



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master

Présenté par

M^{elle} OUADFEL Cherifa & M^{elle} BENATSOU Fatima

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

Option : Génie de l'environnement

THEME

*Effet du co-solvant supercritique sur les
propriétés des aérogels ZnO :AL*

Soutenu le: 16/ 06 /2015

Devant le jury composé de :

Mr CHELOUCHEAzeddine

Président

Mr MOUSSACEB Karim

Examineur

Mr HAMMICHE Laid

Examineur

Mr DJOUADI Djamel

Rapporteur

Année Universitaire 2014/2015



Remerciements

*Nous profond remerciment à **Dieu** de nous avoir donné la force et la patience d'élaborer ce modeste mémoire.*

*On tient à exprimer notre profond respect et nos sincères remerciements à Mr H. **KHIREDDINE** de nous avoir accueillis dans son laboratoire, ainsi pour toute l'attention et l'intérêt manifestés de sa part.*

*Les plus vifs s'adressent à Mme L. **TAKORABET** d'avoir accepté d'encadrer ce travail, pour son aide ainsi que sa gentillesse et les conseils précieux qu'elle nous a donné.*

*Nous tenons également à remercier Mr K. **MOUSSACEB** pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mme D. **AMIMER** pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.*

Sans oublier, tous les membres du Laboratoire de Génie de l'Environnement et ceux de Génie des Procédés : ingénieurs, techniciens, étudiants, enseignants, chercheurs, qui n'ont pas hésité à nous prêter main.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nos familles, nos amis, et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

Dédicaces

Je dédier ce travail :

A mon père et ma mère

Que je leur dédie le fruit de leur éducation et sacrifices, et que le dieu les prête une longue vie et santé pour qu'ils puissent partager avec moi les bons moments.

A mon fiancé massi

Qui a été toujours à côté de moi.

A mes frères Mouloud et belaid

Exceptionnellement à mon grand-père et ma grand-mère qui sont chère pour moi

A ma copine Safia

KAHINA

Dédicaces

Mes dédicaces vont :

*À ceux qui m'ont éclairci le chemin de la vie, et ne cessent de m'encourager...
mes chers parents ; qu'ils trouvent dans ce modeste travail mes gratitude et
reconnaissances ;*

À mes chères frères et sœurs.

À mes adorable petit anges meriem-lyna et youcef.

À mon meilleur ami qui a été toujours là pour moi kamel.

À tous mes amis et proches.

À ma copine et binôme kahina.

.....

Safia,,,

Liste des abréviations

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes:

BET : Méthode Brunauer, Emmett et Teller;

DRX : Diffraction des rayons X;

HAP : Hydroxyapatite;

HAPN : Hydroxyapatite naturelle;

HAPS: Hydroxyapatite synthétique;

HNO₃: Acide nitrique ;

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

pHPZC : point de charge nul ;

SAA : Spectrophotomètre d'Adsorption Atomique ;

SS : Surface spécifique.

Liste des figures

Première partie : Synthèse bibliographique

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

- Figure I.1:** Courbe de distribution de plusieurs espèces Cd^{2+} hydroxylées en fonction du pH, d'après les travaux Smičiklas et al..... 17
- Figure I.2 :** Courbe de distribution des espèces Pb^{2+} hydroxylées en fonction du pH d'après les travaux de S. Montinaro et coll..... 17
- Figure I.3:** Diagramme de spéciation du nickel, 3.10^{-3} M à 25°C et à force ionique nulle..... 18
- Figure I.4 :** Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain..... 21
- Figure I - 5 :** Différentes formes des isothermes d'adsorption..... 23

Chapitre II : Généralités sur l'hydroxyapatite

- Figure.II.1:** Projection dans le plan de base (001) de la cellule élémentaire de l'hydroxyapatite..... 35

Deuxième partie : Partie expérimentale

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des différentes poudres hydroxyapatite

- Figure III.1 :** Diffractogramme DRX du phosphate brut ($125 < D < 315$)..... 45
- Figure III.2 :** Diagramme de diffraction des rayons x de l'HAP..... 47
- Figure III.3 :** Diffractogramme DRX de la poudre de HAP_N , HAP_S 48
- Figure III.4:** Spectre infrarouge (IR) de l'HAP..... 49
- Figure III.5 :** Spectre infra rouge de l' HAP_N 50
- Figure III.6 :** Spectre infra rouge de HAP_S 50

Chapitre IV : Adsorption de plomb, cadmium et Nickel sur les poudres d'hydroxyapatite

- Figure IV. 1 :** Evolution du taux d'adsorption du Plomb des deux poudres en fonction du temps..... 57
- Figure IV. 2 :** Evolution du taux d'adsorption du Cadmium des deux poudres en fonction du temps..... 57
- Figure IV. 3 :** Evolution du taux d'adsorption du Nickel des deux poudres en fonction du temps..... 58
- Figure IV.4.** Evolution du taux d'adsorption du Plomb sur la poudre HAP_N en fonction du temps à différents pH..... 59

Figure IV.5. Evolution du taux d'adsorption du Cadmium sur les poudres HAP _N en fonction du temps.....	59
Figure IV.6. Evolution du taux d'adsorption du Nickel sur les poudres HAP _N en fonction du temps.....	60
Figure IV.7. Evolution du taux d'adsorption du plomb en fonction du temps(t) a différentes concentrations.....	61
Figure IV.8. Evolution du taux d'adsorption du Cadmium en fonction du temps(t) a différentes concentrations.....	61
Figure IV.9. Evolution du taux d'adsorption du Nickel en fonction du temps(t) a différentes concentrations.....	62
Figure IV.10. Evolution du taux d'adsorption du Plomb sur la poudre HAP _N en fonction du temps à différents masse de l'HAP.....	63
Figure IV.11. Evolution du taux d'adsorption du Cadmium sur la poudre HAP _N en fonction du temps à différents masse de l'HAP.....	63
Figure IV.12. Evolution du taux d'adsorption du Nickel sur la poudre HAP _N en fonction du temps à différents masse de l'HAP.....	64
FigureIV.13. Evolution de la quantité de Pb ²⁺ adsorbé en fonction du temps à déférentes concentration.....	65
FigureIV.14. Evolution de la quantité de Cd ²⁺ adsorbé en fonction du temps à déférentes concentration.....	65
FigureIV.15. Evolution de la quantité de Ni ²⁺ adsorbé en fonction du temps à déférentes concentration.....	66
FigureIV.16. Isotherme d'adsorption de Pb ²⁺ sur l'hydroxyapatite.....	67
FigureIV.17. Isotherme d'adsorption de Cd ²⁺ sur l'hydroxyapatite.....	67
FigureIV.18. Isotherme d'adsorption de Ni ²⁺ sur l'hydroxyapatite.....	68
Figure IV.19. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir(Pb).....	69
Figure IV.20. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir(Cd).....	69
Figure IV.21. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir(Ni).....	70
Figure IV.22. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich(Pb).....	71
Figure IV.23. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich(Cd).....	71

Figure IV.24: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich(Ni).....	72
FigureIV.25. Représentation graphique de Plomb selon le modèle de premier ordre.....	73
FigureIV.26. Représentation graphique de Cadmium selon le modèle de premier ordre.....	73
FigureIV.27. Représentation graphique de Nickel selon le modèle de premier ordre.....	74
Figure IV.28. Représentation graphique de Plomb selon le modèle de second ordre.....	75
Figure IV.29. Représentation graphique de cadmium selon le modèle de second ordre.....	75
Figure IV.30. Représentation graphique de Nickel selon le modèle de second ordre.....	76
Figure IV. 31. Représentation graphique de plomb selon le modèle intra-particulaire pour déférentes concentration initiales.....	77
FigureIV.33. Représentation graphique de plomb selon le modèle intra-particulaire pour déférentes concentration initiales.....	78

Liste des tableaux

Partie I : Synthèse bibliographique

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

Tableau I.1. Impacts des métaux lourds sur la santé humaine.....	6
Tableaux I.2. Différents formes des métaux lourds dans les eaux.....	8
Tableau I.3. Propriétés chimiques de nickel.....	9
Tableau I.4. Propriétés chimiques de cadmium.....	11
Tableau I.5. Propriétés chimiques de plomb.....	14
Tableau I.6. Constante de première hydrolyse de quelques cations.....	16
Tableau I.7. Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique...	20

Chapitre II : Généralités sur l'hydroxyapatite

Tableau II-1- Principaux phosphates de calcium.....	34
--	----

Chapitre III. Elaboration et caractérisation des différentes poudres hydroxyapatite

Tableau III.1. Production et réserves mondiales en phosphate naturel en 2011.....	42
Tableau III.2. Attribution des bandes caractéristiques du spectre IRTF l'hydroxyapatite.....	49
Tableau III.3. Position et identification des bandes observées.....	51
Tableau III.4. Représente la valeur de surface spécifique de l'hydroxyapatite naturelle préparés et calcinées.....	52
Tableau III.5. Le point de charge nulle des poudres élaborées.....	53

Chapitre IV. Adsorption du Pb, Cd Ni sur les poudres d'hydroxyapatite

Tableau IV.1. Valeurs des constantes de Langmuir.....	70
--	----

Tableau VI.2. Valeurs des constantes de Freundlich.....	72
Tableau IV.3. Constantes de vitesse K_1 et quantité de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} adsorbé à l'équilibre (q_e).....	74
Tableau IV.4. Constantes de vitesse K_2 et quantités de Pb^{2+} , Cd^{2+} , et de Ni^{2+} adsorbées à l'équilibre (q_e).....	76
Tableau IV.5. Valeurs de constantes de diffusion intra-particulaire pour Pb.....	78
Tableau IV.6. Valeurs de constantes de diffusion intra-particulaire pour Cd.....	79
Tableau IV.6. Valeurs de constantes de diffusion intra-particulaire pour Cd.....	79

Table des matières

Table des matières

Introduction générale..... 1

Première partie : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds et l'adsorption

Introduction 4

I.1. Généralité sur les métaux..... 5

I.1.1. Définition des métaux..... 5

I.1.2. Origine des métaux 5

I.1.3. La toxicité des métaux 5

I.1.4. Impact sur l'homme 6

I.1.5. Impact sur l'environnement..... 6

I.1.6. Le nickel 8

 I.1.6.1. Généralités et source 8

 I.1.6.2. Impact sur l'environnement 9

 I.1.6.3. Impact sur l'homme 10

I.1.7. Le cadmium..... 11

 I.1.7.1. Généralités et source 11

 I.1.7.2. Impact sur l'homme..... 12

 I.1.7.3. Impact sur l'environnement..... 12

I.1.8. Le plomb..... 13

 I.1.8.1. Généralités et source..... 13

 I.1.8.2. impact sur l'homme..... 15

 I.1.8.3. Impact sur l'environnement..... 15

I.1.9. Hydrolyse des métaux lourds.....	16
I.2. Généralités sur l'adsorption.....	18
I.2.1. Définition et principe.....	18
I.2.2. Types d'adsorption.....	18
I.2.2.1. Adsorption physique	16
I.2.2.2. Adsorption chimique	19
I.2.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	20
I.2.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	18
I.2.5. Adsorbant utilisés.....	21
I.2.5.1. Le charbon actif	21
I.2.5.2. Les zéolites.....	21
I.2.5.3. Les oxydes d'aluminium.....	22
I.2.5.4. Les silices.....	22
I.2.5.5. Les tamis moléculaires.....	22
I.2.5.6. Les phosphates naturels et les apatites.....	22
I.2.6. Utilisations de l'adsorption.....	22
I.2.7. Modélisation de l'adsorption.....	23
I.2.7.1. Isothermes d'adsorption.....	23
I.2.7.1.1. Notion et types d'isothermes d'adsorption.....	23
I.2.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	24
I.2.7.2.1. Isotherme de LANGMUIRE.....	24
I.2.7.2.2. Isotherme de Freundlich.....	25
I.2.7.2.3. Isotherme de BRUNAUER-EMMET-TELLER (B.E.T).....	25
I.2.7.2.4. Modèle d'Elovich.....	26

I.2.8. Cinétique d'adsorption.....	27
I.2.8.1. Approche diffusionnelle.....	27
I.2.8.2. Approche cinétique.....	28
➤ Modèle du pseudo-premier ordre.....	28
➤ Modèle du pseudo-second ordre.....	29
 <i>Chapitre II : Généralités sur l'hydroxyapatite</i>	
II.1. Généralités sur les biomatériaux.....	31
II.1.1 Qu'est-ce- qu'un biomatériau ?.....	31
II.1.2 Les différentes classes de biomatériaux.....	31
II.1.2.1. Les métaux et alliages métalliques.....	31
II.1.2.2. Les polymères.....	32
II.1.2.3. Les céramiques.....	33
II.1.2.4. Les autres matériaux.....	33
II.2. Les apatites.....	33
II.2.1. Généralités sur les apatites.....	33
II.2.2. Composition et structure des hydroxyapatites.....	34
II.2.3. Propriétés des hydroxyapatites.....	35
II.2.3.1. La stabilité chimique.....	35
II.2.3.2. Adsorption et capacité d'échange de la surface.....	36
II.2.3.3. La charge de surface.....	36
II.2.3.4. La stabilité thermique.....	37
II.2.4. Applications des hydroxyapatites.....	37
II.2.4.1. Applications dans le domaine biomédical.....	37
II.2.4.2. Applications dans le domaine environnemental.....	

II.2.4.3. Autres applications.....	37
II.2.5. Méthodes de préparation d'hydroxyapatite.....	37
II.2.5.1. Méthode par voie aqueuse.....	37
II.2.5.1.1. Méthode par voie humide.....	38
II.2.5.1.2. Méthode de neutralisation.....	38
II.2.5.1.3. Méthode par sol-gel.....	38
II.2.5.2. Méthode par voie sèche.....	38

Deuxième partie : *Partie expérimentale*

Chapitre III : Préparation et élaboration de différentes poudres de l'hydroxyapatite

Introduction.....	39
III.1. Généralités sur les phosphates noirs.....	40
III.1.1. Domaines d'utilisation.....	41
III.1.2. Les phosphates noirs dans le monde.....	41
III.1.3. Présentation des phosphates de Djebel Onk en Algérie.....	41
III.1.3.1. Caractéristique générales.....	42
III.1.3.1.1. Composition chimique du Phosphate noir de djebel Onk.....	42
III.1.3.1.2. Composition minérale du phosphate noir de djebel Onk.....	43
III.1.3.2. Caractérisation du phosphate noire de djebel onk Tébessa.....	43
III.1.3.2. Préparation des échantillons.....	43
III.1.3.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	43
III.2. Elaboration des différentes poudres d'hydroxyapatite.....	44
III.2.1. Synthèse de l'hydroxyapatite synthétique.....	45

III.2.2. Synthèse de l'hydroxyapatite à base d'un processus naturelle.....	47
III.2.3. Préparation de la poudre pour la caractérisation.....	47
III.3. Techniques de caractérisation des différentes poudres hydroxyapatite.....	47
III.3.1. Analyse minéralogique par la diffraction des rayons X(DRX).....	48
III.3.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier(IRTF).....	51
III.3.3. Détermination de la texture d'hydroxyapatite par l'analyse de BET.....	52
III.3.4. Détermination du pH_{pzc}	
<i>Chapitre IV : Adsorption du Pb, Cd et Ni sur les poudres d'hydroxyapatite</i>	
Introduction.....	55
VI.1. Protocole expérimentale d'adsorption.....	55
IV.2. Analyse des solutions par spectrométrie d'adsorption atomique.....	56
IV.3. Traitement des données expérimentales.....	56
IV.3.1. Calcul des quantités adsorbées.....	56
IV.3.2. Pourcentage d'adsorption.....	56
IV.4. Etude du processus d'adsorption.....	57
IV.4.1. Influence de la nature de l'adsorbant sur la quantité des solutés adsorbés.....	58
IV.4.2. Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption.....	58
IV.4.2.1. Influence du pH initial de la solution.....	
IV.4.2.2. Influence de la concentration des métaux lourds sur le rendement de l'adsorption	60
IV.3. Effet de la concentration en adsorbant sur l'adsorption.....	64
IV.4. Influence du temps de contact et de concentration initial en Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} .	66
IV.5. Isotherme d'adsorption	66
IV.5.1. Type d'isotherme d'adsorption.....	68

IV.5 .2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	68
IV.5.2.1. Isotherme de langmuir.....	69
IV.5.2.2.Isotherme de Freundlich.....	71
IV.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	72
IV.6.1. Model cinétique de premier ordre.....	73
IV.6.2. Modèle cinétique d'adsorption de second ordre.....	75
VI.6.3.Modele de diffusion interne (intra-particulaire).....	77
Conclusion générale.....	80
Références bibliographiques	

Introduction Générale

Introduction générale

La pollution due aux métaux lourds est de plus en plus accrue, une telle pollution peut affecter les différents compartiments de l'environnement, à savoir, les sols, l'atmosphère et les eaux.

Comme, les eaux constituent l'élément le plus essentiel à toute vie sur terre ; la pollution de ces dernières par les métaux et métalloïdes s'est avérée actuellement un problème environnemental d'envergure mondiale, d'autant plus que leur utilisation, dans les différents domaines, ne cesse d'augmenter; ce qui implique, inévitablement un accroissement des quantités de déchets, essentiellement liquides, rejetés dans la nature par les industries productrices ou utilisatrices de ces métaux [1].

Des eaux chargées en métaux lourds peuvent aussi être le résultat de processus naturels qui impliquent, essentiellement, l'entraînement de contenus rocheux métallifères vers des eaux de surface ou souterraines environnantes. Remédier à un tel problème de pollution revient à éliminer les métaux dissous dans les eaux en utilisant pour cela différentes techniques, dont l'adsorption, qui constitue l'une des techniques les plus utilisées [1].

Le traitement par adsorption implique souvent l'utilisation du charbon actif comme adsorbant, qui a l'inconvénient d'être moins efficace pour l'élimination des métaux lourds à des faibles concentrations d'où l'idée d'explorer d'autres adsorbants pour leur applicabilité [2].

L'utilisation de matériaux fixateurs, comme les apatites, pour la décontamination de ces eaux est une des techniques les plus rentables. Les apatites sont des phosphates de calcium très abondant dans la nature et dont la formule générale est $Me_{10} (XO_4)_6 Y_2$. Ils ont une forte capacité d'immobiliser des ions métalliques quand ils sont mis en contact d'une solution [3].

Beaucoup de travaux ont porté sur l'utilisation des apatites, notamment les hydroxyapatites, pour la rétention des ions métalliques en solution. L'hydroxyapatite de formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ est le composant majoritaire des tissus calcifiés (os et dents). Il semble que le mécanisme de fixation des cations métalliques divalents M^{2+} sur les matrices d'hydroxyapatite est gouverné par un phénomène d'échange d'ions entre ces cations

et les ions Ca^{2+} de l'apatite. Bon nombre de ces travaux se sont intéressés soit à l'étude des mécanismes de rétention d'ions métalliques sur les matrices de phosphates apatitiques, soit à l'évaluation et à la comparaison des cinétiques et des rendements de rétention, soit à la recherche et à l'élaboration de nouvelles microstructures apatitiques visant à améliorer la surface spécifique de ces matériaux soit encore à l'étude de la biocompatibilité des apatites [4].

Cependant, très peu de travaux s'intéressent à l'étude de la compétitivité des ions dans le mélange des métaux sachant que les milieux naturels et les rejets industriels contiennent en général plusieurs composés organiques et inorganiques.

L'utilisation des adsorbants à base de phosphate naturel de structure apatitique pour l'élimination des métaux lourds et des substances organiques n'ayant été que rarement abordée. Il est donc nécessaire de développer des recherches scientifiques sur des apatites naturelles et synthétiques afin de contribuer à la valorisation des phosphates qui représentent, pour l'Algérie, une source de richesse naturelle d'une grande importance.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressées à l'application du phosphate naturel du minerai de Djebel Onk (Tébessa) pour la synthèse de l'hydroxyapatite et nous l'avons comparé avec des hydroxyapatites synthétisées au laboratoire à partir des produits chimiques. Suivi de leur application pour l'étude de l'adsorption du mélange ternaire Pb-Cd-Ni.

Nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur la cinétique d'adsorption comme : le temps de contact, la masse de l'adsorbant utilisé, le pH de la solution métallique et la concentration de l'adsorbat. Le dernier objectif est de modéliser le phénomène et la cinétique d'adsorption en se basant sur les modèles théoriques proposés dans la littérature.

Ce mémoire comporte essentiellement deux parties :

D'abord l'étude bibliographique, divisée en deux chapitres et constituant la première partie de ce manuscrit. Le premier chapitre rassemble les données essentielles sur le processus d'adsorption. Quelques généralités sur les adsorbats choisis (le Cadmium, le plomb et le nickel) en raison de leur toxicité sur l'homme et l'environnement ont été aussi décrites dans le chapitre cité.

Le deuxième chapitre est consacré au rappel détaillé sur la structure de l'hydroxyapatite, qui constitue la matrice principale de notre composite.

La deuxième partie de ce manuscrit, qui constitue la partie expérimentale est scindée en deux chapitres. Nous avons le chapitre III qui décrit la synthèse des poudres de l'hydroxyapatite, ainsi que leurs caractérisations par différentes techniques disponibles dans notre université. Le quatrième chapitre est dédié à la présentation du phénomène d'adsorption du mélange ternaire Pb-Cd-Ni sur l'hydroxyapatite. Dans cette partie nous avons varié différents paramètres tels que : le temps, concentration en adsorbats, concentration de la suspension et le pH. Nous avons clôturé ce chapitre par la présentation d'une modélisation et de la cinétique d'adsorption conforme à notre cas.

Pour finir, ce mémoire présente une conclusion sur le travail que nous avons réalisé, nous avons mis en relief les différents résultats obtenus sur l'adsorbant élaboré. Ce travail a introduit un certain nombre de questions, que nous espérons résoudre éventuellement dans le cadre d'une suite à apporter à cette thématique. Celles-ci font l'objet de perspectives.

— Première Partie —

Synthèse Bibliographique

CHAPITRE I

Généralités sur les métaux lourds et la théorie d'adsorption

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et /ou perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines.

La pollution de l'eau provient de différentes sources :

- L'industrie chimique suite aux rejets volontaires ou accidentels, en rivière ou en mer, de produits chimiques résiduels : métaux lourds, détergents, chlorure de sodium et de potassium (mines de potasse),...etc ;
- L'agriculture : pesticides, insecticides, engrais utilisés en excès, pollution fécale;
- Pollution microbiologique (bactéries, virus, champignons) ;
- Pollution thermique ou radioactive due aux rejets d'eau de refroidissement des centrales nucléaires dans les eaux naturelles.

I.1. Généralités sur les métaux lourds

I.1.1-Définition des métaux lourds

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g.cm^{-3} [5].

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

- (i) Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe) [5].
- (ii) Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Le terme métaux lourds, implique aussi une notion de toxicité. Le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement [5].

I.1.2.Origine des métaux lourds

Les métaux lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol; mais la quantité la plus importante introduite dans l'environnement est liée à l'activité humaine. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion des fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture, et les déchets liquides et solides [6].

I.1.3.La toxicité des métaux lourds

Les métaux sont généralement séparés en deux catégories selon leur caractère essentiel ou non pour les êtres vivants. En effet, ils peuvent s'avérer indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), c'est le cas du Fer (Fe), du Cuivre (Cu), du Zinc (Zn), du Nickel (Ni), du Cobalt (Co), du Vanadium (V), du Sélénium (Se), du Molybdène (Mo), du Manganèse (Mn), du Chrome (Cr), de l'Arsenic (As) et du Titane (Ti) [6].

Dans ce cas, leurs concentrations dans les organismes doivent répondre aux besoins métaboliques de ces derniers. Dans le cas contraire, une carence ou un excès de ces éléments essentiels peut induire des effets nuisibles. D'autres ne sont pas nécessaires à la vie, et peuvent être même préjudiciables comme le Mercure (Hg), le Plomb (Pb), le Cadmium (Cd) et l'Antimoine (Sb) [7].

I.1.4. Impact sur l'homme

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme [8].

Le tableau suivant donne quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine :

Tableau I.1 : Impacts des métaux lourds sur la santé humaine [8].

Particules	Toxicité
Plomb	troubles du système nerveux, affection du foie et des reins
Cadmium	Affections respiratoires, troubles rénaux
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
Chrome	Cancers, troubles dermatologiques, anémie

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine; le plomb et le cadmium peuvent prendre la place du calcium et de la vitamine D en cas de carence) ou par inhalation (les vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires [9]).

I.1.5. Impact sur l'environnement

I.1.5.1. Pollution des sols

Les métaux peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infimes et elles n'ont aucune signification sur l'environnement. Mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux

redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de l'augmentation de leur disponibilité pour les plantes.

En outre, depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité des métaux dans le sol et causent donc une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles[9].

I.1.5.2. Pollution de l'air

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant des combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [9].

I.1.5.3. Pollution de l'eau

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.) qui dépendent fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres:

- la forme chimique initiale du métal ;
- la perméabilité du sol et du sous-sol ;
- la porosité du sol ;
- le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques ;
- l'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes ;
- le potentiel redox du sol ;
- la composition minéralogique du sol: il peut y avoir formation de composés ;
- la teneur en matières organiques du sol:(complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes: les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc [9].

Le tableau I.2 regroupe les différentes formes sous lesquelles on retrouve les métaux dans les eaux.

Tableaux I.2 : différents formes des métaux lourds dans les eaux [7].

métal	Métal total		
Cadmium (Cd)	Cd en suspension		
	Cd dissous	sous forme ionique libre	
		sous forme complexée	
Aluminium (Al)	Soluble		
	Colloïdal		
	insoluble		
Chrome (Cr)	Cr en suspension ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)		
	Cr dissous	Cr VI	
		Cr III	
Plomb (Pb)	Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde, sulfure)		
	Pb dissous (Pb^{2+})		
Civre (Cu)	Cu en suspension		
	Cu dissous	sous forme ionique Cu^{2+} essentiellement mais possibilité de Cu^+	
		sous forme complexée	
Etain (Sn)	Sn en suspension (oxyde,...)		
	Organostanniques		
	Sn dissous Sn^{2+} , Sn^{4+}		
Nickel (Ni)	Ni en suspension ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, cyanure de Ni, carbonate)		
	Ni dissous	Ni ionique Ni^{2+}	
		Ni complexé (cyanuré, EDTA, ...)	
Fer (Fe)	Fe en suspension	Hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (oxydation $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ + hydrolyse)	
		plus ou moins combiné avec matières organiques	
		complexé	
	particules métalliques		
	Fer dissous	Fe ionique	Fe^{2+} essentiellement
			Fe^{3+} si pH < 4 et absence de complexes
Fe complexé		organique	
	minéral		

I.1.6. Le nickel

I.1.6.1. Généralités et sources

Le nickel est un élément chimique métallique blanc argenté de symbole Ni et de numéro atomique 28. Il fait partie de la triade du fer et occupe le huitième groupe des éléments de transition avec le fer et le cobalt. Il est représenté sur notre planète par cinq isotopes stables : ^{58}Ni (68,85%) ; ^{60}Ni (26,10%) ; ^{61}Ni (1,15%) ; ^{62}Ni (3,60%) ; ^{64}Ni (0,90%).

