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_f)$.

$$\text{L'équation de droite : } \left\{ \begin{array}{l} \ln q_e = 1/n \cdot \ln C_e + \ln K_f \\ Y = a \cdot X + b \end{array} \right.$$

III.5.3. Modèle de Langmuir Freundlich

Ce modèle a trois paramètres à la forme suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{K_L * b * C_{eq}^{1/n}}{1 + K_L * C_{eq}^{1/n}} \quad (4)$$

Connu aussi par l'équation de Sips [10]. Elle a été utilisée pour l'adsorption du benzène et le toluène des solutions aqueuses sur les charbons actifs granulés [11].

III.6. 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 thermodynamique sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption.

III.7.Références:

- [1] Cheremisinoff, N.P et al, Cheremisinoff, P.N. Carbon Adsorption for Pollution Control; Prentice Hall: NJ, USA, (1993).
- [2] Atkins, P.W. Oxford University Press: Oxford 5th ed (1994).
- [3] LAFRANCE, P. M. MAZET, Représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir, Wat. Res, vol 20, p 123-129, (1986).
- [4] C.H. Giles,ET al, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765, (1974).
- [5] M. Belmouden, These de Doctorat, Faculte des Sciences d'Agadir (2000).
- [6] ACARR, A. MALCHARE, Non-dispersive interaction at liquid/liquid and liquid/solid interfaces, J. colloid interfaces sci, p 149- 379, (1992).
- [7] C.E. CHITOUR, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2^{ème} Edition, Alger, (1981) .
- [8] I. ZKINALY, J.DEKANY, Chem. Soc, Farady Trans 1-85, (1992) .
- [9] Cooney, D.O, Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, (1999)
- [10] Sips, R. J. Chem. Phys. 16, 490-495, (1948).
- [11] Hinderso, H. et al, Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N.. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. Journal of Chemical Engineering Data, 46: 788 - 791, (2001) .

CHAPITRE IV :

Matériels et méthodes

IV.1. Introduction

Ce chapitre entame la description du protocole expérimentale ainsi que les techniques d'analyse utilisées (Diffraction RX, Spectrométrie Infrarouge et Spectroscopie dispersive des rayons X en énergie).

L'adsorption liquide-solide est la technique utilisée lors de cette étude, pour la rétention de ces métaux en solution aqueuse par une HAP naturelle et commerciale

Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leur effet sur la capacité de sorption, et qui sont:

- Effet de temps d'agitation.
- Effet de concentration du polluant.
- Effet de support.
- Effet de pH.
- Effet de température

IV.2. Produits chimiques utilisés

Les réactifs utilisés lors du travail expérimental sont:

- xylénole orange $M_w = 672,65$ g/mol (sigma Aldrich)
- $Cd(NO_3)_2$, de masse molaire $M_w = 308,47$ (sigma Aldrich)
- $Pb(NO_3)_2$ de masse molaire $M_w = 331,20$ (sigma Aldrich)
- CH_3COOH de masse molaire $M_w = 60,05$ (panreac)
- CH_3COONa de masse molaire $M_w = 82,03$ (panreac)
- HNO_3 de masse molaire $M_w = 63,01$ (Riedel de haien)
- hydroxyapatites synthétiques (S_HAP)
- hydroxyapatites naturel (N_HAP)

IV.3. Appareils et verreries utilisés

- PH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée
- Balance analytique (DENVER INSTRUMENT),
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (UV-mini 1240),
- Plaque agitatrice avec régulateur de température (IKAMAG RTC),
- Centrifugeuse Hettich

- Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer, éprouvette ; pissette burette, micropipette) et de mesure (fiolle jaugée, pipette, éprouvette,).

IV.4. Préparation des solutions :

- Préparation des solutions mère de $\text{Pb}(\text{NO}_3)$ et $\text{Cd}(\text{NO}_3)$ de concentration 10^{-2} mol/l

Dans une fiolle jaugée de 100 ml, introduire une masse de $\text{Pb}(\text{NO}_3) = 0,33\text{g}$. et $\text{Cd}(\text{NO}_3) = 0,30\text{g}$; dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

- Préparation de la solution xylénol orange (XO) à 10^{-3} mol/l

Dans une fiolle jaugée de 50 ml, introduire une masse de **XO** = 0,033g. Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

- Préparation d'une solution tampon à $\text{pH} \approx 5.8$

Préparation d'une solution tampon de $\text{pH} \approx 5.8$ pour les deux métaux

Xylénol Orange :

Xylénol Orange, c'est-à-dire 3,3'-bis-[N, N-di (carbo~ymethyl) aminométhyl 1-o-cresolsulphonéphthalein (abbr. DCAC) est un colorant de la famille des triarylméthane et des sulfones phtaléines. C'est l'analogue sulfuré du violet de phtaléine. Il est notamment utilisé comme indicateur pour des titrages par complexométrie [1].

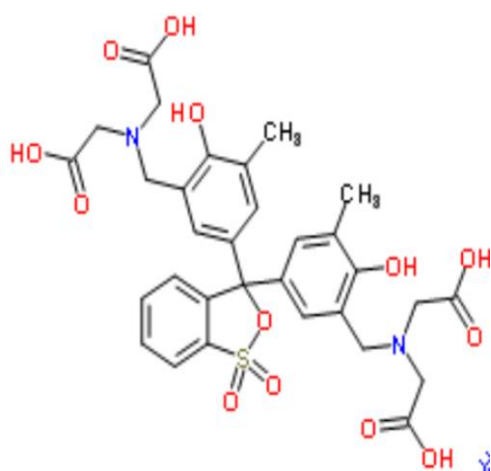


Figure 8 : Structure du xylénol orange



Figure 9 : la solution du colorant rouge de xylénol orange

IV.5. Préparation de l'adsorbant du synthétique (N_HAP) :

L'Hydroxyapatite naturelle 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. Notre adsorbant obtenu est nommé (N_HAP).

IV. 6. Méthode d'analyse :

IV.6.1. Diffraction des rayons X

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

Principe

La diffraction des rayons X consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde λ compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orienté ou non. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons. Dans les solides cristallins ou les objets diffusants sont disposés de façon périodique, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase

S'exprime par la loi de Bragg :

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

Avec :

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : longueur d'onde du rayonnement utilise (nm)

d : distance (Å) entre deux plans adjacents les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h,k,l

θ : angle de diffraction (°)

Les diffractogrammes exposés dans cette étude ont été établis par un diffractomètre INEL CPS 120 utilisant une radiation monochromatique $\text{CuK}\alpha$

IV.6.2. Spectroscopie dispersive des rayons X en énergie (EDS) :

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

Le Microscope Electronique à Balayage Hitachi S-4500 est équipé d'un analyseur d'un détecteur EDX Thermofisher permettant l'analyse chimique sur les échantillons à partir de l'élément Bore. En plus de l'analyse en un point ou de façon globale, des profils de concentration peuvent être réalisés ainsi que des cartographies donnant la répartition d'un élément chimique sur la zone observée. Les conditions d'utilisation sont en général: la tension d'accélération qui est variable entre 0,5 et 30 kV en fonction de la qualité de l'image obtenue, l'agrandissement jusqu'à x 150000 et de la résolution de 1,6 nm à 20 kV. L'observation est faite en détection d'électrons secondaires.

IV.6.3. Spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier certaines fonctions chimiques présentes a la surface d'un matériau ainsi que certaines phases présentes dans l'échantillon. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [1,2].

Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Spectromètre FTIR Impact 4000 de Nicolet sur des échantillons pastillés de l'hydroxyapatite à l'aide d'une presse dans du bromure de Potassium (KBr) à raison de 2 mg de produit pour 300 mg de KBr. L'enregistrement est réalisé dans le domaine de nombre d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . Cette analyse est effectuée par Eddy PETIT (IEM, Montpellier).

IV.6.4. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance

chimique et de détermine la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparait colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial.

La détermination de la concentration de l'échantillon est effectuée par dosage spectrophotométrie dans le domaine UV- visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{IV.2})$$

Avec:

A : absorbance ou densité optique D.O

ε : coefficient d'adsorption molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ou ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

l : largeur de cuve (cm)

C : concentration de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ou ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Le spectromètre utilisé est de type mini-1240 (UV-Visible) SHIMADZU

IV.7. Protocoles expérimentaux des études d'adsorption

Nous énumérons dans cette partie les différents modes opératoires utilisés pour étudier la capacité d'adsorption de l'adsorbat

IV. 7.1 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 10 min à 3000 tr/min. La concentration du polluant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

IV.7.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Nous avons procédé à l'établissement la courbe d'étalonnage pour les cations métalliques 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 $5 \cdot 10^{-5}$ M] à partir d'une solution mère de 10^{-2} M.

