

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Bejaïa -



Faculté des Sciences Technologie

Département de Génie des procédés

Mémoire de fin de cycle

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

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Thème

**Synthèse d'une apatite naturelle pour la
récupération de polluants dans une solution
aqueuse**

Présenté par :

HACHEMAOUI Meriem

DAOUD Tassadit

Soutenu le 30/09/2020, Devant le jury composé de :

M^{me} Nadjima BOUZIDI

Présidente

M^{lle} Sabeha YALA

Examinatrice

M^{me} Samira MESKI

Rapporteur

M^r Hafit KHIRDDINE

Co-Rapporteur

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

*Le grand merci c'est à Dieu qui nous a donné la force, la santé
d'accomplir ce travail.*

*Nous remercions Monsieur KHIREDINE de nous avoir encadré
et de nous avoir fait l'honneur de travailler avec Madame MESKI,
que nous remercions pour ces précieux conseils, son aide et sa
disponibilité malgré la période difficile due au corona virus
durant toute la période de travail.*

*Nous remercions également les membres de jury qui ont acceptés
d'examiner notre travail.*

*Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui de près où
loin, ont généreusement contribué au bon déroulement de ce*

Dédicace

À mes très chers parents, source de vie, d'amour et d'affection.

À mes chers frères et sœurs, source de joie et de bonheur.

À toute ma famille source d'espoir et de motivation

*À tout mes amis, tout particulièrement TAOUS, tout personne qui
occupe une place dans ma vie.*

*Sans oublier tout les professeurs que ce soit de primaire, de
CEM, de LYCEE ou de l'enseignement supérieur.*

Meriem

Dédicace

Je dédie ce travail:

*À mes chers parents qui ne m'ont pas oubliés dans leurs prières,
je vous remercie pour votre confiance, amour et soutien.*

À mes très chères sœurs Feriel, Chahinez et Nihed.

À mes amis (es).

*À tous ceux qui m'ont encouragée, qui m'ont offert des moments
inoubliables.*

Tassadit

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds et le phénomène de d'adsorption	
I.1. Les métaux lourds	4
I.2. Classification des métaux lourds.....	4
I.3. Utilisation des métaux Lourds	5
I.4. Généralités sur le plomb	6
I.4.1. Propriétés physico-chimiques du plomb.....	6
I.4.2. Toxicité du plomb.....	6
I.5. Méthodes de traitement des eaux usées.....	7
I.6. Généralités sur l'adsorption.....	8
I.6.1. Types d'adsorption	9
I.6.1.1. Adsorption physique.....	9
I.6.1.2. Adsorption chimique.....	10
I.6.2. Les paramètre influençant le processus d'adsorption.....	10
I.7. Les isothermes d'adsorption.....	11
I.8. Modélisation des isothermes d'adsorption	12
I.8.1 Modèle de Freundlich	12
I.8.2 Isotherme de Langmuir	13
I.8.3 Isotherme de Sips.....	14
I.8.4 Modèle de Redlich-Peterson.....	14
I.9. Cinétique d'adsorption.....	14
I.9.1. Cinétique de premier ordre ou de Lagergren (1898).....	14
I.9.2. Cinétique du second ordre.....	15
I.9.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	16
I.9.4. Chimisorption-diffusion.....	16
I.10. Les matériaux adsorbants.....	16
Références bibliographiques	19

Chapitre II : Généralités sur l'hydroxyapatite

II.1. Introduction	24
II.2. Définition de l'hydroxyapatite	25
II.3. Propriétés physico-chimiques caractéristiques de l'hydroxapatite.....	26
II.3.1. Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite.....	26
II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	27

II.3.3. La solubilité.....	28
II.3.4. Stabilité.....	28
II.4. Domaine d'utilisation de l'hydroxyapatite.....	29
II.4.1. Domaine médicale.....	29
II.4.2. Domaine industriel.....	29
II.4.3. Domaine environnemental	29
II.5. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite.....	30
II.5.1. Synthèse par voie sèche (l'état solide).....	30
II.5.2. Synthèse par voie humide.....	30
II.5.2.1 Voie hydrothermale	30
II.5.2.2.Synthèse par voie précipitation	31
II.5.2.3.Synthèse par voie sol-gel.....	32
II.6.Synthèse bibliographique sur les différents précurseurs naturels utilisés pour la synthèse des apatites.....	32
II.7. Aperçu sur les phosphates algériens.....	33
Références bibliographiques.....	35
Chapitre III : Synthèse bibliographique des résultats expérimentaux obtenus sur l'adsorption des métaux lourds sur le phosphate	
III.1. Travaux effectués sur la rétention des métaux lourds sur le phosphate.....	39
III.2. Préparation des matériaux adsorbant utilisés par El Asri et coll.....	40
III.2.1 .Le phosphate naturel (noté PN)	40
III.2.2. L'hydroxyapatite issue du phosphate naturel modifié (noté PNM).....	40
III.3. Caractérisation physico-chimiques des matériaux préparés.....	41
III.3.1. Analyse par l'infrarouge (IR).....	41
III.3.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	42
III.3.3. Analyse par EDX.....	43
III.3.4. Analyse par BET.....	44
III.5. Test d'adsorption des ions métalliques (Pn^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+}), sur les matériaux préparés.....	45
III.5.1. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps.....	46
III.6.Isothermes d'adsorption.....	47

III.7.Evolution de la quantité de calcium libérée par les deux poudres durant l'adsorption des trois métaux	49
Références bibliographiques.....	51
Conclusion Générale.....	53

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma du mécanisme de transport en adsorption.....	9
Figure I.2 : schéma de l'adsorption physique.....	9
Figure I.3 : classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Gille et coll.....	12
Figure II.1 : Structure de l'hydroxyapatite.....	25
Figure II.2 : Spectre IR d'une C _a -HAP.....	27
Figure II.3 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite.....	27
Figure II.4 : Situation géographique de djebel Onk dans la région de Tébessa.....	34
Figure III.1 : Spectre infrarouge des matériaux préparés.....	42
Figure III.2 : Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux préparés.....	43
Figure III.3 : Spectre EDAX des matériaux préparés.....	44
Figure III.4 : Isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote sur les matériaux préparés.....	45
Figure III.5 : Effet du temps de contact sur la quantité de métaux adsorbée sur les deux matériaux : (a) :phosphate naturel(PN) et (b) :hydroxyapatite synthétisée à partir du phosphate.....	47
Figure III.6 : Evolution du pH du mélange réactionnel durant le processus d'adsorption en fonction du temps	48
Figure III.7 : Isotherme d'adsorption des ions Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ sur les deux poudres : (a)et (b) :MNP	49
Figure III.8 : Evolution de la concentration de calcium libérée par les deux poudres en présence de Pb, Cu et Zn. (a) :NP et (b) : MNP.....	51

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments.....	4
Tableau I.2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.....	5
Tableau I.3 : Les propriétés physico-chimiques du plomb.....	6
Tableau I.4 : Techniques de récupération des métaux lourds.....	8
Tableau I.5 : La différence entre les deux types d'adsorption.....	10
Tableau I.6 : Les principaux adsorbants industriels et leurs caractéristiques.....	17
Tableau II.1 : Différentes types de phosphate de calcium.....	24
Tableau II.2 : Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite.....	26
Tableau II.3 : Distances inter réticulaires et intensités des 10 principales raies DRX de l'HAP.....	28

Introduction générale

La pollution de l'eau, correspond à une modification de ses propriétés naturelles (physique, chimique, biologique et microbiologique), suite entre autres au rejet de substances solubles ou insolubles pouvant entraîner des perturbations sur l'environnement et la santé humaine. Ces perturbations peuvent déséquilibrer le milieu et modifier profondément les communautés animales et végétales. Elles peuvent aussi rendre l'eau impropre à une quelconque utilisation [1].

Les problèmes de pollution que nous connaissons proviennent de l'ensemble des activités humaines, et sont le fait non seulement de produits d'origine naturelle (pétrole, minerais...) ou anthropogénique (boues de stations d'épuration, polluants provenant de l'incinération des déchets...), mais aussi et surtout de substances synthétiques produites par la chimie (engrais, pesticides, colorants, matières plastiques...) [2].

Les exemples de polluants connus du public que l'on retrouve dans les eaux, sont nombreux et très variés, allant des nitrates, phosphates, détergents, pesticides, en passant par les métaux (plomb, mercure, chrome...), les cyanures et les agents bactériologiques. Les substances chimiques présentes dans les rejets peuvent se retrouver dans le milieu aquatique sous plusieurs formes [3] :

- dissoutes dans l'eau ;
- adsorbées sur les matières en suspension (MES) ;
- adsorbées sur les sédiments ;
- accumulées dans les tissus des organismes (animaux ou végétaux).

Par exemple, dans l'environnement, les métaux peuvent se retrouver soit sous forme soluble, soit sous forme d'hydroxyde ou complexée avec des colloïdes. Ils se retrouvent ainsi dans l'air, les eaux, les sols et les sédiments, ou encore dans les organismes végétaux et animaux. Ils peuvent alors s'accumuler dans la chaîne alimentaire et peuvent ainsi devenir toxiques pour l'homme. A cet effet plusieurs procédés de traitement ont été développés à savoir ; les méthodes biologiques, la réduction électrochimique, l'évaporation, l'osmose inverse et la sorption [4].

La sorption est l'une des techniques les plus largement utilisées pour la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds vu son faible coût et sa facilité de mise en œuvre.

Néanmoins l'efficacité de cette technique dépend du choix du matériau sorbant le plus adéquat.

À l'heure actuelle la demande croissante en matériaux adsorbant suscite une recherche supplémentaire dans la fabrication des adsorbants différents à savoir; le charbon actif [5], les zéolites [6], le gel de silice [7]. Mais au cours de ces dernières années, de nouveaux matériaux à base de phosphates de calcium en général et des apatites en particulier ont été élaborés, tel que l'hydroxyapatite, qui est le sorbant choisi pour cette étude.

L'objectif principal de ce travail était de valoriser une ressource naturelle algérienne « le phosphate noir » dans le domaine de traitement des eaux usées. À cet effet, nous avons étudié la possibilité d'utiliser le phosphate naturel comme adsorbant et également comme précurseur pour synthétiser de l'hydroxyapatite. Cet objectif a été ensuite modifié en raison de la pandémie due au COVID 19.

Le mémoire qui est une synthèse de recherche bibliographique générale suivie de l'exploitation des résultats obtenus par El Asri et ses collaborateurs [8], auteur qui a beaucoup travaillé sur cette thématique.

Ainsi la première partie est un état de l'art bibliographique sur le sujet et est constitué de deux chapitres. Le premier chapitre décrit les problèmes de la pollution par les métaux lourds et les méthodes de traitement utilisées. Le second chapitre illustre une synthèse bibliographique sur l'hydroxyapatite.

La seconde partie du mémoire expose une synthèse des résultats expérimentaux obtenus sur l'adsorption des métaux lourds sur le phosphate naturel brute et modifié.

Références Bibliographiques

- [1] Boeglin J.C., Analyses des eaux résiduaires, mesure de la pollution. Techniques de l'ingénieur 9, (1997), 1-25.
- [2] Miquel M., Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Rapport Sénat 261, (2001), 360.
- [3] Boeglin J.C., Traitements physico-chimiques de la pollution soluble. Technique de l'ingénieur. 2002. Réf G1210.
- [4] G. Crini , Wastewater Treatment by Sorption. In: Sorption Processes and Pollution, Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 2, (2010), 39-73.
- [5] F. Cao, Ch. Lian, Ji. Yu, H. Yang, S. Lin, Study on the adsorption performance and competitive mechanism for heavy metal contaminants removal using novel multi-pore activated carbons derived from recyclable long-root Eichhornia crassipes, Bioresource Technology, 276, (2019), 211-218.
- [6] R Han, J Zhang, P Han, Y Wang, Z Zhao, Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, Chemical Engineering Journal, 145, (2009),496-504.
- [7] P. Pichat, M.V. Mathieu, B. Imelik, Étude par spectrométrie infrarouge de l'adsorption de l'ammoniac et de l'ammoniac deutérié sur une silice amorphe, une alumine et un catalyseur silice-alumine, Journal of Chemical Physics, 66, (1969), 845–853.
- [8] S. El Asri, A. Laghzizil, T. Coradin, A. Saoiabi, A. Alaoui, R. M'hamedi, Conversion of natural phosphate rock into mesoporous hydroxyapatite for heavy metals removal from aqueous solution, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 362, (2010), 33–38

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds et le phénomène d'adsorption

Ce premier chapitre a pour principal objectif de décrire un état de l'art sur les métaux lourds ainsi que leur effet sur l'environnement et la santé humaine. Il expose également les différentes méthodes de traitement utilisées.

I.1. Les métaux lourds

Les "métaux lourds" sont des éléments naturels caractérisés par leur masse atomique assez élevée et leur forte densité. Bien que leur concentration soit généralement assez faible, on les trouve partout dans la croûte terrestre. En général, une densité d'au moins 5 est utilisée pour définir un métal lourd et le différencier des autres métaux "légers". D'autres définitions plus larges des "métaux lourds" exigent une masse atomique supérieure à 23 g/mole ou un numéro atomique supérieur à 20 [1].