Le nickel est un élément dont le niveau de toxicité a été ramené par l'OMS dès 1994 à 20 µg/L. Comme le plomb, c'est un élément qui peut être introduit dans l'eau au niveau des réseaux à l'intérieur des habitations. En effet, de nombreux accessoires de la distribution d'eau sont susceptibles de contribuer à l'augmentation du nickel dans l'eau (robinetterie, aiguilles de chauffage des ballons d'eau chaude électriques). Il peut se retrouver dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines puisque sa rétention par le sol est difficile [10].

✓ Propriétés chimiques

Tableau I.3 : propriétés chimiques de nickel [11].

Numéro atomique	28
Masse atomique	58,6934 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1453°C
Température d' ébullition	2732 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,124 nm
Rayon ionique	0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Energie de première ionisation	735 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1753 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3387 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,25 V
Découverte :	Découverte par Cronstedt en 1751. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites.

I.1.6.3. Impact sur l'environnement

a) Sur les plantes

Toxique sur la majorité des plantes. Provoque des changements de la composition des algues à partir de 0,002mgNi/L [12].

b) Sur les poissons

La réduction de la calcification du squelette, l'augmentation d'hématocrite et d'hémoglobine et la diminution de la capacité de diffusion des ouïes qui donne l'asphyxie. Concentration létale est supérieure à 1 mg/l [12].

c) Sur les invertébrés

La concentration létale typique est de l'ordre de 0,5 à 20 mg/L et plus, il peut causer une incapacité de régulation osmotique [12].

I.1.6.4. Impact sur l'homme

Le nickel est un composé qui est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles. L'homme utilise le nickel pour différentes applications, la plus commune est l'utilisation du nickel comme composants de l'acier ou d'autres produits métalliques.

On peut le trouver dans des produits à base de métaux comme les bijoux.

Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Le chocolat et les graisses sont connus pour en contenir des quantités importantes. Notre consommation de nickel augmente lorsqu'on mange de grandes quantités de légumes provenant de sols contaminés. En effet, on sait que les plantes assimilent le nickel. Les fumeurs ont des poumons qui voient passer plus de nickel que les non-fumeurs. Enfin, on peut trouver le nickel dans les détergents [11].

L'homme peut être exposé au nickel en respirant, en buvant de l'eau, en consommant des aliments ou en fumant des cigarettes. Le contact de la peau avec des sols ou de l'eau contaminés par du nickel peut être une forme d'exposition au nickel. En petites quantités, le nickel est essentiel mais, quand l'absorption est trop importante il peut présenter un risque pour la santé [11]. L'absorption de quantités trop importantes de Nickel peut avoir les conséquences suivantes [11] :

- Plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate;
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz ;
- Embolies pulmonaires ;
- Echec respiratoire ;
- Echec de naissance ;
- Asthme et bronchite chronique ;
- Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux) ;
- Problèmes cardiaques.

I.1.7. Le Cadmium

I.1.7.1. Généralités et sources

Le cadmium est un oligoélément, qui se trouve habituellement à l'état d'impureté dans les minerais d'autres métaux, de zinc principalement, on l'obtient comme sous-produits du raffinage du zinc et du cuivre ; il peut subsister en petites quantités à l'état d'impuretés dans ces métaux comme dans l'autre. Il est présent à faibles teneurs dans les sols, grès et schistes, d'où il n'est lessivé que très lentement dans les eaux de surface; on le trouve également dans les engrais phosphatés. Par suite de ses nombreuses applications industrielles, dont le principal est la galvanisation, le cadmium est souvent présent dans les effluents industriels. Comme autres sources de contamination des eaux de surface, on mentionnera la pluie, qui se charge de particules transportées par l'air (provenant de la combustion de carburants fossiles, notamment par émission hors des tuyaux d'échappement) par la corrosion et l'érosion[13].

Le Cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées [14].

Propriétés chimiques

Tableau I.4 : propriétés chimiques de cadmium [11].

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	8,7 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	321 °C
Température d' ébullition	767 °C
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Densité à 25 °C	8,69 g /cm ³
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,097 (+2)
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Energie de première ionisation	866 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1622 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,402 V

I.1.7.2. Impact sur l'homme

Le cadmium est un toxique puissant et cumulatif dont la demi-vie biologique dans le corps humain dépasse 10 ans ; il s'accumule essentiellement dans les reins, qui constituent donc l'organe cible critique, tant pour la population générale que pour la population professionnellement exposée.

On constate des effets sur les reins, les os et les poumons lors d'expositions chroniques à faible dose [8]. Les personnes ayant une alimentation riche en abats (particulièrement de certains gibiers) et qui fument risquent davantage d'être affectées par ce métal qui s'accumule dans l'organisme en raison de sa demi-vie très longue (10-30 ans).

L'hypothèse d'un lien entre une exposition élevée au cadmium et une augmentation de la tension artérielle ainsi qu'une prévalence plus grande de maladies cardio-vasculaires n'a pas été confirmée. L'exposition environnementale au cadmium peut entraîner un dysfonctionnement rénal tubulaire, mais ce risque est faible quand la quantité de cadmium accumulée dans l'organisme est telle que l'excrétion urinaire de cadmium n'excède pas 2 µg/24 h [15].

On observe une association entre des pathologies chroniques obstructives des voies respiratoires et l'exposition au cadmium par inhalation dans des conditions professionnelles, c'est à dire sur une longue durée et à fortes doses. Il semble clair que ce type d'exposition au cadmium peut contribuer au développement du cancer du poumon ; toutefois, vu l'existence de facteurs confondants, il est difficile d'interpréter les observations faites à partir de travailleurs [15].

I.1.7.3. Impact sur l'environnement

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées par an. Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche et, du cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans. Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines. Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Ces flux proviennent par exemple de la production de zinc, des engrais bio-industries. Le cadmium peut aussi être rejeté dans l'air lors de la combustion des déchets (ménagers) et lorsqu'on brûle des combustibles fossiles. Grâce à la mise en place de règles, peu de cadmium pénètre maintenant dans l'eau lors des rejets de déchets ou d'eaux usées provenant des particuliers ou des industries.

Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non

naturels à base de phosphate. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium se retrouve dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la production des fertilisants sont rejetés par les entreprises de production. Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluer aussi bien les eaux de surface que les sols. Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols.

Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Le cadmium peut s'accumuler dans leur organisme. Les vaches ont des quantités importantes de cadmium dans leurs reins de ce fait.

Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et ceci a des conséquences pour la structure du sol. Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol. Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bioaccumulé dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons.

La sensibilité au cadmium peut varier entre les organismes aquatiques. Les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce. Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression artérielle élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau [11].

I.1.8. Le Plomb

I.1.8.1. Généralités et sources

La production et l'utilisation du plomb ont augmenté de façon spectaculaire durant la révolution industrielle, entraînant une libération intense de ce métal et son accumulation massive dans des milieux (air, sols, eau, aliments et poussières) où il représente une menace permanente pour la santé des populations. Pour les adultes et les enfants, pour les plus âgés, les apports en plomb sont principalement fournis par l'eau et les aliments, alors que, pour le jeune enfant, les poussières et les sols pollués sont aussi sources importantes de contamination. D'autres sources spécifiques sont susceptibles de provoquer des intoxications chroniques, subaiguës ou aiguës : eaux d'alimentation séjournant dans des canalisations en

plomb surtout si ces eaux sont de type agressif ; peintures au plomb utilisées dans l'habitat ; aliments contaminés par des ustensiles de cuisine en étain, céramiques artisanales; exposition professionnelle ; certains loisirs : poteries, émaux... [16].

Le plomb est un métal mou qui a eu beaucoup d'application au fil des ans. Il a été largement utilisé depuis 500 av-JC dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides. Le plomb est l'un des métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) où par l'air (15%). On le trouve aussi dans les batteries d'accumulateurs (en particulier pour les automobiles), les soudures, les peintures anticorrosion et les munitions [17].

✓ Propriétés chimiques

Tableau I.5 : propriétés chimiques de plomb [11].

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Solubilité dans l'eau	en absence d'air est 311 mg/l à 24 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6P ²
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) ; -1,5 V (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺)

I.1.8.2. Impact sur l'homme

Les aliments tels que les fruits, les végétaux, les viandes, les graines, les produits de la mer, les boissons sans alcool et le vin peuvent contenir des quantités significatives de plomb. La fumée de cigarette contient aussi des quantités des petites quantités de plomb.

Le plomb peut pénétrer dans l'eau (potable) lors de la corrosion des tuyaux, Ce phénomène est plus susceptible de se dérouler lorsque l'eau est légèrement acide. C'est pourquoi les systèmes municipaux de traitement de l'eau doivent maintenant effectuer un ajustement du pH de l'eau pour les eaux destinées à la consommation.

Pour ce que l'on en sait le plomb n'effectue aucune fonction essentielle dans le corps humain, il a seulement des effets nocifs. Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que:

- Perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie ;
- Augmentation de la pression artérielle ;
- Problèmes aux reins ;
- Fausses couches ;
- Perturbation du système nerveux ;
- Dommages au cerveau ;
- Déclin de la fertilité des hommes (problèmes au niveau du sperme) ;
- Capacités d'apprentissage des enfants diminuées ;
- Perturbation du comportement des enfants: agressivité, comportement impulsif, hyperactivité.

Le plomb peut entrer dans le fœtus par l'intermédiaire du placenta de la mère et de ce fait causer des problèmes sérieux sur les systèmes nerveux et le cerveau de l'enfant à naître [6].

I.1.8.3. Impact sur l'environnement

Le Plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Dans l'air, les émissions de Plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'une importance mineure. Les rejets atmosphériques sont principalement anthropiques, ils proviennent d'abord des industries de première et deuxième fusion du plomb, et au niveau urbain ou routier, des rejets des véhicules à moteur [18]. Les rejets aquatiques les plus importants proviennent de la sidérurgie.

Les teneurs dans les eaux côtières sont à peine plus élevées qu'en zone océanique à cause de l'ampleur de l'enlèvement dans les zones où les concentrations en matières en

suspension sont fortes. Des eaux côtières, dont les teneurs sont inférieures à 50 mg.L⁻¹ peuvent être considérées comme non contaminées [14].

I.1.9. Hydrolyse des métaux lourds

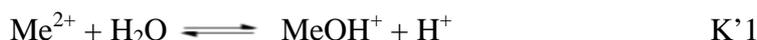
En milieux aqueux, les cations métalliques existent sous une forme hydratée.

L'attraction et l'organisation des molécules d'eau autour des ions sous l'effet des interactions dipolaires s'exercent sur plusieurs couches. Cependant, il convient de distinguer la première sphère d'hydratation, comprenant les molécules d'eau au contact du cation et des couches les plus éloignées. Par conséquent, l'écriture Me²⁺ est une simplification pour l'ion divalent hydraté ou complexé [Me(OH₂)_n]²⁺

Ces molécules de la sphère d'hydratation peuvent perdre des protons et laisser place à des oxy et hydroxycomplexes. La réaction exacte s'écrit donc pour un cation Me de valence 2 et de nombre de coordination n :



Réaction écrite plus simplement :



Quelques valeurs de pK₁ de métaux sont présentées dans le tableau I.6.

Tableau I.6: Constante de première hydrolyse de quelques cations (pK₁)

Cation	pk ₁ associé
Hg ²⁺	2,4
Pb ²⁺	7,7
Cu ²⁺	7,7
Zn ²⁺	9,0
Ni ²⁺	9,7
Cd ²⁺	10,1

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



D'après ces réactions, il apparaît un lien entre le pH (car les réactions mettent en jeu des protons) et le degré d'hydrolyse des métaux [93]. Les figures I-1 I-2 et I-3 présentent les

courbes de distribution des plusieurs espèces Cd^{2+} Pb^{2+} et Ni^{2+} hydroxylées en fonction du pH.

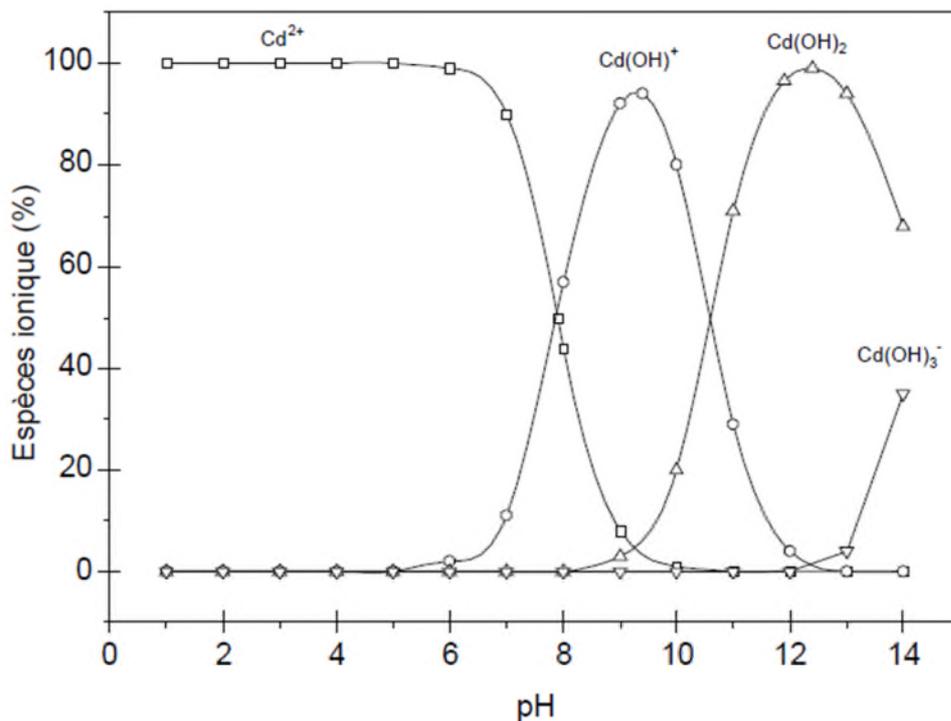


Figure I.1: courbe de distribution de plusieurs espèces Cd^{2+} hydroxylées en fonction du pH; d'après les travaux Smičiklas et al [21].

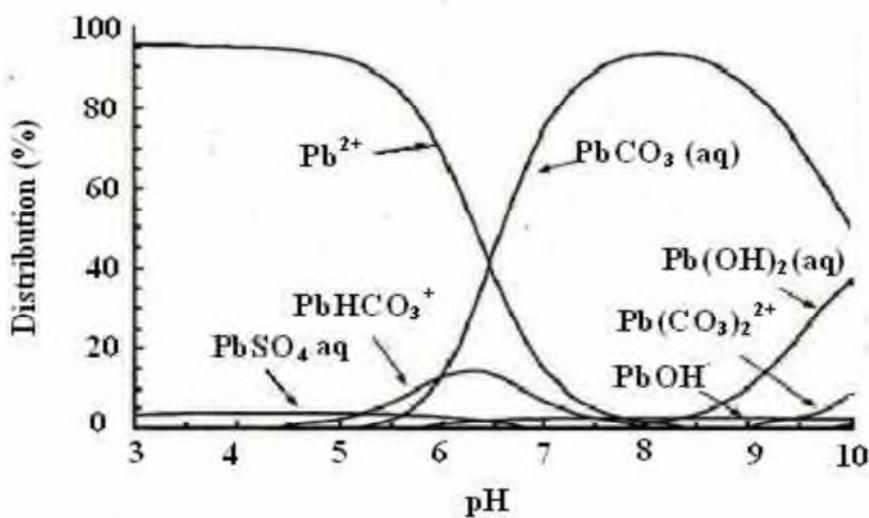


Figure I.2 : Courbe de distribution des espèces Pb^{2+} hydroxylées en fonction du pH d'après les travaux de S. Montinaro et coll. [22].

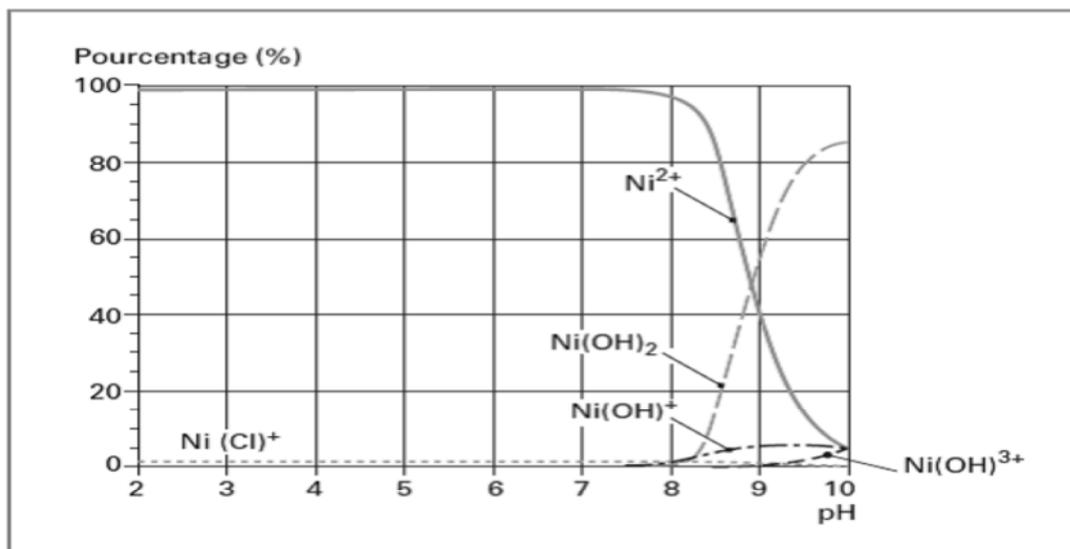


Figure I.3: Diagramme de spéciation du nickel, $3 \cdot 10^{-3}$ M à 25°C et à force ionique nulle.

I.2. Généralités sur l'adsorption

I.2.1. Définition et principe

L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. La désorption est le phénomène inverse. Apparenté à l'adsorption, l'échange d'ions est un processus au cours duquel les ions associés avec l'adsorbant solide sont échangés réversiblement et stoechiométriquement contre des ions présents en solution [19].

I.2.2. Types d'adsorptions

Il existe deux types d'adsorption qui diffèrent complètement par leurs énergies mises en jeu et par leur nature :

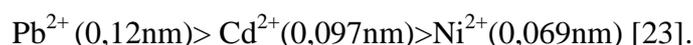
I.2.2.1. Adsorption physique ou physisorption

Dans la physisorption, il n'y a pas de transferts d'électrons. Elle n'est pas spécifique et peut être multicouche. L'adsorption physique est généralement réversible car l'énergie mise en cause est faible. Les forces impliquées sont des forces d'attraction secondaires dites de VAN DER WALLS [19,20].

➤ Adsorption physique non spécifique

C'est une adsorption qui ne modifie pas la structure chimique de la molécule. La liaison physique est plus faible. On parle de force de Van der Waals. Cette adsorption dépend de la taille de la surface. Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant sont essentiellement de types électrostatiques. La substance adsorbée est présente soit sous forme de complexes de sphère externe, soit dans une couche diffuse autour des particules solides mais pas en contact

avec le solide. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté, plus la rayon non hydraté d'un cation est faible, plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eaux plus puissamment. A valence égale, ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentielles en sphère externe. On peut donc s'attendre à l'ordre de sélectivité suivant :



➤ Adsorption physique spécifique

Les ions peuvent être adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique ce qui confère une charge à la surface adsorbante. Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant peuvent être de types électrostatiques. Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour la distingues de l'adsorption de haute affinité (adsorption chimique) [24].

I.2.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Elle correspond à la création de véritables liaisons chimiques par transfert électronique entre les molécules de l'interface des deux phases. Ces liaisons sont de type covalent, mais elles peuvent être légèrement polarisées. Les énergies mises en jeu sont plus grandes que dans le cas de physisorption. Ce type d'adsorption spécifique n'apparaît le plus souvent qu'à des températures encore plus élevées [25].

Une brève comparaison entre les principales caractéristiques des deux types d'adsorption est exposée dans le Tableau I.7 :

Tableau I.7. Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [19]

Propriété	Physisorption	chimisorption
Chaleur d'adsorption	Faible chaleur d'adsorption	Chaleur d'adsorption élevée
Température du processus	Significative uniquement à de faible température	Possible sur une large gamme de température
Liaison entre l'adsorbât et l'adsorbant	Physique : Van der Waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Non spécifique	Hautement spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono couche ou multicouche	Uniquement monocouche

I.2.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

- Les caractéristiques de l'adsorbant: polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles;
- Les caractéristiques de l'adsorbat: polarité, solubilité et poids moléculaire;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu: température et pH [26,27].

I.2.4. Description du mécanisme d'adsorption [28]

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide; celui-ci par les atomes superficiels du solide se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes:

- Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sien de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant ;
- Diffusion interne: les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté ;
- Diffusion de surface: elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

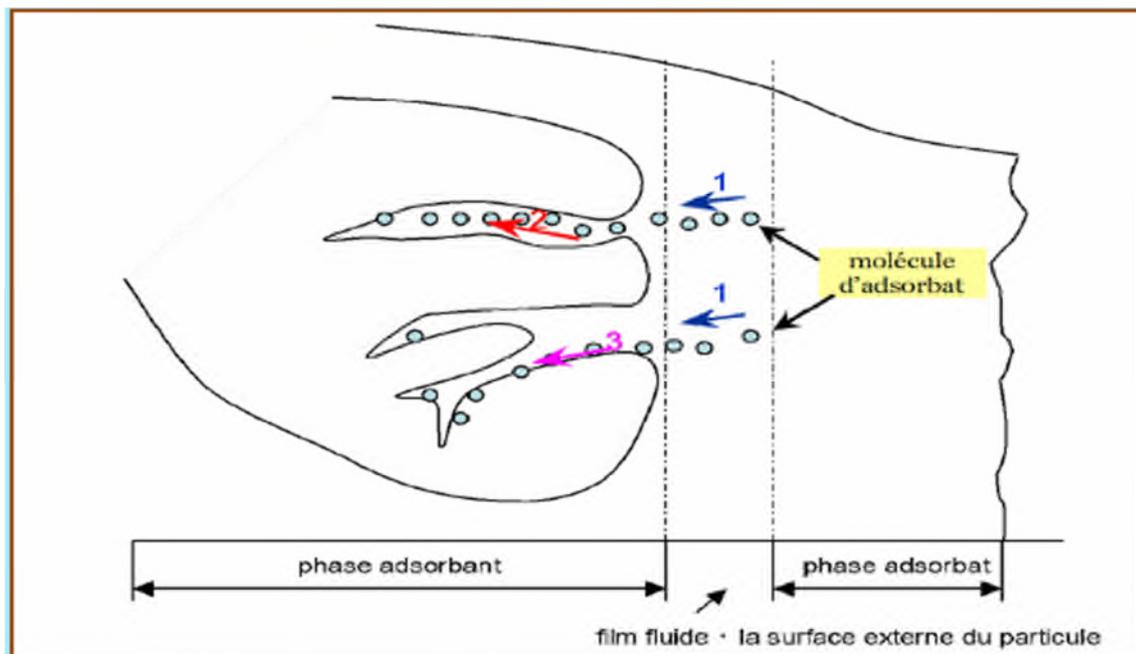


Figure I.4 : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [28].

I.2.5. Adsorbants utilisés

Parmi les adsorbants utilisés on peut citer :

I.2.5.1. Le charbon actif

Utilisé depuis 1930, cet adsorbant est le plus répandu dans l'industrie mondiale, sa vente s'élevait à 1 milliard de dollars en 1997 [29]. Il est obtenu à partir de nombreux matériaux carbonés (bois, charbon, ...) par carbonisation puis activation. Il est caractérisé par sa très grande surface spécifique, qui varie entre 400 et 2000 m²/g [30] et par sa nature hydrophobe, qui lui permet d'adsorber préférentiellement des composés non ou faiblement polaires.

I.2.5.2. Les zéolites

Commercialisées pour la première fois en 1954, leur marché mondial a réalisé, en 1997, 100 millions de dollars [29]. Ce sont des minéraux naturels ou synthétiques à base d'aluminosilicates parfaitement cristallisés, les polymères constituant une zéolithe forment une structure cristalline très aérée constituée d'un réseau très régulier de canaux et cages ; les processus intervenant en adsorption, catalyse et échange d'ions se produisent dans ces pores de taille très voisine des molécules [31]. Les zéolites sont généralement des structures ioniques grâce à la présence d'un cation échangeable, généralement alcalin tel que le sodium (Na⁺), le potassium (K⁺), le calcium (Ca²⁺). La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolites ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption.

I.2.5.3. Les oxydes d'aluminium (Al₂O₃ -n H₂O)

Fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides [33].

I.2.5.4. Les silices (silica gel : $\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$)

Fabriqués à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employés pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures [33].

I.2.5.5. Les tamis moléculaires

Ce sont des alumino-silicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques [33].

I.2.5.6. Les phosphates naturels et les apatites

De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer le pouvoir de rétention des phosphates naturels et synthétiques vis-à-vis des métaux lourds, contenus dans les sols et les eaux. Le processus de rétention des métaux dépend largement des caractéristiques physicochimiques de ces phosphates de calcium, en particulier leur surface spécifique, qui doit être supérieure ou égale à $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

La capacité de rétention du phosphate naturel peut être améliorée par son activation, qui est basée surtout sur la modification des propriétés de sa surface par la création de sites actifs, ou l'amélioration de sa porosité. L'activation dépend de plusieurs facteurs en particulier la granulométrie du phosphate et les conditions de son traitement. Dans ce but, l'attention des scientifiques est concentrée sur la famille des phosphates de calcium qui semblent être appropriés, en tant que matériaux fixateurs, comme les apatites qui ont une forte capacité d'immobiliser des ions métalliques quand ils sont mis en contact d'une solution. La solution pour accomplir la haute performance à un prix bas était trouvée dans l'utilisation comme adsorbant de métaux lourds : de l'hydroxyapatite, composante inorganique importante trouvé dans le corps humain [34].

I.2.8. Utilisations de l'adsorption [35]

Les principales utilisations de l'adsorption sont:

- Séparations gazeuses: Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.

- Séparations liquides: Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles, etc.).

I.2.6. Modélisation de l'adsorption

La performance de l'adsorption est fonction de la qualité de l'équilibre solide-liquide qui s'établit entre le matériau adsorbant et les espèces. Il est aussi dépendant de la cinétique par laquelle s'effectue cette adsorption. Par conséquent, l'importance de la caractérisation par des modèles mathématiques, des deux composantes équilibre et cinétique, ne peut être négligée. Elle permet de prédire et de comparer l'efficacité des adsorbants, et fournit les données nécessaires à la mise en œuvre industrielle.

I.2.6.1. Isothermes d'adsorption

I.2.6.1.1. Notion et types d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'absorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre. L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par différents chercheurs a permis en 1940 à Brunnauer, Emmett et Teller de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentées sur la figure I.5. [19].

