

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<sup>elle</sup> Tazibt Nedjma & M<sup>elle</sup> Moussaoui Nesrine**

**Pour l'obtention du Diplôme de Master**

**en**

**Génie des Procédés**

**Option : Génie des procédés des matériaux**

***Thème***

***Elaboration et caractérisation d'une hydroxyapatite : Application pour la rétention du cadmium***

**Soutenu le : 27/06/2018**

**Devant le jury composé de :**

Mme Malek Nouara

Présidente

Mme Yala Sabeha

Examinatrice

Mme Saker Salima

Examinatrice

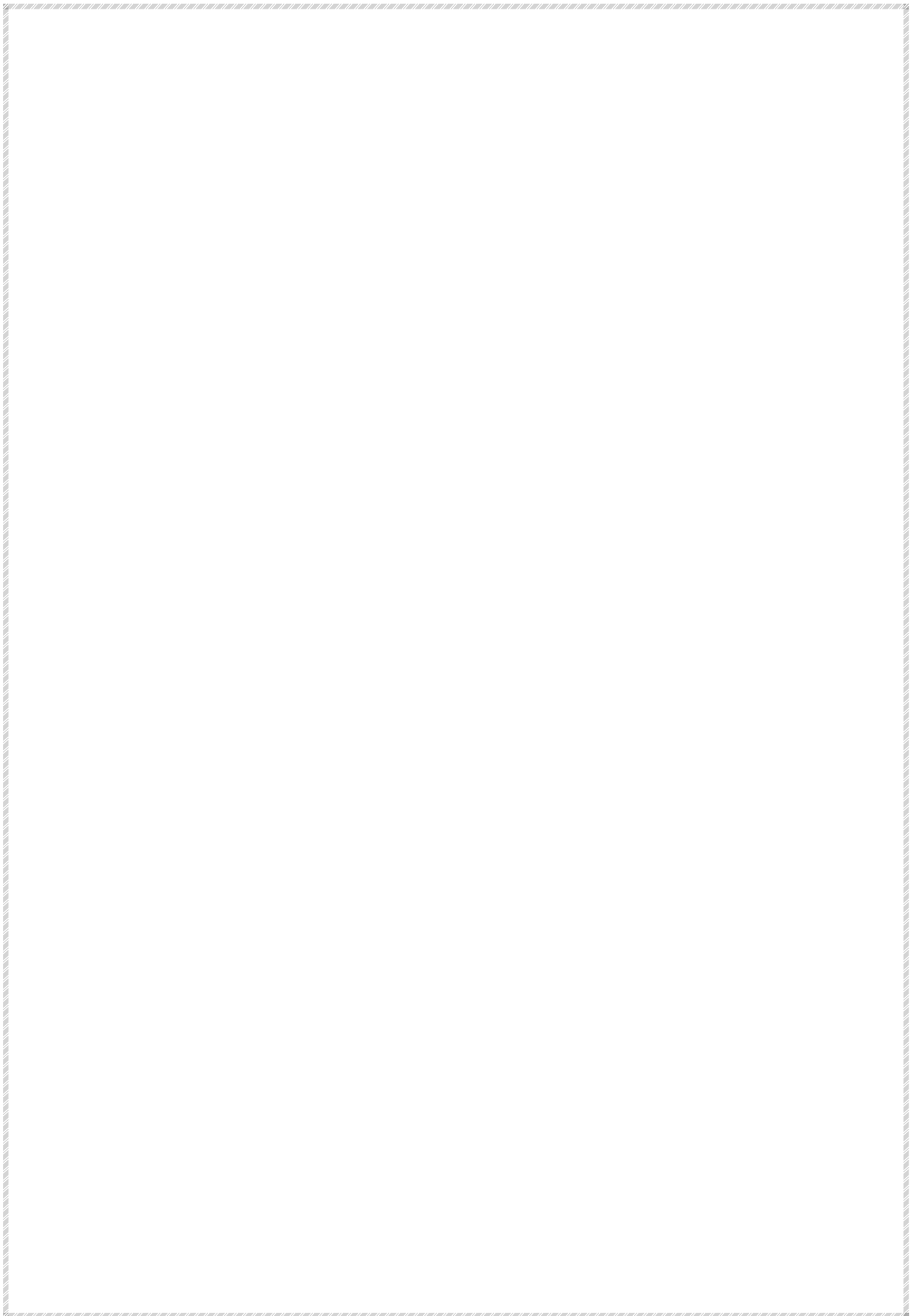
Mme Meski Samira

Rapporteur

Mr Khireddine Hafit

Co-Rapporteur

**Année universitaire 2017-2018**



# Remerciement

*Nous remercions tout d'abord dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour mener à bien ce travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire de Génie de l'environnement, Université Abderrahmane Mira de Bejaia et dirigé par Madame MESKI SAMIRA.*