Enfin, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (tableau I.1), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement [2].

Tableau I.1: Classification périodique des éléments [3].

Bloc s			Métaux lourds de densité > 5														Bloc p					
H																				He		
Li	Be																			Ne		
Na	Mg		Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac	Bloc f																			
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr						

I.2. Classification des métaux lourds

En général, on distingue deux types de métaux en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques. Il s'agit des métaux essentiels et des métaux toxiques.

Les métaux essentiels : sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Cependant, certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration devient accidentellement élevée. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du Cobalt (Co), du zinc (Zn) et du fer (Fe).

Les métaux toxiques : ils ont des effets nocifs pour les organismes vivants même à faible concentration. C'est le cas, du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd),... [4].

I.3. Utilisation des métaux Lourds

Les métaux lourds sont utilisés depuis longtemps par l'être humain dans de nombreux matériaux quotidiens, purs ou sous forme d'alliage. Ils sont ainsi utilisés pour fabriquer des alliages métalliques, des pigments pour les peintures, les matériaux du bâtiment, les matériaux médicaux, la bijouterie, le caoutchouc et d'autres matériaux [5]. Dans le tableau ci-dessous sont rassemblées quelques utilisations de métaux lourds.

Tableau I.2: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [6].

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

I.4. Généralités sur le plomb

Du latin plumbum, le plomb est un élément métallique de symbole Pb, il appartient au groupe (IV_A) de la classification périodique des éléments. C'est un métal gris-bleuâtre qui cristallise dans un système cubique à faces centrées. Il possède 48 isotopes parmi eux il y a 4 qui sont stables : ²⁰⁴Pb (1,4%), ²⁰⁶Pb (24,1%), ²⁰⁷Pb (22,10%), ²⁰⁸Pb (52,4%). Le plomb existe sous trois états d'oxydation : 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II et rarement sous sa forme élémentaire. Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes [7].

Dans la nature, le plomb existe sous différentes forme, métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour formés les sels du plomb (d'chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates [8]. Quand au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [9].

I.4.1. Propriétés physico-chimiques du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau (I.3).

Tableau I.3. : Les propriétés physico-chimiques du plomb [10].

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Masse volumique	11,35 g.cm ⁻³ (20 °C)
Température de Fusion	327,46 °C
Température d'ébullition	1 749 °C

I.4.2. Toxicité du plomb

a) Effet sur l'environnement

Le plomb est un produit chimique dangereux car il provoque des nuisances pour notre environnement; il est classé parmi les métaux les plus étudiés au monde du fait de sa toxicité

[11]. L'excès de ce métal dans l'environnement induit à des troubles physiologiques, biochimiques, diminuant la photosynthèse des plantes et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance; comme il peut être absorbé passivement par les racines des végétaux et peut s'introduire dans la chaîne alimentaire [12]. Il s'accumule aussi dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol, ils souffrent par conséquent d'un empoisonnement au plomb [11].

b) Effet sur la santé humaine

L'absorption de plomb présente de nombreux problèmes sanitaires. Cette absorption peut se faire par inhalation, ingestion ou passage percutané. Les enfants et femmes enceintes ainsi que les personnes âgées y sont les plus vulnérables. En effet, le fœtus n'est pas protégé par le placenta et est extrêmement sensible au plomb, qui provoque des effets mentaux pour de faibles doses d'exposition. Les enfants sont les plus touchés car leur organisme absorbe plus de plomb que celui des adultes (notamment par voie digestive) [13].

L'intoxication au plomb est souvent asymptomatique mais conduit à des baisses de quotient intellectuel, de l'anémie, des troubles du comportement, des problèmes rénaux et des pertes auditives. À fortes doses, le plomb induit également des tumeurs rénales chez le rat. Des études ont montré des excès discrets mais significatifs des cancers gastriques, broncho-pulmonaires et des voies urinaires chez les travailleurs exposés au plomb [14].

I.5. Méthodes de traitement des eaux usées

La mise au point de méthodes efficaces a fait l'objet d'un nombre considérable de recherches, comme le montre les nombreuses revues de synthèses bibliographiques qui paraissent chaque année. En effet, il existe, une multitude de procédés de décontamination des eaux usées (Tableau I.4). Néanmoins certaines de ces méthodes ne sont pas exploitables à l'échelle industrielle pour des raisons technologiques mais surtout économiques.

Tableau I. 4 : Techniques de récupération des métaux lourds [15].

Méthodes Chimiques	Méthodes Physico – chimiques	Méthodes Electrochimiques
<ul style="list-style-type: none"> • Précipitation • Complexométrie • La mise à pH de neutralisation 	<ul style="list-style-type: none"> • Décantation • Flottation • Filtration • Echange d'ions • Adsorption 	<ul style="list-style-type: none"> • Electrodialyse • Electro - électrodialyse • Cémentation

Parmi ces méthodes, l'adsorption demeure la méthode de traitement la plus efficace pour abattre tous types de polluants, grâce à sa facilité de mise en œuvre et à son faible coût. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération,...etc [16].

I.6. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « **soluté** » ou « **adsorbat** » et le solide est nommé « **adsorbant** ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [17]. Le processus d'adsorption s'opère en trois étapes (figure I.1):

- a. Transfert externe :** les molécules traversent la couche de diffusion autour des grains d'adsorbant pour arriver à la surface de ces derniers. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du milieu.
- b. Transferts internes :** il ya deux types de transferts internes à savoir :
 - *Transfert interne macroporeux* : qui correspond à la diffusion de l'adsorbat dans les macropores et les mésopores du grain d'adsorbant.
 - *Transfert interne microporeux* : correspond à la diffusion de l'adsorbat dans les micropores.
- c. Cinétique d'adsorption intrinsèque :** les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. Cette étape est très rapide pour l'adsorption physique.

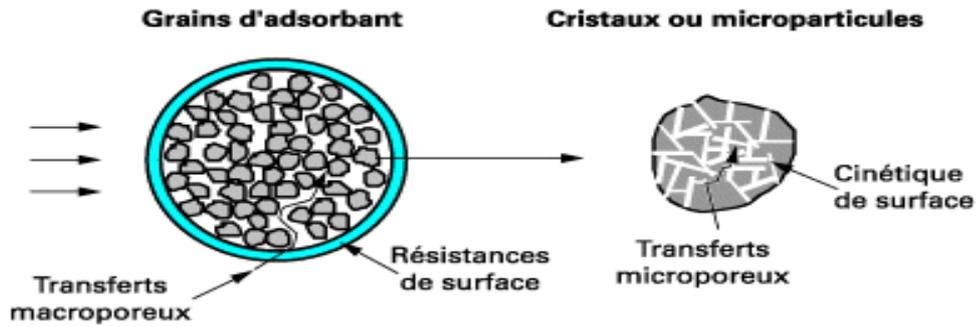


Figure I. 1 : Schéma du mécanisme de transport en adsorption [18].

I.6.1. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions adsorbat-adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : adsorption physique (la physisorption) et adsorption chimique (la chimisorption) .

I.6.1.1. Adsorption physique

L'adsorption physique met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 40 kJ/mol [19].

L'adsorption physique est caractérisée par [20] :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile.
- Il donne lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat.

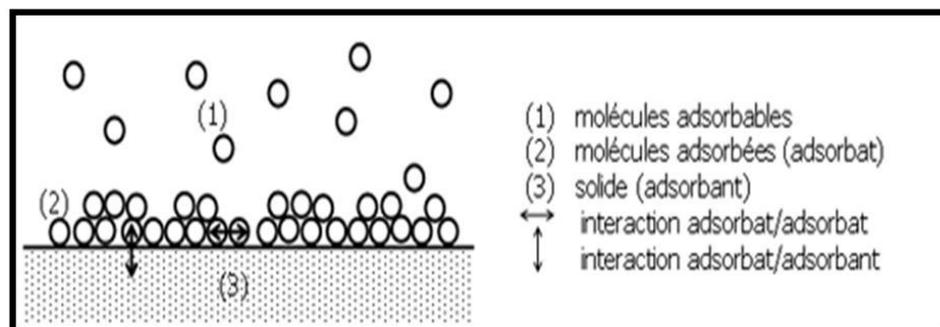


Figure I.2: Schéma de l'adsorption physique [20]

I.6.1.2. Adsorption chimique

La chimisorption résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. Elle est caractérisée principalement par des énergies d'interaction élevées (de l'ordre 40 à 400 kJ/mole) qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées. Ce type d'adsorption est moins réversible, il est défini par un équilibre adsorbat-adsorbant long à atteindre et également par la formation d'une monocouche [21, 22].

Le tableau suivant résume quelques critères de distinction entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.5 : la différence entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaisons	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Faible	Elevée
L'individualité des molécules	Individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10Kcal/mole	Supérieur à 10Kcal/mole
Energie mise jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

I.6.2. Les paramètres influençant le processus d'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption

a) les conditions opératoires [23]

- La vitesse d'agitation;
- Le temps de contact adsorbant-adsorbant;
- Les forces ioniques;
- La concentration en adsorbant et en adsorbé.
- La température joue un rôle principal dans le processus d'adsorption. L'accélération du processus d'adsorption associée à l'augmentation de la température s'explique par une diminution de la viscosité de la solution ce qui a pour conséquence une augmentation de la vitesse de diffusion.
- Le pH de la solution: Le pH de la solution est le paramètre le plus critique affectant, aussi bien la charge de la surface de l'adsorbant que le degré d'ionisation des espèces polluantes, se trouvant en solution.

b) Nature de l'adsorbant

En général tous les solides sont des adsorbants, mais seuls ceux qui ont une capacité d'adsorption élevée, sont intéressants pour réaliser une adsorption significative [24]:

- La porosité d'adsorbant.
- La surface spécifique de l'adsorbant.
- Le volume des pores et leurs distributions

c) La nature de l'adsorbé

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbé, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbé sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbé à partir de la solution [25].

I.7. Les isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre

adsorbat-adsorbant pour pouvoir comprendre et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat–adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. En phase liquide, ces isothermes ont été classées par Giles et coll. en quatre types (S, L, H et C) [26], dont les allures sont présentées sur la **Figure I.3** :

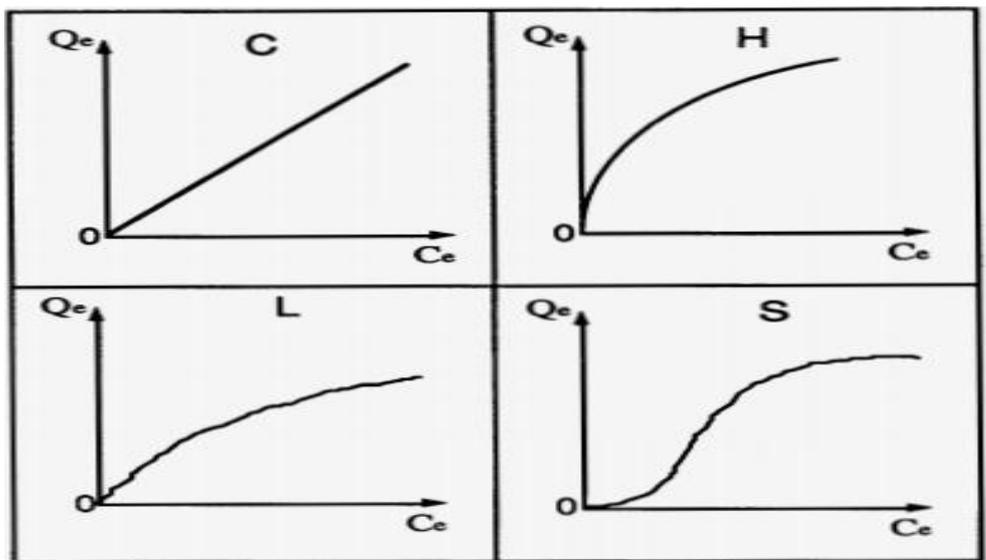


Figure I.3 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon Gille et coll. [26].

I.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

I.8.1. Modèle de Freundlich

C'est un modèle simple présenté en 1926. Il repose sur une équation empirique qui permet d'écrire l'adsorption des composés organiques et inorganiques sur une large variété d'adsorbants [27]. Il est décrit par l'équation suivante:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.1)$$

Avec :

n : paramètre relié à l'intensité de l'adsorption.

K_F : La constante de Freundlich exprimée en (L/mg). Elle est relative à la capacité d'adsorption. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente.

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

La forme linéaire de cette équation :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \quad (I.2)$$

Le tracé de la forme linéaire de cette équation ($\text{Ln}q_e = F(\text{Ln}C_e)$) permet de déterminer les constantes de K_f et de $1/n$.

I.8.2. Isotherme de Langmuir

C'est un modèle simple proposé par le physicien américain Irving Langmuir en 1918. Ce modèle repose sur un certain nombre d'hypothèses [28]:

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- La surface d'adsorption est supposée homogène et pas d'interactions entre les espèces adsorbées.
- Formation d'une monocouche.