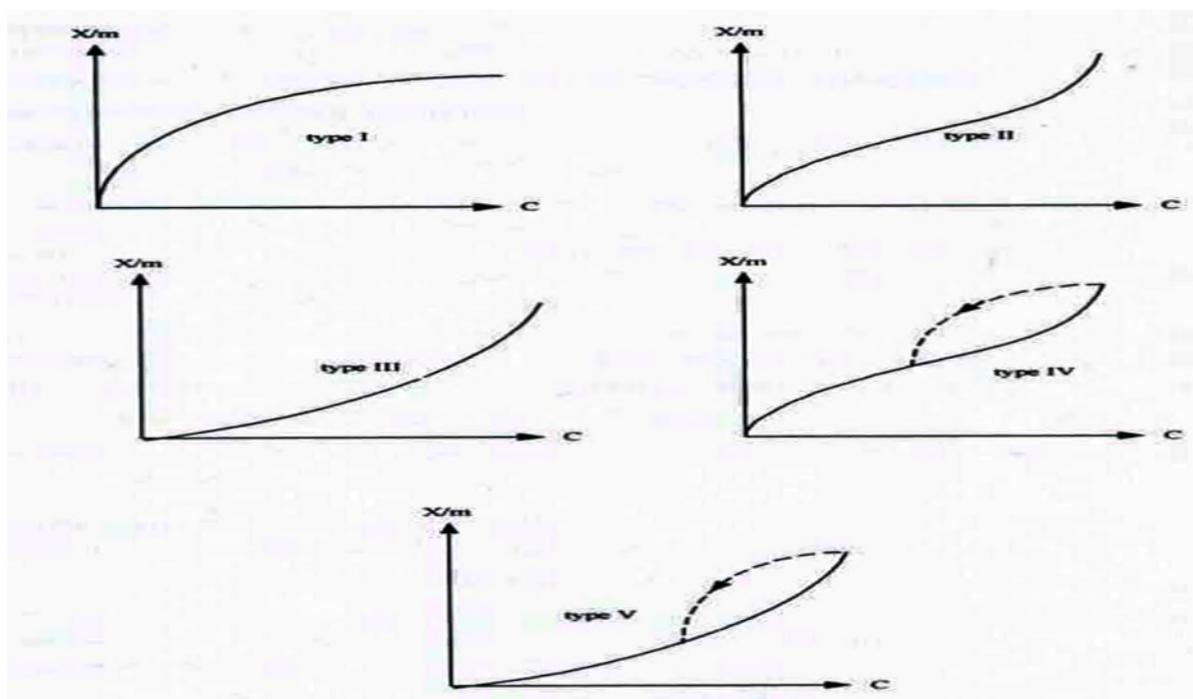


Figure I - 5 : Différentes formes des isothermes d'adsorption [19].

L'isotherme de type I :

Appelée aussi isotherme de Langmuir, (couverture monocouche) caractérise souvent l'adsorption sur les matériaux microporeux [32].

L'isotherme de type II :

Caractérise l'adsorption du nitrogène sur plusieurs solides, elle est souvent exploitée pour la déduction de la surface spécifique d'un solide par la méthode de B.E.T. ; l'adsorption peut être en monocouche ou multicouche [32].

L'isotherme de type III :

Caractéristique de l'adsorption de l'eau sur le charbon actif, qui n'est pas favorable à faible pression, à cause de la nature hydrophobe de la surface du charbon ; à des pressions suffisamment élevées, l'adsorption peut se faire par condensation capillaire au niveau des mésopores [32].

L'isotherme de type IV et V :

Décrivent le comportement de certains matériaux mésoporeux, montrant une condensation capillaire de l'adsorbat [26].

Certains auteurs rapportent l'existence d'un sixième type d'isotherme (**isotherme de type VI**), où l'adsorption se fait sur plusieurs couches, qui deviennent plus marquées à de faibles températures. Un exemple est l'adsorption du butanol sur le silicate d'aluminium [34].

I.2.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour décrire les performances adsorbants/adsorbat, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse de l'adsorbat fixé à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption [19].

I.2.6.2.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle théorique d'adsorption en couche monomoléculaire basé sur les hypothèses suivantes [20]:

- L'existence des sites définie d'adsorption;
- Une seule molécule adsorbée par site;
- Tous les sites sont énergiquement équivalents;
- Absence d'interaction entre molécules des sites adjacents.

L'isotherme s'exprime par l'équation suivante:

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

Avec :

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

q_m : représente la capacité maximale d'adsorption.

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

C_e : représente la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par l'équation (1) permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de dissociation K_D

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{K_D}{q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Eq.I.2})$$

I.2.6.2.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites [25].

L'isotherme est décrite par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Eq.I.3})$$

K_f et n sont des constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation (4):

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e \quad (\text{Eq.I.4})$$

I.2.6.2.3. Isotherme de BRUNAUER-EMMET-TELLER (B.E.T)

L'isotherme de B.E.T est un modèle plus récent qui traduit une adsorption de multicouche adsorbât [25].

Cette isotherme décrite par l'équation (5) admet les hypothèses suivantes:

- Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir (1),
- La chaleur d'adsorption à partir de la 2^e couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur,
- La chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.

$$X = \frac{q_m \cdot A \cdot C_0}{C_s - C_e [1 + (A-1) \frac{C_e}{C_s}]} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq.I.5})$$

Où :

q_m : représente la capacité maximale d'adsorption.

C_0 : représente la concentration initiale du soluté dans la phase liquide (mg/l)

X : quantité de soluté (mg),

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l),

C_s : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg/l), et

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

I.2.6.2.4. Modèle d'Elovich

L'équation définissant le modèle d'Elovich est de nature cinétique. La relation d'Elovich diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption :

Le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches ; l'équilibre, nous arrivons à :

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

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_{\max} : quantité maximale d'adsorption (mg/g)

K_E : constante de l'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (L/mg)

La linéarisation de cette équation est un passage des termes sous forme logarithmique [36] :

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

I.2.7. Cinétique d'adsorption

Généralement il y a quatre étapes qui constituent un phénomène d'adsorption [28,35]:

1. Transport de l'adsorbat de l'intérieur du fluide vers le film fluide externe qui entoure les particules de l'adsorbant ;
2. Traversée du film fluide externe vers la surface de l'adsorbant ;
3. Migration de l'adsorbat à travers les pores de l'adsorbant par diffusion intraparticulaire ;
4. Adsorption proprement dite de l'adsorbat à la surface du solide, vue comme étant une réaction chimique.

La littérature cite deux approches pour la modélisation de la cinétique d'adsorption, selon l'étape lente qui contrôle la globalité du processus :

I.2.7.1. Approche diffusionnelle :

Dans laquelle, on considère que l'étape qui contrôle la vitesse globale du processus d'adsorption, est celle du transfert du soluté vers les sites d'adsorption existant sur le solide. Ce transfert de masse s'associe à des résistances diffusionnelles dues au film fluide externe, aux macropores formés par les particules du solide, et aux micropores intracristallins [37]. Ces modèles diffusionnels de transfert de masse ont été largement appliqués à l'adsorption de composés organiques sur charbon actif [35].

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [30] :

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = -K_f \frac{A}{V} t \quad (\text{Eq.I.8})$$

Avec :

K_f : Coefficient de diffusion externe (cm.s^{-1}) ;

$\frac{A}{V}$: Rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}).

Notons que K_f est déterminé en traçant $\ln \frac{C_t}{C_0}$ en fonction de t .

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris [42] :

$$q_t = k_{d1} t^{0,5} + C \quad (\text{Eq.I.9})$$

Avec :

K_{d1} : constante de diffusion intraparticulaire ;

C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite ;

La représentation de q_t en fonction de $t^{0,5}$ permet de calculer la constante de vitesse K_{d1} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I.2.7.2. Approche cinétique

Elle repose sur l'étude cinétique de la réaction d'adsorption du soluté sur l'adsorbant (étape 4) en la considérant l'étape clé. Cette approche a prouvé son efficacité notamment dans le cas de l'adsorption solide-liquide, elle a donné lieu à divers modèles cinétiques, qui tiennent compte soit de l'évolution de la concentration de l'adsorbat dans le liquide, soit de l'évolution de la capacité d'adsorption du solide [38]. Nous nous limiterons dans ce qui suit à deux modèles cinétiques très répandus pour de telles études. Il s'agit du modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren et du modèle du pseudo-second ordre de Ho et Mckay [35].

❖ Modèle du pseudo-premier ordre

L'expression générale de ce modèle est:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq.I.10})$$

Où :

- Q_e et Q_t capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement.
- K_1 est la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

Après intégration et application des conditions aux limites : $t = 0$ à $t = t$ et $Q_t = 0$ à

$Q_t = Q_t$ on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Eq.I.11})$$

❖ **Modèle du pseudo-second ordre :**

Il s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq.I.12})$$

Là aussi, q_e et q_t désignent les capacités d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement. k_2 représente la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.min). En séparant les variables puis en intégrant et appliquant les conditions aux limites ($t = 0$ à $t = t$ et $q_t = 0$ à $q_t = q_t$), on obtient la forme intégrée suivante :

$$qt = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (\text{Eq.I.13})$$

Pour pouvoir appliquer le modèle aux données expérimentales, on doit passer par sa linéarisation qui donne l'équation suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq.I.14})$$

Ce modèle est bien conforme aux données expérimentales issues de l'adsorption d'ions métalliques, de colorants, d'herbicides, d'huiles et de substances organiques à partir de solutions aqueuses [38]. Par rapport au modèle cinétique du pseudo-premier ordre, ce modèle présente les avantages suivants :

- Il n'est pas obligatoire d'attribuer une valeur réelle à la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e), comme est le cas du modèle de Lagergren;
- Les paramètres : capacité d'adsorption, vitesse d'adsorption et vitesse initiale d'adsorption, peuvent tous être déduits de l'équation, sans connaissance préalable d'autres paramètres.

CHAPITRE II

Généralités sur L'hydroxyapatite

De nombreux procédés sont employés actuellement pour éliminer les métaux lourds des eaux résiduaires. Le prix d'exploitation élevé, la complexité et la faible efficacité des procédés employés limitent leur utilisation, l'emploi de matériaux biologiques par biosorption représente une alternative qui concilie les contraintes techniques.

II.1. Les biomatériaux

II.1.1. Qu'est-ce-qu'un biomatériau ?

Un biomatériau est un matériau non viable conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, il participe à la constitution d'un dispositif destiné à être mis en contact avec l'environnement physiologique [39, 40].

Le facteur le plus important qui distingue un biomatériau des autres matériaux est sa capacité de pouvoir être maintenu en contact avec des tissus du corps humain sans causer d'endommagements de quelque nature que ce soit.

L'évolution des biomatériaux au cours du dernier siècle peut se diviser en quatre générations de matériaux qui se distinguent, en tenant compte des différents besoins, des matériaux implantables en contact avec le corps humain et en milieu biologique [41].

La première génération : comprend les matériaux en acier, en polyéthylène et les métaux nobles tel que l'or.

La deuxième génération : comprend des matériaux utilisés auparavant dans l'aéronautique, mais ils sont inertes et passifs avec d'excellentes propriétés mécaniques. Ce sont le titane et ces alliages. Ces matériaux ont dominé le marché des biomatériaux. Le titane et ses alliages sont intensivement utilisés dans l'implantation à cause de leurs excellentes propriétés mécaniques, mais ils prennent du temps pour se greffer sur le tissu de l'os et parfois il y'a rejet de l'implant.

Afin d'améliorer la bio-activité des matériaux implantables, **une troisième génération** a fait son apparition. Elle comprend les matériaux qui ont des similitudes avec le tissu de l'os au moins dans sa composition chimique comme l'hydroxyapatite, les composés de calcium phosphates et les bio-glass. Ces matériaux présentent une excellente biocompatibilité, mais il y'a toujours des lacunes à améliorer à cause de leurs propriétés mécaniques très faibles.

La quatrième génération présente une véritable révolution. Il s'agit des matériaux implantables qui interagissent en profondeur avec les systèmes biologiques. Ces matériaux peuvent même lutter contre les infections qui apparaissent après l'implantation.

Ces matériaux sont encore au stade de la recherche car ils demandent beaucoup d'argent et de temps [41].

II.1.2. Les différentes classes de biomatériaux

Le domaine des biomatériaux est très vaste et regroupe plusieurs produits. Les différents types des biomatériaux peuvent être classés en quatre groupes [4]

II.1.2.1. Les métaux et alliages métalliques

Ce sont en quelques sortes les «ancêtres» des biomatériaux puisque ce sont les premiers qui ont été utilisés pour faire des implants.

- **Les aciers inoxydables** : l'intérêt de l'acier dans ce domaine réside dans ses excellentes propriétés mécaniques. Ils sont largement utilisés en chirurgie orthopédique [42].
- **Les alliages cobalt – chrome** : sont principalement utilisés dans le domaine des chirurgies cardiovasculaires, orthopédiques et l'implantation dentaire. On les trouve également utilisés en implant dentaire, barre spinale et dans la reconstruction d'orbite oculaire [43].
- **Les alliages à base de nickel** : Le nickel est un métal facile à travailler, donc les alliages à base de nickel ont servi pour la fabrication de prothèses dentaires. Ces matériaux sont aussi susceptibles d'être fissurés par corrosion, raison pour laquelle ils sont peu employés [44].
- **Les alliages à base de titane** : Le titane et ses alliages sont de loin les biomatériaux métalliques les plus fréquemment utilisés, grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques.

Ils représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales.

- **Les métaux nobles** : A cette catégorie, on rattache le tantale, le palladium, le platine, L'or, l'argent, l'iridium et le niobium. La plus connue est l'utilisation de l'or en dentisterie. Le coût élevé de ces matériaux rend leur utilisation de plus en plus rare [4].

II.1.2.2. Les polymères

Les utilisations des polymères dans le domaine des biomatériaux sont extrêmement nombreux. Les deux grandes tendances de l'usage des polymères concernent : les *polymères fonctionnels* qui sont susceptibles d'avoir une fonction chimique particulière à l'interface matériau-tissu vivant, à savoir par exemple la capacité d'interaction avec les tissus osseux et *Les polymères résorbables* tels que les copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique qui sont utilisables en chirurgie orthopédique traumatologique. A cause de leur module d'Young très faible, les polymères ne sont pas très utilisés comme matériaux soumis à des charges mécaniques. Aucun polymère ne remplit parfaitement toutes les demandes cliniques [45].

II.1.2.3. Les céramiques

Les céramiques se caractérisent par une température de fusion élevée et un comportement fragile, qui déterminent leurs domaines d'application. Elles incluent des oxydes, des sulfures, des borures, des nitrures, des carbures, des composés intermétalliques.

Dans le domaine des biomatériaux, on rencontre principalement les céramiques bio-inertes représentées par l'alumine et la zircone [46].

Il faut signaler tout particulièrement les utilisations et les développements de deux céramiques à base de phosphate de calcium dite bioactives : l'**hydroxyapatite** (HA) et le **phosphate tricalcique** (TCP). La caractéristique de ces céramiques est une composition chimique qui se rapproche le plus possible de celle de l'os naturel : le phosphate de calcium [46].

II.1.2.4. Les autres matériaux

D'autres matériaux comme les composites et les matériaux d'origine naturelle sont actuellement sources de nombreuses recherches. Les premiers présentent l'intérêt d'avoir la même structure que l'os qui est lui-même un matériau composite. Enfin, les matériaux d'origine naturelle (corail, nacre, chitosane, ...) présentent l'avantage d'être totalement biocompatibles.[48]

II.2. les apatites

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

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

II.2.1. Généralités sur les apatites

Les apatites constituent une famille de minéraux définie par la formule chimique $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_2\text{Y}_2$ où M est un cation bivalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-}) et Y un anion monovalent (OH^- , Cl^- , F^-). Dans les milieux naturels, les phosphates évoluent vers leur forme la plus stable, c'est-à-dire l'apatite dont la forme la plus courante est phosphocalcique [4].

Le terme général « apatite » est donné à quatre types de composés : la fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) qui est la plus répandue, la chloroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), et la bromoapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br}$).

Les phosphates de calcium apatitiques présentent de nombreuses compositions chimiques. Ils peuvent apparaître sous forme d'hydrates, d'hydroxydes ou d'anhydrides. Suivant le rapport molaire Ca/P on distingue différents types de phosphates de calcium regroupés dans le tableau II-1.

Tableau II-1- Principaux phosphates de calcium. [4]

Phosphates de calcium	Formule chimique	Nom abrégé	Ca/P
Phosphate monocalcique anhydre hydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	0,50
	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MPCM	0,50
Phosphate dicalcique anhydre (monéttite) hydraté (brushite)	CaHPO_4	DCPA	1,00
	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1,00
Pyrophosphate de calcium α , β ou γ	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$		1,00
Phosphate octocalcique triclinique apatitique amorphe	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCPt	1,33
	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{OH})_{0,5}$	OCPa	1,33
	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	OCPam	1,33
Phosphate tricalcique α ou β apatitique amorphe	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CP(α ou β)	1,50
	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	TCPa	1,50
	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	ACP	1,50
Hydroxyapatite phosphocalcique	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1,67
Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

Les apatites constituent donc une grande famille de composés inorganiques isomorphes. La plupart des études menées sur les apatites ont porté leur plus grand intérêt aux phosphates de calcium, en raison notamment de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline permettant diverses substitutions de cations et/ou d'anions [4].

II.2.2. Composition et structure des hydroxyapatites

C'est un sel très peu soluble, qui peut être synthétisé, par précipitation à partir de solutions de phosphates de calcium. Sa formule générale typique est $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ avec une structure cristalline hexagonale, et un rapport molaire Ca/P allant de 1,2 à 2 ; pour une hydroxyapatite stœchiométrique idéale, le rapport molaire Ca/P est de 1,67 et la densité étant

égale à 3.219. Cette composition est sujette à de nombreuses variations, ceci est dû à la mobilité et aux possibilités de substitution que peuvent subir les ions constituant sa structure ; toutefois sans altération de la rigidité et la stabilité du cristal. [4]

L'étude poussée des nano-cristaux d'hydroxyapatite, par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire, a révélé la présence d'un environnement non-apatitique- distinct du domaine apatitique- qui héberge des ions PO_4^- , CO_3^- et Ca^{2+} .

Il a été suggéré que ce domaine hydraté serait localisé à la surface de l'hydroxyapatite, il aurait comme fonction d'abaisser l'énergie à l'interface en milieu aqueux. Il a été démontré aussi que ce domaine hydraté constitue une étape d'un processus complexe de maturation des cristaux d'hydroxyapatite.

Ce domaine hydraté de l'hydroxyapatite est à l'origine de propriétés importantes, qui s'ajoutent à celle issues de sa structure. L'exploitation de toutes ces caractéristiques permet d'associer une panoplie d'applications à ce matériau [49].

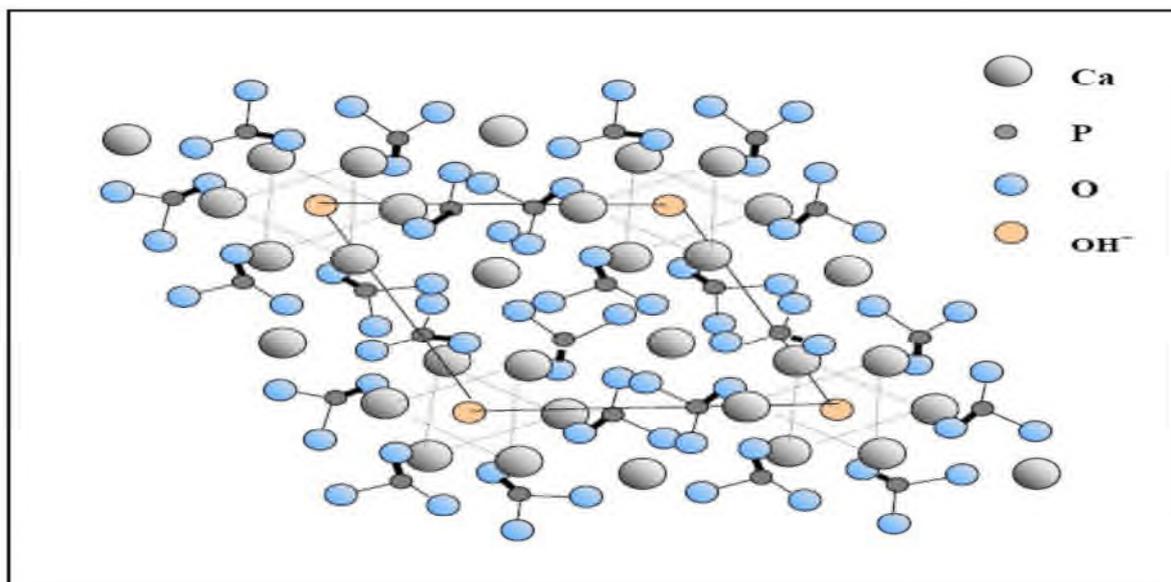


Figure.II.1: Projection dans le plan de base (001) de la cellule élémentaire de l'hydroxyapatite [51].

II.2.3. Propriétés des hydroxyapatites

Mais à part ses propriétés mécaniques, représentées essentiellement par sa rigidité qui est plus ou moins proche des tissus durs (osseux, dentaires) ; les autres propriétés sont :

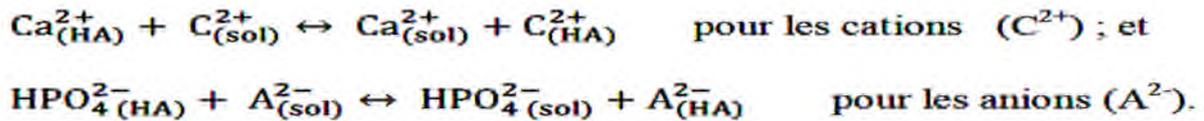
II.2.3.1. La stabilité chimique

L'hydroxyapatite est d'une très grande stabilité à divers pH, elle est soluble en solutions acides ; d'une solubilité très faible dans l'eau distillée, qui augmente avec l'augmentation de la concentration en électrolytes. La vitesse de solubilité de l'hydroxyapatite

est fonction de nombreux paramètres comme la différence de forme, la porosité, la taille des cristaux [50].

II.2.3.2. Adsorption et capacité d'échange de la surface

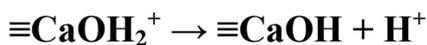
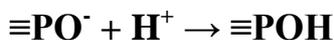
Les ions qui se trouvent dans la couche hydratée de l'hydroxyapatite y sont maintenus avec des liaisons faibles ; ceci rend possible l'échange de ces ions contre des ions du milieu aqueux environnant. Il a été démontré que l'équilibre d'échange ionique s'établit rapidement au bout de quelques minutes,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



En plus de sa capacité d'échange d'ions, l'hydroxyapatite est connue par son pouvoir adsorbant vis-à-vis de solutés organiques et inorganiques. Ce pouvoir adsorbant sous-entend l'existence selon le modèle de Gibbs d'une faible énergie d'interface solide et solution grâce à la couche hydratée. On cite que ces adsorptions sont généralement irréversible ; tel est le cas des apatites minérales qui confinent des éléments métalliques dans leurs réseaux presque indéfiniment [52].

II.2.3.3. La charge de surface

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



Cette propriété de surface permet à l'hydroxyapatite de retenir à sa surface différents solutés, tels que les cations métalliques qui s'y adsorbent par complexation à la surface et co-précipitation [52].

Une autre propriété très importante de l'hydroxyapatite est son pH de point de charge nulle (pH_{PZC}), qui est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre; la valeur de ce pH_{PZC} diffère selon les

caractéristiques de surface de l'hydroxyapatite, qui sont, elles même, fonction de la méthode d'obtention. Ainsi, au-dessous de ce pH, l'hydroxyapatite sera chargée positivement, et au-dessus, elle sera chargée négativement [53].

II.2.3.4. Stabilité thermique

Le système CaO-P₂O₅ prenant en compte la pression de vapeur d'eau (P_{H₂O}) a été déterminé par Riboud [54] en 1973. Le diagramme définissant le domaine de stabilité de l'hydroxyapatite pour une P_{H₂O} = 500 mm de Hg (~ 66,7 kPa) est présenté sur la figure I-6. L'hydroxyapatite est thermodynamiquement stable et se décompose en phosphate tricalcique Ca₃(PO₄)₂(TCP) et phosphate tétra calcique Ca₄O(PO₄)₂(TCPM) à température élevée.

La déstabilisation de l'hydroxyapatite débute par sa déshydroxylation en oxyhydroxyapatite à partir de 850.C sous air (P_{H₂O} < 3,5 kPa), selon la réaction :



II.2.4. Applications des hydroxyapatites

Les caractéristiques de surface de l'hydroxyapatite (différents groupements fonctionnels de surface, charge de surface, caractère hydrophile, et porosité) lui ont donné deux majeures applications.

II.2.4.1. Applications dans le domaine biomédical

En effet, l'hydroxyapatite est le matériau de base utilisé pour l'implantation de tissus durs au remplacement des tissus osseux ou des dents ; et ce grâce à sa bonne affinité aux tissus naturels et son caractère modulable. Encore plus, il est possible même d'adresser une molécule thérapeutique (antibiotique, polypeptide ou anti-inflammatoire) vers le tissu osseux en la fixant au préalable sur l'hydroxyapatite à implanter, ces molécules ne se libèrent de l'implant qu'après son durcissement [55].

II.2.4.2. Applications dans le domaine environnemental

Les hydroxyapatites ont aussi montré leur efficacité à retenir différentes espèces polluantes à partir des eaux ou des sols pollués. Ainsi, les cations métalliques tels que Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ sont adsorbables; aussi les molécules anioniques tels que les sélénites radioactives (SeO₃²⁻) sont bien adsorbées [56].

II.2.4.3. Autres applications

Un exemple est l'emploi de l'hydroxyapatite comme catalyseur hétérogène nano-structuré pour les réactions d'oxydation, grâce à l'incorporation de cations tels que le Ru³⁺ et la La³⁺. Notons aussi son utilisation en tant qu'adsorbant dans la chromatographie [56].

II.2.5. Méthodes de préparation d'hydroxyapatite

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

II.2.5.1. Méthode par voie aqueuse

Les synthèses des apatites en phase aqueuse se font selon deux procédés différents : la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation. Ces deux procédés sont actuellement utilisés pour la production industrielle d'apatites [56].

II.2.5.1.1. Méthode par voie humide

La méthode par double décomposition consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation Me^{2+} dans une solution du sel de l'anion XO_4^{3-} à une température de 80 °C de telle façon que le pH du mélange reste entre 9 et 10.

Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me_1/Me_2 . Les sels des deux cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport atomique Me_1/Me_2 désiré [56].

Cas des apatites $M_{10}(PO_4)_6X_2$ ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$ et $X = OH^-, F^-$)

Les apatites au calcium, strontium et au plomb ont été synthétisées par voie humide. Cette méthode consiste à verser une solution du cation divalent sous forme de nitrate $M(NO_3)_2$ sur une solution de phosphates solubles $(NH_4)_2HPO_4$ additionnée d'un excès de fluorure d'ammonium (dans le cas de la fluoroapatite) en milieu ammoniacal de telle façon que le pH du mélange soit toujours entre 9 et 10.

Dans le cas de la fluoroapatite, les quantités des réactifs sont prises en proportions stœchiométriques selon l'équation de la réaction:



Le mélange est ensuite chauffé sous agitation magnétique à une température voisine de 80 °C pendant 2 heures de précipitation. Après l'avoir laissé mûrir, pendant une durée optimale, le précipité obtenu est filtré à chaud sur Büchner, puis séché à l'étuve pendant une nuit [1].

II.2.5.1.2. Méthode de neutralisation

Elle consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $Ca(OH)_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique. Dans le cas de la préparation des apatites, en particulier celle au baryum $Ba_{10}(PO_4)_6X_2$ ($X = OH^-, F^-$), la méthode de neutralisation de

Ba(OH)₂ par l'acide phosphorique H₃PO₄, en présence ou non de NH₄F, est la plus utilisée et qui donne une apatite stœchiométrique de structure bien cristallisée [56].