IV.7.3. 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 :

1- 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.

2- Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse :

Les expériences sont suivies à ($T = 20$ °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} M). Les échantillons sont suivis pendant un temps d'agitation déterminé.

3- Effet de la masse d'adsorbant :

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

4- Effet de la température :

La masse d'Hydroxyapatite, concentration de la phase aqueuse et temps d'agitation ont été maintenues fixes, cependant on a varié la température, allant de 20 à 50 °C

5- 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_3) et ajuster le pH et en gardant tous les autres paramètres constants.

IV.7.4. Calcul des quantités adsorbées.

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée (mg/g) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_e)}{m} V \quad (\text{IV.3})$$

où les paramètres suivants représentent:

q_e : Quantité de polluant par unité de masse (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$, $\mu\text{g.g}^{-1}$ ou mg.g^{-1}).

C_i : Concentration initiale du polluant ($\mu\text{mol.L}^{-1}$, $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1})

C_e : Concentrations résiduelles à l'équilibre ($\mu\text{mol.L}^{-1}$, $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1})

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

Les isothermes d'adsorption sont données par les courbes $q_e = f(C_e)$

En outre le pourcentage de la décoloration et l'adsorption est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\% \text{ Pourcentage d'adsorption} = \frac{(C_i - C_{eq})100}{C_i} \quad (\text{IV.4})$$

IV.8. Références

- [1] DatenblattXylenolorange [archive] bei Acros, abgerufen am 19. Februar (2010).
- [2] (DEAN J.): A., Analytical chemistry handbook. New York : McGraw-Hill, , p. 6-2.(1995).
- [3] (Deniau I.) : Caractérisation géochimique du kérogène associé à l'argile oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous divers stress thermiques. Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, France. 207 p. (2002).

Chapitre v : Résultats et Interprétations

V.1. Introduction

Ce chapitre concerne en premier lieu, la caractérisation de nos Hydroxyapatites par les méthodes RX, IR et EDS. Ensuite, nous avons procédé à l'étude de la rétention des cations métalliques plomb (II) et Cadmium (II) par les matériaux adsorbants (S-HAP et N-HAP) en calculant les différents paramètres influençant le processus d'adsorption. Cette étude a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible utilisant xylénole orange comme indicateur coloré.

Ce chapitre sera subdivisé en deux parties,

- ✓ Caractérisation des Hydroxyapatites (N-HAP et S-HAP);
- ✓ Etude paramétrique de l'adsorption du :
 - a) plomb (II)
 - b) Cadmium (II)

V.2 Caractérisation des Hydroxyapatites (N-HAP et S-HAP) :

Les caractérisations de nos Hydroxyapatites par différentes méthodes ont été effectuées à l'Institut Européen des Membranes, l'Université de Montpellier.

V.2.1. Examen par la Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS) :

L'analyse chimique permet de déterminer et analyser la composition de l'Hydroxyapatite. Les résultats de sont regroupés dans le tableau 9 Nous constatons que l'Hydroxyapatite contient un grand pourcentage des éléments O, Ca et P.

Tableau 9 : Analyse chimique de l'Hydroxyapatite S-HAP

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

V.2.2. Diffraction RX

V.2.2. 1. L'Hydroxyapatite commerciale :

L'étude par diffraction des RX de l'hydroxyapatite sur la figure 10: Les pics cristallographiques à $2\theta = 25,9^\circ$, 32° , $32,6^\circ$, 33° , $35,5^\circ$ et 40° qui correspondent aux plans réticulaires (200), (211), (112), (300), (202) et (310) respectivement, confirment la formation de la structure d'Hydroxyapatites.

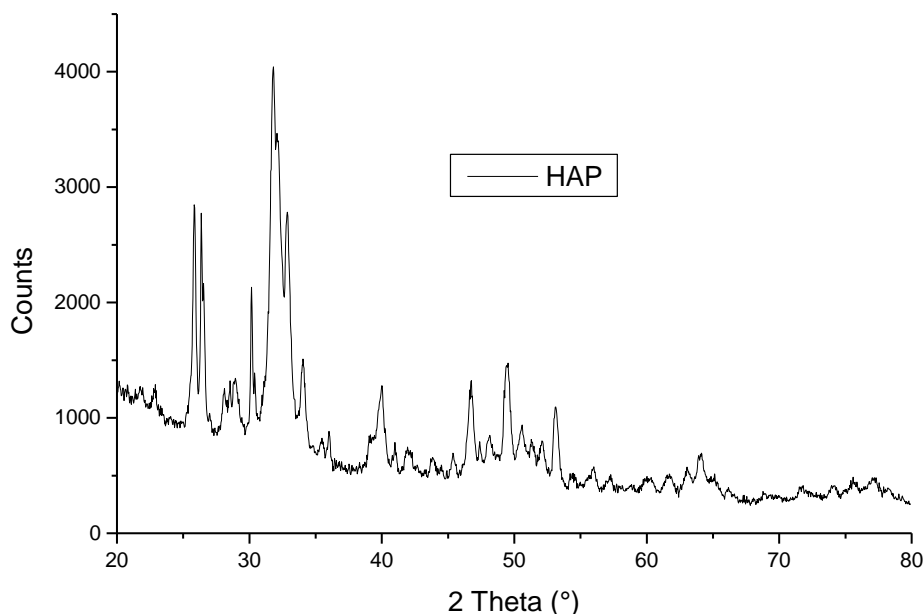


Figure 10 : Diffractogramme de S_HAP

V.2.2. 2. L'Hydroxyapatite naturelle :

Le diffractogramme présenté dans la figure 11 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 selon le groupe d'espace P63/m. 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 $\gamma = 120^\circ$.

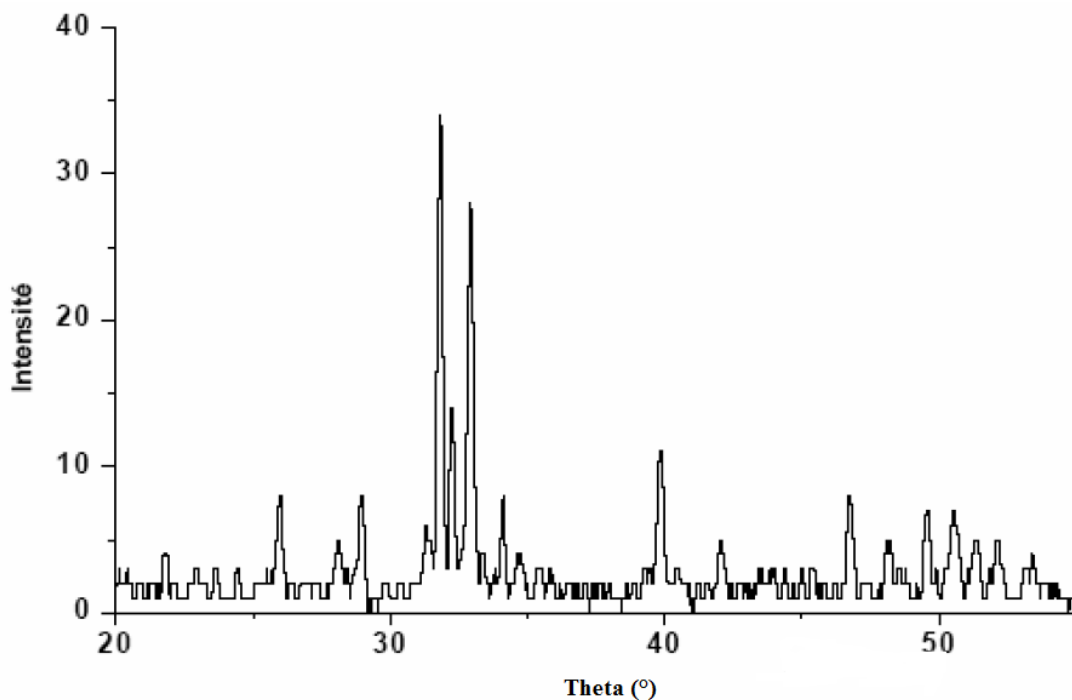


Figure 11 : Diffractogramme de N_HAP

V.2.3. Spectrométrie Infrarouge (IR-TF) :

Les spectres infrarouges obtenus pour les Hydroxyapatites naturelles et commerciales mettent en évidence la caractérisation des principaux groupements fonctionnels, PO_4^{3-} et OH^- contenus dans la structure des Hydroxyapatites commerciales et naturelles (Figure 12). Les positions des bandes sont indiquées dans le tableau 10.