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

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.3)$$

Avec :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_m : La quantité maximale de substance adsorbée (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

K_L : Constante de Langmuir (L/mg)

La linéarisation de cette équation donne :

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

Les valeurs de K_L et q_m peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$

L'évaluation de la qualité de l'adsorption s'effectue à l'aide du facteur de séparation noté R_L qui est donné par cette expression [29] :

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

La nature de l'adsorption peut ainsi être qualifiée selon les valeurs de R_L . On aura donc [29] :

- Si $R_L=0$, l'adsorption est dite irréversible ;

- Si $0 < R_L < 1$, l'adsorption est favorable ;
- Si $R_L = 1$, l'adsorption est linéaire.
- Si $R_L > 1$, l'adsorption est défavorable.

I.8.3. Isotherme de Sips

L'isotherme de Sips est une combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Elle a l'avantage de réduire l'isotherme de Freundlich aux faibles concentrations et se rapproche de la capacité à former une monocouche aux fortes concentrations, similaire à l'isotherme de Langmuir. le modèle de Sips est exprimé par l'équation suivante [30] :

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e^{1/n}}{1 + K_L C_e^{1/n}} \quad (I.6)$$

Avec :

n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption (pour $n=1$ cette équation renvoie au modèle de Langmuir).

q_m (mg/g), K_L (L/mg) et n sont les trois paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.

I.8.4. Modèle de Redlich-Peterson

C'est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est applicable sur une large gamme de concentration L'isotherme de Redlich Peterson est une forme hybride des deux modèles Freundlich et Langmuir [31].

L'équation de ce modèle est la suivante :

$$q_e = \frac{K_R C_e}{[1 + a_R (C_e)^\beta]} \quad (I.7)$$

a_R et K_R (L.mg⁻¹) constantes de Redlich-Peterson

β : l'exposant de Redlich Peterson, compris entre 0 et 1.

Aux faibles concentrations, l'isotherme est similaire à celle de Langmuir (β tend vers 1). Aux fortes concentrations en soluté, ce modèle s'approche à l'isotherme de Freundlich (β tend vers 0).

I.9. Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes

d'adsorption qui permet de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques.

I.9.1. Cinétique de premier ordre ou de Lagergren (1898)

L'équation de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1^{er} ordre est donnée par la relation suivante [32] :

$$\log (q_e - q_t) = \log(q_e) - K_1 \cdot t \quad (I.8)$$

Où:

q_e et q_t : sont respectivement les quantités de soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant t (mg/g) ;

k_1 : est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

Les valeurs de q_t et q_e sont obtenues par les relations suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (I.9)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (I.10)$$

Avec :

V : Volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

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

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

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

I.9.2. Cinétique du second ordre

Ce modèle développé par Y.S.Ho et G. McKay [33], traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. Le modèle pseudo second ordre est donné par cette équation:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.11)$$

K_2 est la constante de vitesse de second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Après l'intégrale de cette équation on trouve :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (I.12)$$

I.9.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le processus d'adsorption peut être contrôlé soit par une ou plusieurs étapes contribuant au transfert du soluté du cœur de la solution vers la surface du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide comparée à la diffusion intra-particulaire. Cette dernière est explorée à l'aide du modèle de Weber et Morris qui s'exprime comme suit [34]:

$$q_t = k_d \cdot t^{1/2} + C \quad (I.13)$$

Où :

k_d : est la constante de vitesse ($\text{mg/ g} \cdot \text{min}^{-1/2}$) et C est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Plus C est élevé, plus important est l'effet de la couche limite sur le transfert de matière.

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t_{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. L'effet du transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus, elle est représentée par la première portion de droite suivie par la diffusion intra-particulaire.

I.9.4. Chimisorption-diffusion

Ce modèle s'exprime par la relation suivante [35] :

$$\frac{t^{1/2}}{q_t} = \frac{1}{K_{cd}} + \frac{1}{q_e} t^{1/2} \quad (I.14)$$

Avec :

K_{cd} : constante de chimisorption-diffusion

Si la représentation $t^{1/2}/q_t$ en fonction de $t^{1/2}$ donne une droite croissante, la diffusion-chimisorption est l'étape limitante du processus d'adsorption [36].

I.10. Les matériaux adsorbants

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. Ce choix relève souvent du compromis et telle propriété sera prioritaire selon l'application désirée. En général, comme nous l'avons dit précédemment, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention)[37].

Les principaux adsorbants employés dans les applications industrielles sont les charbons actifs, les argiles (terres décolorantes), les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau I. 6 [37].

Tableau I. 6. Les principaux adsorbants industriels et leurs caractéristiques.

Adsorbants	Surface spécifique (m².g⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silices	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

Généralement, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques (avantages) suivantes [38-41] :

- être bon marché et facilement disponible ;
- de porosité et de surface spécifique ;
- être modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;
- présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- être efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température, ...) ;

- être facilement régénérable si besoin.

Des recherches actuelles se dirigent vers la recherche de nouveaux matériaux adsorbants, renouvelables, biodégradables, peu coûteux et qui contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives. Parmi ces adsorbant on peut citer : les résidus agricoles comme les écailles de noix de coco [42], les rejets de l'industrie du bois comme les sciures [43], les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts [44], les phosphates, les polymères [45] ou encore les algues et les plantes aquatiques [46]. En particulier, parmi les nombreuses substances, les phosphates naturels et les apatites occupent une place de choix et font l'objet de notre étude et de nombreuses études prometteuses.

Références Bibliographiques

- [1] M. KOLLER, M .SALEH, Introducing heavy metals, IntechOpen, 27 juin 2018.
- [2] M. Gérard Miquel et al, « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé», Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient, Tech, déposé le 5 avril (2001).
- [3] E. Fourest, « Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés», Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble, France, (1993).
- [4] J.Poëy, C. Phillibert, Toxicité des métaux. Revue Française des Laboratoires, (2000), 35-43.
- [5] K. Mouedden, Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la résine Lawatit, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2014).
- [6] Sirven J.B., 2006. Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I.
- [7] M.Benmansour, Séparation et pré-concentration du Pb (II) et du Cu (II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE), Mémoire de Magister. Université de Tlemcen, (2012).
- [8] C. N. Hewitt, M.B. Rashed, Organic lead compounds in vehicles, Exhaust, Apple.Organoment, Chem2, (1988) 25-100.
- [9] International chemical safety card. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003. (1991).
- [10] H. Boulkrah, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents Adsorbants, Mémoire de Magister, Université de Skikda, (1955).
- [11] F.Choumane, Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2015).
- [12] C.L. Lee, T.C. Wang, C.H. Hsu, A.A. Chiou,. Heavy metal sorption by aquatic plants in Taiwan. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 61,(1998), 497-504.

- [13] Association Santé Environnement France (ASEF), Le bilan de l'ASEF sur l'impact de la pollution de l'eau sur notre santé, (2010).
- [14] M. Boskabady, N. Marefati, T. Farkhondeh, F. Shakeri, A. Farshbaf, M. Hossein Boskabady, The effect of environmental lead exposure on human health and the contribution of inflammatory mechanisms, a review, *Environment International*, 120, (2018), 404-420.
- [15] Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse, 2006. 9ème Programme d'Intervention de l'Agence de l'Eau Rhône- Méditerranée & Corse (2007-2012).
- [16] M. Boumelik, Etude de l'adsorption d'un polluant sur des matériaux de la région de Béchar, Mémoire de Magister, Université de Oran, (2016).
- [17] F. Boudrahem, Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale, Thèse doctorat, Université A. Mira-Bejaia, (2012).
- [18] B. Sancey, Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abattement chimique et gain environnemental, Université de Franche-Comté, France, (2011).
- [19] F. Tatemante, Adsorption du Cr (VI) sur la poudre des feuilles d'olivier de la région de Tazmelte, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2014).
- [20] C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger, (1992).
- [21] N. Kadim, Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnementale, Mémoire de Magister, Université A. Mira de Bejaia, (2014).
- [22] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras(2013).
- [23] G. Couderc, Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux , Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse, (2002).

- [24] A. Talidi, Etude de L'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat, Maroc, (2006).
- [25] H. Zhang, G. Li, Yu. Jia, and H. Liu, Adsorptive Removal of Nitrogen-Containing Compounds from Fuel, *Journal of Chemical Engineering. Data*, 55, (2010), 173–177.
- [26] D.Smith , C.H.Giles, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974)755-765.
- [27] N. Tazibt ,N.Moussaoui, Elaboration et caractérisation d'une hydroxyapatite : Application pour la rétention du cadmium, Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, (2018).
- [28] J. Febrianto, A. Kosasih, J. Sunarsob, Y. Ju, N. Indraswati and S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent , *Journal of Hazardious Materials*, 162, (2009), 616–645.
- [29] N, Filali, Utilisation des composés naturels (le phosphate) dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar–Annaba, (2015).
- [30] R. Sips, On the Structure of a Catalyst Surface, *Journal of Chemical Physics*, 16, (1948), 490–495.
- [31] Y.S. Ho, C.C. Wang, Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry*, 39, (2004), 759–763.
- [32]K. Kebbab, Z.Kasdi, Extraction liquide-solide du plomb par le charbon actif et le charbon actif magnétique. Etude comparative, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2018).
- [33] R.K.Singh, SH.Kumar, SU.Kumar, A.Kumar, Developemnt of parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of p-cresol from aqueous solution,*Journal of Hazradous Materials*, 155, (2008), 523-535.
- [34] N. Yeddou Mezenner, A. Bensmaili, Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste, *Chemical Engineering Journal*, 147, (2009), 87–96.

- [35] V.C. Srivastava, M.M.Swamy, I.D.Mall, B.Prasad et I.M.Mishra, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272,(2006), 89-104.
- [36]L. Khezamiet R. Capart , Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials B123*, (2005), 223–231.
- [37] C.Merzouk, L.Taouzinet, Valorisation de bouteilles de PET en charbon et en composites en vue de l'épuration des eaux chargées en métaux lourds, *Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia*, (2017).
- [38] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress in Polymer Science* 30, (2005), 38-70.
- [39] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97, (2006), 1061-1085.
- [40] G.M. Gadd, Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms, *Experientia*, 46, (1990), 834-840.
- [41] B. Volesky, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59, (2001), 203-216.
- [42] D. Mohan, K. P. Singh, V. K. Singh, Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts—A case study, *Journal of Hazardous Materials*, 152, (2008), 1045–1053.
- [43] L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk, R. Capart, Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan, *Powder Technology*, 157, (2005), 48 – 56.
- [44] M. Arshad, M. Nadeem Zafar, S. Younis, R. Nadeem, The use of Neem biomass for the biosorption of zinc from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 157, (2008), 534–540.

- [45] A. Belhocine, S.Benniche, Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur un déchet de PET transformé et modifié, Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia, (2017).
- [46] K. Fytianos, E. Voudrias, E. Kokkalis, Sorption±desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments, Chemosphere, 40, (2000), 3-6.

Chapitre II : Généralités sur l'hydroxyapatite

II.1. Introduction

Les phosphates de calcium représentent une famille de matériaux minéraux issus de la combinaison des différentes formes acides de l'acide phosphorique H_3PO_4 avec l'ion Ca^{2+} . Elle est caractérisée par le grand nombre de composés qu'elle comporte (tableau II.1) et par leur influence dans la nature et dans le milieu vivant [1]. Tous les phosphates de calcium évoluent en milieu naturel vers leur forme la plus stable, la structure apatitique. L'apatite est donc le minéral phosphaté le plus stable et le plus insoluble de tous les phosphates de calcium, c'est d'ailleurs celle qui subsiste dans la nature que ce soit dans les phosphates sédimentaires ou biologiques (os et dents) [2, 3]. Sa formule chimique générale est $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$, où Me^{2+} est un cation divalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} ...), XO_4 un groupement anionique trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , MnO_4^{3-} ...) et Y un anion ou un groupement ionique monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , OH^- ...).

Tableau II.1 : Différents types de phosphate naturels de calcium [3].

Nom	Abréviation	Formule	Rapport Ca/P
Phosphate monocalcique	MCPM	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	0,5
Brushite	DCPD	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1
Monetite	DCP	$CaHPO_4$	1,0
Pyrophosphate de calcium α , β ou γ	TCP (α, β)	$Ca_2P_2O_7$	1
Phosphate octacalcique	OCP	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	1,33
Phosphate tricalcique	TCP	$Ca_3(PO_4)_2$	1,5
hydroxyapatite	HAP	$Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$	1,67
Fluorapatite	/	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	1,67
Phosphate tétracalcique	TTCP	$Ca_4(PO_4)_2O$	2,00

Dans ce qui suit, nous allons présenter les données et les résultats majeurs de la littérature disponible sur les propriétés générales des apatites, et plus spécifiquement celles des hydroxyapatites phosphocalciques.

II.2. Définition de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP) de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la famille cristallographique des apatites de formule générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$, composés isomorphes possédant la même structure hexagonale. L'hydroxyapatite stœchiométrique est définie par un rapport molaire $\frac{Ca}{P} = \frac{10}{6} = 1.667$ et une densité de 3.156. Sa structure cristallographique résulte d'un empilement hexagonal des groupements PO_4 qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c dans lesquels se localisent les ions Ca^{2+} (Figure. II.1). Ses paramètres de maille sont : $a = b = 9.432 \text{ \AA}$ et $c = 6.881 \text{ \AA}$ [3].