II.2.5.1.3. Méthode par sol-gel

Au cours de cette synthèse on utilise des alkoxydes de phosphore et de calcium dans des conditions de pH et de température adéquates. Cependant, ces réactifs ne sont pas souvent disponibles et donne lieu parfois un mélange de phases après le traitement thermique du précipité à 900 °C [56].

II.2.5.2. Méthode par voie sèche

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

Dans le cas de la fluorapatite phosphocalcique Ca₁₀(PO₄)₆F₂, la préparation est réalisée à partir d'un mélange de réactifs Ca₃(PO₄)₂ et CaF₂ en proportions stœchiométriques selon le schéma réactionnel suivant:



Les traitements thermiques sont effectués d'une manière progressive par palier de 100 °C jusqu'à 900 °C et moyennant des broyages intermédiaires dans un mortier d'agate.

La substitution du calcium par des ions monovalents est soigneusement réalisée par cette méthode [56].

———— Deuxième Partie ————

Etude Expérimentale

CHAPITRE III

Elaboration et caractérisation des différentes poudres d'hydroxyapatite

La recherche et le développement des méthodes de synthèse des adsorbants à base de phosphate de calcium, capables d'être des fixateurs des polluants organiques et inorganiques, constituent les principaux axes de recherche des Laboratoires de Chimie de l'Environnement.

A cet effet, nous avons effectué un travail consistant à préparer des hydroxyapatites mésoporeuses de surfaces spécifiques importantes et d'apporter une contribution à l'étude des propriétés d'adsorption de ces matériaux.

L'originalité de ce travail est la synthèse de phosphates de calcium, de structure apatitique de haute valeur ajoutée, à partir du phosphate naturel Algérien de Onk (Tébessa).

III.1. Généralités sur les phosphates noirs

Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate (PO_4^{3-}). Ils comportent une variabilité texturale et structurale liées à leurs origines. Ils comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques [57].

Dans notre cas ; le précurseur naturel utilisé pour l'élaboration de l'hydroxyapatite naturelle est le phosphate noir de Djebel Onk (Tebessa) en Algérie, nous allons le présenter de manière brève dans ce qui suit.

III.1.1. Domaines d'utilisation

Parmi les nombreuses applications des phosphates noirs dans l'industrie, les engrais et la fabrication de l'acide phosphorique prédominent. Ils représentent environ 80% de la consommation mondiale des phosphates.

- ❖ Dans les détergents, on les utilise pour les propriétés séquestrantes, chélatantes de P_2O_5 ;
- ❖ En chimie et dans le pétrole, le phosphore permet la fabrication de dérivés intermédiaires particulièrement actifs (sulfures, chlorures, oxydes, etc...) ;
- ❖ Dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois, P_2O_5 apporte des qualités de résistance à l'inflammation ;
- ❖ En métallurgie, les dérivés du phosphate sont utilisés pour le nettoyage et la protection ou revêtement anticorrosion ;
- ❖ Et plus récemment dans l'adsorption de métaux lourds [58] et des colorants [59].

III.1.2. Les phosphates noirs dans le monde [60]

Les pays les plus producteurs de phosphate dans le monde sont le Maroc, les Etats-Unis d'Amérique, la Russie et la Chine.

Ils représentent plus de 80% de la production mondiale. Exprimées en millions de tonnes (Mt) de minerai. Le tableau III.1 rassemble les réserves mondiales en phosphate naturel dans le monde.

Tableau III.1: production et réserves mondiales en phosphate naturel en 2011 [60].

Pays	Production 10 ⁶ Kg	Part mondiale (%)	Réserve mondiale (10 ⁶ Kg)
Chine	81000	40,91	3700 000
Etats-Unis	28100	14,19	1400 000
Maroc	28000	14,14	50 000 000
Russie	11200	5,66	1 300 000
Jordanie	6500	3,28	1 500 000
Brésil	6200	3,13	270 000
Tunisie	5000	2,53	100 000
Egypte	3500	1,77	100 000
Syrie	3100	1,57	1 800 000
Palestine	3100	1,57	180 000
Australie	2650	1,34	490 000
Pérou	2540	1,28	820 000
Afrique du sud	2500	1,26	1 500 000
Algérie	1500	0,76	2 200 000

III.1.3. Présentation des phosphates de Djebel Onk en Algérie

La région de Djebel Onk est située au Sud-est de l'Algérie, à 100 km au sud de la wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne. Cette région, constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien.

Le massif de Djebel Onk, forme un ensemble calcaire de 20 km de largeur qui culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Ce massif constitue l'extrémité orientale des monts de Nemancha, qui prolonge vers l'Est le massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied de Djebel-Onk, sont d'environ 635 m [61].

III.1.3.1. Caractéristiques générales

Les minerais de Djebel Onk sont des phosphates en grains, sableux, souvent à support organique, dont la granulométrie appartient le plus souvent à la classe des arénites. Des études minéralogiques préliminaires à des essais d'enrichissement du minerai ont montré que trois

composants principaux constituent: des particules de phosphates apatitiques (80%), dolomitique à (11,5%) et argilo-siliceuse de (5 à 6 %). Au plan des teneurs, le minerai titre de 23 à 28 % de P_2O_5 . Il est très carbonaté et présente un rapport $CaO/P_2O_5 = 1,75$ à $1,90$. Les teneurs en MgO sont élevées (3 à 4 %). Les minerais sont généralement peu siliceux [61].

III.1.3.1.1. Composition chimique du Phosphate noir de djebel Onk

L'analyse chimique du phosphate noir de Djebel Onk effectuée par N. Benabdeslam [62], montre la présence des composants suivants : Na_2O , K_2O , P_2O_5 , MgO, CaO, SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 .

III.1.3.1.2. Composition minérale du phosphate noir de djebel Onk

Le phosphate noir est surtout composé de Carbonate de calcium, d'hydroxyapatite, fluoroapatite, carbonate fluoroapatite et dolomite. On distingue aussi des minéraux secondaires tels que la calcite, les argiles, la fluorine et l'hématite [63].

III.1.3.2. Caractérisation du phosphate noir de djebel Onk Tébessa

Avant d'entamer la préparation de l'hydroxyapatite naturelle à partir du phosphate noir de ce gisement, une caractérisation de ce minerai est jugée utile pour déterminer ses caractéristiques minéralogiques et chimiques. La technique de caractérisation utilisée est la diffraction des RX (DRX).

III.1.3.2.1. Préparation des échantillons

Le phosphate brut a subi l'échantonnage afin d'obtenir, autant que possible, une fraction représentative qui est une quantité homogène, identique à la composition moyenne de la masse totale et qui pèse quelques grammes, voir quelques centaines de grammes.

Les grains du phosphate noir ont subi un classement dimensionnel par tamisage. Ce dernier repose sur le principe de la méthode classique de séparation en fractions granulaires à l'aide d'un vibro-tamis d'amplitude 50 pendant 10 min pour avoir des fraction granulaires comprises entre 125 et 315 μm .

Le choix de notre fraction granulométrique repose sur des études élaborées ultérieurement au niveau du notre laboratoire LGE [64].

III.1.3.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

a. Technique et principe de la DRX

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines X à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque Expert prof panalytical type MPD / système vertical θ/θ . Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Elle permet d'expliquer la complexité des solides, en approfondissant la notion du corps solide par l'analyse de ses détails, et d'exploiter les défauts de réseaux.

La diffraction des rayons X (DRX) est un effet interférentiel entre les ondes diffusées par les atomes du cristal. Ainsi l'éclairement d'un matériau avec une onde électromagnétique nanométrique engendre un diffractogramme: un ensemble de pics de diffraction dont les positions angulaires discrètes données par la relation de Bragg suivant un angle [65].

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

$$n\lambda = 2 d \sin (\theta)$$

Avec :

n : nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée ;

λ : longueur d'onde du rayon X ;

d : distance entre plans réticulaires ;

θ : angle entre le rayon X et le plan réflecteur.

b. Résultats et interprétations

Une étude minéralogique est effectuée par diffraction des rayons X (DRX), Le diffractogramme RX obtenu est rapporté dans la figure III.1.

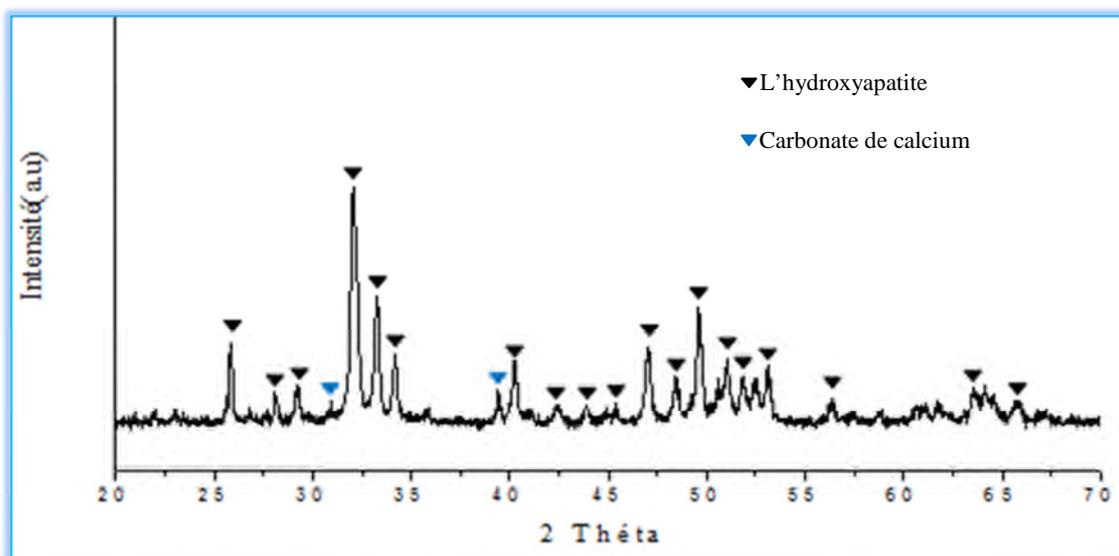


Figure III.1: Diffractogramme DRX du phosphate brut ($125 < D < 315 \mu\text{m}$).

Principalement la majorité des raies de diffraction observées sont attribuées à la phase apatitique. Recherchée (hydroxyapatite). On observe aussi une autre phase secondaire qui est attribuée au carbonate de calcium.

III.2. Elaboration des différentes poudres d'hydroxyapatite

Notre étude a comme objectif de tester et de comparer les propriétés adsorbantes de deux types d'hydroxyapatite:

Nous avons procédé à la préparation des poudres d'hydroxyapatite naturelle et synthétique en utilisant différents précurseurs :

- Une poudre naturelle préparée à partir du phosphate noir de djebel Onk.
- Une poudres synthétisées par la méthode de neutralisation de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par le dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en milieu eau-éthanol.

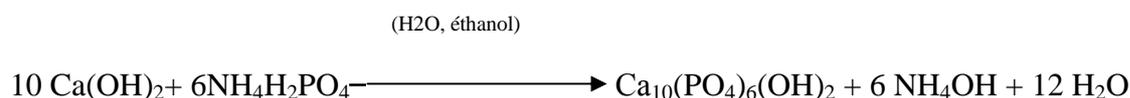
III.2.1. Elaboration de l'hydroxyapatite synthétique

Dans le but de préparation des apatites phosphocalciques, selon la méthode de neutralisation de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par le dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ on a préparé:

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

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

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



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

III.2.2. Elaboration de l'hydroxyapatite à base d'un processus naturelle

Les méthodes de synthèse de poudres d'HAP sont nombreuses et variées. Nous avons préparé notre poudre qui est basée sur le principe de la réaction de dissolution du phosphate naturel dans l'acide nitrique (HNO_3) pour libérer particulièrement les ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} . Le solide est ensuite obtenu par précipitation de l'hydroxyapatite à l'aide d'une solution ammoniacale (NH_4OH à 25%).

❖ Protocole expérimental

Une masse de 30 g du phosphate naturel de djebel Onk Tébesa de granulométrie ($125 < D < 315 \mu\text{m}$) est introduite dans un réacteur fermé de 1 L. La réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout d'un volume de 500 ml d'une solution d'acide nitrique HNO_3 à 1,5M. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 heures à la température ambiante. Après dissolution totale du phosphate naturel brut, le mélange obtenu est filtré. Le filtrat obtenu est ensuite neutralisé par un volume d'ammoniaque concentrée (25%) de telle sorte à obtenir une valeur de pH

comprise entre 10 et 11 pour éviter la formation des phosphates acides. Le précipité formé est laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures.

Après agitation le précipité est filtré, lavé à l'eau distillée puis séché dans l'étuve à 100°C pendant 24 heures.

III.2.3. Préparation des poudres pour la caractérisation

Après séchage, les poudres sont dissociées par broyage à sec dans un mortier en agate, afin de réduire les erreurs liées à la présence de quantités non négligeables d'eau adsorbée et de résidus de synthèse.

Nous avons également calciné ces poudres préparées dans un four à 200 °C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min pendant 6heures.

III.3. Techniques de caractérisation des différentes poudres d'hydroxyapatite

Les poudres préparées sont caractérisées en utilisant différentes techniques d'analyses telles que la DRX, la spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier(IRTf) et la détermination de la surface spécifique par la théorie de BET. Ces techniques nous renseignent sur les caractéristiques structurales, chimiques, morphologiques et physico- chimiques de chacune des poudres préparées.

III.3.1. Analyse minéralogique par la 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 III.2

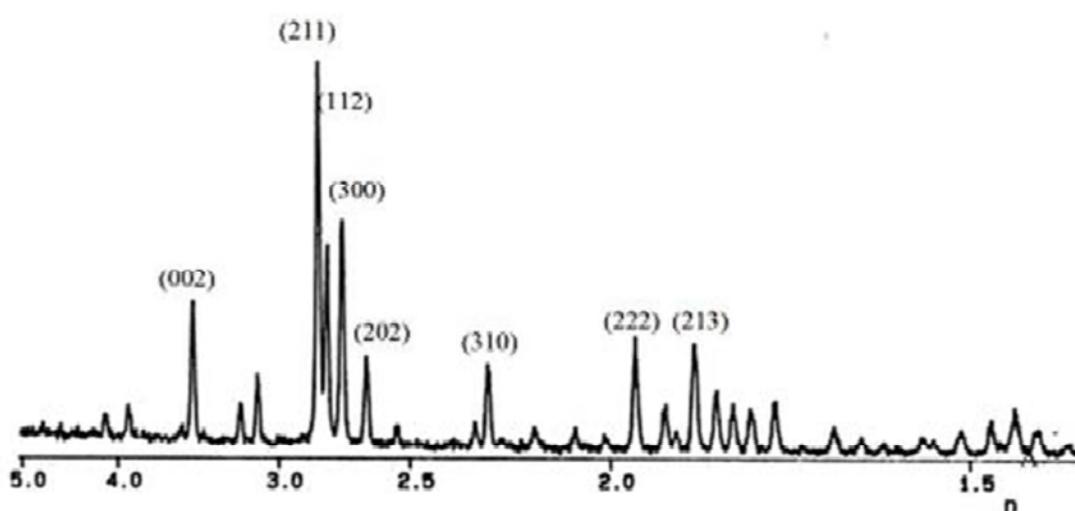


Figure III.2 : Diffractogramme de diffraction des rayons x de l'HAP [65].

a) Résultats et interprétations

Les résultats obtenus pour les échantillons étudiés (HAP_N , HAP_S) sont représentés dans les diffractogrammes de la figure III.4.

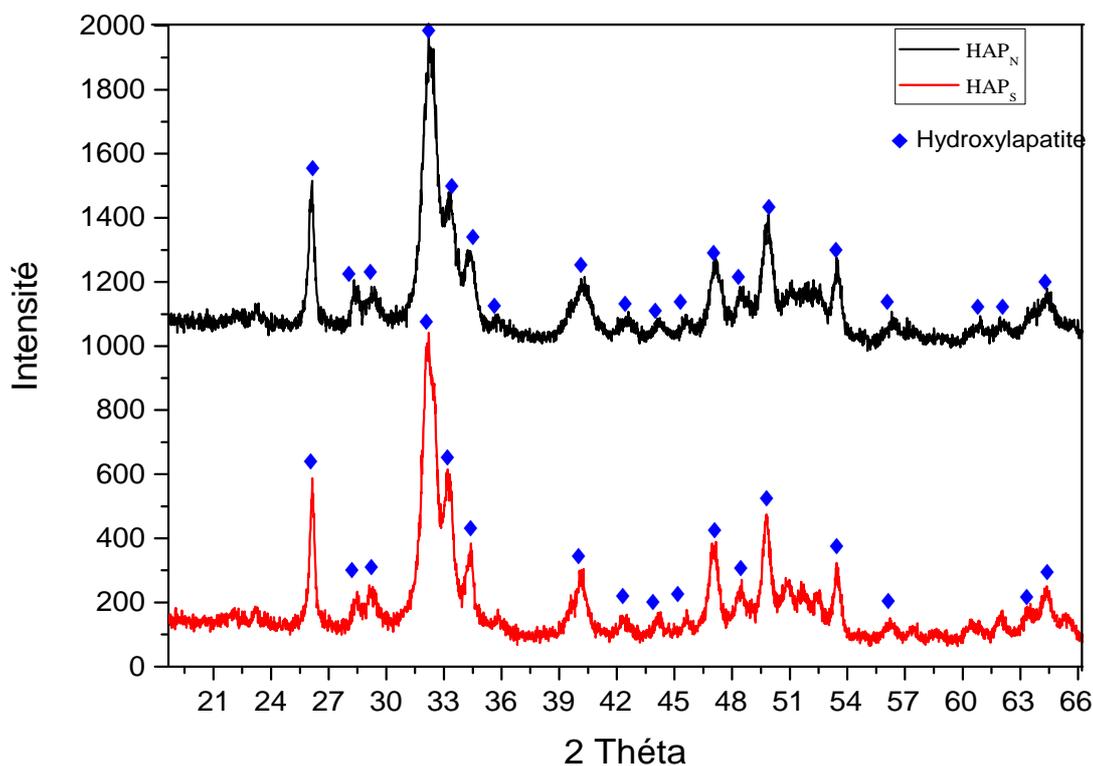


Figure III.4 : Diffractogramme DRX des poudres HAP_N et HAP_S .

En comparant ces diffractogrammes avec celui de la littérature (figure III.2) pour l'HAP pure, nous remarquons que tous les pics inscrits dans le diagramme de l'hydroxyapatite pure sont présents dans les diagrammes des poudres étudiées ce qui implique qu'il s'agit bien de la structure d'hydroxyapatite.

III.3.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

b) principe de la technique

La spectroscopie Infrarouge est l'une des méthodes d'analyse les plus utilisées pour caractériser un échantillon, plus précisément, elle permet d'identifier les fonctions superficielles du matériau et de connaître les différents groupements fonctionnels présents

dans une molécule. Cette technique d'analyse est basée sur l'étude de l'absorption des radiations électromagnétiques par l'échantillon. Il est à noter que l'infrarouge est une méthode spectroscopique non destructive de l'échantillon analysé [66].

Nous préparons le mélange de poudre à analyser en le broyant finement avec du KBr (2 mg de la poudre avec 300 mg de KBr) dans un mortier en agate. La pastille est préparée en comprimant le mélange dans une matrice en acier.

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

L'identification de ces spectres a été faite par rapport à ceux de la littérature (figure III.5). Les bandes ainsi que leur intensité sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Attribution des bandes caractéristiques du spectre IRTF l'hydroxyapatite [67].

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité	Attribution
3562	moyenne	(ν_5) OH ⁻
1081	forte	(ν_3) PO ₄ ³⁻
1030	très forte	(ν_3) PO ₄ ³⁻
954	forte	(ν_1) PO ₄ ³⁻
631	moyenne	OH ⁻
601	forte	(ν_4) PO ₄ ³⁻
570	forte	(ν_4) PO ₄ ³⁻
474	moyenne	(ν_2) PO ₄ ³⁻

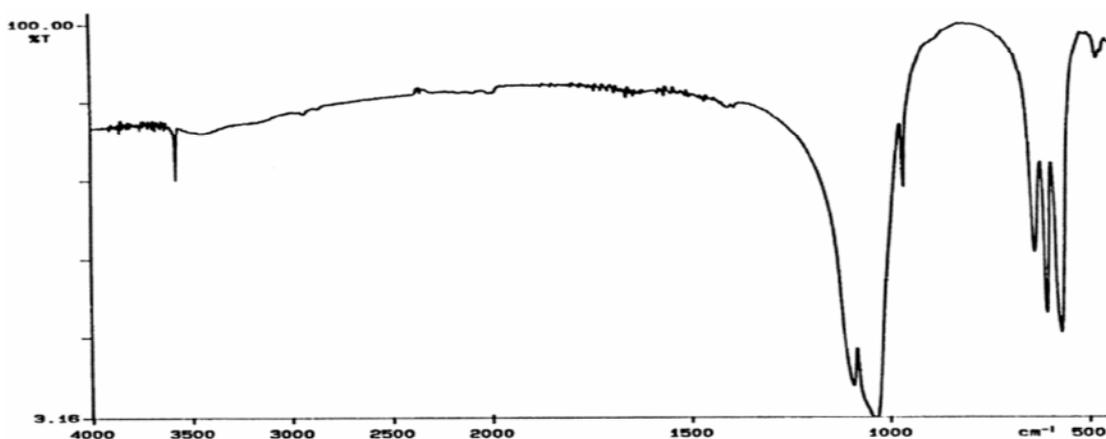


Figure III.5: Spectre infrarouge (IR) de l'HAP [67].

c) Résultats et interprétations

L'analyse IRTF de l'hydroxyapatite naturelle et synthétique nous a permis de mettre en évidence les principaux groupements présents, il s'agit des groupements PO_4^{3-} et OH^- caractéristiques des hydroxyapatites (figure III.6 et III.7). Les positions des bandes sont indiquées sur le tableau III.3.

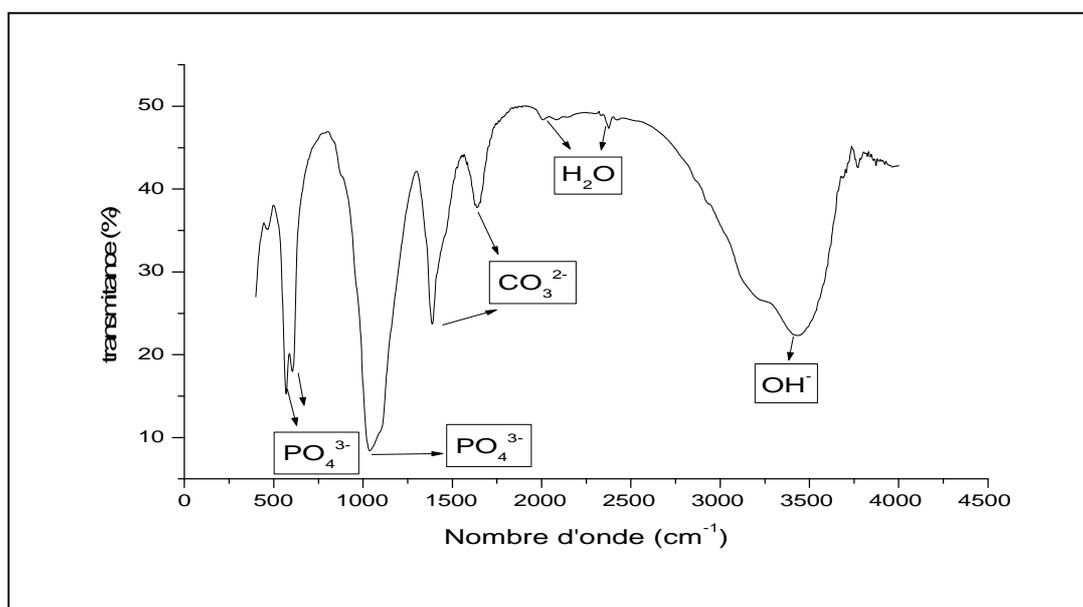


Figure III.6 : Spectre infra rouge de l'HAP_N.

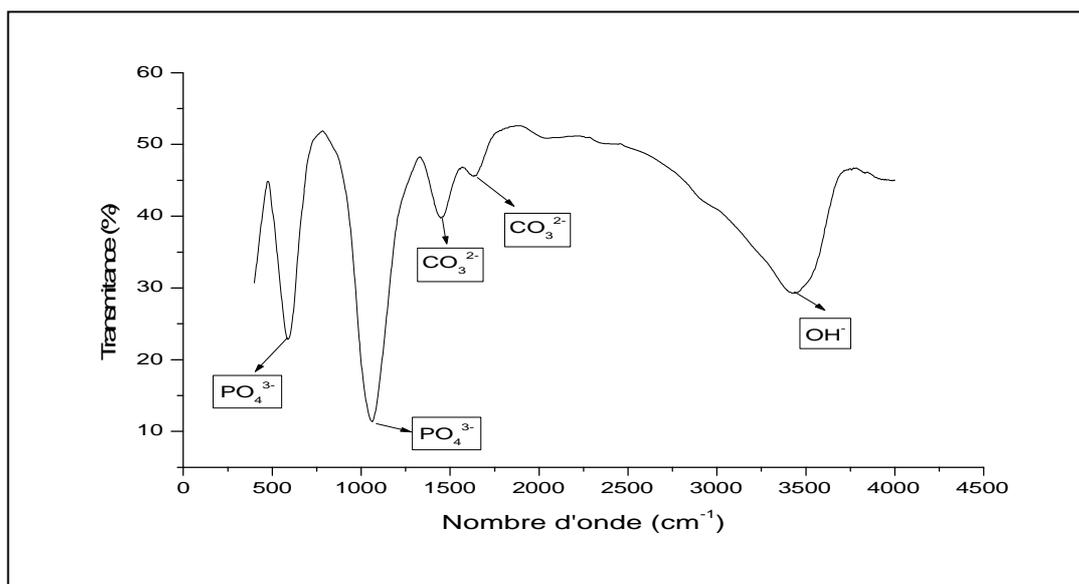


Figure III.7: spectre infra rouge de l'HAP_S.

Tableau III.3 : position et identification des bandes observées.

HAP _N			HAP _S		
Position en cm ⁻¹ des bandes	intensité	Identification des bandes	Position en cm ⁻¹ des bandes	intensité	Identification des bandes
582,034	Forte	PO ₄ ³⁻	592,366	forte	PO ₄ ³⁻
1068,19	Très forte	PO ₄ ³⁻	1058,65	Très forte	PO ₄ ³⁻
1408,51	moyenne	CO ₃ ²⁻	1454,54	moyenne	CO ₃ ²⁻
1645,27	faible	CO ₃ ²⁻	1634,9	faible	CO ₃ ²⁻
2118,021	Très faible	H ₂ O	\	\	\
2373,74	Très faible	H ₂ O	\	\	\
3435,96	forte	OH ⁻	3431,43	forte	OH ⁻

L'analyse par spectrométrie infrarouge, a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux phosphates et aux ions hydroxydes OH⁻ de l'apatite.

Les pics caractéristiques des éléments phosphatés sont à une forte intensité ce qui nous amené à déduire que les fractions sont riche en phosphate.

En outre, nous observons une large bande entre 3200 et 3600 cm⁻¹, caractéristique des fréquences de vibration des OH⁻ de la molécule d'eau.

Et on remarque aussi sur l'HAP_N des bandes de très faible intensité caractéristique des molécules d'eau.

Une bande caractéristique d'une intensité moyenne des fréquences de vibration des ions carbonates CO₃²⁻ est aussi observée.