*Nous remercions tout particulièrement notre promotrice Mme MESKI SAMIRA pour avoir dirigé ce travail, pour son aide, sa disponibilité et ses conseils qui nous ont été d'un grand profit.*

*Nous adressons notre profonde reconnaissance à notre Co-promoteur Mr. KHIRDDINE HAFIT pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous accueillant au sein de son laboratoire. On voudrait également lui exprimer nos vifs remerciements pour avoir mis tous les moyens à notre disposition tout au long de la réalisation de ce travail de recherche.*

*Nous exprimons nos sincères remerciements à Mme Malek.N pour l'honneur qu'il nous fait en président le jury de ce mémoire.*

*Nous tenons également à remercier Mme Yala. S et Mme Sakër. S pour avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes ingénieurs et techniciens du laboratoire de Génie des Procédés. Nous tenons à témoigner notre gratitude particulièrement à toutes ses personnes, en particulier Madame Ben Idir, Mr Hsene, Mr Kïtoun , Mme Bennamer et Mme Adrar.*

*Nous adressons un grand merci à l'ensemble du personnel de laboratoire (étudiants, enseignants, chercheurs) pour leurs conseils et leurs aides en particulier Mr Slimani Nadir.*

## *Dédicaces*

*En témoignage d'affection, d'amour et de grande reconnaissance, aux êtres les plus chers que j'ai dans la vie, qui ont toujours été à mes côtés et qui m'ont soutenu pendant les moments difficiles et je prie Dieu le tout puissant de les protéger et de leur accorder une longue vie.*

*... Mes parents,*

*À mes chers frères Nasser Eddine, Yacine, Ryad et mon beau frère Djamel.*

*À ma chère Sœur Amel et mes belles sœurs.*

*À toute ma famille mes grands parents, mes oncles, mes tantes.*

*À mes copines, Amel, Aziza, Salima, Fahima, Kamelia, Feriel.*

*À ma collègue Nesrine et toute sa famille.*

*À tous mes ami(e)s qui me sont cher(e)s,*

*À toute la promotion Génie des procédés des Matériaux 2018.*

*Nedjma.*

*En témoignage d'affection, d'amour et de grande reconnaissance, aux êtres les plus chers que j'ai dans la vie, qui ont toujours été à mes côtés et qui m'ont soutenu pendant les moments difficiles et je prie Dieu le tout puissant de les protéger et de leur accorder une longue vie.*

*... Mes parents,*

*À mes chères petits frères Syphax et Zizou,*

*À toute ma famille, mes grands parents, mes oncles, mes tantes en particulier Samira et mon oncle Massi,*

*À mes copines Lynda, Kenza, Nina, Rachida et Yasmine.*

*À ma collègue Nedjma et toute sa famille.*

*À tous mes ami(e)s qui me sont cher(e)s,*

*À toute la promotion Génie des procédés des Matériaux 2018.*

*Nesrine.*

# *Sommaire*

---

---

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
Références bibliographiques.....	4
<b>Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds et leurs processus de dépollution</b>	
I.1. Les métaux lourds.....	5
I.2. Origines des métaux lourds.....	5
I.3. La toxicité des métaux lourds.....	6
I.4. Les rejets des métaux lourds dans l'eau.....	7
I.5. Généralités sur le cadmium.....	8
I.5.1. Réactions chimiques pouvant affecter le cadmium en solution.....	9
I.5.2. Toxicité du cadmium.....	11
I.6. Procèdes de traitement des eaux contaminées par les métaux lourds.....	13
I.7. L'Adsorption.....	13
I.7.1. Les différents processus de transport dans les adsorbants.....	14
I.7.2. Isothermes d'adsorption.....	15
I.7.2.a. Isotherme de type H.....	16
I.7.2.b. Isothermes de type S.....	17
I.7.2.c. Isothermes de type L.....	17
I.7.2.d. Isothermes de type C.....	17
I.7.3. Modélisation mathématique des isothermes.....	17
I.7.3.a. Isotherme de Langmuir.....	17
I.7.3.b. Isothermes de Freundlich.....	19
I.7.3.c. Modèle de Temkin.....	20
I.7.3.d. Modèle d'Elovich.....	21
I.7.3.e. Modèle de Dubinin et Radushkevich (D-R).....	21
I.7.4. Cinétique d'adsorption.....	22
I.7.4.a. Modèle de premier ordre.....	21
I.7.4.b. Cinétique de second ordre.....	23
I.7.4.c. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	23
I.7.5 Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	23
I.7.5.a. L'énergie d'activation.....	23
I.7.5.b. Energie standard de Gibbs et l'entropie standard.....	24
I.7.6. Facteurs influents sur le phénomène l'adsorption.....	25