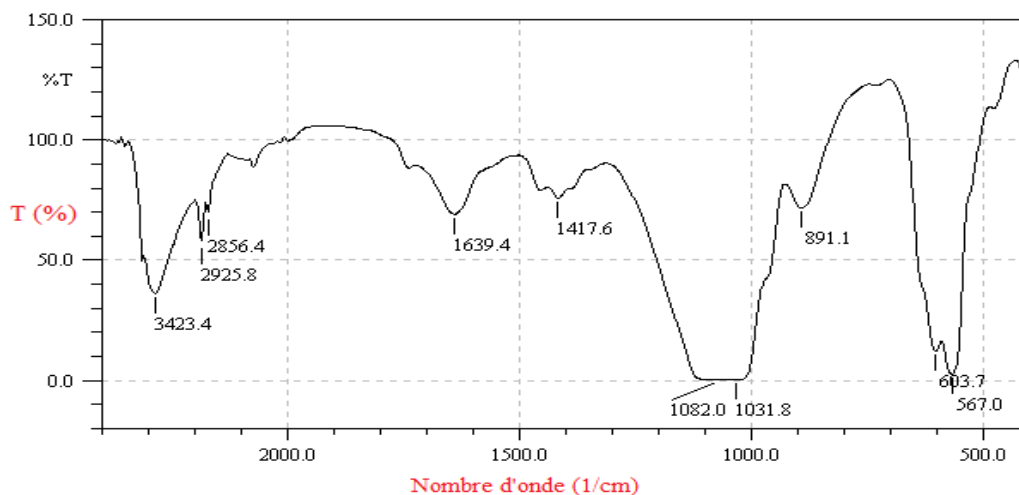


Figure 12 : Spectre IR du S_HAP

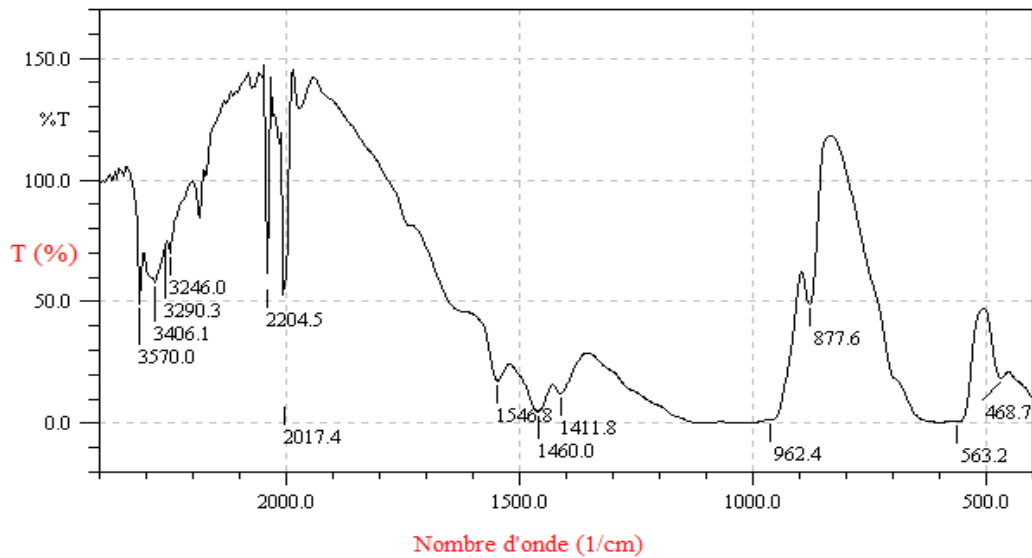


Figure 13 : Spectre IR du N_HAP

Tableau 10 : Attribution des bandes caractéristiques du spectre IRTF de S_HAP et N-HAP

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
Bande large à 3400 et 3570	Vibration d'élongation OH
Pic à 631	Déformation OH
Pics entre 601 et 607	Déformation PO ₄ ³⁻
Pics à 1030 et 1081	Déformation PO ₄ ³⁻
Ensemble de pics à 1400-1600	Caractéristique des CO ₃ ²⁻ résiduels

V.3 Etude paramétrique

V.3.1 Adsorption du Pb (II)

V.3.1.1. Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, xylénol orange, de couleur rouge, réagit avec les ions plomb rapidement pour former un complexe de couleur orange, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 580 \text{ nm}$) à $\text{pH} = 5,8$

La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du plomb à des concentrations connues avec précisions (10^{-3} , 7×10^{-4} , 5×10^{-4} , 3×10^{-4} , $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) et sous les conditions opératoires suivantes:

- Volume de la solution du plomb à analyser = 1ml
- Volume de la solution xylénol orange à ajouter = 1ml, de concentration (10^{-3} , 7×10^{-4} , 5×10^{-4} , 3×10^{-4} , 10^{-4} , mol.l^{-1})
- Volume de la solution tampon à ajouter = 2 mL

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 14:

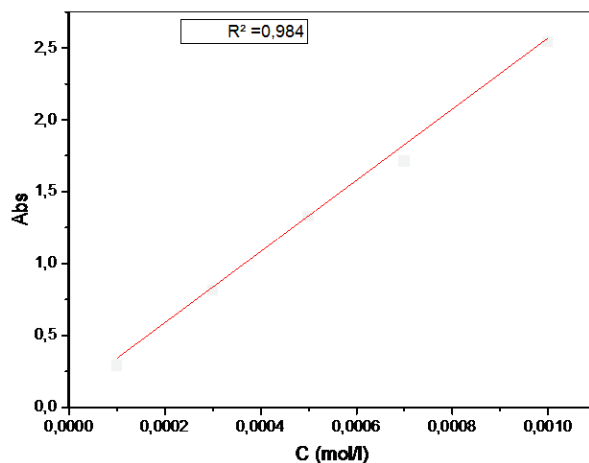


Figure 14 : Courbe d'étalonnage du Complexe(XO- Pb(II))

La courbe ci-dessus figure 14 est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée. Une concentration en Pb (II) est prise égale à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ appartenant à la droite

V.3.1.2. Etude paramétrique

Afin d'optimiser les conditions d'adsorption du Pb (II) les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés.

1-Effet du temps de contact

L'influence du temps d'agitation sur l'adsorption du Plomb (II) sur les matériaux est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Pour cela, nous avons suivi dans ce travail, l'étude de ce paramètre qui est réalisée à des temps allant de 5 jusqu'à 120 minutes avec une masse d'adsorbant (N-HAP et S-HAP) de 0,04 g. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 15 :

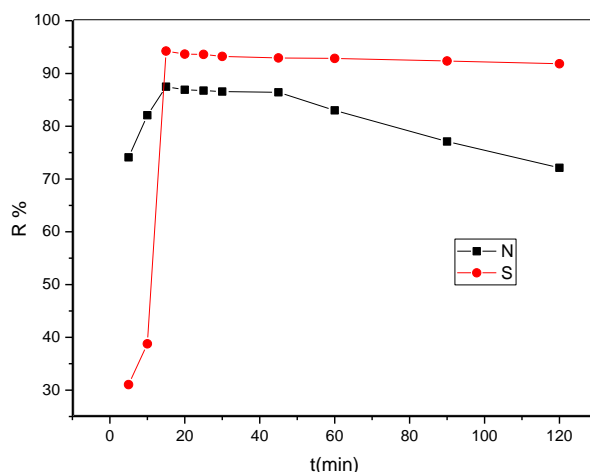


Figure 15: Evolution du rendement de l'adsorption du Pb(II) en fonction du temps d'agitation ($(Pb^{+2}) = 5.10^{-4} M$, $m_{adsorbant} = 0,04 g$, $T = 20^{\circ}C$)

Les résultats montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre est de 15 min de contact. Après ce temps, le rendement d'adsorption reste constant pour l'Hydroxyapatite Commerciale (S-HAP) soit 94,24 % puis diminue pour l'Hydroxyapatite naturelle (N-HAP), soit 87,49 %. Ce temps de 15 min sera fixé comme temps de contact adsorbant – adsorbât pour la suite des expérimentations. Les taux adsorbés en plomb sont très élevés pour S-HAP qu'avec N-HAP.