III.3.3. Détermination de la texture d'hydroxyapatite par l'analyse de BET

a) Principe de la technique

La connaissance de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille des pores définit la structure d'un adsorbant, ce qui aide à expliquer sa capacité d'adsorption liée à la surface spécifique ainsi que l'accessibilité de la surface aux adsorbats liée à la forme et aux dimensions des pores.

La mesure de la surface spécifique des apatites préparées a été réalisée par la méthode Brunauer-Emett-Teller (BET) avec un Quantachrome Nova 1000 qui utilise le procédé

d'adsorption en multicouches de gaz d'azote à 77,3 K. Elle repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche mono moléculaire à la surface du solide.

La connaissance du volume de ce gaz fixé, nous permet de déterminer la surface recouverte et donc l'aire spécifique du matériau étudié [68].

b) Résultats et interprétation

Les surfaces spécifiques des apatites ont été mesurées selon la méthode de BET, en utilisant des données d'adsorption dans la gamme de la pression relative de (P/P_0) allant de 0,05 à 0,4. Le tableau III.4 donne les valeurs des surfaces spécifiques des poudres préparées et calcinées à 200°C.

Tableau III.4 : Surface spécifique des poudres préparées et calcinées à 200°C.

Type de l'hydroxyapatite	surface spécifique m ² /g
HAP_S	47,776
HAP_N	95,685

L'hydroxyapatite préparé à base d'un processus naturel possède une surface spécifique (SS = 95,685 m²/g) élevée par rapport à l'hydroxyapatite synthétique (SS = 47,776 m²/g). elles sont relativement importantes comparées à celles citées dans la littérature qui sont de 26,6 m²/g [69] et 22m²/g [70].

III.3.4. Détermination du pH charge point zéro

a) Principe de la technique

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

Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH [71], qui consiste à placer 50 ml de solution de KCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster

le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de KOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,15 g d'échantillon de la poudre à caractériser.

Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. Le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du pH initial intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$.

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

b) Résultats et interprétation

Les résultats obtenus pour le pH_{PZC} sont regroupés dans le tableau III.5. Le point de charge nulle est de 6,8 pour l'hydroxyapatite naturelle et de 8,4 pour l'hydroxyapatite synthétique. En dessous de cette valeur de pH_{PZC} , la surface de l'hydroxyapatite est globalement positive, et au-dessus globalement négative.

Tableau III.5 Le point de charge nulle des poudres élaborées.

Matériaux	HAP _N	HAP _S
pH_{PZC}	6,8	8,4

CHAPITRE IV

Adsorption du Plomb, du Cadmium et du Nickel sur les poudres d'hydroxyapatite

L'utilisation des adsorbants à base de phosphate naturel de structure apatitique pour l'élimination des métaux lourds nécessite un développement des recherches scientifiques sur la sélectivité des apatites naturelles afin de contribuer à la valorisation des phosphates qui peut devenir une source de richesse naturelle importante pour l'Algérie en général et pour Tebessa en particulier.

Dans ce chapitre, nous donnerons les résultats de l'étude sur l'adsorption des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} par les poudres d'hydroxyapatite et l'influence de certains paramètres sur le pouvoir d'adsorption.

IV.1. Protocole expérimental d'adsorption

Les expériences d'adsorption consistent à mettre en contact dans un réacteur fermé sous agitation continue, une quantité précise de l'adsorbant avec une solution synthétique de Cadmium, Nickel et du Plomb de volume et de concentration connus. La solution métallifère est agitée pendant 120 minutes à l'aide d'un agitateur mécanique afin de l'homogénéiser. Le suivi du pH de la solution est réalisé avec un pH mètre de marque JENWAY modèle 3510 avec l'ajout de deux solutions d'acide et de base de HNO₃ à 0,1M et KOH 0,1M respectivement. Notant que le pH mètre contient toujours une sonde pour le contrôle de la température, cette dernière est maintenue stable avec l'ajout de la glace ou de l'eau chaude selon le cas.

La détermination de la cinétique d'adsorption se fait par l'évaluation de la concentration résiduelle des ions Cd²⁺, Pb²⁺ et du Ni²⁺ (25, 50, 100, 200 et 300 ppm) à des intervalles de temps réguliers tandis que l'équilibre d'adsorption (isotherme) est déterminé par la mesure de la concentration résiduelle à l'équilibre.

Pour ce faire des prélèvements de 5 ml ont été filtrés. Des dilutions seront nécessaires pour toute concentration de Cd²⁺, Pb²⁺ et du Ni²⁺.

IV.2. Analyse des solutions par spectrométrie d'adsorption atomique [72]

Les concentrations résiduelles en ions Cd²⁺, Pb²⁺ et du Ni²⁺ ont été déterminées grâce à un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) de marque Shimadzu de type AA6500 assisté par micro-ordinateur à des longueurs d'onde d'ordre 283.3 nm, 232.0 nm et 228.8 nm pour le cadmium, le nickel et le plomb respectivement. La détermination expérimentale de la concentration C est effectuée après un étalonnage de l'appareil à l'aide des solutions étalons.

Principe de la technique

La S.A.A est basée sur le mécanisme d'adsorption de radiations lumineuses par les atomes neutres d'un élément. Les atomes sont obtenus par vaporisation dans un bruleur de la solution contenant l'élément à doser. La mesure de l'intensité lumineuse avant et après le passage dans le vapeur atomique permet de déterminer le pourcentage d'adsorption.

La quantité d'énergie absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes à doser. La concentration de l'élément à doser est donnée par la loi de Loi de Beer Lambert :

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

Avec:

I_0 : intensité du faisceau lumineux incident;

I : intensité faisceau lumineux après adsorption;

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

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

C : concentration de l'élément à doser.

IV.3. Traitement des données expérimentales

IV.3.1. Calcul des quantités adsorbées

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

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

q_t : quantité adsorbée (mg/g) ;

V : volume de la solution (L) ;

M : masse de l'adsorbant (g) ;

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

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

IV.3.2. Pourcentage d'adsorption

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

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

IV.4. Etude du processus d'adsorption

L'influence de divers paramètres physico-chimiques tels que le temps de contacts, le pH initial de la solution, la concentration initial de l'adsorbat, la concentration initial de l'adsorbant sur l'hydroxyapatite est développée.

IV.4.1. Influence de la nature de l'adsorbant sur la quantité des solutés adsorbés

Pour mettre en évidence l'influence de la nature de l'adsorbant, nous avons réalisé des essais préliminaires qui consistent en l'élimination des métaux étudiés séparément par les différents adsorbants préparés. Les adsorbats sont dissous dans l'eau distillée à raison de 400 mg/L, à 20 °C avec une concentration en adsorbant de 1g/L et sous une agitation de 300 tr/min pendant 2heures. Ces essais ont permis de montrer que la nature du précurseur a une influence sur la capacité d'adsorption des métaux étudiés. En effet, Les résultats obtenus sont représentés par les figures IV.1, IV.2 et IV.3

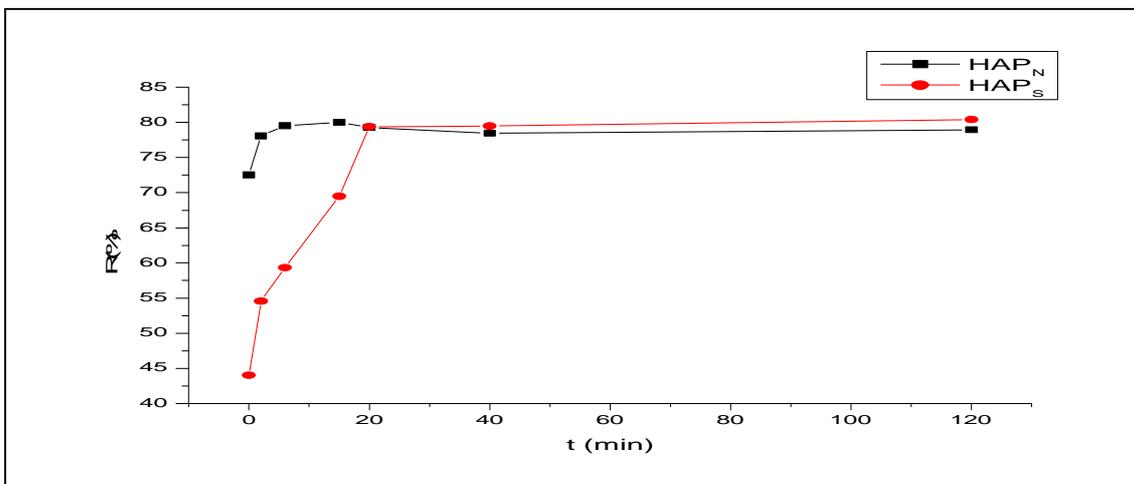


Figure IV. 1 : Evolution du taux d'adsorption du Plomb par les deux poudres en fonction du temps. $[Pb^{2+}] = 400$ ppm, $C_{susp} = 1$ g/l, pH = 5; T=20°C, V=300tr/min.

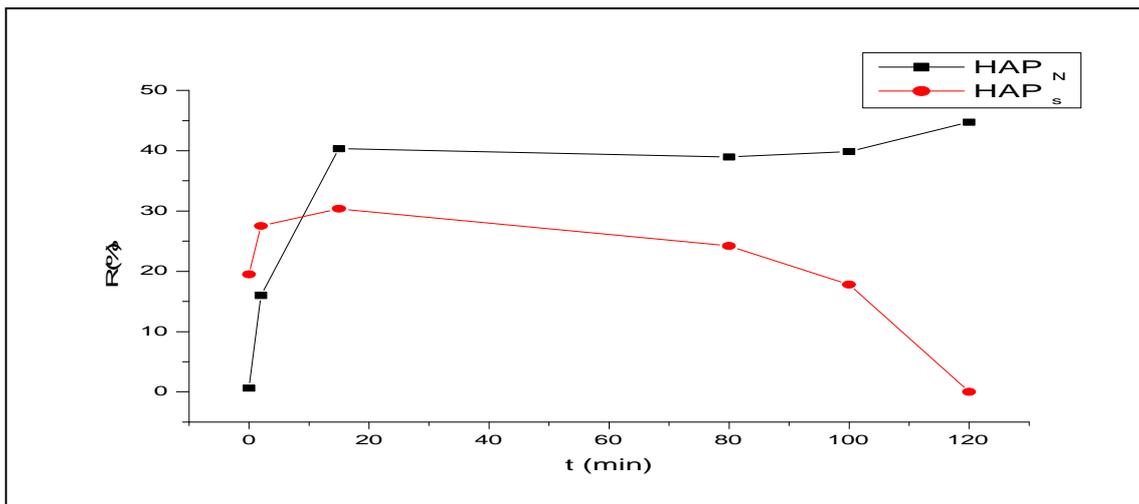


Figure IV. 2 : Evolution du taux d'adsorption du cadmium par les deux poudres en fonction du temps. $[Cd^{2+}] = 400$ ppm, $C_{susp} = 1$ g/l, pH = 5; T=20°C, V=300tr/min.

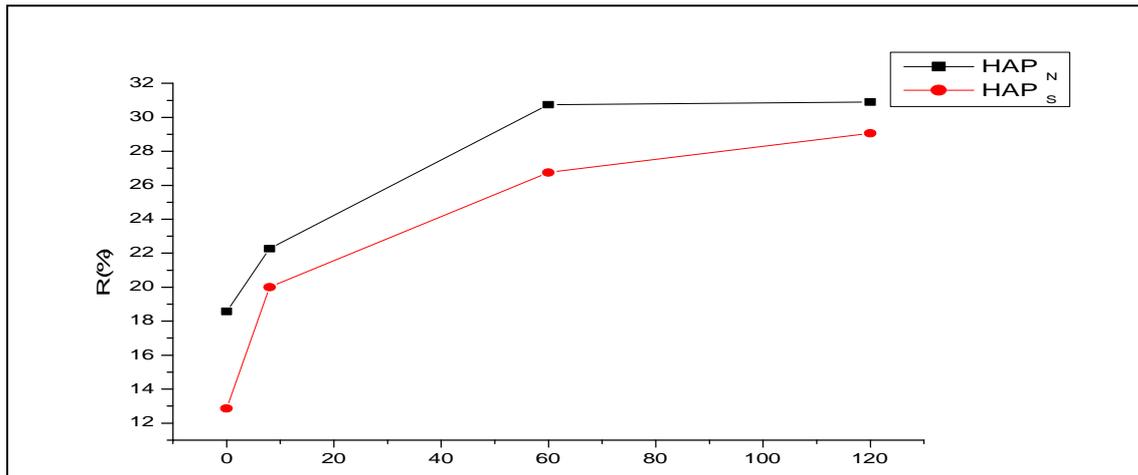


Figure IV. 3 : Evolution du taux d'adsorption du nickel des deux poudres en fonction du temps, $[Ni^{2+}] = 400$ ppm, $C_{susp} = 1$ g/l, pH=5, T=20°C, V=300tr/min.

D'après nos résultats on remarque que les taux d'adsorption de cadmium et le nickel par HAP_N sont plus élevés que ceux obtenus par l'HAP_S;

L'analyse de la courbe d'adsorption de plomb montre un équilibre entre les taux d'adsorption obtenus par les deux poudres.

Nous constatons également que l'adsorption est rapide et que l'équilibre est atteint au bout de 10, 20 et 60mn pour le plomb, le cadmium et le nickel respectivement. Voir les taux d'adsorption obtenus, nous favorisons la poudre HAP_N par rapport à la poudre HAP_S. Un temps de contact de 120mn et la poudre HAP_N sont choisis pour la suite de cette étude.

IV.4.2. Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption

Afin de déterminer les paramètres opératoires susceptibles d'avoir une influence sur l'élimination des métaux, nous avons réalisés des essais d'adsorption dans un réacteur agité fermé contenant 500 ml de la solution du mélange ternaire Pb-Cd-Ni à des concentrations connues.

IV.4.2.1. Influence du pH initial de la solution

L'adsorption des ions métalliques est un phénomène qui est fortement influencé par le pH de la solution d'adsorption; ceci est dû à l'implication de mécanismes qui sont –à leur tour- très dépendants du pH, tels que l'échange d'ions, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques.

Pour mieux interpréter l'efficacité d'adsorption des métaux étudiés sur l'HAP_N, on a suivi l'évolution du taux d'adsorption en fonction du temps à différents pH.

Le pH des solutions est convenablement choisi d'une part, pour éviter la précipitation des ions Pb²⁺ Cd²⁺ et Ni²⁺ sous forme hydroxyle Pb(OH)₂, Cd(OH)₂ et Ni(OH)₂ (comme indique dans les diagrammes de phases des trois éléments cités dans le chapitre I (figures I.1, I.2 et I.3) et d'autre part, pour avoir un milieu comparable aux effluents industriels généralement acides. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures IV. 4, IV.5 et IV.6.

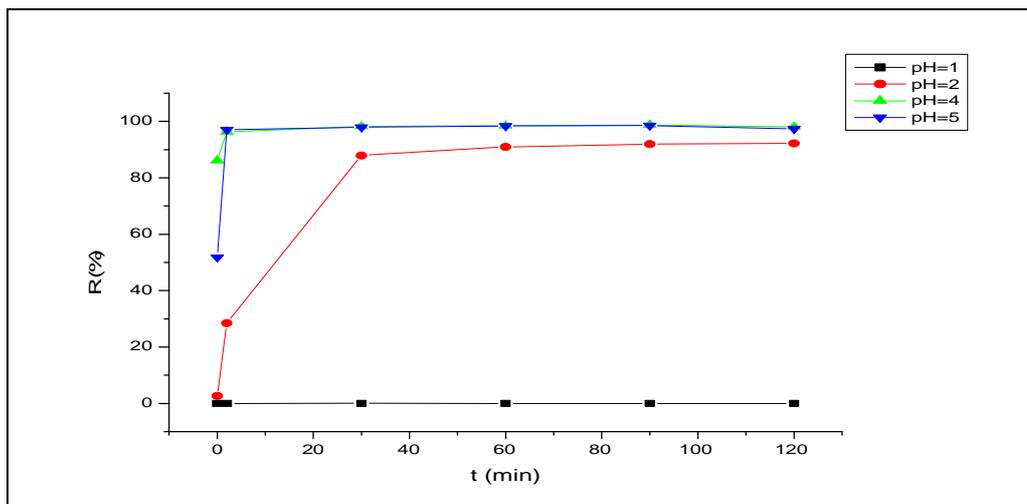


Figure IV.4. Evolution du taux d'adsorption du Plomb sur la poudre HAP_N en fonction du temps à différents pH, [Pb²⁺]=100ppm, C_{susp}=1g/l, T=20°C, t= 120 min, V_{rot}=300tr/min.

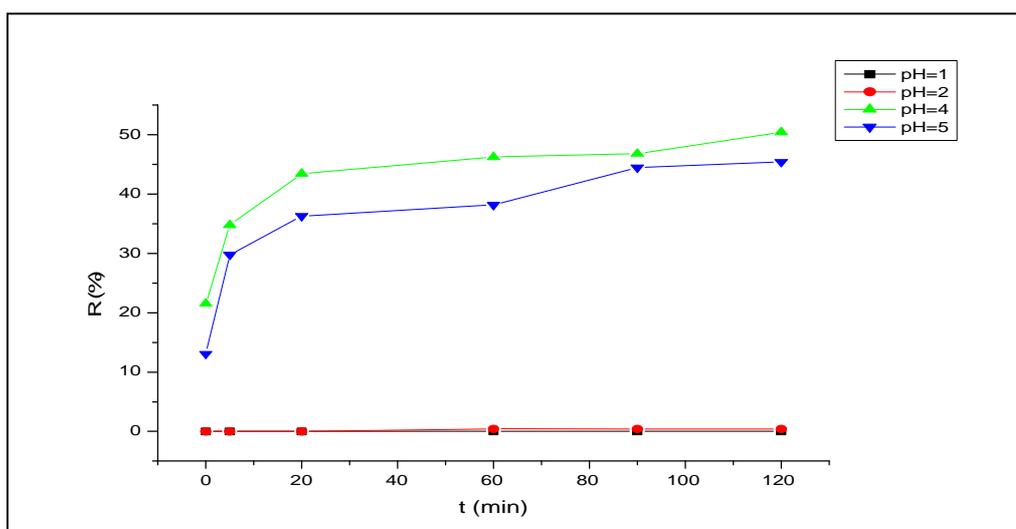


Figure IV.5. Evolution du taux d'adsorption du Cadmium sur les poudres HAP_N en fonction du temps, [Cd²⁺]=100ppm, C_{susp}=1g/l, T=20°C, t=120 min, V_{rot}=300tr/min.

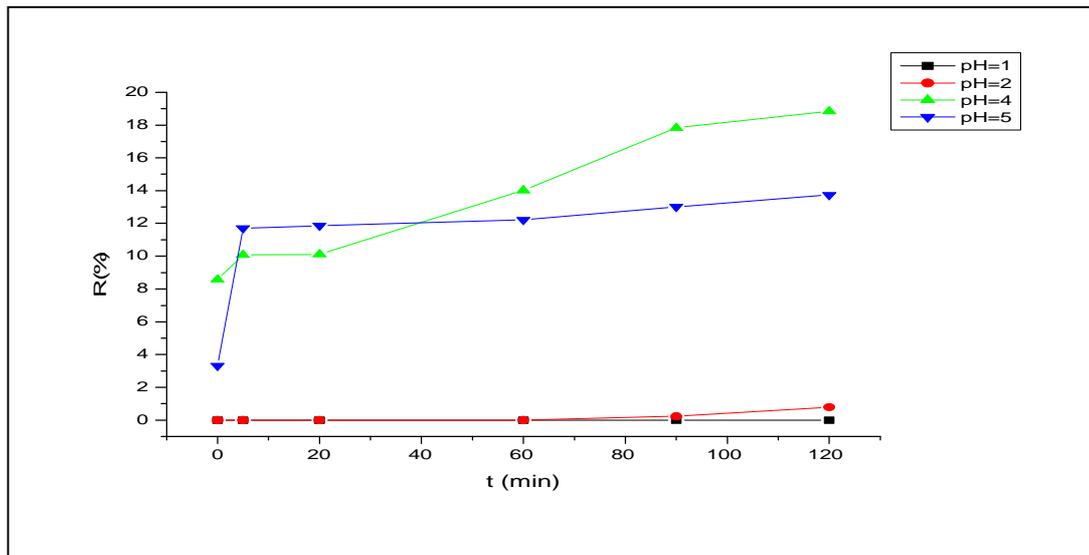


Figure IV.6. Evolution du taux d'adsorption du Nickel sur les poudres HAP_N en fonction du temps, [Ni²⁺]=100ppm, C_{susp}=1g/l, T=20°C, t=120 min, V_{rot}=300tr/min.

L'adsorption des trois ions métalliques sur hydroxyapatite naturelle à différents pH est montrée sur les figures au-dessus. Nous remarquons que la capacité d'adsorption du matériau augmente d'autant plus que le pH augmente. Ce comportement est reproduit par les trois métaux. Ainsi, à pH acide de 1 et 2, la totalité de la poudre est dissocié, et l'analyse par la SAA a montré une capacité d'adsorption quasi nulle pour les trois métaux, elle atteint des valeurs plus élevés à pH=4 et pH=5.

D'après ces résultats, nous pouvons déduire le pH optimal d'adsorption qui est jugé de 4. Un tel pH permettra à la fois une bonne adsorption de tous les cations.

IV.4.2.2. Influence de la concentration des métaux lourds sur le rendement de l'adsorption

Pour tester la faisabilité d'un procédé de traitement d'effluents métallifères, il est important de déterminer le comportement du biosorbant en fonction de la concentration initiale en métaux. Les capacités de fixations sont déterminées pour des concentrations initiales comprises entre 25 et 300 mg/l. Les résultats obtenus dans les conditions opératoires optimales cités ci-dessous sont représentés dans les figures IV.7, IV.8, IV.9.

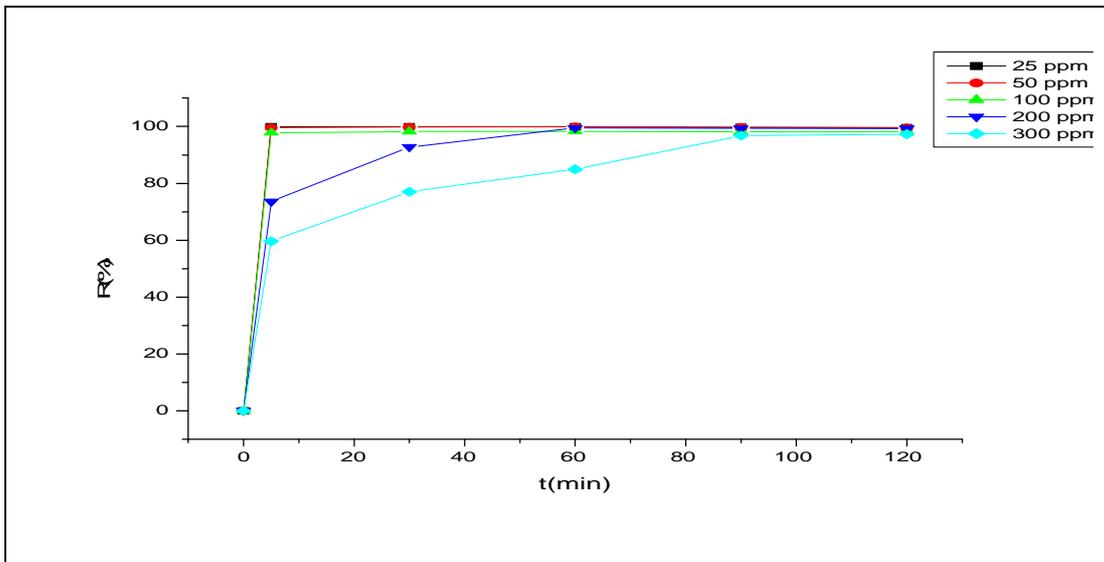


Figure IV.7. L'évolution du taux d'adsorption du plomb en fonction du temps à différentes concentrations, $\text{pH}=4$, $C_{\text{susp}}=1 \text{ g/l}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=120 \text{ min}$, $V_{\text{rot}}=300 \text{ tr/min}$.

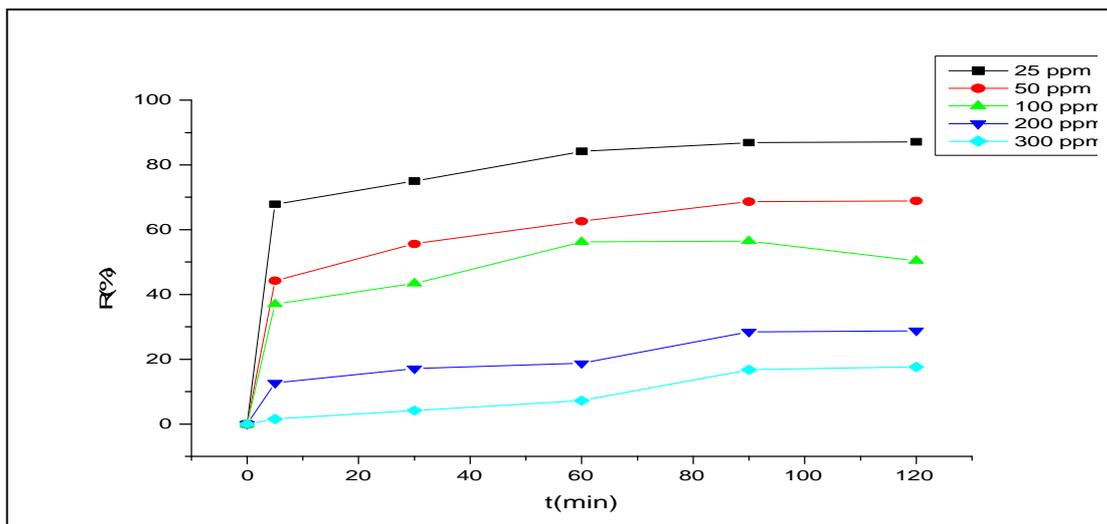


Figure IV.8. L'évolution du taux d'adsorption du Cadmium en fonction du temps à différentes concentrations, $\text{pH}=4$, $C_{\text{susp}}=1 \text{ g/l}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=120 \text{ min}$, $V_{\text{rot}}=300 \text{ tr/min}$.

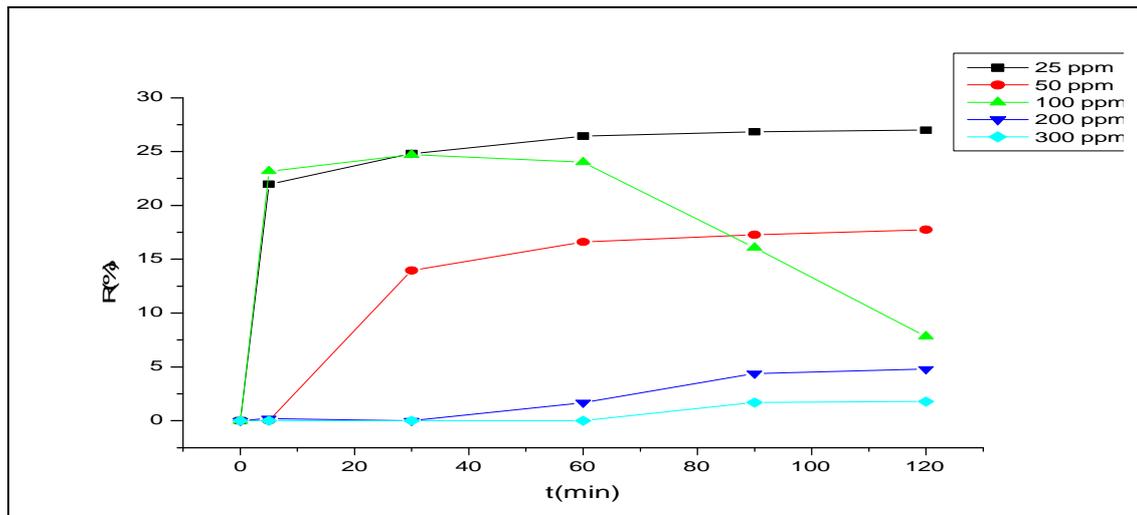


Figure IV.9. L'évolution du taux d'adsorption du Nickel en fonction du temps à différentes concentrations, $\text{pH}=4$, $C_{\text{susp}}=1 \text{ g/l}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=120 \text{ min}$, $V_{\text{rot}}=300 \text{ tr/min}$.