I.7.7. Choix des adsorbants.....	26
Références bibliographiques.....	27

## Chapitre II : Généralités sur les apatites

II.1. Les phosphate de calcium.....	31
II.2. Les apatites.....	32
II.3. Structure cristallographique de l'hydroxyapatite.....	32
II.4. Substitutions.....	33
II.4.1. Substitution d'ions de même charge et de taille différente.....	33
II.4.2. Substitution d'ions de charge et/ou de taille différente.....	34
II.5. Origine des apatites.....	35
II.5.1. Source biologique.....	35
II.5.2. Source naturelle.....	35
II.6. Méthodes de synthèses.....	35
II.6.1. Synthèse par voie aqueuse.....	35
II.6.2. Synthèse par voie hydrothermale.....	36
II.6.3. Synthèse par voie sol-gel.....	36
II.6.4. Méthode par voie sèche.....	36
II.7. Propriétés physico-chimiques de l'HAP.....	37
II.7.1. Solubilité de l'hydroxyapatite.....	37
II.7.2. Origine de la charge de la surface de l'hydroxyapatite.....	38
II.7.3. Surfaces spécifiques.....	40
II.7.4. Comportement thermique.....	41
II.8. Caractérisation de l'hydroxyapatite.....	42
II.8.1. Spectroscopie IR.....	43
II.8.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	45
II.9. Utilisation des apatites.....	46
II. 10. Mécanismes de rétention des métaux lourds par les apatites.....	47
II.10.1. Echange d'ions.....	47
II.10.2. Sorption par précipitation.....	47
II.10.2.a. Sorption par précipitation-dissolution.....	47
II.10.2.b. Sorption par précipitation de surface.....	48
II.10.3. Diffusion dans la phase solide.....	48



Références bibliographiques.....	49
----------------------------------	----

### **Chapitre III : Synthèses des poudres et Caractérisation**

III.1. Synthèse des apatites.....	54
III.1.1. Synthèse de l'apatite synthétique (notée HAP-s).....	54
III.1.2. Synthèse de l'apatite naturelle notée (HAP-n).....	54
III.2 Caractérisation des apatites synthétisées.....	57
III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	57
III.2.2. Spectroscopie infrarouge IR.....	61
III.2.3. Etude thermogravimétrique.....	64
III.3.4 Détermination du pH point de charge zéro ( $pH_{pzc}$ ).....	66
III.4. Conclusion.....	69
Références Bibliographiques.....	70

### **Chapitre IV : Etude de l'effet des conditions opératoires sur l'adsorption du cadmium sur les poudres synthétisées**

IV.1. Matériels et méthodes.....	71
IV.1.1. Description des essais d'adsorption.....	71
IV.1.2 Préparation de la solution de $Cd^{2+}$ .....	72
IV.1.3. Dosage de cadmium par la spectroscopie d'absorption atomique (SAA).....	72
IV.1.4. Préparation des solutions étalons.....	72
IV.2. Traitement des données expérimentales.....	73
IV.2.1. Calcul des quantités adsorbées .....	73
IV.2.2. Pourcentage d'adsorption .....	74
IV.3. Etude de l'effet des conditions opératoires sur la sorption du cadmium .....	74
IV.3.1. Influence du pH de la solution.....	74
IV.3.2. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat.....	76
IV.3.3. Influence de la concentration de l'adsorbant.....	78
IV.3.4. Influence de la concentration initiale en adsorbat.....	79
IV.3.5. Influence de température.....	80
IV.4. Les isothermes d'adsorption.....	81
IV.4.1. Etude des isothermes d'adsorption.....	82
IV.4.1.1. Modèle de Langmuir .....	83
IV.4.1.2. Modèles de Freundlich.....	84

IV.4.1.3. Modèle de Temkin.....	88
IV.4.1.4. Modèle d'Elovich.....	89
IV.4.1.5. Modèle de Dubinin-Radushkevich D-R.....	90
IV.5. Cinétique d'adsorption.....	92
IV.5.1.Modèle cinétique de pseudo-premier ordre .....	92
IV.5.2.Modèle cinétique de pseudo-second ordre.....	93
IV.6.Etude thermodynamiques.....	95
IV.7. Etude du mécanisme d'adsorption de cadmium sur les deux poudres synthétisée...	98
IV.8. conclusion.....	107
Références Bibliographiques .....	108
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>109</b>

## Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds et leurs processus de dépollution