2- Effet de la concentration en Pb^{2+}

L'effet de la concentration du plomb sur le rendement d'adsorption du Pb est résumé sur la figure 16:

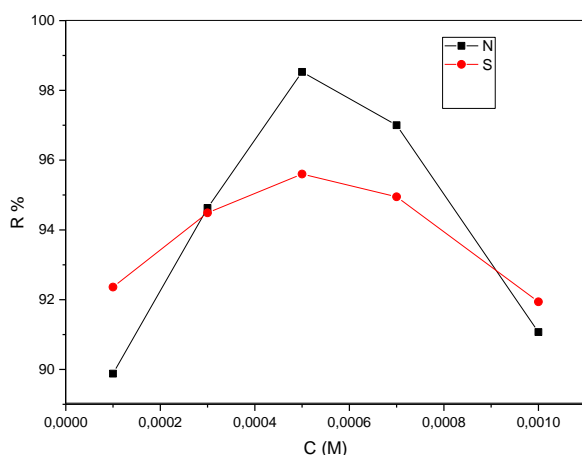


Figure 16: Effet de la concentration des ions Pb(II)

$$m_{\text{adsorbant}}=0,08 \text{ g}, T=20^{\circ}\text{C} ; t=15\text{min}$$

D’après cette figure, nous remarquons que le rendement d’adsorption du Pb^{2+} est élevée avec l’augmentation des concentrations en adsorbât avec un bon rendement (98.53%) pour N-HAP et avec rendement (95.6 %) pour S-HAP dans une $[\text{Pb}^{+2}]= 5.10^{-4} \text{ M}$ puis diminue après cette concentration.

3- Effet de la masse d’adsorbant

L’effet de la masse d’adsorbant sur l’adsorption du plomb est réalisée en mise en solution de $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ des différentes quantités de HAP (N et S) soit (0,02-0.2 g) et de volume (10ml).

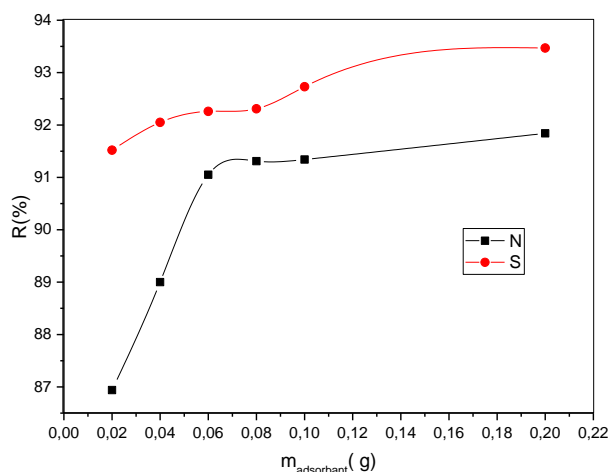


Figure 17 : Etude de l’effet de la masse d’adsorbant sur l’adsorption du Pb(II)

$$(\text{Pb}^{+2})= 5.10^{-4}, T=20^{\circ}\text{C} t=15\text{min}$$

Les constatations suivantes découlent des représentations graphiques de la figure (17) :

- Le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse en adsorbant.
- Les taux adsorbés en cation métallique Pb sont très élevés à partir de 0.2 g pour les deux types d'Hydroxyapatites. le rendement maximum du (S-HAP) atteint 93.47 % et avec (N-HAP) le rendement égale 91.84 %.

4-Effet de pH

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'adsorption du plomb est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HNO_3) et ajuster le pH (pH=2, 3, 4.5) et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 18.

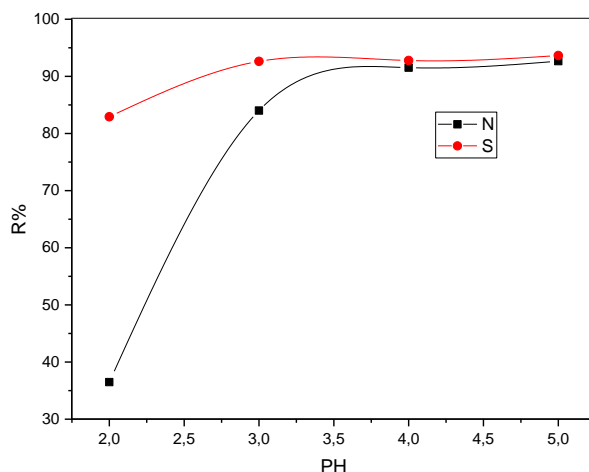


Figure 18: Effet du pH de la solution aqueuse du pb(II) sur le rendement d'adsorption

$$(\text{Pb}^{+2}) = 5.10^{-4} \text{ M} \quad m_{\text{adsorbant}} = 0,08 \text{ g}, \quad T = 20^{\circ}\text{C} ; \quad t = 15 \text{ min}$$

La figure précitée permet de faire les constatations suivantes :

-L'élimination des ions de plomb augmente considérablement avec le pH jusqu'à pH=4 puis reste constante.

-Le rendement d'adsorption est très important dans un milieu acide soit $R=93.64\%$ pour S-HAP

Et $R=92.66\%$ pour N-HAP

-L'influence du pH est plus marquante avec S-HAP.

Nous pouvons expliquer ces évolutions par le fait de la concurrence entre Pb^{2+} et H^+ pour les sites d'adsorption sur les deux Hydroxyapatites. Il est connu dans la littérature que Les minéraux adsorbants se caractérisent par les propriétés des charges à leurs surfaces. A faible pH, la surface d'adsorbant serait également entourée par un les ions H^+ qui sont prédominants et diminuent l'interaction avec les sites de l'Hydroxyapatite par des forces de répulsion [1], et la dissolution de l'adsorbant, ce qui montre une faible adsorption de Pb^{2+} . Cependant, au-delà de $pH = 4$, aucune augmentation n'a été observée. L'effet du pH n'a pas été étudié à des valeurs inférieures de $pH = 5$ en raison d'éviter la précipitation de Pb^{2+} sous forme d'hydroxyde [2]

5- Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption d'ion plomb est étudié aux températures, 20.30.40 et 50 °C, les résultats obtenus sont rassemblés représentés par la figure 19.

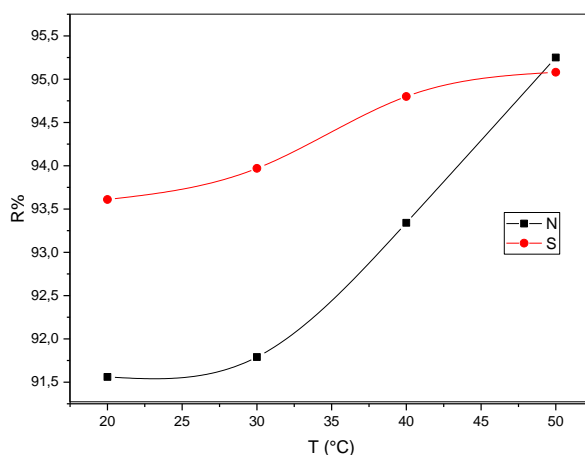


Figure 19 : Effet de la température sur l'adsorption du pb(II)

$$m_{\text{adsorbant}} = 0,08 \text{ g} . t=15\text{min}$$

Les deux courbes montrent une différence plus au mois marquée de l'effet de la température :

-L'augmentation de la température favorise la rétention du Pb.

-Le pourcentage d'adsorption du Pb croit avec la température confirmant par là, un processus endothermique

6- Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH_{ads} , ΔS_{ads} et ΔG_{ads}) de l'adsorption du plomb par l'application, sur l'équilibre d'adsorption, des relations thermodynamiques suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (V.1)$$

$$\Delta G = -nR \ln K_d \quad (V.2)$$

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{T\Delta H}{R} \quad (V.3)$$

Avec

$$K_{ads} = \frac{qe\left(\frac{m}{v}\right)}{[C_0 - qe\frac{m}{v}]}$$

(V.4)

R constante des gaz parfaits ($R= 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K_d est le coefficient de distribution de Pb^{+2} entre les deux phases, aqueuse et solide.

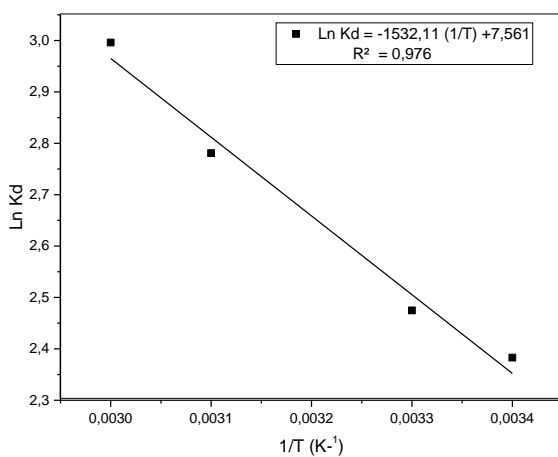


Figure 20 : Evolution $\ln K_d$ en fonction $1/T$ pour l'adsorption du Pb^{2+} sur N-HAP