On remarque que l'évolution du taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration de métaux, La variation de la concentration nous a permis de suivre la sélectivité de l'hydroxyapatite d'un élément par rapport à un autre.

Notre étude a montré une forte sélectivité de l'HAP_N au plomb par rapport au cadmium, et une sélectivité importante au cadmium par rapport au nickel.

Cela nous a permis de conclure que l'adsorption de Pb et Cd est favorable, contrairement au nickel qui nous donne des très faible taux d'adsorption.

IV.4.2.3.Effet de la concentration en adsorbant sur l'adsorption

À fin de déterminer une concentration optimale en adsorbant qui tient compte à la fois de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination des métaux lourds, nous avons présenté les réponses en terme de taux d'élimination (R en %). Les résultats sont montrés sur les figures VI-10, IV-11 et VI-12.

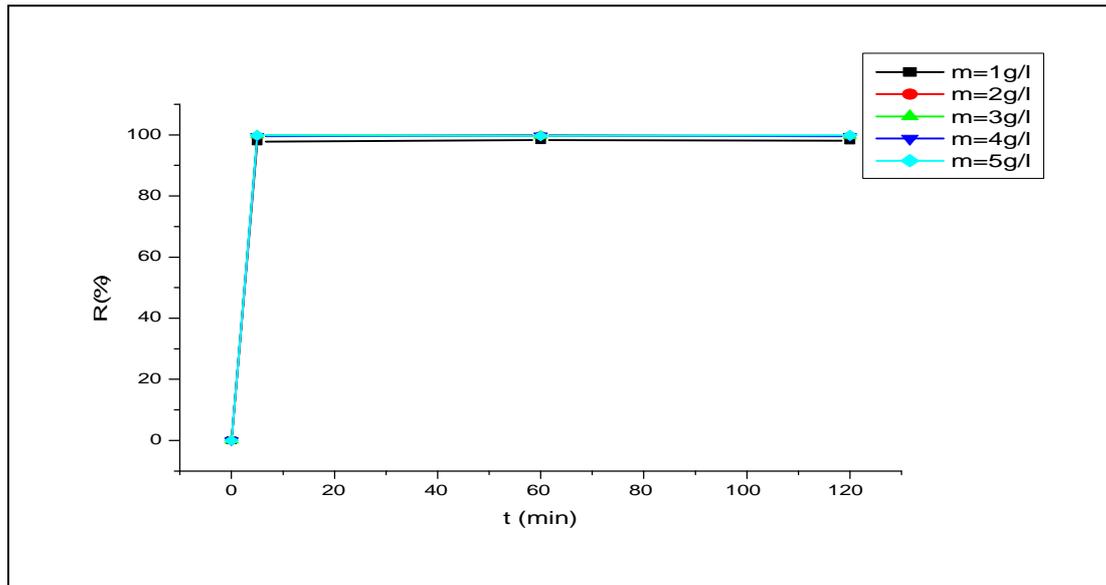


Figure IV.10. Evolution du taux d'adsorption du Plomb sur la poudre HAP_N en fonction du temps à différentes masse de l'HAP, [Pb²⁺]=100 ppm, pH=4, T=20°C, t=120 min, V_{rot}=300tr/min.

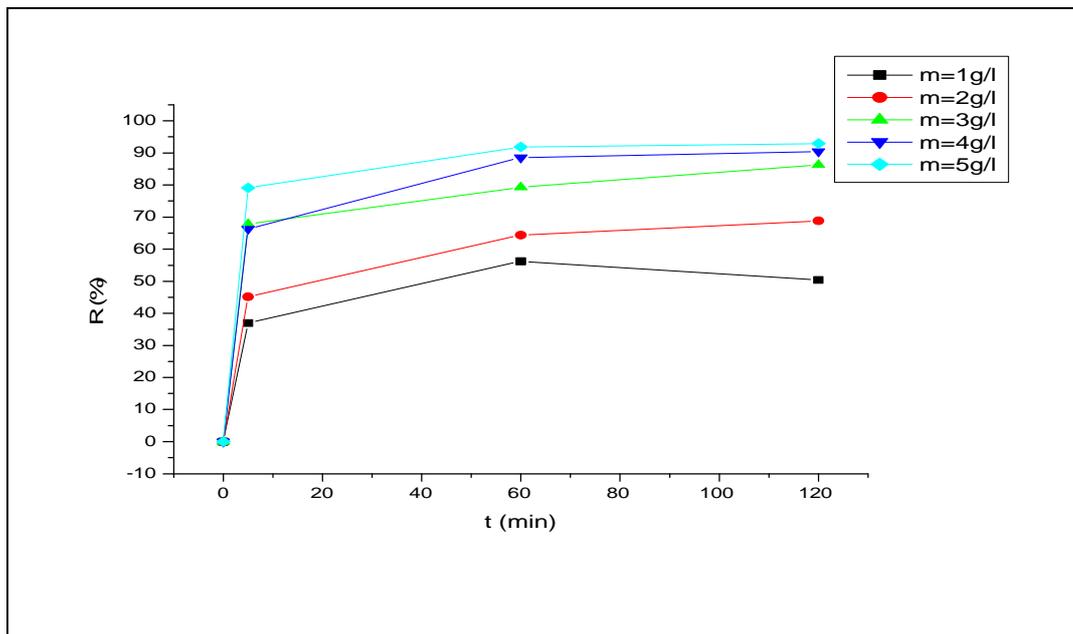


Figure IV.11. Evolution du taux d'adsorption du Cadmium sur la poudre HAP_N en fonction du temps à différentes masse de l'HAP, [Cd²⁺]=100ppm, pH=4, T=20°C, t=120 min, V_{rot}=300tr/min.

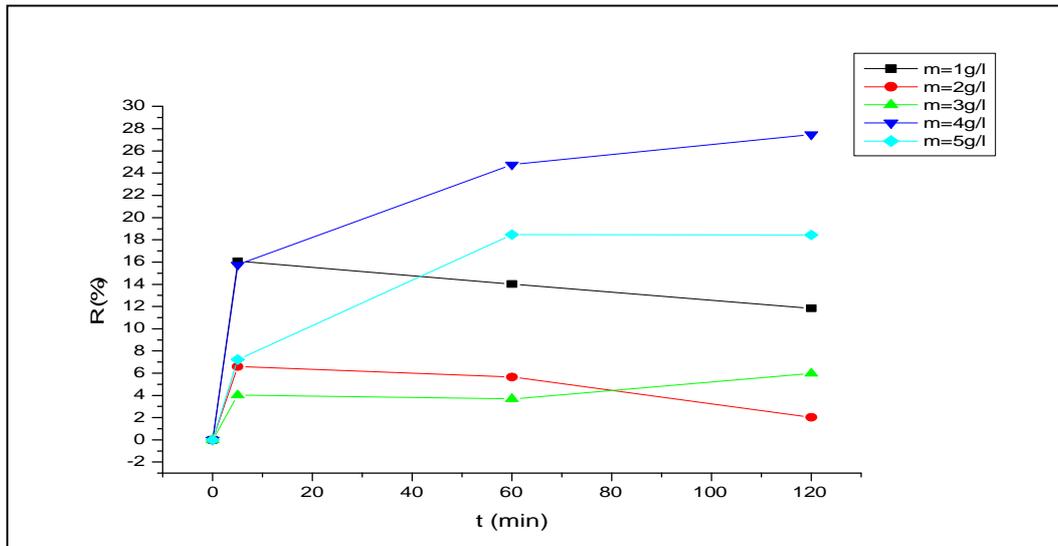


Figure IV.12. Evolution du taux d'adsorption du Nickel sur la poudre HAP_N en fonction du temps à différentes masse de l'HAP, [Ni²⁺]=100ppm, pH=4, T=20°C, t=120 min V_{rot}=300tr/min.

Nous constatons que le pourcentage d'élimination des métaux des solutions aqueuses augmente avec la teneur de l'adsorbant. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface d'adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée est grande, ce qui favorise mieux la rétention des métaux.

IV.4.2.4. Influence du temps de contact et de concentration initial en Pb²⁺, Cd²⁺ et Ni²⁺.

Le choix d'étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption de Pb²⁺, Cd²⁺ et Ni²⁺ comme premier paramètre, est de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption. L'étude cinétique a été réalisée pour des concentrations en Pb²⁺, Cd²⁺ et Ni²⁺ égale à 25, 50, 100, 200 et 300 mg/l. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-dessous.

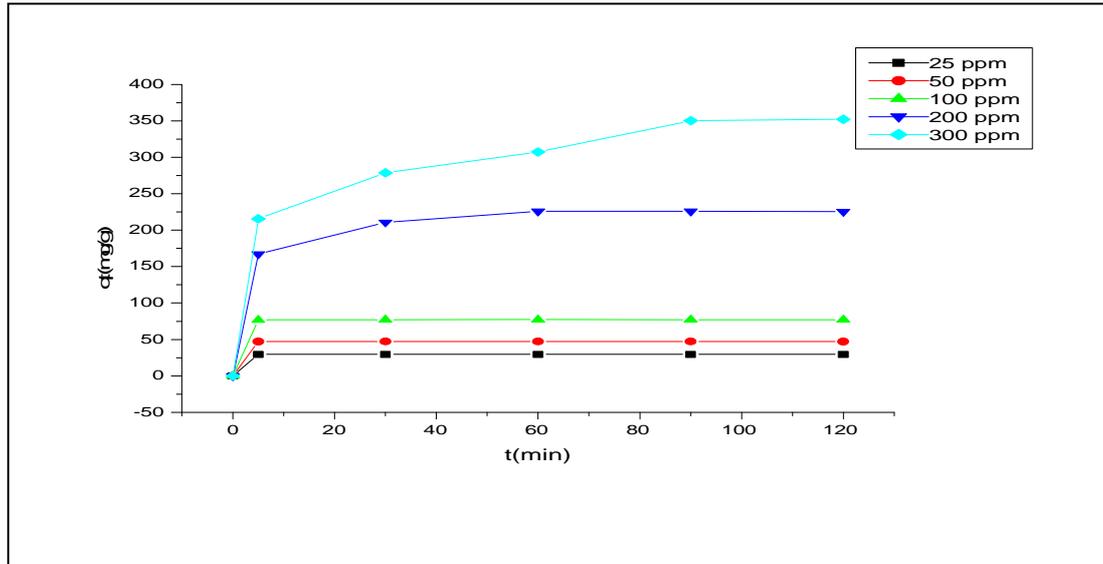


Figure IV.13 : Evolution de la quantité de Pb^{2+} adsorbé en fonction du temps à différentes concentrations, $PHi=4, V_{rot}=300tr/min$, $t=120$ minute, $T=20^{\circ}C$, $C_{susp}=1g/l$.

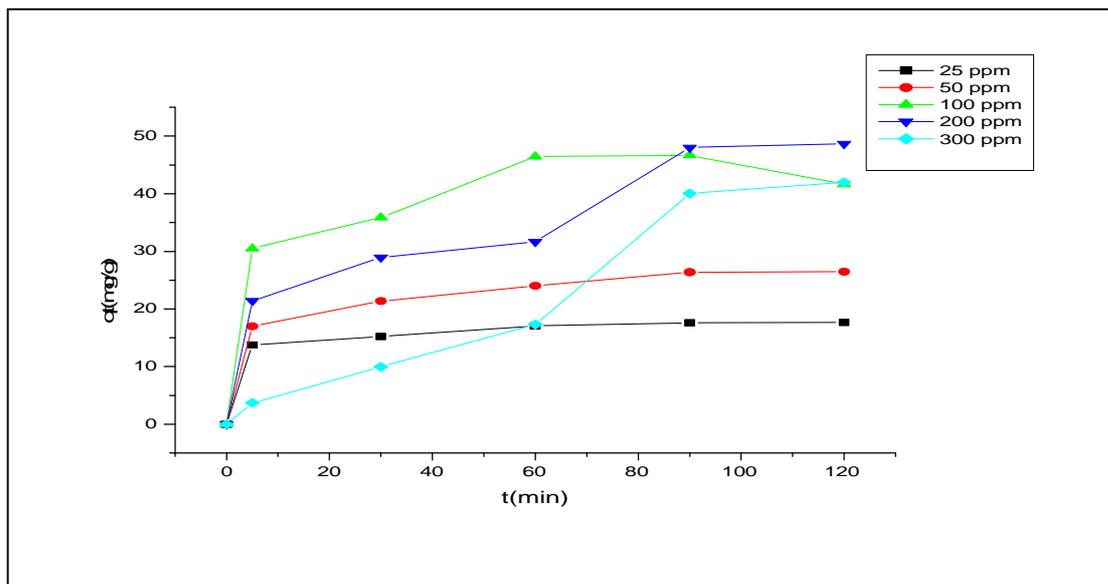


Figure IV.14 : Evolution de la quantité de Cd^{2+} adsorbé en fonction du temps à différentes concentrations, $PHi=4, V_{rot}=300tr/min$, $t=120$ minute, $T=20^{\circ}C$, $C_{susp}=1g/l$.

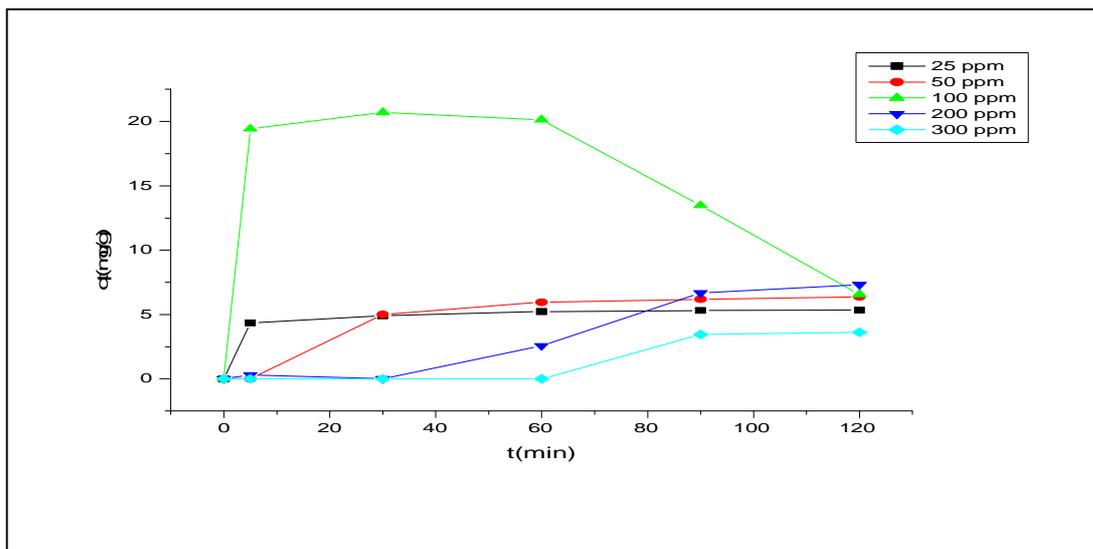


Figure IV.15 : Evolution de la quantité de Ni^{2+} adsorbé en fonction du temps à différentes concentrations, $PHi=4, V_{rot}=300tr/min$, $t=120$ minute, $T=20^{\circ}C$, $C_{susp}=1g/l$.

L'analyse des courbes des figures IV.13, IV.14 et IV.15, montre que la vitesse d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} par l'HAP_N évolue rapidement pendant les premières minutes, en suite nous observant une stabilisation. Cette dernière correspond à l'établissement d'un équilibre entre l'adsorbé en solution aqueuse et l'adsorbé fixé par le solide.

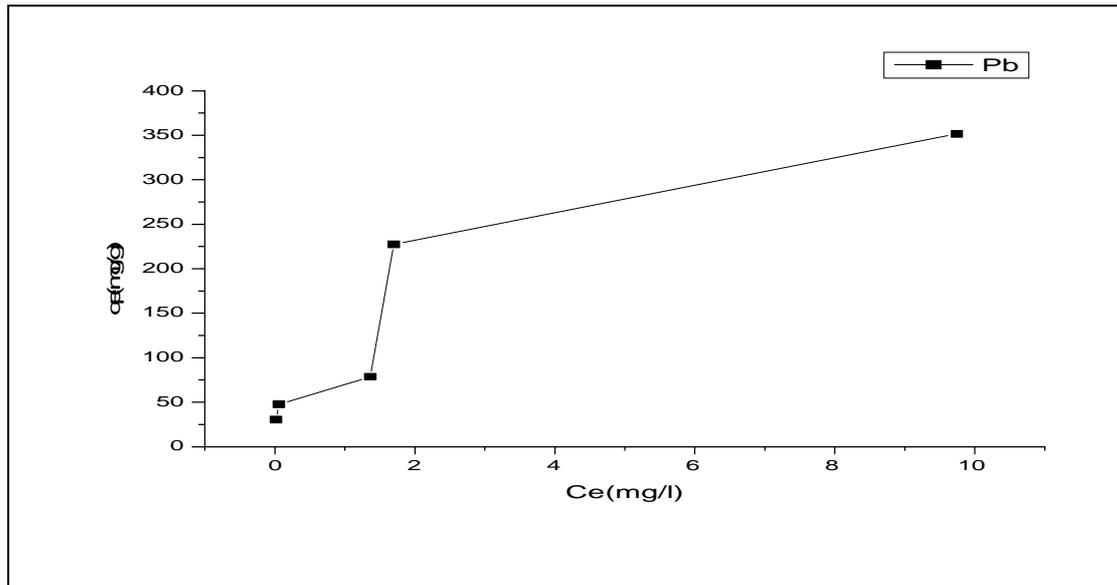
La cinétique d'adsorption rapide observée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface de l'adsorbant au début du processus d'adsorption. La diminution de la vitesse d'adsorption au cours du temps est due à l'occupation des sites encore vacants et à l'apparition des forces de répulsion entre les ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} adsorbés et ceux qui se trouvent en solution.

IV.5. Isotherme d'adsorption

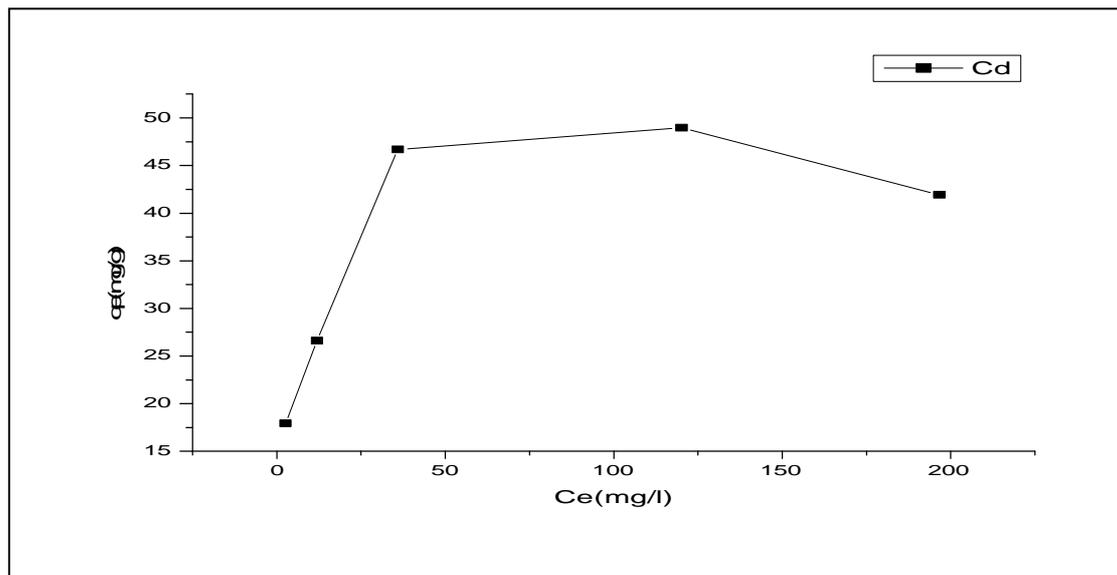
Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations initiales du plomb, cadmium et nickel pour une dose de l'adsorbant de 1g/L.

IV.5.1. Type d'isotherme d'adsorption

Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption nous avons représenté la quantité de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} adsorbé à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre C_e .



FigureIV.16.: Isotherme d'adsorption de Pb^{2+} sur l'hydroxyapatite, $PHi=4, V_{rot}=300tr/min$, $t=120$ minute, $T=20^{\circ}C$, $C_{susp}=1g/l$.



FigureIV.17.: Isotherme d'adsorption de Cd^{2+} sur l'hydroxyapatite, $PHi=4, V_{rot}=300tr/min$, $t=120$ minute, $T=20^{\circ}C$, $C_{susp}=1g/l$.

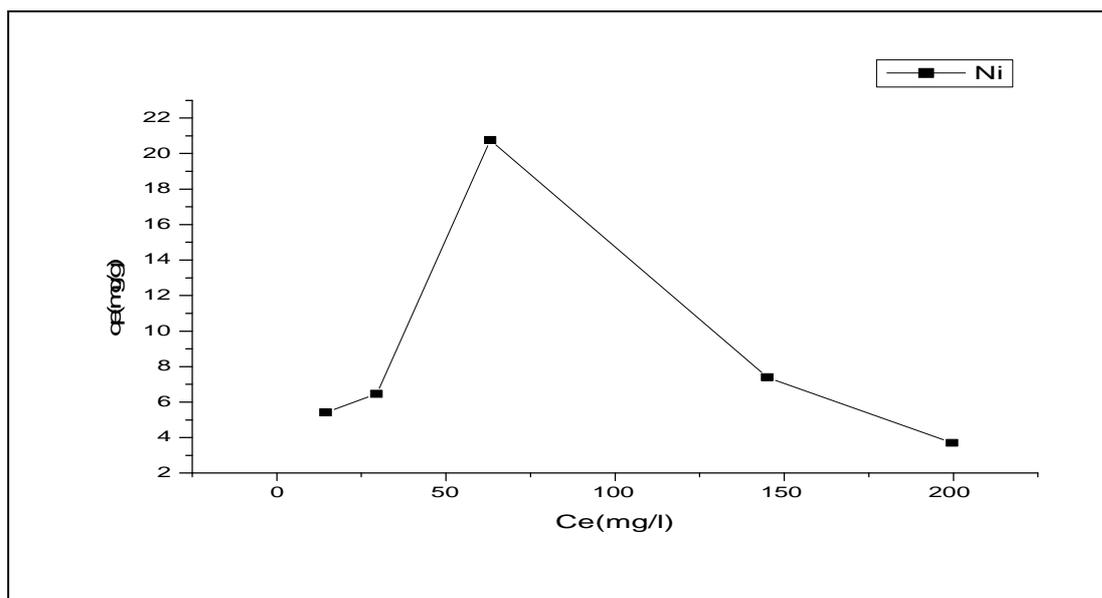


Figure IV.18: Isotherme d'adsorption de Ni^{2+} sur l'hydroxyapatite, $\text{PHi}=4, V_{\text{rot}}=300\text{tr/min}$, $t=120$ minute, $T=20^\circ\text{C}$, $C_{\text{susp}}=1\text{g/l}$.

Les courbes d'isothermes d'adsorption indiquent que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini de l'adsorbant, que chaque site n'est accessible de fixer qu'un seul ion et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins, d'autre part l'absence de palier aux fortes concentrations, indique une mésoporosité développée.

Ce type d'isotherme peut être décrit par le modèle de Freundlich et Langmuir. Celles-ci sont généralement utilisées pour décrire l'adsorption des métaux lourds sur des supports d'origine minérale.

IV.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour la description d'une interaction entre les molécules d'adsorbant et la surface de l'adsorbant. Pour l'analyse de nos résultats, nous avons utilisé les modèles de Langmuir et de Freundlich, présentés dans la partie théorique.

IV.5.2.1. Isotherme de langmuir

Les figures IV.19, IV.20 et IV.21 montrent la linéarisation des données expérimentales $(C_e/q_e) = f(C_e)$ obtenues lors de l'adsorption des ions métalliques par l'HAP_N.

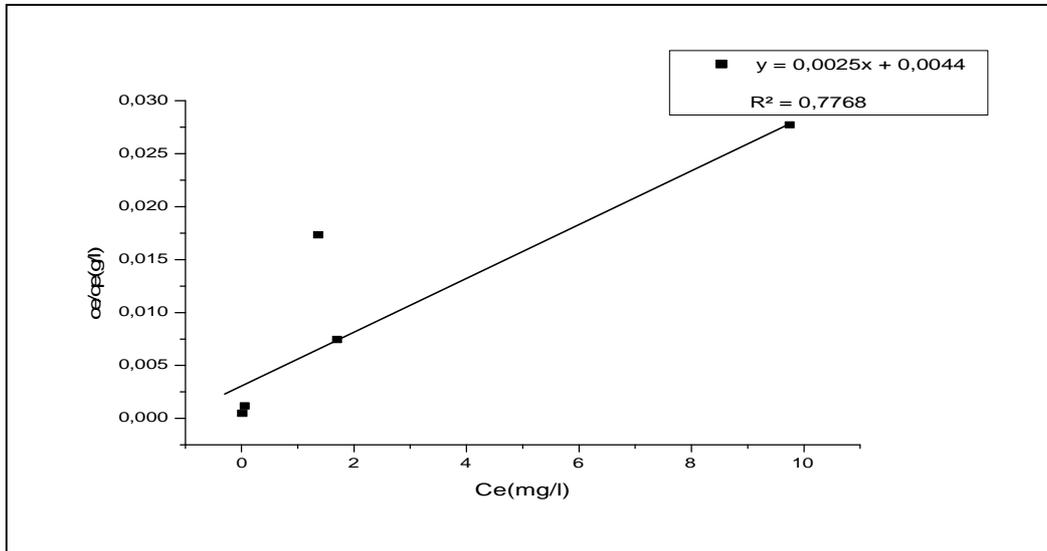


Figure IV.19: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir, pH=4, [Pb²⁺]=100ppm, C_{susp}=1g/l, T=20°C, t= 120 min, V_{rot}=300tr/min.