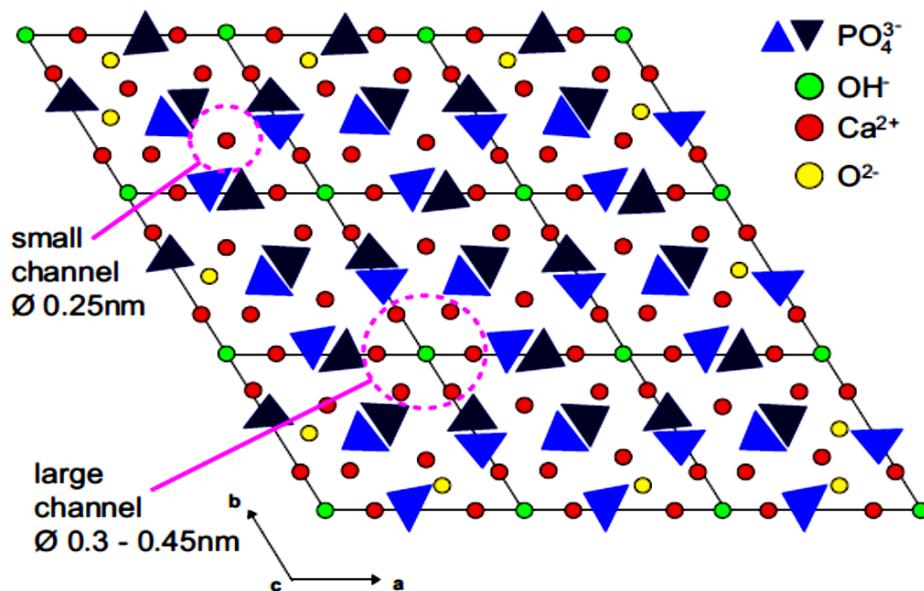


Figure II.1 : Structure de l'hydroxyapatite [4].

La particularité de cette structure réside dans sa capacité à accepter de nombreux ions en substitution sur les trois sites. Les cations bivalents peuvent être remplacés par des cations monovalents (Na^+ , K^+ ...) ou trivalents (La^{3+} , Eu^{3+} , Ga^{3+} ,...). Les groupements $(\text{XO}_4)^{3-}$ peuvent être substitués par des anions bivalents (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...) ou tétravalents (SiO_4^{4-}). Même, les groupements Y^- peuvent être substitués par des ions bivalents (CO_3^{2-} , O^{2-} , S^{2-} ...) on peut avoir aussi des lacunes [5].

II.3. Propriétés physico-chimiques caractéristiques de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Nous citons dans ce qui suit, les plus fréquentes. Les spectres infrarouges par transformée de Fourier (IRTF) ainsi que les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) sont principalement utilisés afin de valider la présence de l'hydroxyapatite. Dans cette partie, nous présentons également quelques propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite phosphocalcique, à savoir : la solubilité et la stabilité.

II.3.1 Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite

Le spectre IR de l'hydroxyapatite est caractérisé par deux pics pour OH⁻ à 3570 cm⁻¹ et 631 cm⁻¹ et un groupe de pics pour PO₄³⁻ à 474, 570, 601, 954, 1030 et 1081 cm⁻¹ comme le montre la figure II.2 [6]. Les bandes ainsi que leur intensité sont regroupées dans le tableau (II.1).

Tableau II.2: Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite [7].

Position des bandes (cm ⁻¹)	Intensité des bandes	Attributions
474	Faible	PO ₄ ³⁻ (ν ₂ : déformation symétrique)
571 – 601	Forte	PO ₄ ³⁻ (ν ₄ : déformation antisymétrique)
630	Epaulement	OH ⁻ (ν _L : bande de libration)
692	Moyenne	PO ₄ ³⁻ (ν ₁ : élongation symétrique)
1046 – 1087	Forte	PO ₄ ³⁻ (ν ₃ : élongation anti symétrique)
1630	Faible	H ₂ O (déformation des molécules d'eau liées par des ponts H)
3560	Epaulement	OH ⁻ (ν _s : élongation symétrique)
3000 – 3400	Moyenne	H ₂ O (élongation des molécules d'eau liées par des ponts H)

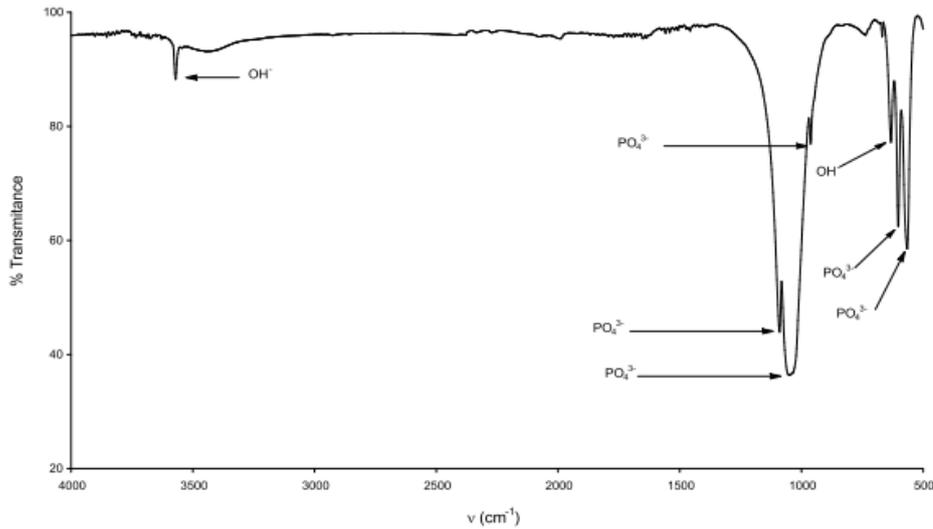


Figure II.2: spectre IR d'une HAP [6].

II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme DRX d'une hydroxyapatite commerciale préparée par la méthode de précipitation en solution aqueuse est reporté sur la figure II.3 (unités d'intensité arbitraires). L'indexation des raies ainsi que leurs intensités sont regroupées dans le tableau II.2[8].

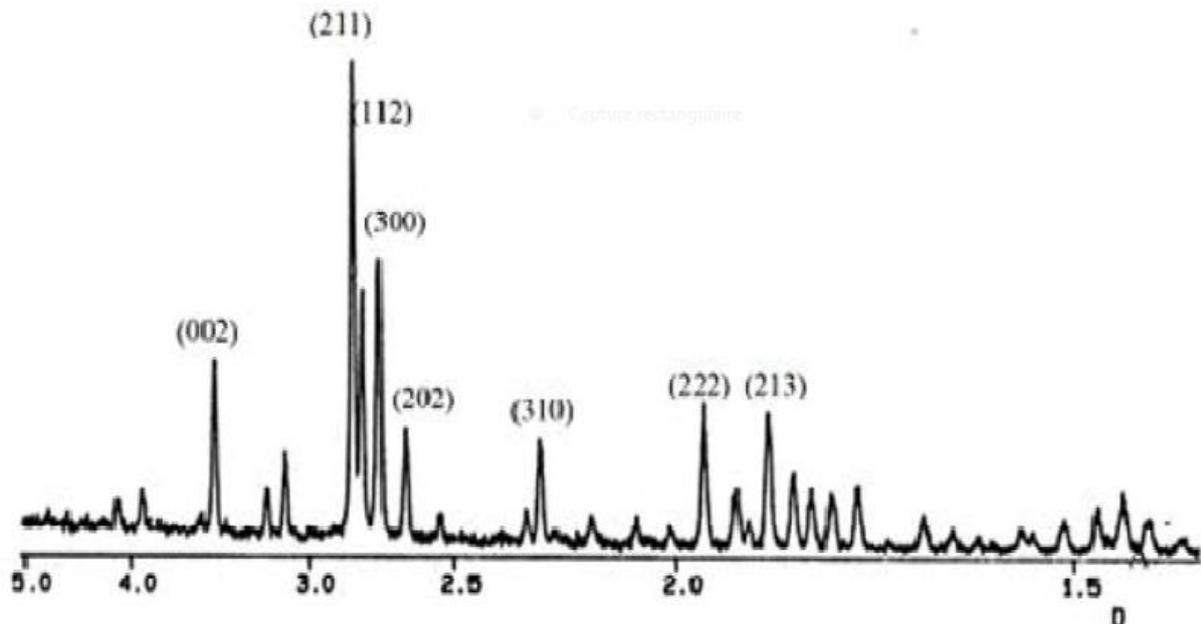


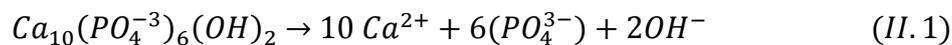
Figure II.3: Diffractogramme de l'hydroxyapatite [8].

Tableau II.3 : Distances inter réticulaires et intensités des 10 principales raies DRX de l'HAP [8].

D théorique(A)	Intensité relative I/I0	Hkl
3,44	40	002
2,81	100	211
2,78	60	112
2,72	60	300
2,63	25	202
2,26	20	310
1,94	30	221
1,84	40	213

II.3.3. La solubilité

Les apatites sont très peu solubles en milieu neutre et basique, et cette solubilité diminue avec la température. L'équilibre de solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme suivante [9]:



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

$$K_s = [Ca^{2+}]^{10}[PO_4^{3-}]^6[OH^-]^2 = 6,26 \cdot 10^{-126} \quad (II. 2)$$

La solubilité est contrôlée par l'équilibre thermodynamique de dissolution précipitation mais également par les équilibres acido/basiques des ions PO_4^{3-} et Ca^{2+} , et par le processus interfacial d'adsorption-désorption. Elle dépend de plusieurs paramètres à savoir le pH, la température, la composition chimique,...etc).

II.3.4. Stabilité

L'hydroxyapatite présente une stabilité thermodynamique importante qui dépendent en particulier de la température, de la pression, de la composition chimique et la nature du milieu et également de la méthode de synthèse [10].

II.4. Domaine d'utilisation de l'hydroxyapatite

En raison de ses propriétés de bioactivité, de biocompatibilité et de sa capacité de substitution, l'hydroxyapatite est largement utilisée dans divers domaines.

II.4.1 Domaine médical

Les HAP en tant que constituant minéral principal des os et de l'email dentaire, possèdent de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou des protéines [11].

Les HAP sont également fréquemment utilisées comme « enduit » sur des prothèses en titane pour faciliter l'ostéointégration ou encore pour empêcher l'usure due à des micromouvements oscillatoires à l'interface entre l'implant et l'os conduisant même parfois à une rupture de la prothèse [12].

On trouve quelques exemples d'utilisation en tant que ciment employé dans la chirurgie faciale afin de remplacer les greffes osseuses autogènes et un nombre croissant d'applications en tant que vecteur de médicaments grâce à une structure présentant des micropores interconnectés [13].

II.4.2 Domaine industriel

L'hydroxyapatite est employée comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaire. Elle constitue la source principale des engrais phosphatés et sert à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés [14].

À moindre échelle, elle est également utilisée en pharmacie (excipient) et en chromatographie (colonne) pour la séparation de diverses molécules telles que les vitamines (vitamine D3) et les protéines.

II.4.3 Domaine environnemental

Au cours de ces dernières années, de nouvelles applications dans le domaine de l'environnement sont apparues, elles sont utilisées comme additifs pour le traitement des sols pollués, et comme matrice de conditionnement pour stabiliser les déchets radioactifs. La structure cristalline de l'hydroxyapatite offre la possibilité d'échanger les ions Ca^{2+} avec d'autres cations en solution. À cet effet de nombreuses études ont été menées sur la fixation d'ions de métaux lourds sur l'HAP en solution aqueuse ou dans les sols contaminés [15, 16].

II.5. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

En raison de nombreuses applications de l'hydroxyapatite dans le domaine médical comme substitut osseux ou dans le domaine environnemental comme adsorbant de métaux toxiques et radioactifs, plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre. Les synthèses de l'HAP s'opèrent soit par voie sèche où les précurseurs sont mélangés à l'état solide, soit en milieu humide en utilisant des réactifs en solution.

II.5.1. Synthèse par voie sèche (l'état solide)

La synthèse par réaction solide-solide consiste à chauffer un mélange réactionnel, constitué de divers sels de cations et d'anions dans un rapport Me/XO_4 égal à 1,67. Ce mélange doit être parfaitement homogène pour permettre une réaction totale.

Dans la littérature [17, 18], il existe différents protocoles expérimentaux employant différents couples de réactifs. Les principaux protocoles des réactions mises en jeu sont :



Comparativement à la préparation par voie humide, la synthèse par voie sèche a le grand avantage d'atteindre une composition stœchiométrique mais son coût reste élevé en égard aux températures élevées.

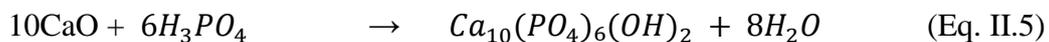
II.5.2. Synthèse par voie humide

La synthèse des apatites par voie humide (aqueuse) est la méthode la plus utilisée ; Cette voie de synthèse regroupe plusieurs méthodes, nous citons les plus répandues : la méthode hydrothermale, la précipitation et la méthode sol –gel [19].