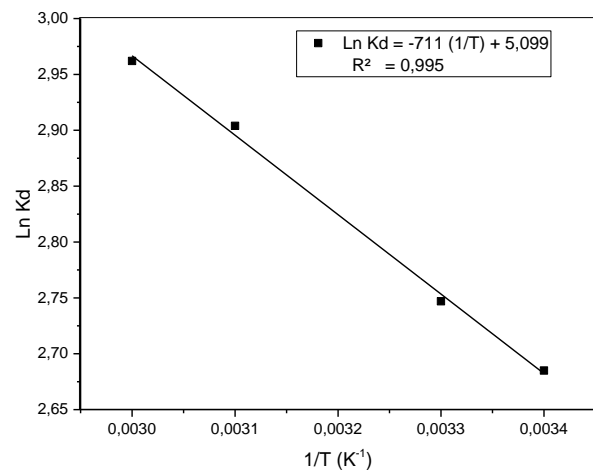


Figure 21. : Evolution $\ln K_d$ en fonction $1/T$ pour l'adsorption du Pb^{2+} sur S-HAP

Tableau 11: paramètres thermodynamiques de sorption de cation Plomb par les N- HAP et S- HAP :

	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)			
			293	303	313	323
N-HAP	12,731	0,062	- 5,677	-6,305	-6,933	- 7,562
S-HAP	5,908	0,042	- 6,506	-6,929	- 7,353	- 7,777

Le tableau récapitule les différentes valeurs des différents paramètres thermodynamiques

D'après les résultats du tableau 11, l'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que :

- Les valeurs positives de ΔH_{ads} , montrent que les réactions sont endothermiques de nature physique ($\Delta H_{ads} \leq 40$ KJ/mol K).
- La valeur faible et positive de ΔS indique l'existence du désordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant l'adsorption.
- La valeur négative de ΔG confirme l'effet spontané du processus d'adsorption.

7-Isotherme d'adsorption

La représentation graphique (figure 22 et 23) des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre montre que l'isotherme est du type L pour l'Hydroxyapatite S-HAP et N-HAP.

Cet isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules du solvant et du soluté, pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [3,4].

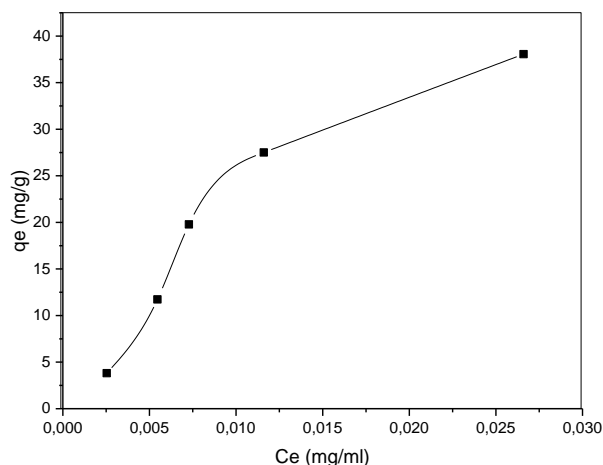


Figure 22: Isotherme d'adsorption du Pb²⁺ sur S- HAP

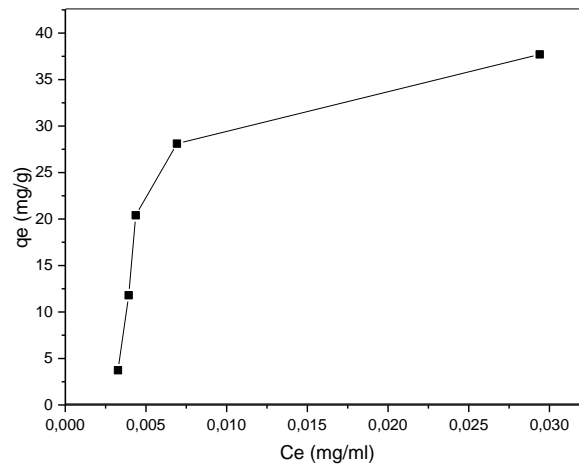


Figure 23: isotherme d'adsorption du Pb^{+2} sur N- HAP

Nous examinerons les deux principaux modèles d'adsorption classiques, proposés pour décrire les isothermes. La représentativité d'un modèle théorique vis à vis de données expérimentales est basée principalement sur le coefficient de corrélation R^2

a) Modèle de Langmuir:

L'équation de Langmuir a été exploitée sous forme linéaire [4]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{c_e} \quad (V.5)$$

Ce: Concentration de composé organique à l'équilibre (mg/l).

qe: Quantité d'adsorbée en (mg/g) à l'équilibre.

qm: Capacité maximale d'adsorption (mg/g) à l'équilibre.

b: constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales. (Coefficient de Langmuir)

La régression linéaire des points expérimentaux permet la détermination de la capacité d'adsorption maximale à l'aide de l'ordonnée à l'origine, et du coefficient de Langmuir b en combinant pente et ordonnée à l'origine.

Les figures 24 et 25 représentent des droites de forme $Y = AX + B$

b) modèle de Freundlich:

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante [4]:

$$\ln q_e / q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln(C_{e,eq}) + \ln(K_f) \quad (V.6)$$

K_F et n : paramètre de Freundlich

Les figures 26 et 27 représentent une droite de la forme $Y= AX+ B$, de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$.

$$\ln q_e = (1/n) \cdot \ln C_e + \ln K_F \quad (V.7)$$

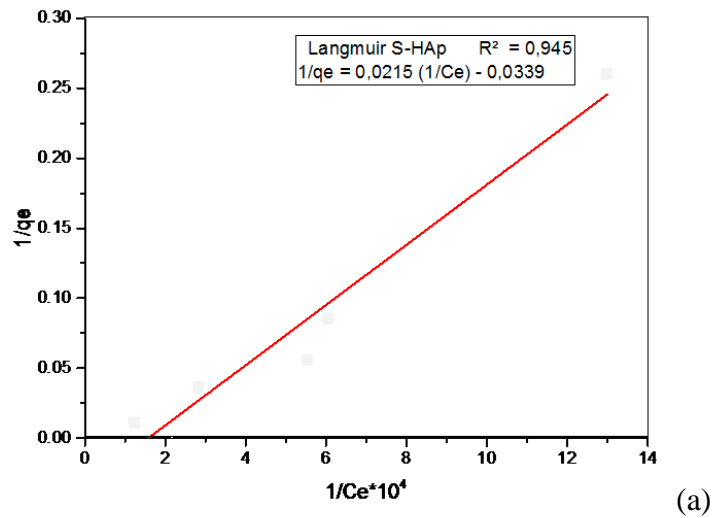


Figure 24: Linéarisation de Modèle de Langmuir pour S- HAP

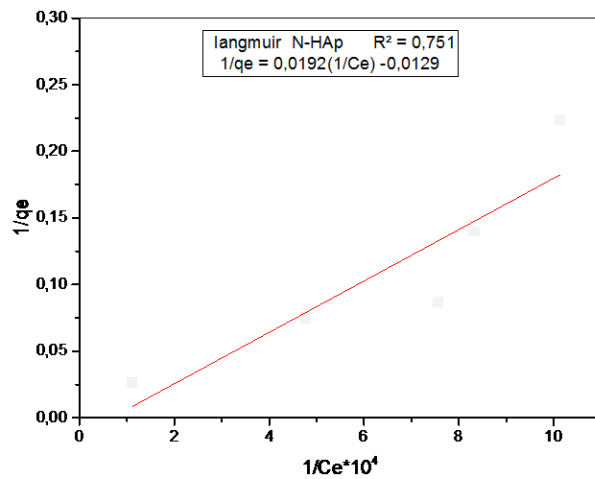


Figure 25: Linéarisation de Modèle de Langmuir pour N- HAP

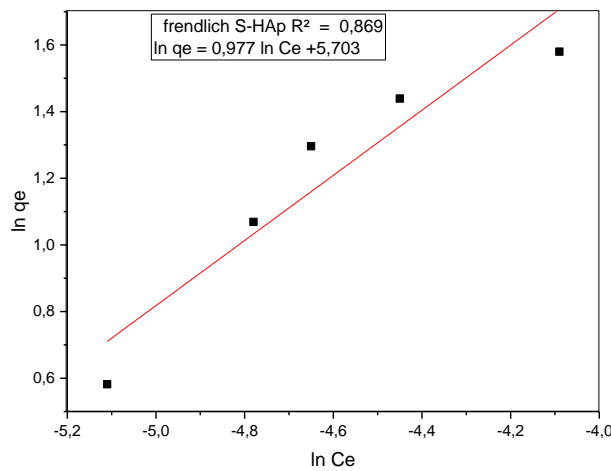


Figure 26 : Linéarisation de Modèle de Freundlich pour S- HAP

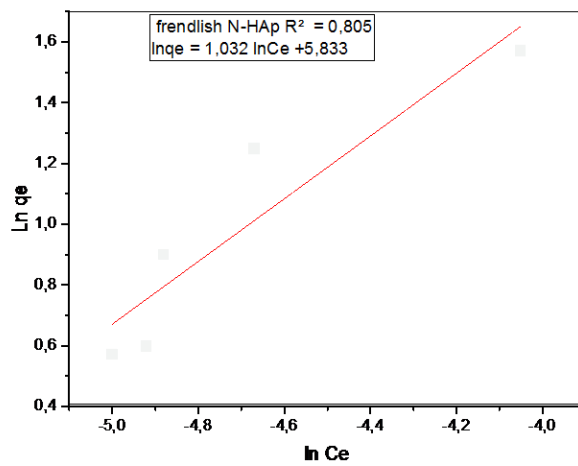


Figure 27 : Linéarisation de Modèle de Freundlich pour N- HAP

Le tableau 12 regroupe les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich

Tableau 12 : Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption des ions Pb par modèle de Langmuir et Freundlich

Adsorbant	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	B	Equation linéaire et coefficient de corrélation	n	K_F	Equation linéaire et coefficient de corrélation
S-HAp	Ins	Ins	$Y=0.0215X- 0.0339$ $R^2= 0,945$	1.02	299.76	$Y= 0.977X +5.703$ $R^2= 0,869$
N-HAp	Ins	Ins	$Y=0.0192X- 0.0129$ $R^2= 0,80$	0.96	341.38	$Y= 1.032X +5.833$ $R^2= 0,751$

Ins : insignifiant

En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption des ions Pb sur S-HAP et N-HAP

Donc modèle de Langmuir décrit l'isotherme pour les deux HAP

V.3.2 Adsorption du Cd (II)

V.3.2.1. Courbe d'étalonnage

Les conditions expérimentales appliquées pour l'établissement de la courbe d'étalonnage sont semblables à celles suivies dans la partie précédente du Pb. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 28 :

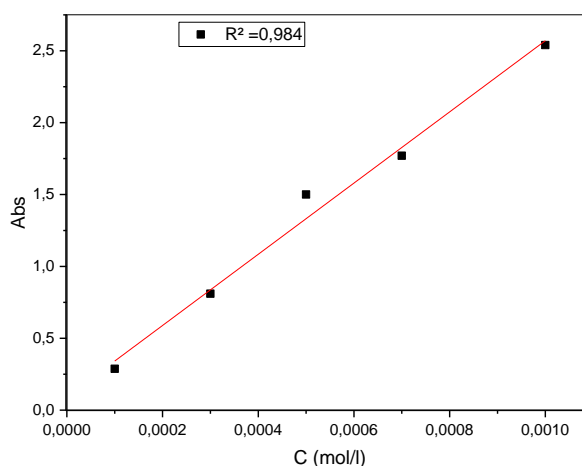


Figure 28: Courbe d'étalonnage du Complexe(XO- Cd(II))

donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Une concentration en Cd(II) est prise égale à $5 \cdot 10^{-4}$ M appartenant à la droite.

V.3.2.2. Etude paramétrique

1- Effet du temps de contact

Pour déterminer le temps d'équilibre, une cinétique a été réalisée. Les conditions expérimentales appliquées sont semblables à celles retracées dans la partie précédente (adsorption du Pb). Pour ce qui de la masse de l'adsorbant, nous l'avons fixée à 0,04 g pendant tous nos essais.

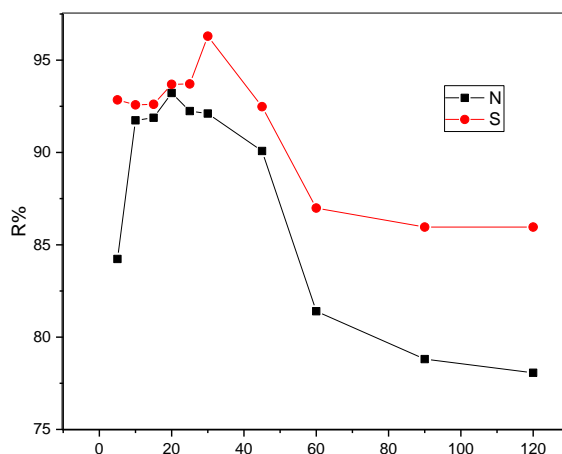


Figure 29 : Evolution du rendement d'adsorption de cadmium en fonction du temps d'agitation $m_{\text{adsorbant}}=0,04$ g, $T=20^{\circ}\text{C}$

Cette étude a démontré que les courbes cinétiques possèdent une adsorption plutôt rapide pour les deux adsorbants (S-HAP et N-HAP), le rendement d'adsorption du Cd^{2+} avec le temps du contact pour atteindre l'équilibre à 20 min et 30 min pour les adsorbants N-HAP et S-HAP respectivement puis diminue considérablement ce qui est probablement en faveur de la désorption.

Nous rapportons les résultats de cette étude sur la figure (29). R du N-HAP = 93,22% à 20 min et R de S-HAP = 96,3% à 30 min

2- Effet de la concentration en Cd^{2+}

L'effet de la concentration de cadmium sur l'adsorption est résumé sur la figure 30:

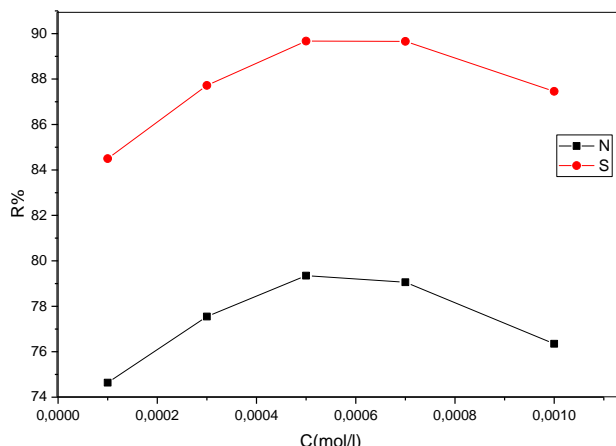


Figure 30 : Effet de la concentration des ions Cd(II) sur l’adsorption

$$m_{\text{adsorbant}}=0,08 \text{ g}, T=20^{\circ}\text{C}$$

d’après la figure 30 on remarque que le phénomène d’adsorption augmente avec l’augmentation des concentrations .le rendement maximale atteint 79.35 pour N-HAP et R =89.67 pour S-HAP à $[Cd^{+2}]= 5.10^{-4} \text{ M}$.au delà cette concentration l’adsorption est diminuée

3- Effet de la masse d’adsorbant

L’effet de la masse d’adsorbant sur l’adsorption du cadmium est réalisée en prenant une solution de cadmium de concentration de $5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ de même volume (10ml) et de différentes quantités de HAP soit (0,02 -0,2 g), Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 31.

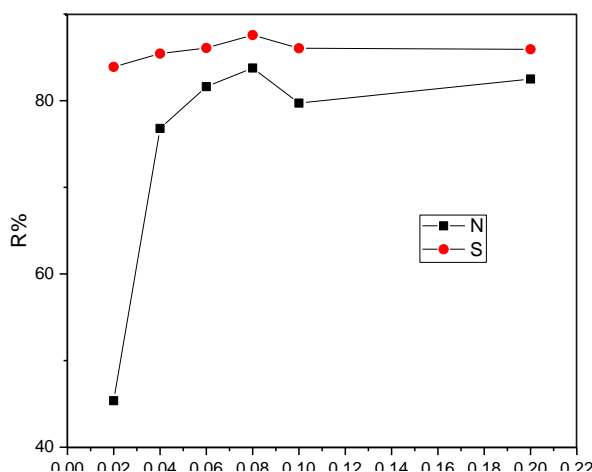


Figure 31 : Etude de l’effet de la masse d’adsorbant sur l’adsorption du Cd(II)

$$T = 20^{\circ}\text{C}$$

D'après la figure 31, nous remarquons que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse en adsorbant. L'adsorption de l'ion métallique Cd est très élevée avec S-HAP qu'avec N-HAP.

L'adsorption en ion Cd est maximale à partir de 0.08 g pour les deux types de l'Hydroxyapatite.

4- Effet du pH

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'adsorption de cadmium est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HNO_3) et ajuster le pH (pH=2,3, 4,5) et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 32.