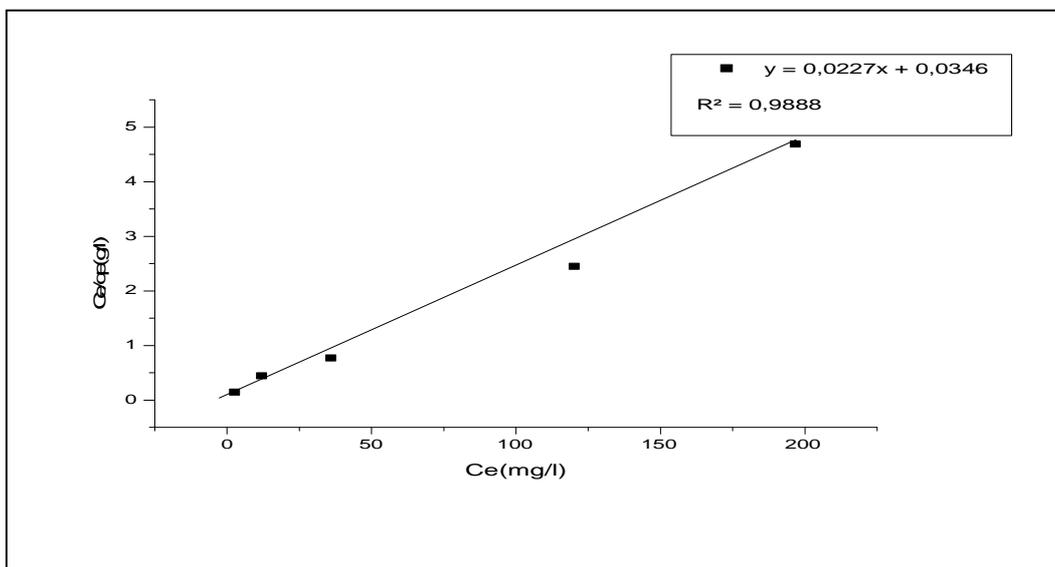


Figure IV.20: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir, pH=4, [Cd²⁺]=100ppm, C_{susp}=1g/l, T=20°C, t= 120 min, V_{rot}=300tr/min.

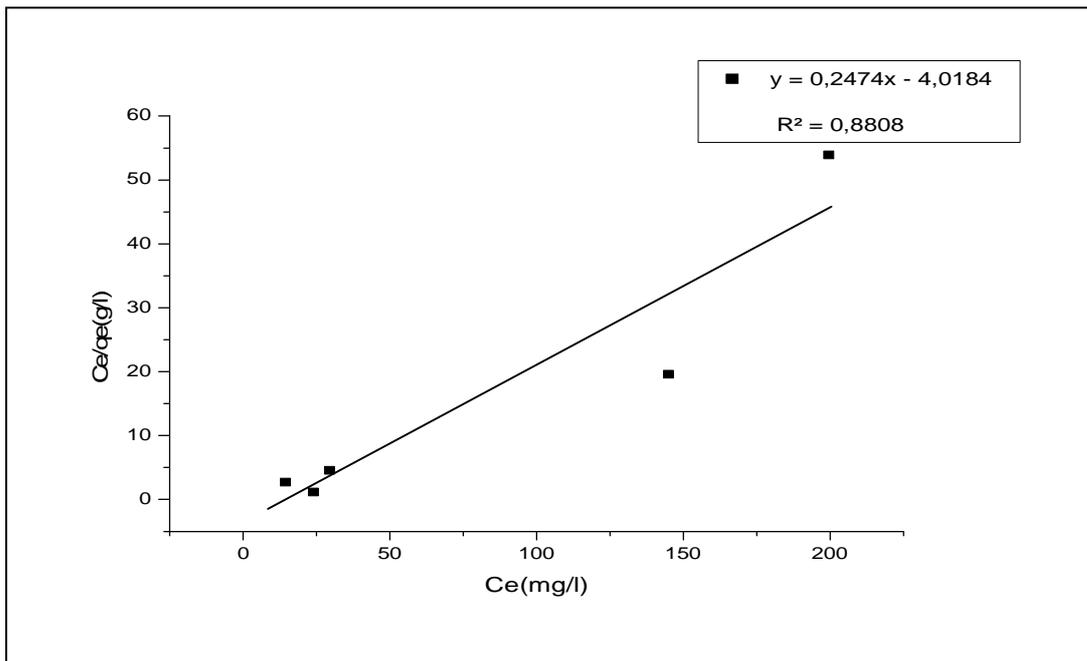


Figure IV.21: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir, pH=4, $[Ni^{2+}] = 100 \text{ ppm}$, $C_{\text{susp}} = 1 \text{ g/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$, $V_{\text{rot}} = 300 \text{ tr/min}$.

❖ **Calcul des constantes de langmuir**

Tableau IV.1: Valeurs des constantes de Langmuir.

Adsorbat	Qm (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L					R ²
			25ppm	50ppm	100ppm	200ppm	300ppm	
Pb	400	0,5681	0,0657	0,034	0,0173	0,0087	0,0058	0,7768
Cd	44,0528	0,6236	0,0602	0,031	0,0157	0,0079	0,0053	0,9888
Ni	4,0420	-	-	-	-	-	-	0,8808

D'après ces résultats, on déduit que les valeurs du coefficient de corrélation correspondent au modèle de Langmuir met en évidence que l'adsorption des ions Cd^{2+} et Ni^{2+} obéit au modèle de Langmuir, ce n'est pas le cas du plomb. Ainsi, les valeurs de R_L calculés pour les deux métaux Plomb et Cadmium sont comprises entre 0 et 1, ce qui signifie que leur adsorption sur notre poudre d'hydroxyapatite est favorable; contrairement au Nickel qu'il a des valeurs de R_L inférieur à 1.

IV.5.2.2. Isotherme de Freundlich :

Le tracé de $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$ a conduit aux figures IV.22, IV.23 et IV.24. Ces figures nous permettent de calculer les constantes de Freundlich K_F et $1/n$.

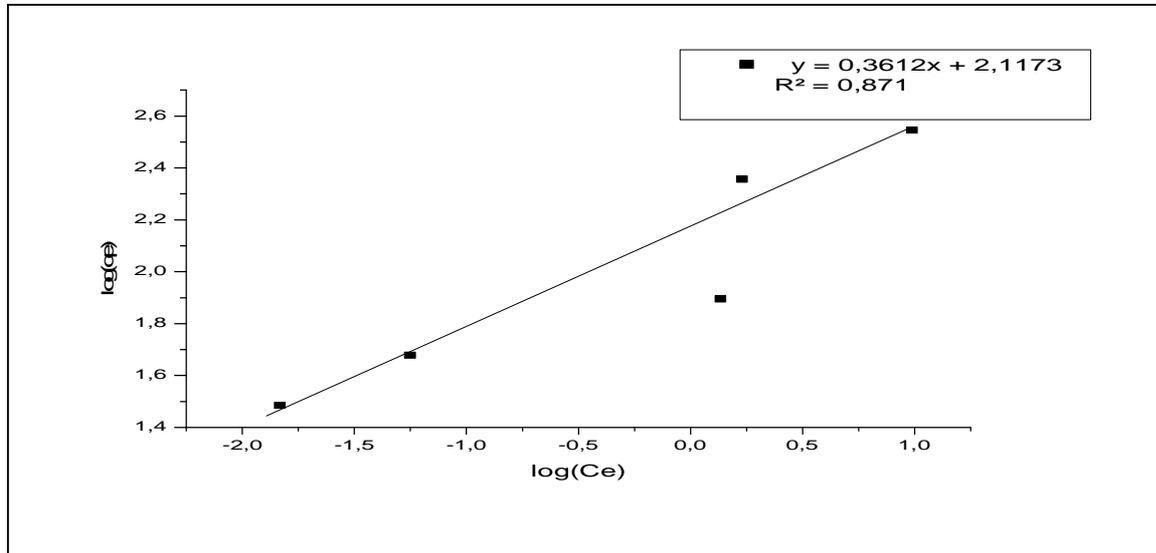


Figure IV.22: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich, pH=4, $[Pb^{2+}] = 100\text{ppm}$, $C_{\text{susp}} = 1\text{g/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 120\text{min}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$.

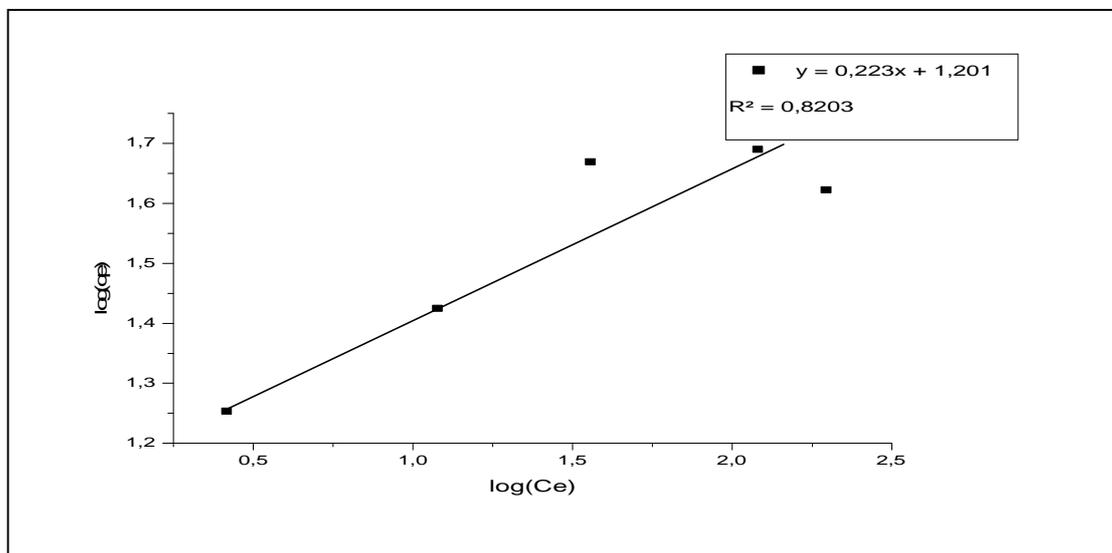


Figure IV.23: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich, pH=4, $[Cd^{2+}] = 100\text{ppm}$, $C_{\text{susp}} = 1\text{g/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 120\text{min}$, $V_{\text{rot}} = 300\text{tr/min}$.

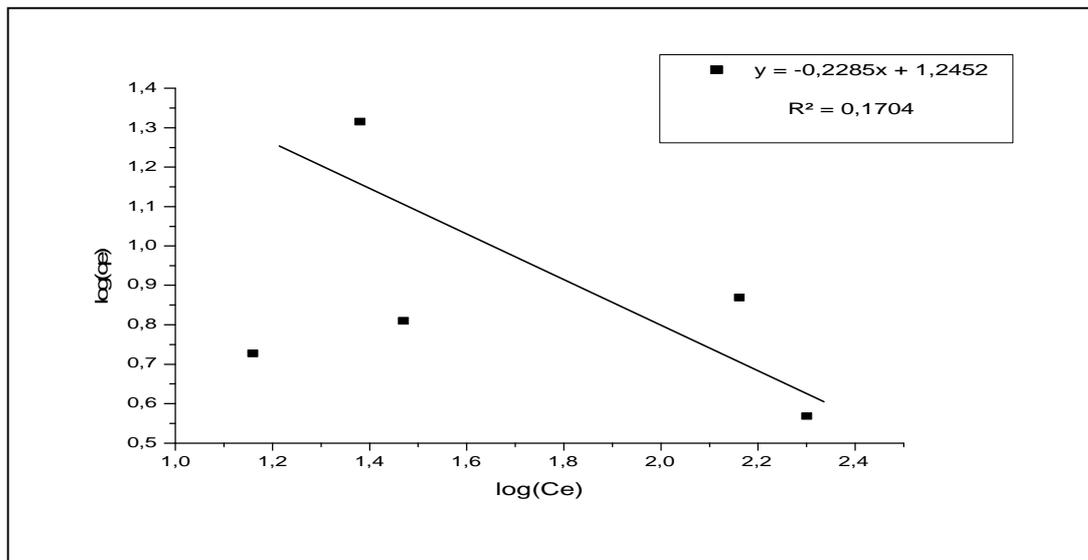


Figure IV.24: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich, pH=4, $[\text{Ni}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$, $C_{\text{susp}} = 1 \text{ g/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$, $V_{\text{rot}} = 300 \text{ tr/min}$.

❖ **Calcul des constantes de Freundlich.**

Tableau IV.2: Valeurs des constantes de Freundlich.

adsorbant	K_F	$1/n$	n	R^2
Pb	8,3086	0,3612	2,7685	0,8710
Cd	3,3234	0,223	4,4843	0,8203
Ni	3,4736	-0,2285	-4,3763	0,1704

D'après ces résultats, les valeurs de $1/n < 1$, l'adsorption est favorable.

Les valeurs des coefficients de corrélation obtenue selon les deux modèles montrent que l'adsorption obéit au modèle de Langmuir qu'à celui de Freundlich pour le Cd^{2+} et le Ni^{2+} , et obéit au modèle de Freundlich qu'à celui de Langmuir pour le Pb^{2+} .

IV.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant les deux modèles cinétiques déjà cités dans l'étude bibliographique, à savoir le modèle du pseudo-premier ordre proposé par Lagergren, et celui du pseudo-second ordre de Ho et Mc Kay. Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2 .

- Pour le modèle du pseudo-premier ordre, les R^2 ont été déterminés après représentation de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps t (min).

- Pour le modèle du pseudo-second ordre, la représentation de t/qt en fonction du temps a permis aussi la détermination des R^2 .

IV.6.1. Modèle cinétique de premier ordre

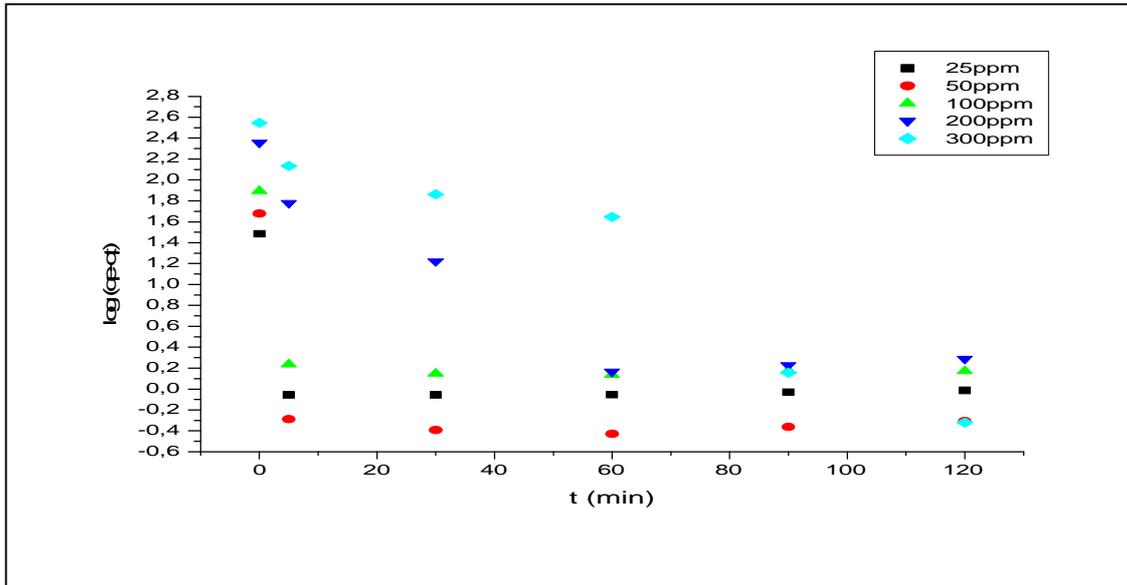


Figure IV.25 : représentation graphique de Plomb selon le modèle de premier ordre.

pHi=4, $V_{rot}=300tr/min$, t=120 minute, T=20°C, $C_{susp}=1g/l$.

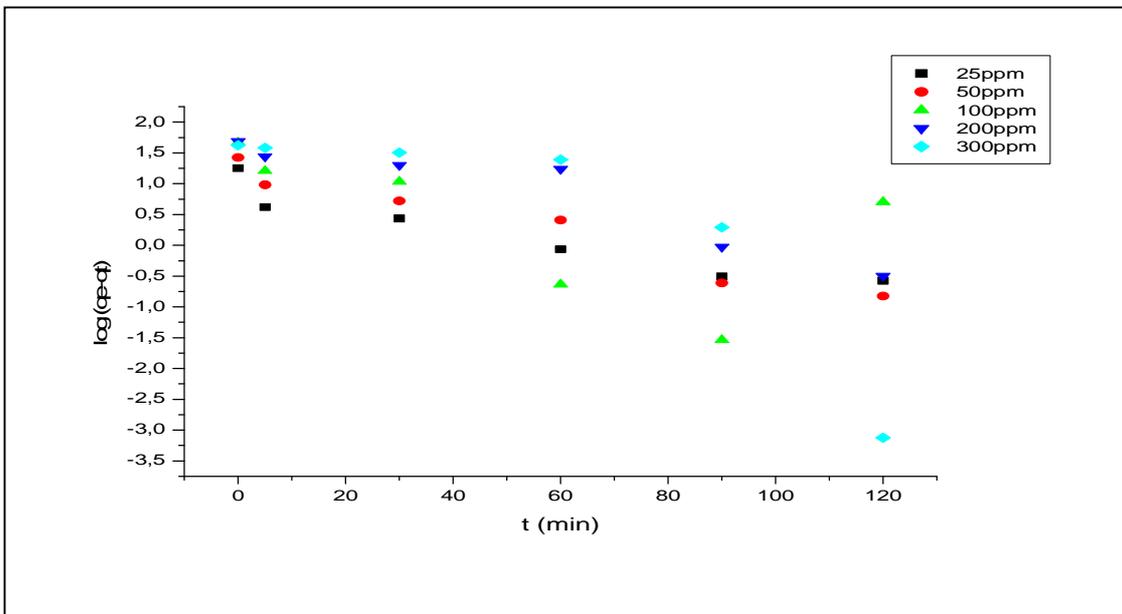
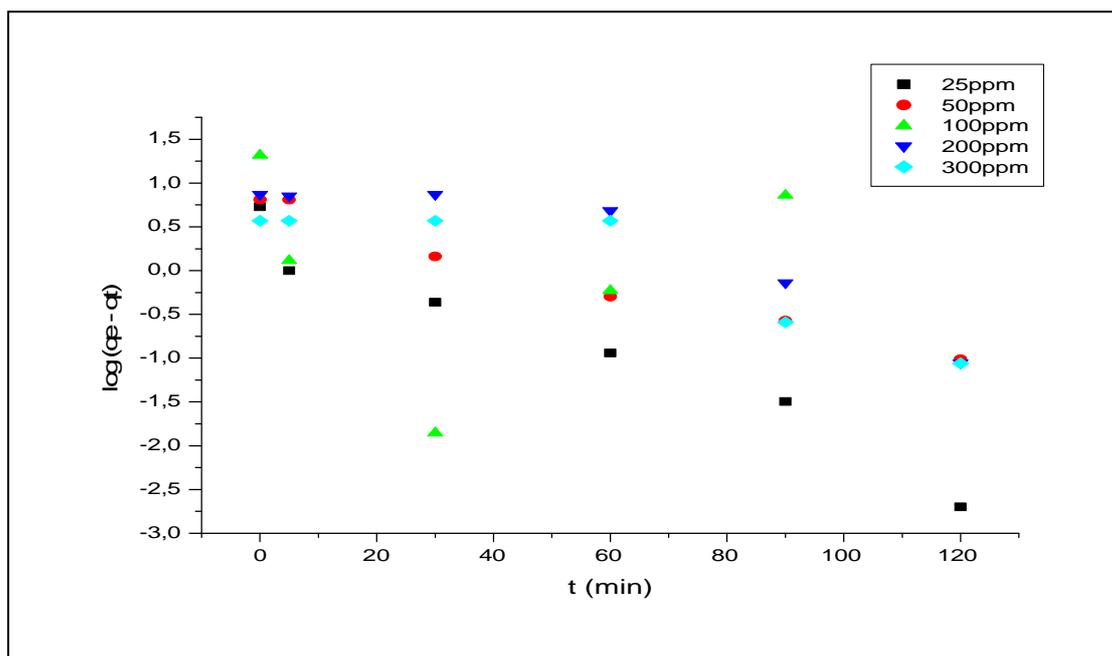


Figure IV.26 : représentation graphique de Cadmium selon le modèle de premier ordre.

pHi=4, $V_{rot}=300tr/min$, t=120 minute, T=20°C, $C_{susp}=1g/l$.



FigureIV.27 : représentation graphique de Nickel selon le modèle de premier ordre. $pHi=4, V_{rot}=300tr/min$, $t=120$ minute, $T=20^{\circ}C$, $C_{susp}=1g/l$.

Tableau IV.3: constantes de vitesse K_1 et quantité de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} adsorbé à l'équilibre (q_e).

Adsorbat	C (mg/l)	K_1 (m^{-1})	q_e (cal) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
Pb	25	0,0147	1,7170	30,5498	0,25
	50	0,0207	1,5506	47,6601	0,27
	100	0,01796	2,3586	78,5902	0,29
	200	0,03915	6,5123	227,4495	0,78
	300	0,05342	12,3690	351,5647	0,94
Cd	25	0,03224	2,4756	17,9365	0,90
	50	0,0419	3,5826	26,6232	0,95
	100	0,0359	3,3191	46,6817	0,37
	200	0,0405	5,7747	48,9631	0,90
	300	0,0755	9,1559	41,9926	0,71
Ni	25	0,0566	1,5747	5,3385	0,96
	50	0,0352	2,1459	6,4573	0,98
	100	-	0,8897	20,719	0,075
	200	0,0345	3,0395	7,4005	0,84
	300	0,0315	2,2275	3,7006	0,80

D'après les courbes obtenues, on constate que la constante de vitesse varie en fonction de la concentration initiale en Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} .

D'autre part si on se base sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) on peut dire que la cinétique d'adsorption de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sur l'HAP_N ne montre pas une bonne linéarité, ce qui signifie que l'adsorption n'obéit pas au modèle cinétique de premier ordre.

Ainsi que l'écart important entre $q_{e(cal)}$ et $q_{e(exp)}$, nous permet de confirmer que la cinétique d'adsorption n'est pas de premier ordre.

IV.6.2. Modèle cinétique d'adsorption de second ordre

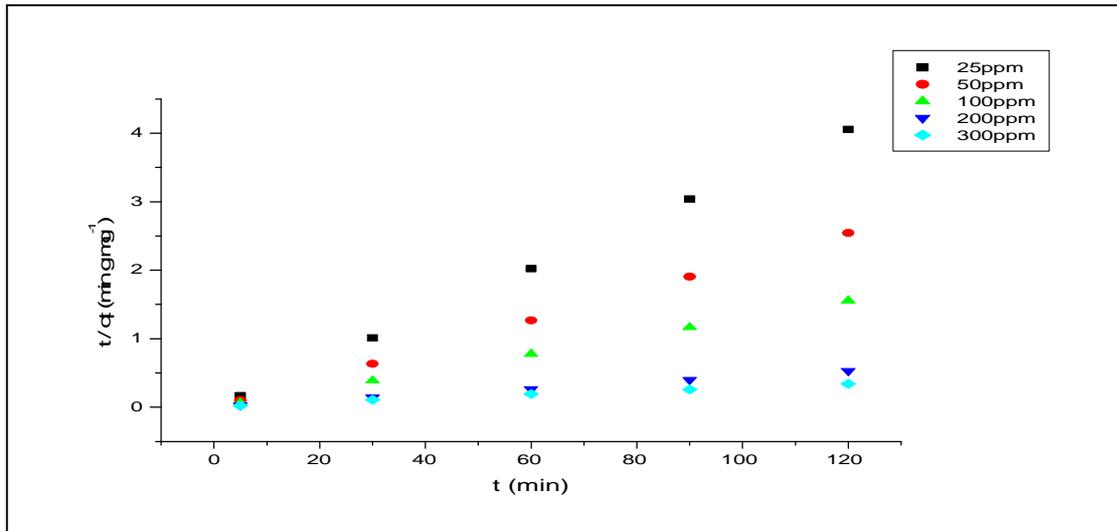


Figure IV.28: Représentation graphique de Plomb selon le modèle de second ordre, pH=4, $C_{susp}=1g/l$, $T=20^{\circ}C$, $t=120\text{ min}$, $V_{rot}=300tr/min$.

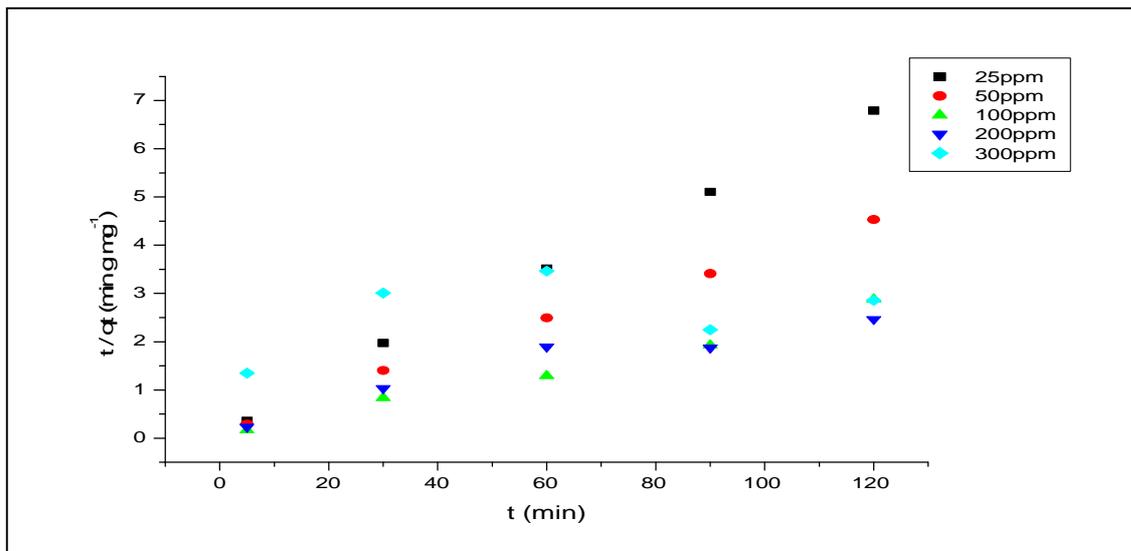


Figure IV.29: Représentation graphique de cadmium selon le modèle de second ordre, pH=4, $C_{susp}=1g/l$, $T=20^{\circ}C$, $t=120\text{ min}$, $V_{rot}=300tr/min$.

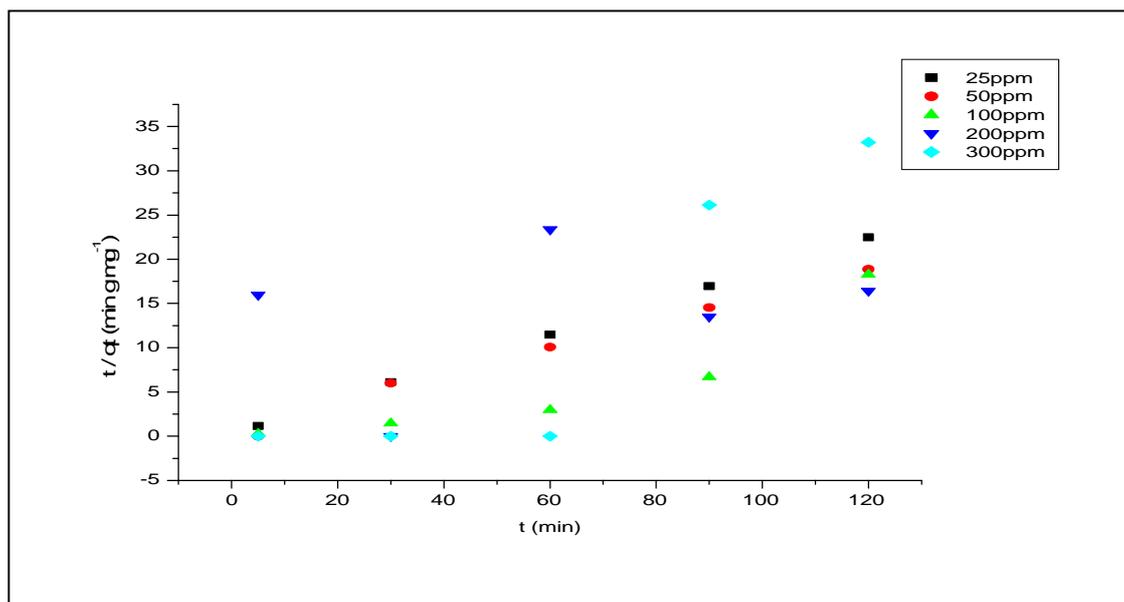


Figure IV.30: Représentation graphique de Nickel selon le modèle de second ordre, pH=4, $C_{susp}=1\text{g/l}$, $T=20^\circ\text{C}$, $t=120\text{ min}$, $V_{rot}=300\text{tr/min}$.