<b>Tableau I.1 :</b> Origines des métaux lourds	6
<b>Tableau I.2:</b> Les effets néfastes de quelques métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux	7
<b>Tableau I.3:</b> Normes de rejet d'effluent en Algérie	8
<b>Tableau I.4:</b> Propriétés physico-chimiques du cadmium	9
<b>Tableau I.5:</b> Constante de première hydrolyse de quelques cations (pK1)	10
<b>Tableau I.6 :</b> Différentes techniques pour la récupération des métaux lourds	13
<b>Tableau I.7 :</b> Différentes formes linéaires et non linéaires du modèle de Langmuir	18

## Chapitre II : Généralités sur les apatites

<b>Tableau II.1 :</b> Différents phosphates de calcium	31
<b>Tableau II.2:</b> Exemples de substitutions dans la structure apatitique	34
<b>Tableau II.3 :</b> Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'hydroxyapatite.	38
<b>Tableau II.4 :</b> Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P	41
<b>Tableau II.5 :</b> Surfaces spécifiques en fonction de la température de calcination	44
<b>Tableau II.6:</b> Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite	35
<b>Tableau II.7 :</b> Distances inter réticulaires et intensités des 10 principales raies DRX de L'HAP	39

## Chapitre III : Synthèse et caractérisation des apatites utilisées

<b>Tableau III.1 :</b> Distances inter réticulaires et l'angle 2 $\theta$ des raies DRX de CaO	59
<b>Tableau III.2 :</b> Pertes de masses calculées à partir des courbes ATG	65
<b>Tableau III.3 :</b> Point de charge nulle des poudres élaborées	68

## Chapitre IV : Etude de l'effet des conditions opératoires sur l'adsorption du cadmium sur les poudres synthétisées

<b>Tableau IV.1:</b> Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du cadmium, sur le HAP-s et HAP-n par le modèle de Langmuir.	84
<b>Tableau IV.2 :</b> Valeurs de $R_L$ pour l'HAP-s HAP-n en fonction des concentrations initiales du cadmium	86
<b>Tableau IV.3 :</b> Constantes des isothermes de Freundlich de l' HAP-s et HAP-n.	88
<b>Tableau IV.4 :</b> Constantes des isothermes de Temkin.	89
<b>Tableau IV.5 :</b> Constantes des isothermes d'Elovich.	90
<b>Tableau IV.6 :</b> Constantes des isothermes de Dubinin-Radushkevich pour l' HAP-s et HAP-n.	91
<b>Tableau IV.7 :</b> Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour les deux poudres	93
<b>Tableau IV.8 :</b> Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour les deux poudres.	95
<b>Tableau IV.9 :</b> Valeurs des constantes d'équilibre $K_d$ .	97
<b>Tableau IV.10:</b> Les paramètres thermodynamiques $\Delta H^0$ , $\Delta S^0$ et $\Delta G^0$ relatifs à l'adsorption du cadmium.	97

## Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds et leurs processus de dépollution

<b>Figure I.1</b> : Courbe de distribution de plusieurs espèces $\text{Cd}^{2+}$ hydroxylées en fonction du pH	11
<b>Figure.I.2</b> : Représentation schématique de l'adsorption physique	14
<b>Figure.I.3</b> : Les différents mécanismes de fixations	15
<b>Figure I.4</b> : Classification de Gilles et coll	16

## Chapitre II : Généralités sur les apatites

<b>Figure II.1</b> : Projection de la structure de HA sur les plans (001) et (010)	33
<b>Figure II.2</b> : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH	39
<b>Figure II.3</b> : Spectre IR d'une Ca-HAP	44
<b>Figure II.4</b> : Diffractogramme de l'hydroxyapatite	45

## Chapitre III : Synthèse des poudres et Caractérisation

<b>Figure III.1</b> : Schéma global du déroulement du chapitre III	53
<b>Figure III.2</b> : Schéma résumant les différentes étapes de préparation de la poudre des coquillages calcinés	55
<b>Figure III.3</b> : Protocole de synthèse d'une HAP-n	56
<b>Figure III.4</b> : Diffractogrammes des poudres de coquillages crues et calcinées à 900 °C	59
<b>Figure III.5</b> : Diagramme de diffraction des rayons X des apatites synthétisés	60
<b>Figure III.6</b> : Spectre IR des coquillages crues et calcinées à 900 °C	62
<b>Figure III.7</b> : Spectre IR de la poudre synthétisées HAP-set HAP-n	63
<b>Figure III.8</b> : Appareil de mesure de thermogravimétrie	65
<b>Figure III.9</b> : Thermogrammes ATG des apatites synthétisées HAP-n et HAP-s	66
<b>Figure III.10</b> : Le point de charge nulle des poudres de l'hydroxyapatite synthétique et naturelle	67