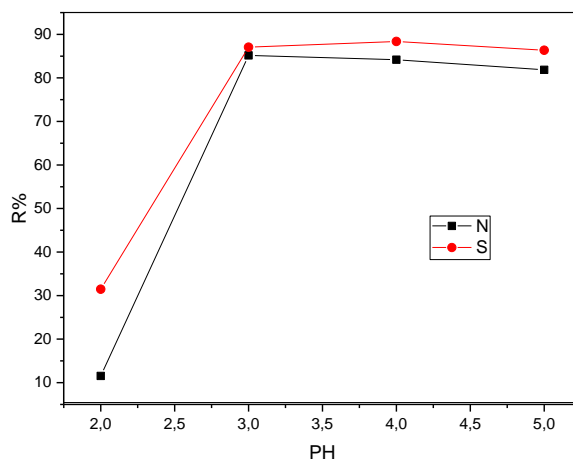


Figure 32: Effet du pH de la solution aqueuse du Cd(II) sur le rendement d'adsorption

$$m_{\text{adsorbant}} = 0,08 \text{ g}, T = 20^\circ\text{C}$$

La figure 32 montre que le maximum d'adsorption du Cd est atteint à pH =3 pour S-HAP et N-HAP, puis diminue relativement à des pH élevés. Cela s'explique par les interprétations des résultats qui sont semblables à celles citées dans la partie effet du pH sur l'adsorption du Pb.

5- Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption de l'ion cadmium est étudié aux températures 20, 30, 40, 50°C, les résultats obtenus sont rassemblés représentés par la figure 33.

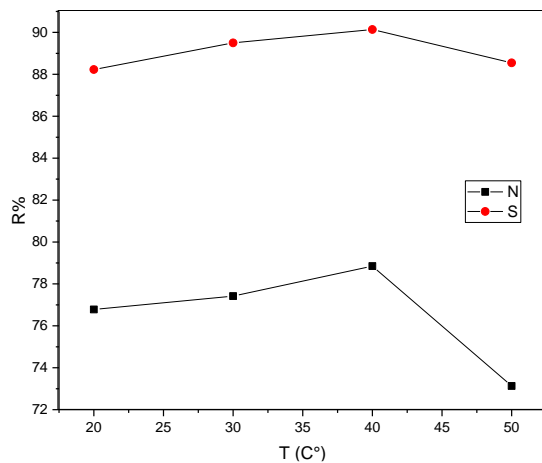


Figure 33 : Effet de la température sur l’adsorption du Cd (II)

$$m_{\text{adsorbant}} = 0,08 \text{ g}$$

Le rendement augmente avec la température puis diminue à partir de 40 °C, ce qui est probablement en faveur de la désorption.

les rendements maximale de N-HAP et S-HAP sont respectivement 78.85% et 90.14 % à température 40 °C

6- Etude thermodynamique

La variation de la constante d’adsorption $\ln K_d$ en fonction $1/T$ permet déduire les grandeurs thermodynamiques du processus d’adsorption l’enthalpie et l’entropie (ΔH_{ads} et ΔS_{ads}), l’enthalpie libre ΔG_{ads} et la constante K_d de distribution d'adsorption définit par les équations déjà citées auparavant. Le tableau 13 récapitule les paramètres thermodynamiques.

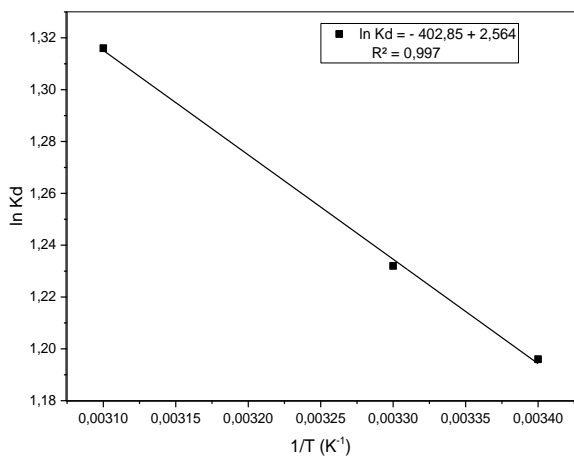


Figure 34 : Evolution $\ln K_d$ en fonction

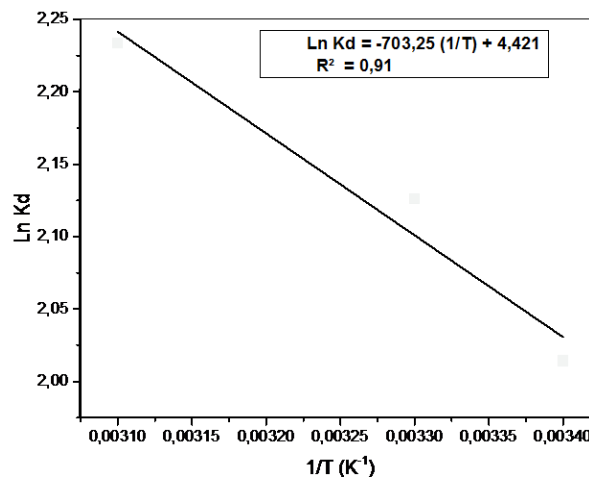


Figure 35 : Evolution $\ln K_d$ en fonction 1/pour

1/pour l'adsorption du Cd^{2+} sur N-HAPl'adsorption du Cd^{2+} sur S-HAP

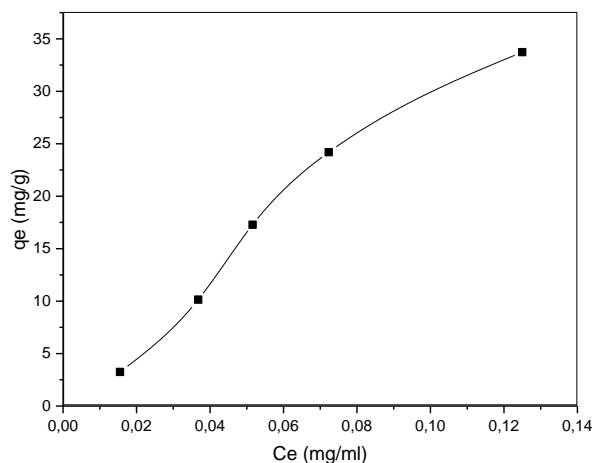
Tableau 13: paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion cadmium par les HAP

	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)		
			293	313	323
N-HAP	3,347	0,021	- 2,893	- 3,319	- 3,532
S-HAP	5,844	0,036	- 4,917	- 5,652	- 6,019

L'analyse des résultats du tableau 13 indique que les valeurs positives de ΔH_{ads} étant inférieure à 40 kcal/ mol indique la nature du processus d'adsorption est physique de caractère endothermique. Les valeurs faibles et positives de ΔS_{ads} indiquent l'existence du désordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant l'adsorption. La valeur négative de ΔG_{ads} confirme l'effet spontané et favorable du processus d'adsorption.

7- Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des ions métalliques Cd^{2+} sur S-HAP et N-HAP à des concentrations initiales variables en Cd^{2+} sont évaluées par les tracés graphiques des relations $q_e = f(C_e)$. Les courbes obtenues sont illustrées sur les figures 36 et 37. Nous constatons sur les deux graphes que les isothermes sont de **type L** pour les deux Hydroxyapatites.

Figure 36 : Isotherme d'adsorption du Cd^{2+} sur S- HAP

t=15min

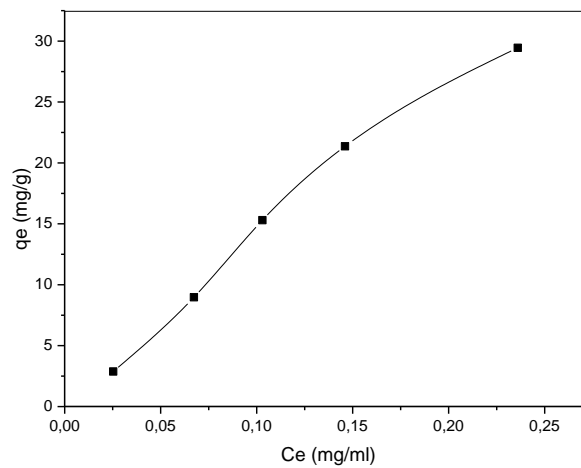


Figure 37: Isotherme d'adsorption du Cd^{+2} sur N- HAP
 $t=15$

Les résultats expérimentaux de la linéarisation des isothermes ont été analysés selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich (figures 38, 39, 40 et 41).

a) **Modèle de Langmuir:**

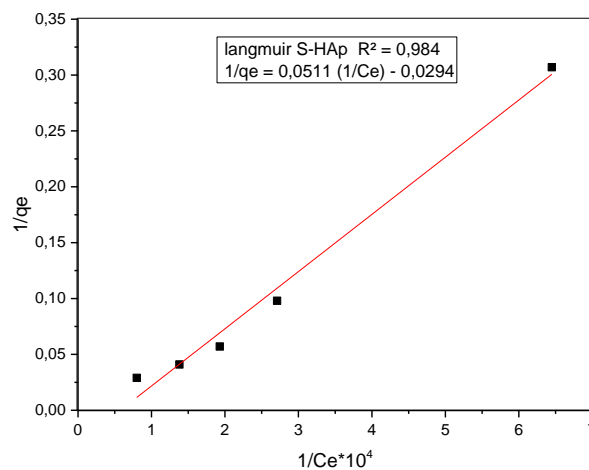


Figure 38: Linéarisation des modèles d'adsorption de modèle de Langmuir pour S-HAP