II.5.2.1 Voie hydrothermale

Le principe de la synthèse hydrothermale consiste à chauffer au dessus de 100°C un mélange de réactifs en solution sous pression suffisamment haute (>1atm) de telle sorte à permettre une élévation de la température tous en empêchant l'eau de s'évaporer. Cette méthode conduit à l'obtention de poudres d'HAP fines, homogènes et bien cristallisées [20]. Son inconvénient réside dans le temps de synthèse assez long (plusieurs jours) pour obtenir des HAP purs [21].

Les réactifs utilisés sont variés, nous citons à titre d'exemple les couples (CaO , H₃PO₄) et (Ca(OH)₂, CaHPO₄, 2H₂O) qui se font selon les réactions suivantes:



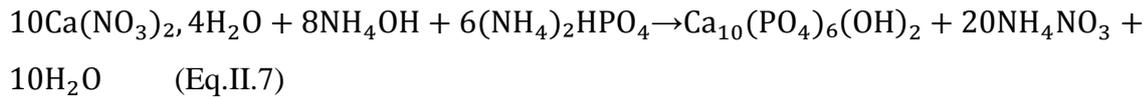
II.5.2.2. Synthèse par voie précipitation

La synthèse par précipitation est une voie qui regroupe les méthodes de synthèse par double décomposition et par neutralisation. Ces procédés sont les plus utilisés pour la production industrielle de l'hydroxyapatite et permettent d'obtenir une hydroxyapatite stœchiométrique [22]. Ces méthodes consistent en une précipitation lente à températures élevées et à pH basique contrôlé.

a) La méthode par double décomposition

Consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation Me²⁺ dans une solution du sel de l'anion XO₄³⁻. Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me₁/Me₂. Les sels des deux cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport atomique Me₁/Me₂ désiré [23].

L'étude bibliographique révèle une variété de réactifs de sels de calcium et de phosphore employés par cette méthode. La préparation la plus courante est celle décrite par la réaction suivante :



b) La méthode par neutralisation

Cette méthode consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique [24]. La réaction mise en jeu est la suivante :



II.5.2.3. Synthèse par voie sol-gel

La méthode sol-gel est une technique appropriée pour synthétiser des poudres de grande pureté grâce au contrôle précis des paramètres du procès. Les particules primaires ainsi obtenues sont caractérisées par des nano-dimensions. Elle permet un bon mélange des précurseurs calcium et phosphore au niveau moléculaire, engendrant une augmentation de l'homogénéité de l'HAP qui est caractérisée par une stabilité et un contact plus important avec les os dans le cas d'une utilisation médicale. De plus, la forte réactivité de la poudre sol-gel autorise une réduction de la température du procédé, et empêche les phénomènes de dégradation lors du frittage. La majeure limitation de ce procédé réside dans la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le coût élevé des réactifs [25].

II.6. Synthèse bibliographique sur les différents précurseurs naturels utilisés pour la synthèse des apatites

Les apatites existent dans l'état naturel mais leur concentration n'est pas suffisante pour une exploitation industrielle. Afin de répondre au besoin industriel, différents précurseurs ont été utilisés tels que les coquilles d'œufs [26], les coquillages [27,28], le corail [29], les os de bovins [30] et les arêtes de poisson [31] comme des sources de calcium.

D'autre part plusieurs auteurs [32-36] ont tenté l'utilisation du phosphate naturel comme adsorbant de métaux lourds et de polluants organique et également comme source de phosphate et de calcium pour la synthèse de l'hydroxyapatite, qui, a son tour utilisée pour la dépollution des eaux usées.

Dans notre ce travail nous nous somme intéressés à l'utilisation de phosphate noir algérien dans la dépollution des eaux chargée en plomb. A cet effet dans ce qui suit, nous allons donner brièvement un aperçu sur les phosphates algériens.

II.7. Aperçu sur les phosphates algériens

L'Algérie enferme un potentiel de réserve important en phosphate. Les principales sources phosphatées du pays sont représentées par les deux grands domaines de sédimentation phosphatée, d'âge Eocène : les Monts du Hodna au Nord, et les Monts des Nememchas-Tébessa au Sud-est Algérien [37].

L'ensemble phosphaté de Hodna regroupe les gisements de Mzaita, Bordj-Redir et Maadid. Alors que les gisements de Dyr, Kouif, et Djebel Onk constituent l'ensemble phosphaté des Monts des Nememchas-Tébessa. La formation de Djebel Onk constitue le plus important gisement de phosphate algérien, tant par ses réserves que par sa facilité d'accès et d'exploitation [38].

La région de Djbel -Onk est située au Sud-Est de l'Algérie, à 100 km au sud de la wilaya de Tébéssa et à 20 Km de la frontière Algéro-tunisienne (figure II.4). Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien [38]. La région de Djebel Onk présente sept gisements :

- Le gisement de Djemi Djema ;
- Les gisements de Djemi Djema Est et Ouest ;
- Les gisements de Kef Es Sennoun
- Le gisement de Djbel-Onk nord
- Le gisement de Oued Betita
- Le gisement de Bled El Hadba

Dejebl Onk ressemble à un massif de calcaire d'environ 20 km de longueur qui culmine à 1198 m d'altitude à la montagne de Tarfaya [39].

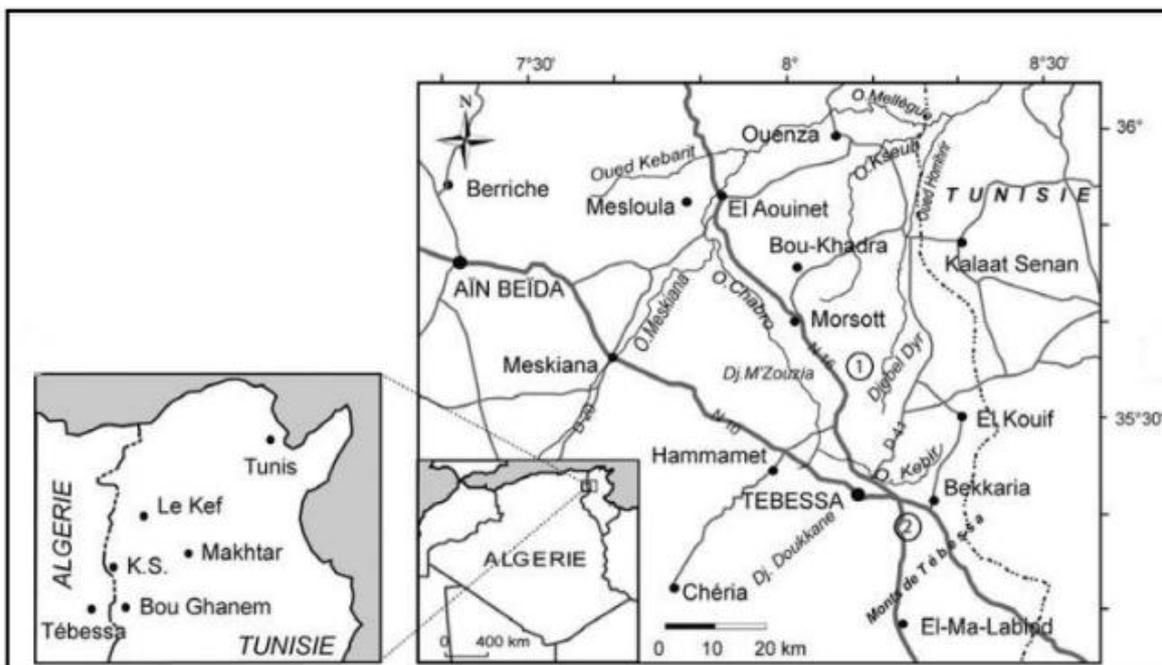


Figure II. 4 : Situation géographique de djebel Onk dans la région de Tébessa [39].

Références Bibliographiques

- [1] S. Farch, Incidence des eaux embouteillées sur la dissolution de l'hydroxyapatite dentaire. Influence de différents paramètres, Thèse de Doctorat, Université de Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, (2017).
- [2] M. Triller. Fluoride, a preventive agent of caries: mechanisms, sources, risks Archives de Pédiatrie, 5, (1998), 1149-1152.
- [3] J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, J. Arends et M. Höök. Effects of aluminium (III) and fluoride on the demineralization of bovine enamel powder and hydroxyapatite; in vitro kinetic studies showing synergistic inhibition, Journal of Crystal Growth, 137, (1994), 545-552.
- [4] D. Chappard, P. Bizot, G. Mabilieu, L. Hubert, Aluminum and bone: Review of new clinical circumstances associated with Al^{3+} deposition in the calcified matrix of bone, Morphologie 100, (2016) 95-105.
- [5] A. Taitai and J. L. Lacout, On the coupled introduction of Eu^{3+} and S^{2-} ions into strontium apatites, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 50 (1989) 851-855.
- [6] D. Marchat, Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, (2005).
- [7] L. El Hammari, Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques: processus d'adsorption, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, Maroc, (2007).
- [8] C. Verwilghen, Fixation des métaux lourds par des phosphates decalcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères Soutenue, Thèse de Doctorat, Paul Sabatier De Toulouse III, France, (2005).
- [9] J. C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other orthophosphates, Studies in inorganic chemistry, Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1994.
- [10] E.C. Moreno, T. M. Gregory and W. E. Brown, Preparation and solubility of hydroxyapatite, Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry, 72A (1968) 773-782.

- [11] J.-P. Lafon, Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées, Thèse de l'Université de Limoges (2004).
- [12] M. Tagaya , T. Ikoma , N. Hanagata ,T. Yoshioka , J. Tanaka, Competitive adsorption of fibronectin and albumin on hydroxyapatite nanocrystals, *Science and Technology of Advanced Materials*, 12, (2011). 034411.
- [13] Patrice Laquerriere, Influence des caractéristiques de particules d'hydroxyapatite sur leur interaction avec les monocytes humains in vitro : quantification des ions diffusibles intracellulaires par cryomicrospectrométrie X en microscopie électronique à transmission, Thèse de Doctorat, Université de Reims, France, (2000).
- [14] S. Meski, Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université A. Mira de Bejaia, (2012).
- [15] F. SALHAMEN, Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium : conditions, quantifications et mécanismes, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat, Maroc, (2012).
- [16] S. Boudia, Evaluation de l'efficacité d'apatites naturelles et synthétiques lors de la dépollution de solutions métalliques aqueuses, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, (2011).
- [17] F. Khetal, S. Khelifi, Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique, Mémoire d'ingénieur, Université A. Mira de Bejaia, (2008).
- [18] C. C. Silva, A. G. Pinheiro, M. A. R. Miranda, J. Góes & A. S. B. Sombra, Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechanosynthesis, *Solid State Science*, 5, (2003), 553–558.
- [19] G. Bezzi, G. Celotti, E. Landi, T. M. G. La Torreta, I. Sopyan & A. Tampieri, A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation, *Materials Chemical Physics*, 78, (2003), 816–824.
- [20] S. Barkou, S. Ankik , Fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de chitosane, Mémoire de Master, université A. Mira de Bejaia, (2013).

- [21] O. Britel, Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, Maroc, (2007).
- [22] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de magister, Université de Mouloud Mammeri de Tizi ousou, (2012).
- [23] J.A. Rivera I G. Fetter I and P. Bosch II, *Revista Materia*, Hydroxyapatite synthesis using microwave irradiation during the Crystallization, 15, (2011), 506-515.
- [24] S. El Asri, « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, Maroc, (2009).
- [25] C. Verwilghen, « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères », Thèse de Doctorat, Université Paul SABATIER de Toulouse III, (2006).
- [26] S. Meski, H. Khireddine, S. Ziani, Removal of lead ions by hydroxyapatite prepared from the eggshell, *Journal of Chemical Engineering Data*, 55, (2010), 3923- 3928.
- [27] S. Meski, N. Tazibt, H. Khireddine, S. Ziani, W. Biba, S. Yala, D. Sidane, F. Boudjouan and N. Moussaoui, Synthesis of hydroxyapatite from mussel shells for effective adsorption of aqueous Cd(II), *Water Science and Technology*, 80, (2019), 1226-1237.
- [28] N. Tazibt, N. Moussaoui, Elaboration et caractérisation d'une hydroxyapatite : Application pour la rétention du cadmium, Mémoire de Master, université A. Mira de Bejaia, (2018).
- [29] M. Sivakumar, T.S. Sampath Kumar, K.L. Shantha, K. Panduranga Rao, Development of hydroxyapatite derived from Indian coral, *Biomaterials*, 17, (1996), 1709-1714.
- [30] S. Meski, H. Khireddine, S. Ziani, S. Rengaraj and M. Silanpaa, Comparative study on the removal of zinc (II) by bovine bone, billy goat bone and synthetic hydroxyapatite, *Desalination and water treatment*, 16, (2010), 1-11.