<b>Figure III.11:</b> Evolution du pH des deux apatites dans l'eau distillée en fonction du temps	68
---	----

## **Chapitre IV : Etude de l'effet des conditions opératoires sur l'adsorption du cadmium sur les poudres synthétisées**

<b>Figure IV.1 :</b> Dispositif expérimental	72
<b>Figure IV.2 :</b> Courbe d'étalonnage de l'élément cadmium	73
<b>Figure IV.3 :</b> Effet du pH sur la quantité du cadmium adsorbée pour les deux poudres	75
<b>Figure IV.4 :</b> Evolution du pH <sub>final</sub> en fonction du pH <sub>initial</sub> pour les deux poudres,	76
<b>Figure IV.5:</b> Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour les deux poudres.	77
<b>Figure IV.6 :</b> Evolution du taux d'adsorption et de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de la suspension.	78
<b>Figure IV.7 :</b> Evolution de la quantité de Cd <sup>2+</sup> adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en cadmium	79
<b>Figure IV.8 :</b> Evolution de la quantité de Cd <sup>2+</sup> adsorbée en fonction du temps pour différentes températures	80
<b>Figure IV.9 :</b> Isothermes d'adsorption des deux poudres.	81
<b>Figure IV.10 :</b> Représentations linéaires du modèle Langmuir sur les deux poudres.	83
<b>Figure IV.11 :</b> Représentations linéaires du modèle Freundlich pour les deux poudres	87
<b>Figure IV.12 :</b> Représentations linéaires du modèle de Temkin pour les deux poudres	89
<b>Figure IV.13 :</b> Représentations linéaires du modèle d'Elovich pour les deux poudres.	90
<b>Figure IV.14 :</b> Représentations linéaires du modèle D-R pour les deux poudres.	91
<b>Figure IV.15 :</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du second ordre pour HAP-n à 25 ° C.	94
<b>Figure IV.16 :</b> Représentations linéaires du modèle cinétique du second ordre pour HAP-s à 25 ° C	95
<b>Figure IV.17 :</b> Variation de Ln K <sub>d</sub> en fonction de 1/T pour les deux poudres	96
<b>Figure IV.18:</b> La variation de la concentration des ions Ca <sup>2+</sup> libérés et la concentration de cadmium résiduelle en fonction du temps pour les deux poudres	99
<b>Figure IV.19:</b> Variation du pH <sub>final</sub> en fonction du temps pour différentes concentrations et pour les deux poudres d'apatites	101

<b>Figure IV.20 :</b> Variations du pH final d'une suspension d'apatites en absence de cadmium	102
<b>Figure IV.21:</b> Diffractogramme des échantillons HAP-n et HAP-s avant et après adsorption de cadmium	103
<b>Figures IV.22:</b> Diffractogrammes des rayons X de cadmium–calcium hydroxyapatite $[(Cd_xCa_{(1-x)})_5(PO_4)_3OH]$ (A) avant et (B) après dissolution à 25 °C, pH initial=2	104
<b>Figure IV. 23:</b> Spectres IR des échantillons HAP-n et HAP-s avant et après adsorption de cadmium	106

## Liste des abréviations

A : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/ mg);  
ATG : Analyse thermogravimétrique;  
B : constante liée à la chaleur d'adsorption;  
BET : méthode de Brunauer, Emmett et Teller ;  
CIRC : Le Centre International de Recherche sur le Cancer ;  
 $C_0$  : Concentration initiale d'adsorbat ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;  
 $C_e$  : Concentration d'adsorbat à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;  
 $C_t$  : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/L) ;  
DRX : Diffraction des Rayons X ;  
 $E_a$  : Energie d'activation ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) ;  
HAP : Hydroxyapatite Phosphocalcique ;  
HAP-s : Hydroxyapatite synthétique ;  
HAP-n : Hydroxyapatite naturelle ;  
IR : Infra-Rouge ;  
IRTF : spectres Infrarouges par Transformée de Fourier ;  
IUPAC : l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée ;  
 $K_1$  : Constante de vitesse du modèle de Lagergren ( $\text{min}^{-1}$ ) ;  
 $K_2$  : Constante de vitesse du modèle du 2eme ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) ;  
 $K_d$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg/g.min}^{-1/2}$ )  
 $K_e$  : constante d'équilibre d'Elovich ;  
 $K_L$  : Constante de Langmuir (relative a l'énergie d'adsorption) ( $\text{l.mg}^{-1}$ ) ;  
 $K_s$  : produit de solubilité ;  
MEB : Microscopie Électronique à Balayage ;  
m : masse de l'adsorbant (g) ;  
 $q_e$  : Quantité d'adsorbant présent dans l'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  
 $q_m$  : Quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  
 $q_t$  : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;  
PZC : Point de charge nul ;  
R : Constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;  
SAA : Spectrophotomètre d'Absorption Atomique ;  
Ssp : Surface spécifique ;  
t : Temps (min) ;  
T : Température ( $^{\circ}\text{C}$ , K) ;  
 $\Delta H$  : Enthalpie ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) ;  
 $\Delta G$  : Energie libre ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) ;  
 $\Delta S$  : Entropie ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).