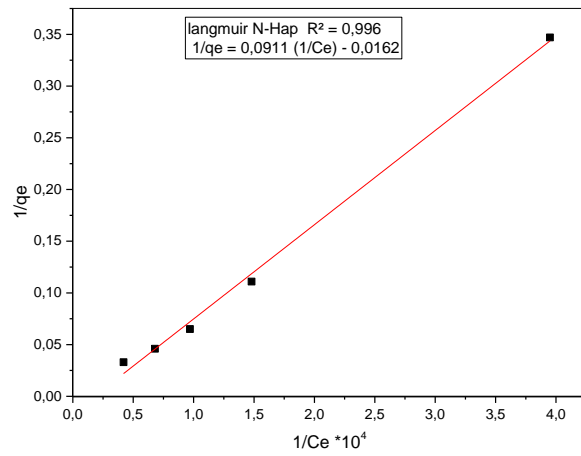


Figure 39: Linéarisation des modèles d'adsorption de modèle de Langmuir pour N-HAP

b) modèle de Freundlich:

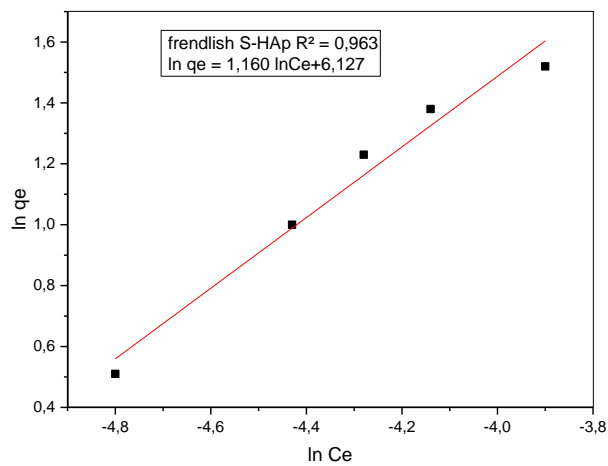


Figure 40 : Linéarisation des modèles d'adsorption de modèle de Freundlich pour S-HAP

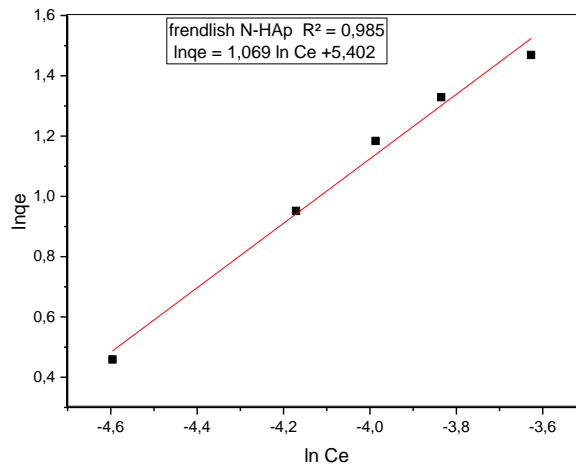


Figure 41: Linéarisation des modèles d'adsorption de modèle de Freundlich pour N-HAP

Le tableau 14 regroupe les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich

Tableau 14: Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption Langmuir et Freundlich

Adsorbants	Langmuir			Freundlich		
	q _m (mg/g)	b	Equation linéaire et coefficient de Corrélation	n	K _f	Equation linéaire et coefficient de corrélation
S-HAp	Ins	Ins	Y=0.0511X- 0.0294 R²= 0,984	0.862	458.05	Y= 1.160X +6.127 R²= 0,963
N-HAp	Ins	Ins	Y=0.0911X- 0.0162 R²= 0,996	0.935	221.84	Y= 1.069X +5.402 R²= 0,985

Ins : insignifiant

En se basant sur les coefficients de corrélation (R²) 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 de l'ion métallique Cd²⁺ sur les deux types de l'Hydroxyapatites S-HAp et N-HAp.

V.4. Conclusion

La rétention des cations métalliques sur les Hydroxyapatites S-HAP et N-HAP, l'influence de certains paramètres a été étudiée et discutée.

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

L'étude de l'adsorption présente des courbes cinétiques qui montrent une adsorption rapide pour les adsorbants S-HAP et N-HAP.

Le maximum d'adsorption est atteint avec un rendement d'adsorption de l'ordre de 94,24 % (Pb^{2+}), 96.3 % (Cd^{2+}) pour S-HAP et 87,49 % (Pb^{2+}), 93.22 % (Cd^{2+}) pour N-HAP respectivement.

-Le taux d'adsorption dépend du pH.

-Généralement, la capacité d'adsorption de l'Hydroxyapatite S-HAP s'est avérée plus importante que N-HAP.

- Les valeurs trouvées des paramètres thermodynamiques ΔH_{ads} , ΔS_{ads} et ΔG_{ads} impliquent que l'adsorption des cations métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} est de type endothermique et spontané. Les interactions adsorbant-adsorbât sont de nature physique.

-Les résultats déduits du tracé des isothermes d'adsorption cations métalliques montre que la rétention est prévisible à partir de ces isothermes en accord avec le modèle de Langmuir de type L.

V.5. Références :

- [1] Mouflih M., Aklil A. & Jahroud N., Gourai M. & Sebti S., Removal of lead from aqueous solutions by natural phosphate, *Hydrometallurgy*, Vol. 81, 219–225. (2006) .
- [2] Naseem R. & Tahir S.S., Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Research*, Vol. 35, 3982–3986. (2001) .
- [3] Boudrahem F « Contribution à l'étude de l'adsorption des ions pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé », thèse de magistère, université de Bejaïa, Algérie (2006).
- [4] Hayat Herbache, Amina Ramdani, Asmaa Maghni, Zoubida Taleb, Safia Taleb, Emilia Morallon & Rachid Brahmi, Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent, *Desalination and Water Treatment* 57 ,20511–20519. (2016).

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce présent travail a pour objectif l'utilisation des matériaux adsorbants poreux tels que l'Hydroxyapatite naturelle et commerciale pour la rétention de cations métalliques Pb (II) et Cd (II) présents dans les effluents industriels.

Dans la première étape, nous avons préparé un matériau naturel issu de l'os de bovin afin de comparer les performances l'Hydroxyapatite naturelle et commerciale.

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch tels que : pH, temps, masse, température et la concentration en adsorbât.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que:

-L'étude de l'adsorption présente des courbes cinétiques qui montrent une adsorption rapide pour les deux cations métalliques sur les adsorbants S-HAP et N-HAP.

- Le maximum d'adsorption est atteint avec un rendement d'adsorption de l'ordre de 94,24 % (Pb II), 96.3 % (Cd II) pour S-HAP et 87,49 % (Pb II), 93.22 % (Cd II) pour N-HAP respectivement.

- Il est intéressant de souligner que le Pb (II) et Cd (II) s'adsorbent en quantité nettement supérieure sur S-HAP que le matériau N-HAP.

-En outre, l'acidité et la basicité du milieu affecte largement le processus d'adsorption des cations métalliques Pb (II) et Cd (II). En effet pour des pH acides, l'adsorption augmente avec l'acidité. Elle atteint son maximum à pH= 4 et pH= 3 pour Pb (II) et Cd (II) respectivement

- Les valeurs trouvées des paramètres thermodynamiques ΔH_{ads} , ΔS_{ads} et ΔG_{ads} impliquent que l'adsorption des cations métalliques Pb^{2+} et Cd^{2+} est de type endothermique et spontané. Les interactions adsorbant-adsorbât sont de nature physique.

-Les résultats déduits du tracé des isothermes d'adsorption cations métalliques montre que la rétention est prévisible à partir de ces isothermes en accord avec le modèle de Langmuir de type L.

En perspectives, des points importants devront être élucidés, par exemple, les résultats obtenus sur l'immobilisation des ions Pb^{2+} et Cd^{2+} des solutions aqueuses sur nos matrices adsorbantes étudiées sont encourageants. Des approches similaires méritent d'être encore poursuivies ultérieurement dans le cas des autres polluants organiques et inorganiques.

L'exploitation de cette technique de l'adsorption par ces matériaux à grande échelle.

CONCLUSION GENERALE

Finalemment, il serait intéressant de valider la prédiction et la modélisation des performances de ces matériaux adsorbants.