- [31] Ph. VietNam, N. VanHoa, T. SiTrung, Properties of hydroxyapatites prepared from different fish bones: A comparative study, *Ceramics International*, 45, (2019), 20141-20147.
- [32] B. Chen, J.Wang, L.Kong, Xi.Mai, N.Zheng, Qi.Zhong, J.Liang, D.Chen, Adsorption of uranium from uranium mine contaminated water using phosphate rock apatite (PRA): Isotherm, kinetic and characterization studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, (2017), 612-621.
- [33] Qi. Li, Hu. Zhong, Y. Cao, Effects of the joint application of phosphate rock, ferric nitrate and plant ash on the immobility of As, Pb and Cd in soils, *Journal of Environmental Management*, 265, (2020), 110576.
- [34] S. Saxena S.F. D'Souza, Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral, *Environment International*, 32, (2006), 199-202.
- [35]- Z. Balla, N.Kadim, Elaboration de l'hydroxyapatite a partir du phosphate noir (Tébessa), Mémoire d'ingénieur, université A.Mira de Bejaia, (2012).
- [36] S. Hamoudi, Étude de la distribution des éléments traces dans les minerais de phosphate de Djebel-Onk (Tébessa) et leurs comportements selon les différents procédés de traitement, Mémoire de Magister, Université A. Mira de Bejaia, (2009).
- [37] N. Bezzi, Gestion de la qualité et valorisation des minerais de phosphate de Bled El Hadba Djebel-Onk (Tebessa). Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas–Setif, (2005).
- [38] N. Benabdeslam, Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa, Algérie) sur le procédé de traitement, Mémoire de Magister, Université A. Mira de Bejaia, (2001).
- [39] M. TATA Khalifa, Méthodologie de l'estimation krigéante des éléments de terres rares dans les minerais de phosphates : Application préliminaire sur le gisement de Bled El Hadba (Djebel Onk –Tébessa, NE Algérie), Mémoire de Master Académique, Université Kasdi Merbah- Ouargla, (2019).

Chapitre III : Synthèse bibliographique des résultats expérimentaux obtenus sur l'adsorption des métaux lourds sur le phosphate

Avec la suspension des cours due à la pandémie du coronavirus, nous avons accumulé un sérieux retard dans la réalisation de notre partie expérimentale. A cet effet nous avons décidé de consacrer ce troisième chapitre pour faire une synthèse bibliographique des résultats expérimentaux obtenus sur l'adsorption des métaux lourds spécifiquement le plomb sur le phosphate naturel brut et modifié. Par la suite nous avons choisie un article pour le présenter en détail.

III.1. Travaux effectués sur la rétention des métaux lourds sur le phosphate

La plupart des travaux de la littérature ont mentionné l'efficacité du phosphate naturel dans l'adsorption des métaux lourds [1-5].

QI Ying MA et coll (1999) [1]. Ont utilisé les roches phosphatées dans l'élimination du plomb présent dans les solutions aqueuses et dans les sols. Ces auteurs ont montré que les roches de phosphates utilisées sont efficaces dans l'élimination du plomb en milieu aqueux avec un taux d'adsorption compris entre 38.8-100% et également dans les sols avec un pourcentage de 58.6 à 100%.

L'adsorption de plomb (Pb^{2+}), cuivre (Cu^{2+}) et zinc (Zn^{2+}) sur les phosphates naturels de Khouribga, Maroc, calciné à 900°C pendant 2 heures a été examinée par Aklil et coll (2004) [2] à différentes valeurs de pH. Les valeurs maximale de capacité d'adsorption ont été obtenues pour les essais menés en présence de 0.5 g/L de phosphate et un pH égal à 5. Dans ces conditions, 85.6 mg/g, 29.6 mg/g et 20.6 mg/g du plomb, du cuivre et du zinc ont respectivement été enlevé. Ces auteurs supposent que l'adsorption est le seul mécanisme qui intervient dans la rétention de ces métaux à pH 5, alors que pour les valeurs de pH entre 2 et 3, la dissolution-précipitation et le mécanisme dominant. En fin ces auteurs révèlent que le phosphate calciné est un bon adsorbant pour plusieurs ions métalliques et qui présente des capacités comparables à celles des autres adsorbants présentés dans la littérature.

Les travaux de S. Saxena et coll (2006) [3] ont porté sur l'adsorption de Pb(II), Cu(II), Zn(II) et Co(II) sur le phosphate naturel de JHubuta Madhya Pradesh (India). Ils ont étudié l'effet du temps de contact, de la concentration initiale des ions métalliques et la concentration de l'adsorbant et ils ont trouvé que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 min pour

le plomb, le cuivre et le zinc, alors que le cobalt a nécessité un temps de 84 heures. Concernant le ou les mécanismes qui gouvernent l'adsorption de ces ions sur le phosphate naturel, Saxena et coll révèlent que la rétention des ions métalliques étudiés sur le phosphate naturel se fait par le phénomène dissolution- précipitation.

Pour leur part, Eda Keles et coll. (2010) [4] ont étudié la rétention du plomb en phase aqueuse sur le phosphate naturel de Mazıdađı, Turquie de faible qualité (<15% P₂O₅). Ils ont mis en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur la capacité d'adsorption à savoir le pH, le temps de contact, la concentration initiale en plomb et la masse du phosphate et ils ont constaté que le phosphate utilisé présente une capacité d'adsorption de 200 mg/g pour un temps de contact de 120 min, un pH de 5, une concentration initiale de 50 mg/L et une masse de phosphate de 0.25 g/L.

Finalement, El Asri et coll. (2010) [5] ont étudiés l'adsorption de trois métaux lourds (le plomb (Pb), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn)) sur deux matériaux ; le phosphate naturel brut et une hydroxapatite méso poreuse extraite de ce phosphate naturel. La partie expérimentale adoptée par ces auteurs ainsi que les résultats obtenus sont représentés en détaille dans ce qui suit.

III.2. Préparation des matériaux adsorbant utilisés par El Asri et coll.

Dans ce travail deux adsorbants ont été utilisés; le phosphate naturel noté (NP) et l'hydroxyapatite issu du phosphate naturel modifié notée (MNP).

III.2.1 .Le phosphate naturel (noté PN)

Le phosphate naturel utilisé dans cette étude est issu des gisements de Benguérir, le Maroc. Avant d'être utilisé comme adsorbant, ce dernier a subit un lavage avec l'eau distillée suivi d'un tamisage pour obtenir plusieurs fractions. La fraction choisie est celle qui est riche en phosphate et qui est comprise entre 100 et 400µm.

III.2.2. L'hydroxyapatite issue du phosphate naturel modifié (noté PNM)

La procédure suivi pour la synthèse de l'apatite à partir du phosphate naturel consiste à faire dissoudre une quantité de phosphate dans l'acide nitrique (HNO₃, 1M et pH= 2) pour libérer les ions Ca²⁺ et PO₄³⁻. Le mélange obtenu est agité pendant 3 heures afin d'assurer la dissolution totale du phosphate et filtré par la suite sous vide. Le filtrat obtenu est neutralisé

par l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium concentré (NH_4OH). Le pH du mélange est ajusté à la valeur 10. Le précipité formé est laissé sous agitation pendant 24 heures à la température ambiante puis filtré, lavé avec l'eau distillée et séché à 100°C pendant 24 heures.

III.3. Caractérisation physico-chimiques des matériaux préparés

Les matériaux préparés sont caractérisés par plusieurs méthodes à savoir IR, la DRX, EDX et le BET.

III.3.1. Analyse par l'infrarouge (IR)

a. Principe de la méthode [6]:

La spectrométrie infrarouge consiste à irradier un échantillon dans le domaine $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ et de détecter les fréquences absorbées par ce dernier. C'est une technique qui permet de caractériser l'environnement chimique des atomes et des groupements ioniques d'un échantillon gazeux, liquide ou solide. Ces divers éléments sont, en effet, animés de mouvements vibratoires propres, dont la fréquence dépend des forces interatomiques et de la symétrie locale. Le spectre infrarouge d'un composé fournit donc des bandes d'absorption d'énergie en fonction de la longueur d'onde (nombre d'onde en cm^{-1}), qui permettent, par comparaison avec des spectres de référence ou des données de littérature, d'identifier les groupements présents et la nature de leurs liaisons avec l'environnement chimique.

b. Résultats et interprétation

Le spectre IR des deux matériaux préparés sont représentés sur la figure III.1. On note la présence des bandes d'absorption à 875 et $1425\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ qui sont caractéristiques de groupement « C-O » des carbonates de calcium. Nous observons également des bandes à 1100 , 900 et $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des groupements PO_4 .

La calcination de l'apatite (MNP) à 900°C montre l'apparition de nouveaux pics à 3625 et 630 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées à l'élongation de la liaison O-H de l'hydroxyapatite. De ce fait El Asri et coll prouvent que la poudre (MNP) préparée à partir du phosphate naturel modifié est une hydroxyapatite pure

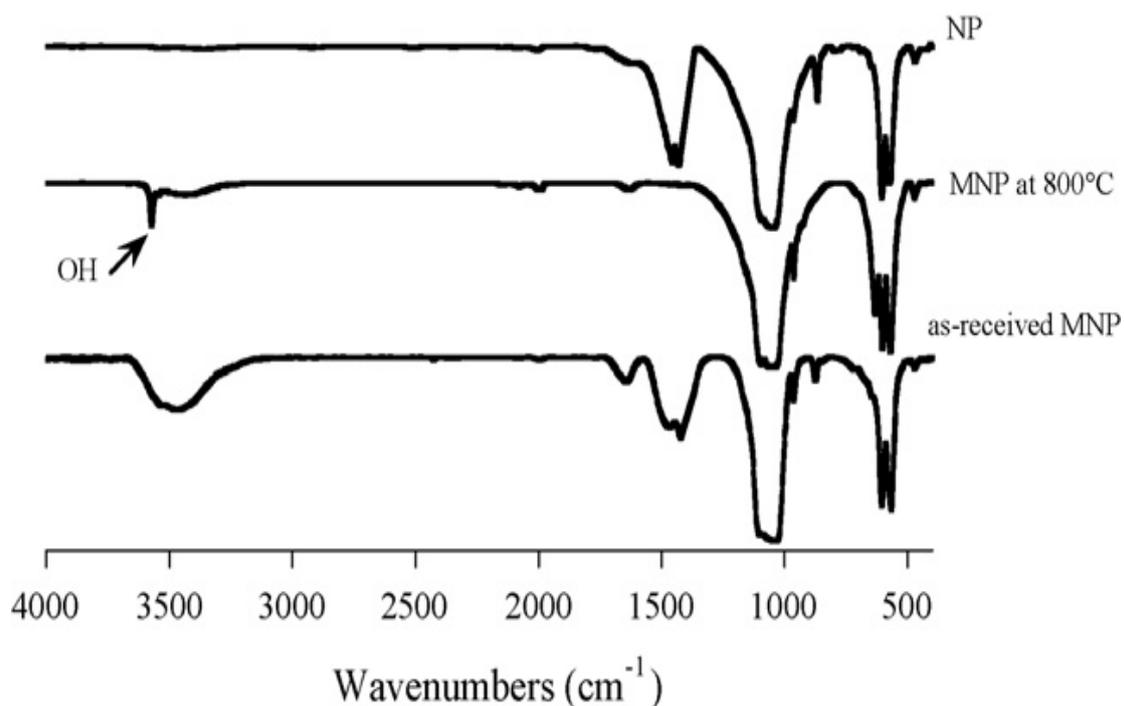


Figure.III.1. Spectre infrarouge des matériaux préparés

III.3.2. Analyse par diffraction des rayons X

a. Principe de la méthode

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques [7].

Le principe consiste à irradier un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X de sorte que les différentes phases cristallines diffractent à différents angles de rotation. Les conditions imposées lors de la diffraction sont en relation avec la nature des matériaux. Grâce à cette technique nous obtenons différentes informations sur l'identification et la pureté des différents minéraux cristallisés [6].

b. Résultats et interprétation

Les diffractogrammes des poudres préparées ainsi que celle de la poudre PNM calcinée à 800°C sont rassemblés dans la figure III.2. El Asri et coll. attribuent la majorité des raies de diffraction observées à la phase apatitique, sauf dans le cas de la poudre du phosphate naturel (PN), où ils observent une phase secondaires relative au quartz (SiO_2).

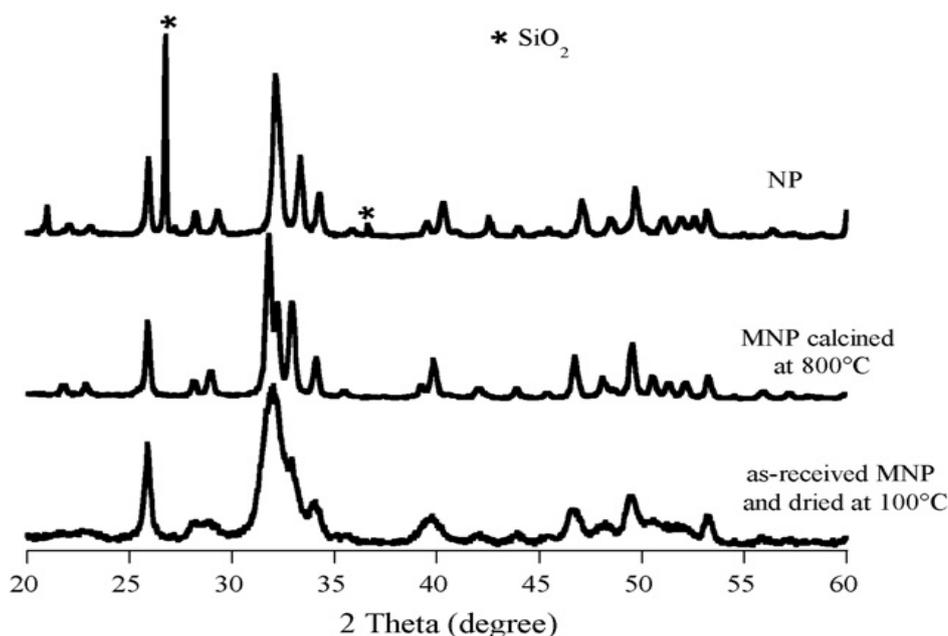


Figure.III.2. Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux préparés

III.3.3. Analyse par EDAX

a. Principe de la méthode [8]

L'analyse par énergie dispersive des rayons X « EDAX » sont possible sur les échantillons massifs et sur les lames minces. Cette analyse nous permis de connaitre la composition chimique de notre matériau à analyser. La plage analysée peut être une surface globale pouvant varier de quelques mm à quelques mm de coté ou bien peut être un point dont la position est choisie par l'utilisateur. Alors, l'EDX dépend la zone analysée et le grandissement de l'image que l'on fat l'EDAX.