Tableau IV.4: Constantes de vitesse K_2 et quantités de Pb^{2+} , Cd^{2+} , et de Ni^{2+} adsorbées à l'équilibre (q_e).

Adsorbat	C (mg/l)	K_2 (m^{-1})	q_e (cal) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
Pb	25	-0,4080	29,5857	30,5498	1
	50	-0,4085	47,1698	47,6601	1
	100	-0,5633	76,9230	78,5902	1
	200	0,0022	232,5581	227,4495	0,998
	300	$3,66 \cdot 10^{-4}$	370,3704	351,5647	0,9941
Cd	25	0,0159	18,1488	17,9365	0,9989
	50	0,0057	27,7008	26,6232	0,9967
	100	0,0107	44,4444	46,6817	0,9855
	200	0,0459	55,2486	48,9631	0,9094
	300	$2,49 \cdot 10^{-5}$	136,9863	41,9926	0,1691
Ni	25	0,0873	5,4229	5,3385	0,9998
	50	0,1286	6,2893	6,4573	0,9892
	100	-0,0073	6,9589	20,719	0,8123
	200	$2,58 \cdot 10^{-4}$	19,0839	7,4005	0,0789
	300	-0,0133	3,0988	3,7006	0,8108

Comme il est montré dans le Tableau VI .4 et Figure VI.30, le modèle cinétique du pseudo-second ordre convient très bien à l'adsorption des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sur

l'hydroxyapatite. Les constantes de vitesse d'adsorption sont ainsi déduites, pour chaque cas, à partir de l'ordonnée à l'origine.

VI.6.3. Modèle de diffusion interne (intra-particulaire)

L'étude du modèle de diffusion intra-particulaire est définie par le tracé des courbes qt en fonction de $t^{1/2}$. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales en Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sont représentés sur les figures IV.31, IV.32, IV.33. La représentation de (qt) en fonction de $(t^{0.5})$ permet de calculer la constante de vitesse K_d (tableau IV.31, IV.32, IV.33) et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

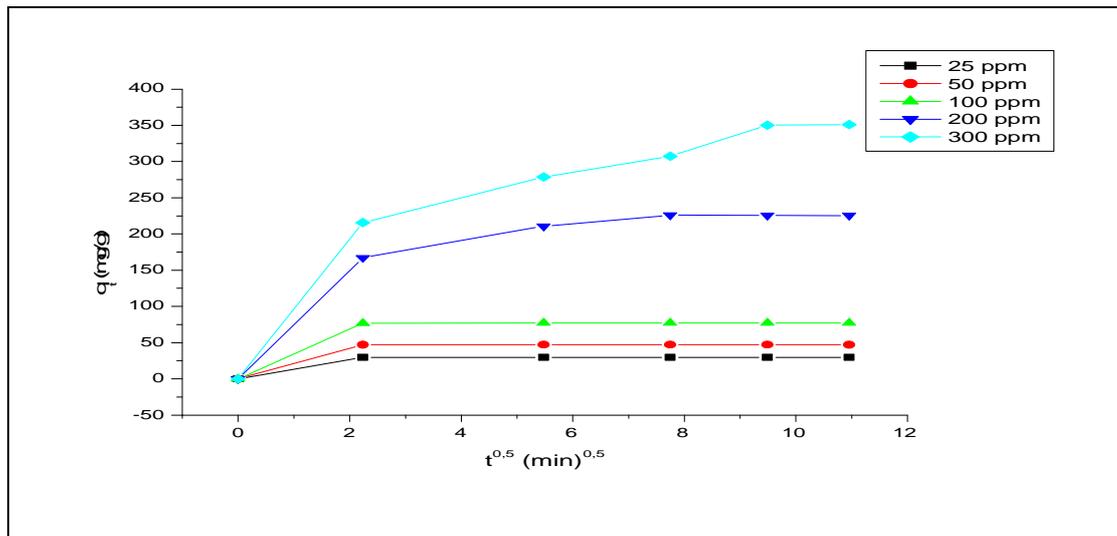


Figure IV. 31. Représentation graphique de plomb selon le modèle intra-particulaire pour différentes concentration initiales, pH=4, $C_{susp}=1g/l$, $T=20^{\circ}C$, $V_{rot}=300tr/min$.

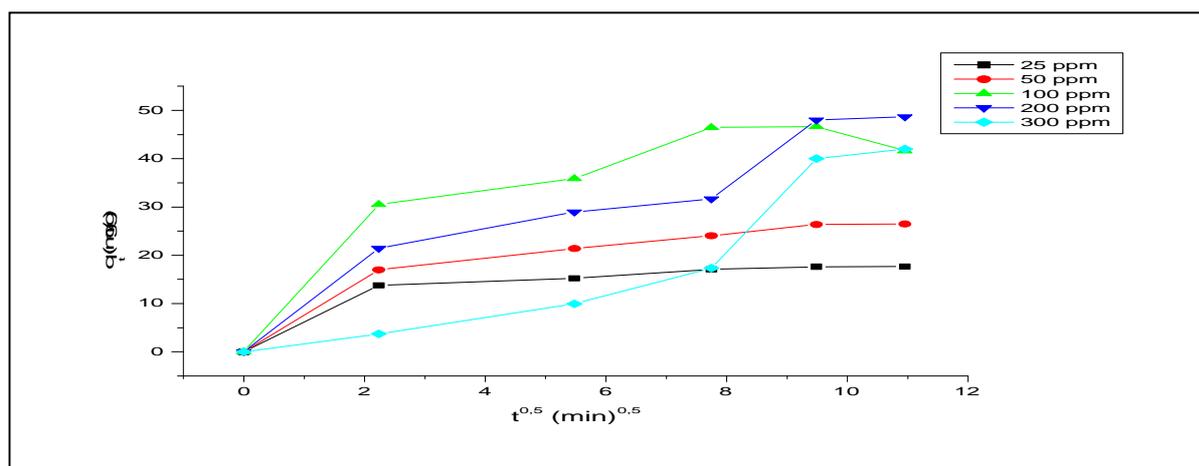


Figure IV.32. Représentation graphique de cadmium selon le modèle intra-particulaire pour différentes concentration initiales, pH=4, $C_{susp}=1g/l$, $T=20^{\circ}C$, $V_{rot}=300tr/min$.

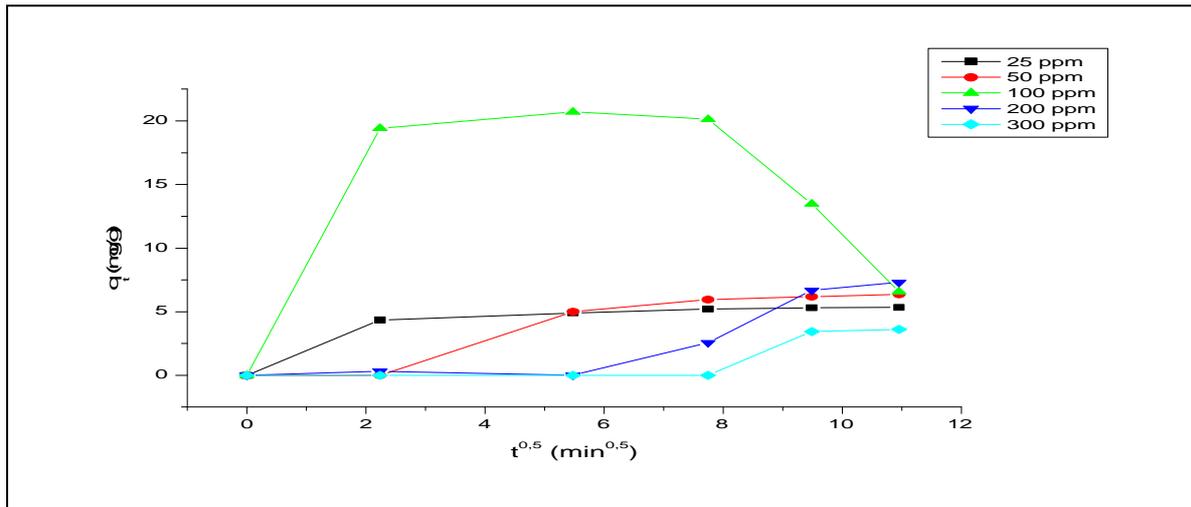


Figure IV.33. Représentation graphique de nickel selon le modèle intra-particulaire pour différentes concentration initiales, pH=4, $C_{susp}=1g/l$, $T=20^{\circ}C$, $V_{rot}=300tr/min$.

D'après les tracés des courbes q_t en fonction de $(t^{0.5})$ pour différentes concentrations initiales, il est évident que quelle que soit la concentration initiale en Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} que le processus d'adsorption se déroule en trois étapes.

La première portion des droites correspond à la diffusion de l'adsorbant du sein de la solution à la surface de l'adsorbant ou à travers la couche limite qui entoure l'adsorbant. Les deuxièmes portions des droites décrites une adsorption graduelle ou la diffusion intra-particulaire dans les macros, méso et micropores est l'étape limitante. Le troisième segment des droites est attribué à l'établissement d'un équilibre.

Ces droites ont permis de calculer les constantes de vitesse correspondant à la diffusion à travers la couche limite (K_{d1}) et à la diffusion intra-particulaire (K_{d2}). Les valeurs obtenues sont représentés dans les tableaux IV.5, IV.6 et IV.7.

Tableau IV.5. Valeurs de constantes de diffusion intra-particulaire pour Pb.

T(°C)	C ₀ (mg/l)	K _{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	R ²	K _{d2} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	R ²
20°C	25	13,27	1	-0,0172	0,8695
	50	21,085	1	-0,0166	0,5794
	100	34,377	1	-0,0206	0,5585
	200	74,78	1	2,5936	0,6665
	300	96,445	1	14,456	0,9346

TableauIV.6.Valeurs de constantes de diffusion intra-particulaire pour Cd.

T (°C)	C ₀ (mg/l)	K _{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	R ²	K _{d2} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	R ²
20°C	25	6,1543	1	0,4544	0,8617
	50	7,5996	1	0,991	0,9405
	100	13,65	1	1,1449	0,2825
	200	9,5753	1	4,1119	0,8582
	300	7,6597	1	6,5078	0,9083

TableauIV.7.Valeurs de constantes de diffusion intra-particulaire pour Ni.

T(°C)	C ₀ (mg/l)	K _{d1} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	R ²	K _{d2} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	R ²
20°C	25	1,9417	1	0,0787	0,8778
	50	6,2445	1	0,2444	0,907
	100	8,6862	1	-2,5935	0,8488
	200	2,14	1	1,4384	0,9558
	300	1,339	1	0,7712	0,7955

Ces résultats montrent que les constantes de vitesse K_{d1} sont supérieures à K_{d2}, ce qui indique que la diffusion intra-particulaire est celle qui contrôle la cinétique d'adsorption.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce mémoire, sont réalisés au laboratoire de Génie de l'environnement de l'université de Bejaia. L'objectif de notre étude était l'élaboration de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel du minerai de Djebel Onk (Tébessa) et son application pour l'étude de l'adsorption du mélange ternaire Pb-Cd-Ni en solution aqueuse.

Dans la première partie, nous avons synthétisé deux poudres d'hydroxyapatite, l'une synthétique en milieu eau-éthanol et l'autre à partir du phosphate noir. Ces poudres ont été soumises à une calcination à 200°C et ensuite caractérisées par différentes méthodes d'analyse disponibles au laboratoire (DRX, IRTF et le BET). Ces caractéristiques ont été confrontées à celles décrites dans la littérature.

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

- L'analyse de la structure, nous a permis de situer notre matériau qui est comparable à celui présenté dans la fiche ASTM. Sur les différents diagrammes IR nous avons retrouvé les différents groupements contenus soit dans l'hydroxyapatite naturelle ou dans l'hydroxyapatite synthétique.
- L'hydroxyapatite préparé à base d'un processus naturel possède une surface spécifique ($SS = 95,685 \text{ m}^2/\text{g}$) élevée par rapport à l'hydroxyapatite synthétique ($SS = 47,776 \text{ m}^2/\text{g}$). Elles sont relativement importantes comparées à celles citées dans la littérature qui sont de $26,6 \text{ m}^2/\text{g}$ [69] et $22 \text{ m}^2/\text{g}$ [70].
- Les valeurs du pH_{pzc} pour les deux poudres préparées ont été déterminées. Elles sont de l'ordre de 6,8 et 8,4 pour HAP_N et HAP_S respectivement.

Notre étude a eu comme objectif le traitement d'une solution chargée en métaux lourds Plomb, Cadmium et Nickel par le biais d'adsorption sur un support minérale.

Nos expériences ont donc été réalisées en maintenant les paramètres suivants constants

- La durée de contact adsorbat-adsorbant à 120mn
- La température à 20°C

- Le volume de la solution traité à 500ml
- La vitesse d'agitation du mélange réactionnel à 300tr/mn

Les conditions optimales assurant le meilleur taux d'adsorption des trois métaux

Sont :

- pH=4 ;
- $C_{\text{susp}}=100\text{mg/L}$;
- $M_{\text{adsorbant}}=5\text{g/l}$;

L'étude de l'adsorption des trois métaux sur l'hydroxyapatite a montré l'efficacité de l'adsorbant à éliminer les métaux lourds, avec comme détail, les points suivants :

- Une capacité d'adsorption sur HAP_N avec des taux d'élimination allant jusqu'à 99% pour le plomb ; 87 % pour le cadmium et 26% pour le nickel.
- L'ordre de sélectivités de l'adsorbant vis-à-vis des trois métaux est de l'ordre: Pb > Cd > Ni
- La cinétique d'adsorption sur HAP est très rapide en comparaison à d'autres études, Particulièrement pour les cations Pb²⁺. sa modélisation a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre. L'ordre décroissant des vitesses d'adsorption est $k_{2Pb} > k_{2Cd} > k_{2Ni}$
- Les valeurs des coefficients de corrélation obtenue selon les deux modèles d'isothermes étudiés montrent que l'adsorption obéit au modèle de Langmuir qu'à celui de Freundlich pour le Cd²⁺ et le Ni²⁺, et obéit au modèle de Freundlich qu'à celui de Langmuir pour le Pb²⁺.

En guise de perspectives, il nous paraît intéressant de poursuivre cette étude en faisant varier d'autres paramètres susceptibles d'influencer sur le processus d'adsorption tels que la température , la vitesse d'agitation et d'étudier la régénération des adsorbants.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]- K.BENAOUMEUR, « Adsorption des métaux lourds sur support minéral, l'hydroxyapatite », Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, (2011).
- [2]- J.GOMEZ- V.SERRANO, & P.Alvarez, Journal of, Hazardous Materials, (2009).
- [3]- D. MARCHAT, « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique: etude cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2005).
- [4]- L. CHETIBI, « Elaboration et étude des biomatériaux nanostructures de type hydroxyapatite/mwcnts/tio2/ti », Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, (2014).
- [5]- D.HUYNH « Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique » Thèse de Doctorat, Université Paris Est, (2009).
- [6]- H. SAOULI, « Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, (2011).
- [7]- S. WASAY-A. BARRINGTON-S. TOKUNAGA, « Water, Air and Soil Pollution », pp. 301-314, (2001).
- [8]- Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, « Les Métaux Lourds », Dossier SAM, (1997).
- [9]- M. BENEDETTO, les métaux lourds, Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, (1997).
- [10]- 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 Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, (2012).
- [11]- <http://www.lenntech.fr/francais/tableau-periodique.htm#ixzz3aFRwtn3E>.
- [12]- W. JAMES, « Inorganic Contaminants of Surface Water, Research and Monitoring Priorities », Springer-Verlag NewYok, (1991).
- [13]- D. WILLIAMS, Proc of a Consensus Conf. of the Eur. Soc. for biomaterial, Elsevier New York 4, (1986).
- [14]- S. Wasay - A. Barrington - S. Tokunaga S. Water, Air and Soil Pollution 127, pp.301-314, (2001).
- [15]- Les données de l'IBGE, « Interface Santé et Environnement» , Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement / Observatoire des Données de l'Environnement, (2002).

- [16]- Pertinence d'un dépistage du saturnisme et de mesures de l'imprégnation de la population en cadmium sur le secteur de Montagne-du-Nord; Rapport final Drass Nord-Pas-de-Calais Cire Nord-Pas-de-Calais.
- [17]- R. ARAUJO, « Evaluation de la contamination actuelle de métaux lourds et certains composés organiques persistants chez des poissons d'intérêt sportif du fleuve Saint-Laurent à Québec », Maitrise en Environnement. Université de Sherbrooke, (2013).
- [18]- KIM C., LEE Y., ONG S.K. Chemosphere, pp.845-853, (2003).
- [19]- C.E.CHITOUR, Physico-Chimie des surfaces. Ed.O.P.U, Alger, (1992).
- [20]- D. RUTHVEN, « Principles of adsorption and absorption processes », Ed. Willey, NEW YORK, (1984).
- [21]- I.D. SMICIKLAS – K. MILANJIC, « Separation and purification Technology», pp.185.194, (2000).
- [22]- S. MATINARO – A. CONCAS - M. PISLL - G. CAO, Chemical engineering journal , pp. 271-284, (2008).
- [23]- L. MARCOS, « Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modelés », Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique, Université de Nantes, (2001).
- [24]- I. MARTINELLI, « Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquée de Lyon, (1999).
- [25]- L.SIGG - P. BERHA - W. STUMM, « chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement », pp. 567, (1999).
- [26]- S. MANDJINY - A. ZOUBOULIS - K. MATIS, separation science and technology, pp.2963-2978, (1995).
- [27]- D.PIOT, « Etude de l'adsorption rapide d'un filtre au charbon actif biologique », Mémoire de Magister, Ecole polytechnique de Montréal, (1988).

- [28] - FAO LIBRARY AN :135790. Document technique de la CECPI N° 30 EIFAC/T 30. Commission Européene consultative pour les pêches dans les eaux intérieures. Organisation des Nations Unies pour L'alimentation et L'agriculture.
- [29]- X. CHEN - J. WRIGHT - V. CONCA, Water, Air, and Soil Pollution, pp.98, (1997).
- [30]- W. RUDZINSKI - W. PŁAZINSKI, Kinetics of multi-site-occupancy adsorption at the solid/solution interfaces. The absolute rate theory approach. Annales, Universitatis Mariae Curie – Skłodowska, (2008).
- [31]- R. YANG, Adsorbents fundamentals and applications, Wiley interscience, (2003).
- [32]- L. SUN - F. MEUNIER, Adsorption, Aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur (J 2730), (2008).
- [33]- M. GUISET.- F. RIBEIRO, Les zéolithes un nano monde au service de la catalyse, EDP Sciences, (2006).
- [34]- D.D.DO, Adsorption analysis: Equilibria and kinetics, Imperial College Press, (1998).
- [35]- J. KELLER - R.STAUDT, Gas adsorption equilibria, Experimental Methods and Adsorptive Isotherms. Springer, (2005).
- [36]- Y.HO - S.McKay, « A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents », Trans IChem, (1998).
- [37]- R.MALHERBE, « Adsorption and diffusion in nanoporous materials. », (2007).
- [38]- D. M. RUTHVEN, « Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids », Mol.Sieve 7 pp.1-43(2008).
- [39]- Ho, Y. S. « Review of second-order models for adsorption systems », Journal of Hazardous Materials, pp. 681–689, (2006).
- [40]- D. F. WILLIAMS, J. BLACK, P. J. DOHERTY, Biomaterial-Tissue interfaces. Advances in biomaterials. elsevier, Amsterdam, (1992).
- [41]- K. D. JANDT, « advanced Engineering Materials », pp.9-12, (2007).
- [42]- H.J. BREME, V. BIEHL, J.A. « Hielsen,metals and implants. Metals as biomaterials, ed. wiley and sons », pp.36-71, (1998).

- [43]- E. CHABAULT, « nanofriction of UHMWPE on gold and cobalt- chromiumAlloys », Rapport de PFE INSA Clemson University, (2000).
- [44]- A. MICHIARDI, C. APARICIO, J.A. PLANELL, F.J. Gil, « Surface coating and technology », pp. 6484-6488 (2007).
- [45]- L. GRIFFITH, *Acta mater*, pp. 263-277, (2000).
- [46]- C. PICONI, G. MACCAURO, *Biomater*, pp. 1-25 (1999).
- [47]- P. DUCHEYNE, *Biomater* 20, pp.2287-2303 (1999).
- [48]- W. CALLISTER, *Fundamentals of Mater. Sci and Eng. secondedition*. Wiley&Sons, New York, (2005).
- [49]- D.EICHERT, DROUET, C, SFIHIA, H., REY, C., & COMBES, *Nano crystalline apatite based biomaterials*, Nova Science Publishers, (2009).
- [50]- J. PARK. « *Bioceramics: Properties, Characterizations, and Applications*. Springer », (2008).
- [51]- S. CIUCĂ., I. ANTONIAC, C. MOLAGIC, O. TRANTE, *Biomateriaux – București*, EdituraPrintech, (2001).
- [52]- H.BRADL, *Interface science and technology: Heavy metals in the environment Vol. 6*. Elsevier, (2005).
- [53]- R. T.YANG, « *Adsorbents, Fundamentals and applications* », Wiley Interscience, (2003).
- [54]- N. KADIM, « *Élaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnementale* », Mémoire de magister, Université de Béjaïa, (2014).
- [55]- K.YAMAMOTO, & S.OKONOGI, « *Adsorption of Pharmaceutical Organic Compounds onto PorousMaterials. Dans Surface of nanoparticles and porousmaterials* », (1999).
- [56]- L. EL HAMMARI, « *Synthèse et études physicochimiques des phosphates de calcium poreux greffes par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption* », laboratoire de Chimie Physique Générale à la Faculté des Sciences de Rabat, (2007).
- [57]- M. SLANSKY, « *Géologie des phosphates sédimentaires* », Mémoire de Magister, Bur. Rech.Géol.Min, 90 P 114, (1980).

- [58]- N. BARKA, A. ASSAABBANE, A. NOUNAH, L. LAANAB, Y. AITICHOU, « removal of textile dyes solutions by naturel phosphate as new absorbent », Science Direct, Desalination 235, p. 264-275, (2009).
- [59]- L. D. VISSE, « Les faciès phosphatés », Revue de l'IFP, n° spécial, pp. 87-98 (1953).
- [60]- <http://fr.wikipedia.org/wiki/phosphate>.
- [61]- M. LAROUCI, « Etude de la caractérisation et de la valorisation des phosphates sédimentaire du Djebel Onk/ Algérie », Thèse de Docteurat, Université Orleon, (1988).
- [62]- 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 de Bejaia, Algérie, (2001).
- [63]- N.BARAKA, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂», Thèse de Doctorat, Université IBN ZOHR, Juillet (2008).
- [64]- S. BARKOU, S. ANKIK, «Fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de chitosane», Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2013).
- [65]- M. HAMDADOU, « Caractérisation petro-mineralogique et sequentielle du gisement de phosphate de Djebel Onk (Algérie)», Thèse de Doctorat, .E.Scienc., ENSG Nancy, (1996).
- [66]- Codex oenologique international Chitosane COEI-1-CHITOS, (2009).
- [67]- R. JEANNET, LUMIERE.B, CHIRON.S, Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Edition BRGM.
- [68]- M. LAVERTU Z. XIA, A. SERREQUI, M. BERRADA, A. Rodrrigues, D. Wang, M. Buschmann and A. Gupta. J Pharm Biomed Anal 32, pp.1149–1158, (2003).
- [69]- S.K. NICOL, A.J. Clarke in: Proceedings of the Second International Symposium on the Composition, Properties and Fundamental structure of tooth Enamel, London, (1969).
- [70]- G.J. LEVINSKAS, W.F .NEUMAN, J. Phys. Chem. 59 pp.164(1955).
- [71]- R. A. YOUNG, « Some aspect of Cristal structural modeling of biological apatite », C. N. R. S. Paris, PP 21-40, (1975).
- [72]- N. BOUDRIES, «Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycilienne», Mémoire de Magistère, Ecole national polytechnique, (1997).

Résumé :

L'objectif visé dans ce travail consiste à préparer des poudres d'hydroxyapatites par différents précurseurs (naturels ou Synthétique). Nous avons procédé à l'élaboration de nos hydroxyapatites par la méthode de précipitation, le précurseur naturel utilisé est le phosphate noir de Djebel Onk (Tebessa), le précurseur chimique utilisé est le couple $[\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4]$. Les poudres préparées ont été caractérisées par la DRX, FTIR et le BET. Les résultats obtenus sont identiques à ceux rapportés dans la littérature. Les spectres de DRX montrent une phase majoritaire de l'hydroxyapatite, et la surface spécifique est de l'ordre de $95 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le principal objectif de cette étude est d'évaluer le pouvoir adsorbant de l'hydroxyapatite, vis-à-vis des cations métalliques Pb, Cd et Ni ; ainsi que les différents paramètres y influençant. Les résultats montrent une cinétique d'adsorption rapide pour les trois métaux (ne dépassant pas 2 heures) avec des taux élevés d'élimination (99%, 87% et 26% pour le Pb, Cd et Ni respectivement) ; la valeur optimale de pH étant 4, celles de la concentration en adsorbant est 5 g/l .

Mots clés : adsorption, métaux lourds, plomb, cadmium, nickel, hydroxyapatite.

Abstract

The aim had in this work consists in preparing powders of hydroxyapatites by various precursors (natural or Synthetic). We carried out the development of our hydroxyapatites by the method of precipitation, the natural precursor used is the black phosphate of Djebel Onk (Tebessa), the chemical precursor used is the couple $[\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4]$. The prepared powders were characterized by the DRX, FTIR and the Study Bureau. The results obtained identical to those are reported in the literature. The spectra of DRX show a majority phase of the hydroxyapatite, and specific surface is about $95 \text{ m}^2/\text{g}$.

Main goal of this study is to evaluate the adsorbing capacity of the hydroxyapatite, with respect to the metal cations Pb, Cd and Ni; as well as the various parameters influencing there. The results show fast kinetics of adsorption for three metals (not exceeding 2 hours) with high rates of elimination (99%, 87% and 26% for Pb, Cd and Ni respectively); the optimal value of pH being 4, those of the concentration while adsorbing is 5 g/l .

Keywords: adsorption, metals heavy, lead, cadmium, nickel, hydroxyapatite.