# *Introduction générale*

---

## **Introduction générale**

Pendant de nombreuses années, notre planète n'a cessé d'être considérée comme un réservoir inépuisable de matières premières. Cependant, l'exploitation croissante de ce réservoir l'a transformée en une décharge. En effet, l'activité humaine portant sur l'extraction, la transformation et l'utilisation de cette matière première constitue une source indiscutable de déchets domestiques, industriels et agricoles courant un risque fatal à l'homme et à l'environnement.

Les changements climatiques, la disparition de certaines espèces végétales ou animales en sont les premiers signes. Ils sont le résultat d'une pollution de plus en plus croissante qui entraîne un déséquilibre dans notre écosystème [1].

L'eau en particulier est un vecteur majeur des contaminants anthropiques et par conséquent les écosystèmes aquatiques sont particulièrement vulnérables. Le problème de la pollution des eaux par les substances organiques et inorganiques est aujourd'hui très préoccupant pour les pays émergents, surtout pour certaines espèces toxiques non biodégradables comme les métaux lourds tels que le chrome, le plomb, le cadmium et le zinc. Ces éléments sont continuellement rajoutés dans les eaux par diverses activités humaines : en agriculture par l'application de boues d'épuration ou dans l'industrie métallurgique.

L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux. À l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes, ce qui n'est pas sans conséquence sur le fonctionnement de l'écosystème [2].

Ces dernières années, le développement de techniques efficaces pour décontaminer les sites pollués est devenu indispensable. L'une d'elle, l'adsorption, présente de nombreux avantages : elle est viable économiquement car on peut exploiter des supports poreux, naturels ou synthétiques, et récupérer les métaux rejetés dans la nature. Elle est compatible avec les politiques de préservation de l'environnement. Néanmoins, l'efficacité d'adsorption dépend de nombreuses caractéristiques des supports utilisés, en particulier leur porosité et leur chimie de surface [2].

Actuellement, Plusieurs matériaux ont été utilisés pour l'adsorption de ces entités polluantes a savoir les zéolites [3], le charbon actif [4], la biomasse [5], les apatites [6] etc....

Ces adsorbants ont révélé leurs aptitudes à éliminer les métaux lourds et les polluants organiques en solution aqueuse.

En ce sens, de nombreux travaux de recherche ont vu le jour au cours de cette dernière décennie pour l'utilisation de matrices phosphocalciques apatitiques dans le traitement des eaux. Les apatites sont des minéraux de formule chimique générale  $Me_{10}(XO_4)Y_2$ . Ils présentent l'avantage d'être chimiquement et thermiquement stables en environnement géologique, peu solubles et sont aussi capables d'accepter un grand nombre de substitutions cationiques (Me) et/ou anioniques ( $XO_4$  et  $Y_2$ ). En particulier, les recherches scientifiques ont prouvé l'efficacité élevée dans l'élimination des cations bivalents ( $Me^{2+}$ ) comme certains métaux toxiques ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ...) [7].

La méthode d'élimination des polluants par adsorption présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre mais elle présente l'inconvénient d'être chère à cause des adsorbants utilisés. C'est pour cette raison qu'un grand nombre de travaux récents sont consacrés à la recherche d'adsorbants naturels, peu onéreux et efficaces en ce qui concerne l'élimination de polluants minéraux [8-10].

C'est dans ce contexte que notre travail a pour objet d'abord d'élaborer à moindre coût un matériau fixateur de métaux lourds, en utilisant un déchet naturel et abondant. C'est les coquillages de la côte de Bejaïa comme source de calcium et améliorer spécifiquement la rétention du cadmium en solutions aqueuses.

Cette étude comporte quatre chapitres :

Le chapitre I est divisé en deux parties, la première est consacrée aux métaux lourds en général et au cadmium en particulier. L'origine, la toxicité et la spéciation de ces métaux ont été abordés dans ce chapitre. La seconde partie a été consacrée à la description détaillée du phénomène d'adsorption, l'une des méthodes la plus utilisée pour l'élimination des polluants en solutions aqueuses.