Les signaux X sont récupérés au-dessus de l'échantillon par un détecteur puis compté en fonction de leurs énergies. Le détecteur de rayon X utilisé se présente sous forme d'un petit tube contenant à son extrémité un semi-conducteur qui est maintenu à la température de l'azote liquide. Une fenêtre placée à l'avant du détecteur laisse passer les rayons X et retient l'azote liquide.

b. Résultats et interprétation

Les résultats de l'analyse dispersive en énergie des R.X (EDAX) sont représentés sur la figure III.3. Les spectres obtenus indiquent que les deux matériaux préparés contiennent en plus du calcium, du phosphore et de l'oxygène, d'autres impuretés tels que le soufre, le silicium, le carbone et le sodium. D'autre part, les résultats des spectres révèlent que l'intensité relative des pics caractéristiques du fluor et de silicium est presque nulle dans le cas de la poudre PNM contrairement à celui du phosphate naturel (PN). Ces résultats confirment que le matériau préparé à partir du phosphate marocain est de l'hydroxyapatite.

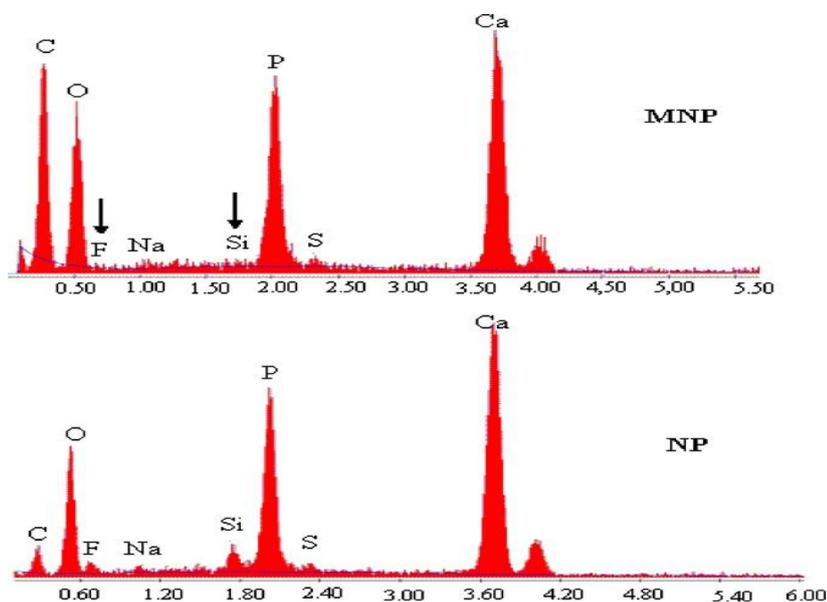


Figure.III.3. Spectre EDAX des matériaux préparés

III.3.4. Analyse par BET

a. Principe de la méthode [9]

Cette méthode est basée sur l'adsorption d'un gaz, dans notre cas, l'azote, à la surface d'un solide. Un dégazage d'au moins 12h à température ambiante a été réalisé avant les mesures. Celles-ci ont été effectuées en un ou plusieurs points suivant les nécessités. La mesure de plusieurs points d'obtenir des résultats plus précis. La caractérisation est effectuée après dégazage de la poudre sous vide à 200°C pendant plusieurs heures. La valeur de la surface spécifique est obtenue à partir de l'isotherme d'absorption d'un gaz à la température de l'azote liquide (77 K). Le gaz employé pour ces analyses est l'azote. La surface spécifique réalisée sur des poudres rend compte en

particulier de l'état décristallinité de l'échantillon étudié. En effet, plus la surface est faible plus l'état de cristallinité important.

b. Résultats et interprétation

La figure III.4. Présente les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote (N_2) sur les deux poudres préparées. Les isothermes obtenues montrent une augmentation progressive de la quantité adsorbée e fonction de la pression relative (P/P_0). Le processus de désorption n'est pas réversible, ce qui est représenté par une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. De ce fait les auteurs classent les isothermes obtenues par le type IV selon la classification de LIUPAC. Ce type d'isotherme est caractéristique d'une adsorption dans les mésopores.

Dans le cas de la poudre PNM, une large hystérésis est observée, traduisant une mésoporosité très nette. La superficie spécifique de cette poudre est de l'ordre de $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

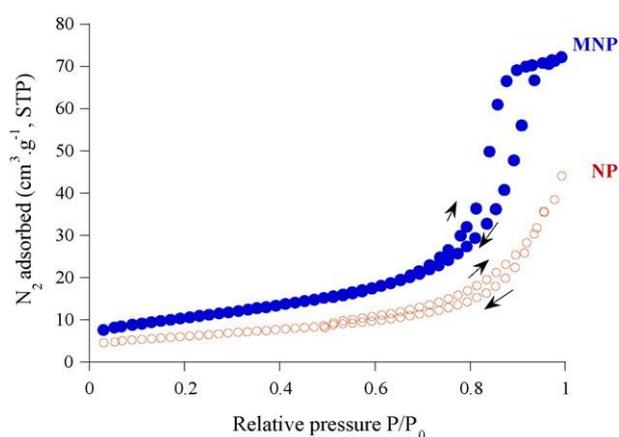


Figure.III.4. Isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote sur les matériaux préparés

III.5. Test d'adsorption des ions métalliques (Pb^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+}), sur les matériaux préparés

Les tests en batch réalisés par ces auteurs consistent à mélanger 200 mg d'adsorbant préparés avec 100 ml de solution aqueuse des ions métalliques (Pb^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+}), de concentration comprise entre 0 et 1500 mg/L. le pH, la température et la vitesse d'agitation sont fixés successivement aux valeurs suivantes : 5, 25°C et 250 tour/min.

Les concentrations des ions Pb^{2+} ou Zn^{2+} sont ensuite estimées par spectrométrie d'émission atomique par couplage en plasma induit (ICP-AES). La quantité du plomb, du cuivre ou du zinc adsorbée par gramme d'adsorbant, q_t (mg/g), est calculée selon la formule suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (III.1)$$

Les solutions mères des ions métalliques de concentration de 2 g/L sont préparées par la dissolution d'une masse convenable de nitrate du plomb, de nitrate de cuivre et de nitrate de zinc dans de l'eau bi distillée. Les solutions diluées de ces ions sont par la suite préparées à partir de la solution mère.

III.5.1. Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps

L'un des facteurs connu pour son influence sur la quantité de soluté éliminée par sorption est le temps de contact adsorbant-adsorbat. L'effet du temps de contact sur l'adsorption des ions Pb^{+2} , Cu^{+2} et Zn^{+2} sur les deux matériaux étudiés ont été étudiés pour une concentration initiale de 100 mg L^{-1} et une dose d'adsorbant de 2 g/L .

Les résultats obtenus (figure III.6) indiquent que les temps d'équilibre d'adsorption des ces ions diffèrent selon le type d'adsorbant. Sur la poudre PN, l'équilibre d'adsorption est atteint après une durée de 55 min pour tous les ions métalliques, alors que sur la poudre MNP, l'équilibre est atteint au bout de 90 à 120 min selon la nature du métal.

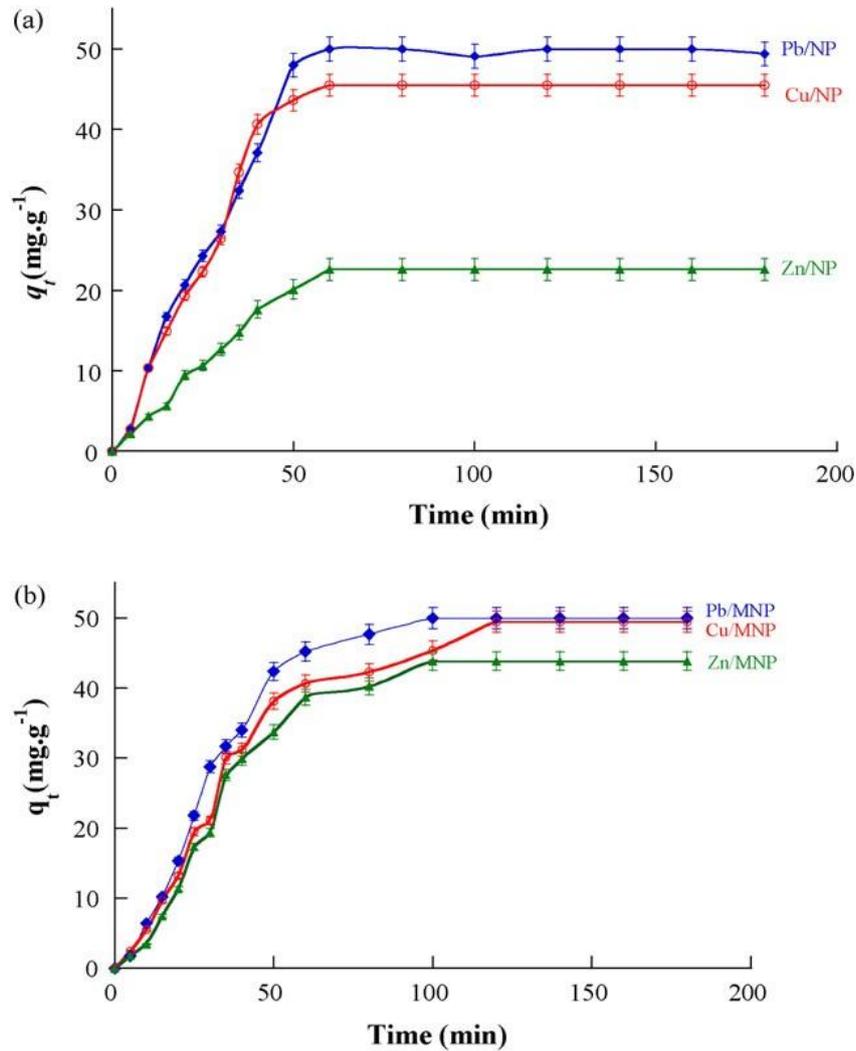


Figure III.5. Effet du temps de contact sur la quantité de métaux adsorbée sur les deux matériaux : ((a) : phosphate naturel (PN) et (b) : hydroxyapatite synthétisée à partir du phosphate

Ces auteurs ont également suivi l'évolution du pH du mélange réactionnel durant le processus d'adsorption (Figure III.6) et ils ont constaté qu'en présence des ions métalliques, les valeurs du pH des solutions aqueuses des ions métalliques diminuent comparées à celles enregistrées en absence de ces ions.

El Asri et ses collaborateurs expliquent cette diminution par la migration des ions H^+ de la phase solide (l'adsorbant) vers la solution qui résulte de la compétition entre les protons et les cations métalliques.

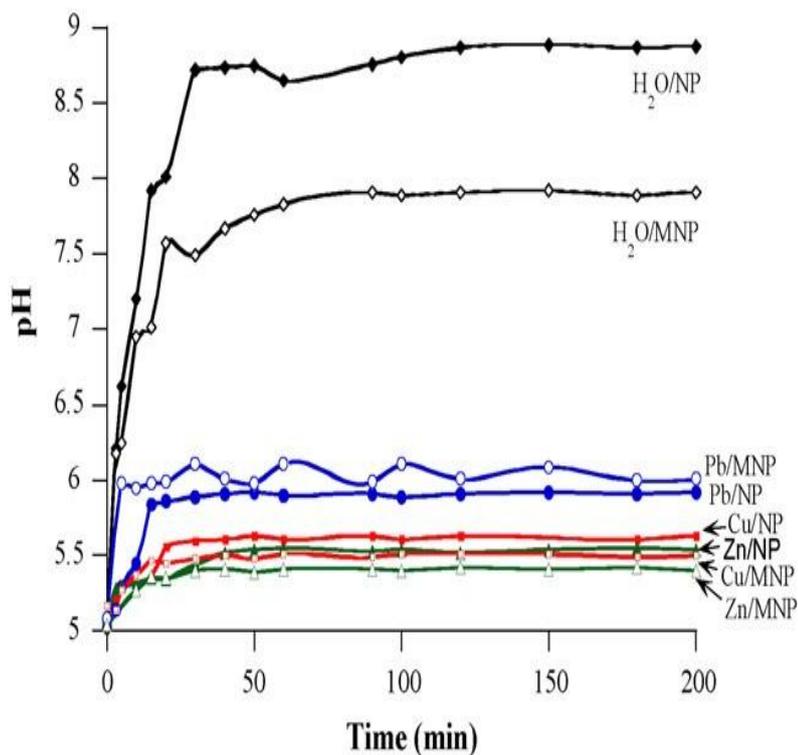


Figure III.6. Évolution du pH du mélange réactionnel durant le processus d'adsorption en fonction du temps

III.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour la description d'une interaction entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

Les résultats des isothermes d'adsorption des trois ions métalliques réalisées à pH 5 et un temps de contact de 3 heures sont représentés sur la figure III.7.