Le chapitre II est destiné au rappel détaillé sur la structure des apatites, leurs méthodes de synthèse et leurs applications.

Le chapitre III est expérimental, il présente la description des méthodes utilisés pour l'élaboration des apatites étudiées et leur caractérisation par des techniques variées et cohérentes pour mieux comprendre les propriétés structurales des matériaux préparés.

Le dernier chapitre (IV) est dédié à la présentation et l'interprétation des résultats relatifs à l'étude expérimentale de l'adsorption du cadmium sur les apatites préparées. Différents paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la cinétique d'adsorption du métal choisis tels que la concentration initiale en cadmium, la température, le pH ont été étudiés. La cinétique, les isothermes ainsi que le mécanisme d'adsorption ont été également présentés dans ce chapitre.

Pour finir, une synthèse des résultats obtenus ainsi qu'un certain nombre de perspectives ont été regroupées dans la conclusion.

**Références bibliographiques**

- [1] S .El Asri, « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales», Thèse de Doctorat, université Mohammed V- AGDAL, Maroc, (2009).
- [2] K. Achelhi, « Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2012).
- [3] H. Bludau, H. G. Karge, W. Niessen, « Sorption kinetics and diffusion of pyridine in zeolites », *J. Microp. Mesop. Mater.*, 22, (1998) 297–308.
- [4] L. Li, P. A. Quinlivan et D.R.U. Knappe , « Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution », *Carbon*, 40, (2002), 2085-2100
- [5] P. Menoud, L. Cavin, A. Renken, « Modelling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor », *J. Chem. Eng. Proc: Process Intensification*, 37, (1998) 89-101.
- [6] M. Peld , K . Tonsuaadu , V. Bender, « Sorption and Desorption of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Ions in Apatite-Aqueous Systems », *J. Environ. Sci. Technol.* 38, (2004) 5626-5631.
- [7] H. Sebei, « Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices Phosphocalciques », Université de Toulouse, (2013).
- [8] N. Akou, « Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillages de la côte de Bejaia », Mémoire de Magister, Université A. Mira de Bejaia, (2010).
- [9] M. El Haddad, A. Regti , M. R. Laamari, R. Slimani , R. Mamouni , S. El Antri , S. Lazar, « Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng* (2013) 1-8.
- [10] N. Kadim, « Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnementale », Mémoire de Magister, Université A.Mira de Bejaia, (2014).

# *Chapitre I*

---

## *Généralités sur les métaux lourds et leurs processus de dépollution*

---

## **Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds et leurs processus de dépollution**

Dans ce chapitre, nous évoquerons des généralités sur les métaux lourds et le cadmium en particulier, et nous analyserons l'état des techniques citées dans la littérature pour le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds, plus précisément le phénomène d'adsorption.

### **I.1. Les métaux lourds**

On appelle métal lourd, l'élément naturel (métal ou métalloïde) caractérisé par une masse volumique assez élevée, supérieure à  $5 \text{ g/cm}^3$ , ayant un numéro atomique élevé, en générale supérieur à celui du sodium ( $Z=11$ ), pouvant être toxique pour les systèmes biologiques. Actuellement dans la nature, 41 métaux et 5 métalloïdes sont identifiés [1].

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ). Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn) [2]. Ils unissent l'ensemble des métaux présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement

### **I.2. Origines des métaux lourds**

Les métaux lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Parmi les sources les plus importantes on cite les sources naturelles à savoir l'activité volcanique, les incendies de forêts, l'altération des continents et de la roche mère du sous-sol. Mais la quantité la plus importante introduite dans l'environnement est liée à l'activité humaine, du fait de leurs propriétés physiques intéressantes (bons conducteurs de chaleur et d'électricité, caractéristiques de dureté, de malléabilité, possibilités d'alliages, propriétés catalytiques, etc.). [3]. Dans le tableau I.1 nous avons récapitulé l'origine de certains d'entre eux.

Tableau I.1 : Origines des métaux lourds [3].

Métaux	Origine de leur présence dans certaines boues urbaines et industrielles	(1)	(2)
<b>Cadmium (Cd)</b>	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc, colorants, eaux de ruissellement des voies de circulation.		★
<b>Cuivre (Cu)</b>	Canalisations d'eau, fabrication de fils électriques, radiateurs d'automobiles, industrie de galvanoplastique.	★	★
<b>Zinc (Zn)</b>	Produits pharmaceutiques ou domestiques, conduites d'eau, fabrication de piles, galvanisation, eaux de ruissellement (toiture et voie).	★	★
<b>Nickel (Ni)</b>	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, fabrication de peintures.		★
<b>Mercure (Hg)</b>	Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareils électriques, production électrolytique du chlore et de la soude, fabrication de chlorure de vinyle.		★
<b>Chrome (Cr)</b>	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitements de surfaces.	★	★
<b>Plomb (Pb)</b>	Canalisations d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence, stabilisants des chlorures polyvinyle (PVC).		★

(1) : oligo-élément nécessaire jusqu'à un certain seuil.