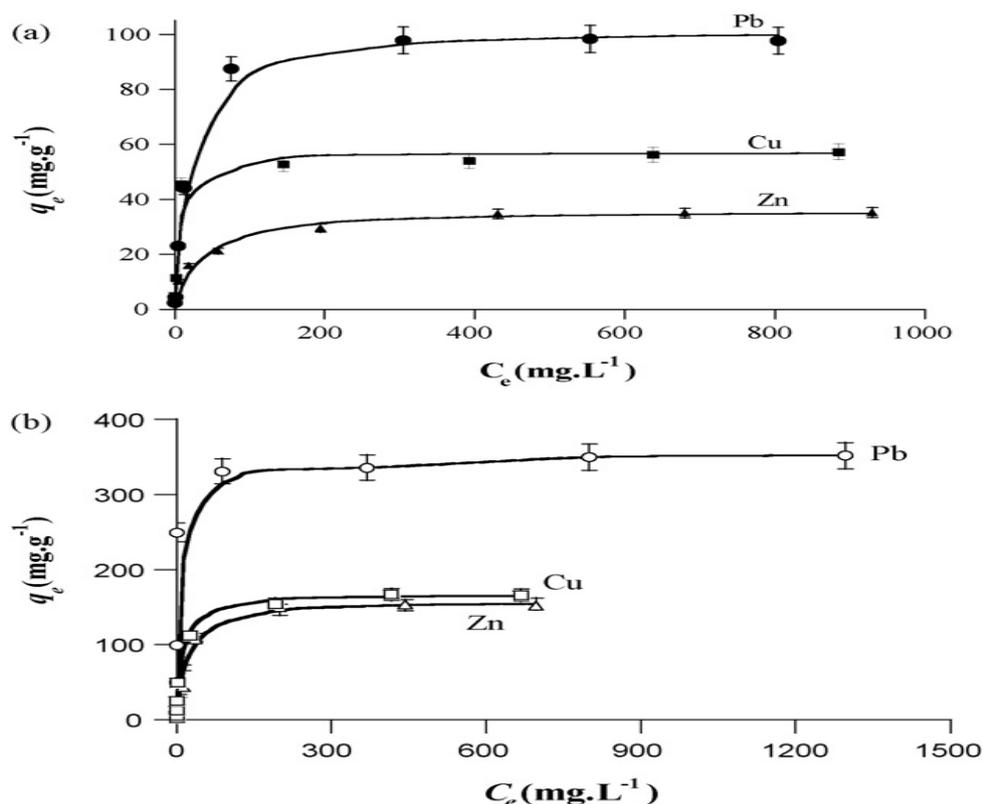


Figure III.7. Isotherme d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} sur les deux poudres

(a) : NP et (b) : MNP

Les résultats montrent que les isothermes obtenues ont une allure similaire et de type L selon la classification de Gilles et coll [11]. Ce type d'isotherme est associé généralement à une adsorption monomoléculaire.

Les courbes obtenues montrent également que la quantité de plomb adsorbée sur la poudre MNP est presque 3 à 4 fois plus grande que celle adsorbée sur la poudre NP. Cette capacité d'adsorption importante de la poudre PNM est liée à ces bonnes propriétés structurales (une surface spécifique élevée).

L'adsorption des ions métalliques étudiés (séparément) se fait dans l'ordre d'efficacité suivant : $Pb > Cu > Zn$.

III.7. Evolution de la quantité de calcium libérée par les deux poudres durant l'adsorption des trois métaux

Dans le but de comprendre le mécanisme d'adsorption des ions métalliques sur les poudres préparées, El Asri et coll ont suivi l'évolution de la concentration des ions Ca^{2+}

libérés du solide dans la solution en fonction de la concentration des ions métalliques adsorbés (Figure III.8).

Les résultats montrent que quelque soit la nature du métal et de l'adsorbant utilisés, la quantité de calcium libérée par chaque matériau est nettement inférieure à la quantité de métal adsorbée. Ceci est expliqué par le fait que les ions métalliques (Pb^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+}) ne sont pas totalement échangés avec les ions calcium du matériau utilisé.

À cet effet les auteurs supposent que l'adsorption des ions métalliques sur les deux matériaux préparés s'effectue par combinaison de plusieurs mécanismes à savoir :

- L'échange ionique entre les ions métalliques contenus dans la solution contaminée et les ions Ca^{2+} présents dans le solide.
- Complexation des ions métalliques à la surface du solide
- Dissolution-du matériau dans la solution et précipitation d'une nouvelle phase.

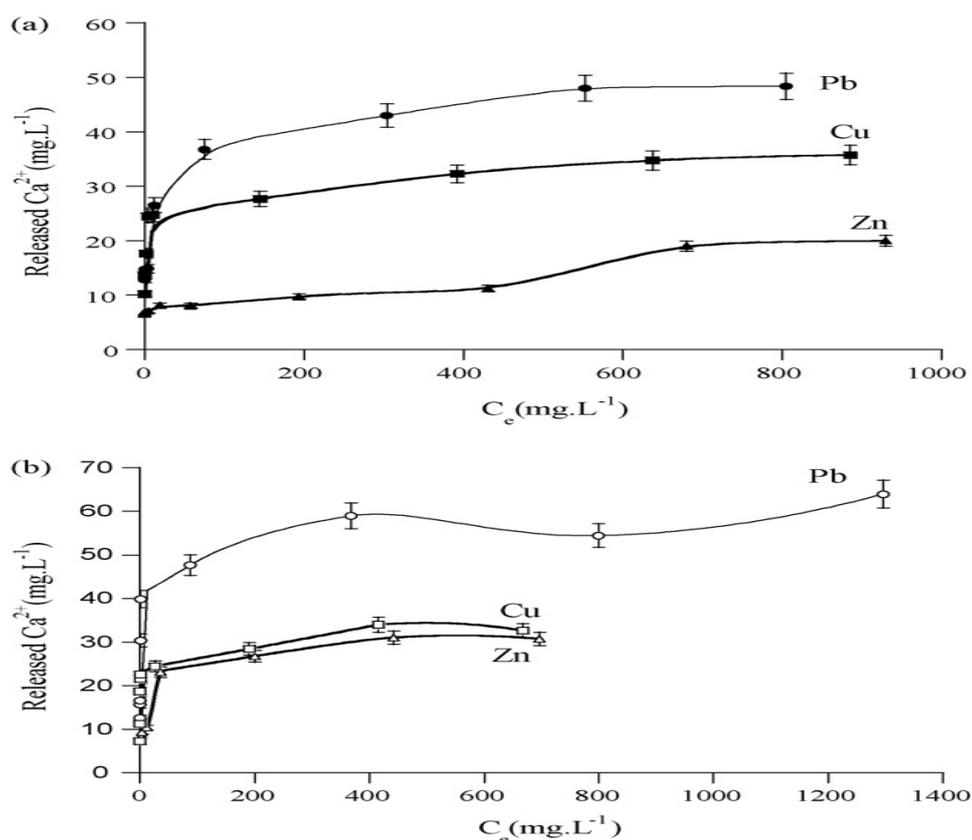


Figure III.8. Evolution de la concentration de calcium libérée par les deux poudres en présence de Pb, Cu et Zn. (a) : PN et (b) : PNM.

Références Bibliographiques

- [1] QI Ying MA , T. J. Logan, S. J. Traina, Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rock, *Environmental Science and Technology*, 29, (1995),1118-1125.
- [2] A. Aklil, M. Mouflih, S. Sebti, «Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent», *J. Hazard. Mater*, 112, 2004, Morocco, 183–190.
- [3] S.Saxena, S.F. D'Souza, «Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral», *Environ Int*, 32, 2006, India, 199 – 202.
- [4] Eda Keleş, A. Kadir Özer □, Sedat Yörük, Removal of Pb²⁺ from aqueous solutions by rock phosphate (low-grade) , *Desalination* 253 ,2010, Turkey, 124–128.
- [5] S. El Asri, A. Laghzizil, T. Coradin, A. Saoiabi, A. Alaoui, R. M'hamedi, Conversion of natural phosphate rock into mesoporous hydroxyapatite for heavy metals removal from aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 362, (2010), 33–38.
- [6] F. SALHAMEN, Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium: conditions, quantifications et mécanismes, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat, Maroc, (2012).
- [7] N. Tazibt, N. Moussaoui, Elaboration et caractérisation d'une hydroxyapatite: Application pour la rétention du cadmium, Mémoire de Master, université A. Mira de Bejaia, (2018).
- [8] H.MAHROUG, Formulation des composites macroporeux PAM-PVC-Hydroxyapatite-applications à la fixation des métaux lourds et des micropolluants, thèse de doctorat, Université Abou Berk belkaid, TELEMSEN, (2019).
- [9] B.BETTACHE, S.SOUFI, Modification de le surface de l'hydroxyapatite par griffage d'un polymère: polyethylene glycol (PEG), Memoire de Master, Université A-Mira –Bejaia, (2012).

- [10]D.Smith , C.H.Giles, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, Journal of Colloid and Interface Science, 47 (1974)755-765.

Conclusion Générale

Le déversement de déchets contenant des métaux lourds, notamment en milieu aquatique (mer, rivière), conduit à l'accumulation des ions métalliques dans divers organismes (plantes, poissons,...) et à leur transfert à l'homme via la chaîne alimentaire. Cette accumulation de métaux lourds dans les eaux, l'air et les sols constitue un sérieux problème environnemental qui touche presque tous les pays du monde. Dès lors, bon nombre d'études sont orientées durant ces dernières années vers le développement de matériaux adsorbant de métaux lourds efficaces, écologique et économiques qui peuvent être utilisés même dans les pays en voie de développement.

C'est dans cette démarche que s'inscrit notre travail qui a, pour objectif principal l'exploitation du phosphate naturel algérien dans le domaine de traitements des eaux usées. Cependant la situation sanitaire actuelle due au coronavirus ne nous a pas permis de faire des expériences d'adsorption sur ce phosphate algérien. De ce fait, nous nous sommes limité à faire une synthèse bibliographique des résultats expérimentaux obtenus sur l'adsorption des métaux lourds sur le phosphate naturel.

Le travail réalisé par El Asri et al a permis de démontrer que le phosphate naturel du Maroc est un bon adsorbant, économique et efficace dans l'adsorption des métaux lourds (le plomb, le cuivre et le zinc). Les principaux résultats obtenus par ces auteurs sont :

- Les résultats de caractérisation des matériaux préparés (PN et PNM) montrent que l'apatite préparée (PNM) présente une surface spécifique élevée (de l'ordre de 150 m²/g).
- L'avantage de cette méthode de synthèse est l'utilisation des précurseurs du phosphore et de calcium à partir du phosphate naturel. Le matériau qui en résulte est économique et propice aux traitements environnementaux.
- Les résultats relatifs aux essais d'adsorption des ions métalliques (Zn²⁺, Pb²⁺ et Cu²⁺) sur les matériaux préparés nous ont permis de dégager des conclusions sur leur pouvoirs d'adsorption et également de comprendre le mécanisme et les interactions mis en jeu.
- La quantité de plomb adsorbée sur le phosphate modifié (PNM) est presque 4 fois plus grande que celle adsorbée sur le phosphate naturel (PN).

Résumé :

Notre travail a pour objectif de synthétiser une hydroxyapatite à partir des précurseurs naturels, mais comme on n'a pas eu du temps pour réaliser ce projet due au corona virus, on a fait une synthèse bibliographique des résultats expérimentaux obtenus sur l'adsorption des métaux lourds sur le phosphate naturel et modifié.

On a choisi l'article de Asri et ces collaborateurs pour le présenter en détail, ces auteurs ont étudiés l'adsorption de trois métaux lourds (le plomb (Pb), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn)) sur deux matériaux ; le phosphate naturel brut et une hydroxapatite extraite de ce phosphate naturel.

Leurs résultats ont montré que le phosphate naturel modifié a des meilleures capacités d'adsorption que le phosphate naturel, donc la présence de la matière organique dans le phosphate naturel influence sur son affinité pour les différents ions métalliques.

Abstract :

The objectif of our thesis was to synthesize a hydroxyapatite from natural precursors, but as we didn't had time due to corona virus, we made a bibliographical synthesis of some experimental results obtained on the sorption of heavy metals on naturam and modified phosphate.

The article by Asri and these collaborators was chosen to present it in detail, they studied the sorption of three heavy metals : Lead, Copper and Zinc on a natural phosphate rock and its converted hydroxyapatite.

Their results showed that modified phosphate has better sorption capacities than natural phosphate rock, therefore the presence of organic matter in phosphate rock influences it's affinity for different metal ions.