(2) : élément toxique et/ ou phytotoxique au-delà d'une certaine limite.

### I.3. La toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La plupart des métaux lourds, suites à une absorption importante, provoquent des troubles respiratoires et digestifs, pouvant être extrêmement grave, jusqu'à entrainer la mort c'est le cas du chrome VI, ou de vapeurs de mercure. Les dysfonctionnements rénaux et des effets neurotoxiques sont également fréquents [4].



**Tableau. I.2:** Les effets néfastes de quelques métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux [4].

Espèce	Effets écologique	Effets sur l'homme
<b>Plomb (Pb)</b>	-Toxicité aigue dès 0,1mg/l chez les poissons. -Effet sur la reproduction des poissons.	-Bioaccumulation. -Saturnisme (atteinte neurophysiologique, troubles rénaux et cardio-vasculaires).
<b>Mercure (Hg)</b>	-Empoisonnement des poissons.	-Trouble du système nerveux. -Dépression.
<b>Zinc (Zn)</b>	-Toxicité aigüe pour le milieu aquatique. -Perturbe la croissance des végétaux.	-Une atteinte du système nerveux. -ZnCl <sub>2</sub> : Irritation des muqueuses respiratoires et gastro-intestinales. -ZnO : Eczémas, fièvres, Les ions pulmonaires à forte dose.
<b>Cuivre (Cu)</b>	-Toxique à des doses faible. -Diminution de l'activité photosynthétique. -Altération des branchies des poissons.	-Gastro-entérites. -Cirrhose de fois. - Nécroses. - Scléroses.
<b>Cadmium (Cd)</b>	-Effets sur les plantes -Une forte concentration de poussières ou de fumées	-Affections respiratoires. -Troubles rénaux
<b>Nickel (Ni)</b>	- Effets sur les organismes aquatiques et sur les plantes terrestre.	-Maladies respiratoires, asthme. -Malformations congénitales, Cancers

#### I.4. Les rejets des métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à

l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [2].

Le tableau (I.3) présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie [2].

**Tableau I.3:** Normes de rejet d'effluent en Algérie [2].

Métal	Concentration (mg/L)
Al	3
Cd	0,2
Cr (total)	0,5
Fe	3
Mg	1
Hg	0,1
Ni	0,5
Pb	0,5
Cu	0,5
Zn	3

### I.5. Généralités sur le cadmium

Le cadmium est un élément chimique qui appartient à la famille des métaux lourds. Il est un métal bleuté, mou et malléable, il présente une grande résistance à l'oxydation et une bonne ductibilité électrique. Le tableau I.4 présente quelques-unes de ces caractéristiques.

A l'état naturel, le cadmium peut se présenter sous deux degrés d'oxydation (0) et (+2) ; toutefois, on observe rarement le cadmium sous l'état métallique (degré 0). Le cadmium est facilement volatile, il peut réagir avec les gaz tels que l'oxygène, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, le dioxyde et trioxyde de soufre et l'acide chlorhydrique pour former des oxydes de cadmium (CdO), des carbonates (CdCO<sub>3</sub>), des hydroxydes (Cd(OH)<sub>2</sub>), des sulfures (CdS) et des chlorures (CdCl<sub>2</sub>) [5].

Tableau I.4: Propriétés physico-chimiques du cadmium [5].

Métal	Cadmium
Numéro atomique	48
Masse molaire (g/mol)	112.41
Point de fusion (°C)	321
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	765
Rayon atomique (nm)	0,097
Configuration électronique	[Kr] :4d <sup>10</sup> 5S <sup>2</sup>
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation (KJ/mol)	867,78
Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation (KJ/mol)	1631,42
Energie de 3 <sup>ème</sup> ionisation (KJ/mol)	3616,30
Isotopes	<sup>106</sup> Cd, <sup>108</sup> Cd, <sup>110</sup> Cd, <sup>111</sup> Cd, <sup>113</sup> Cd, <sup>114</sup> Cd, <sup>116</sup> Cd

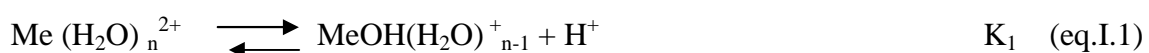
### I.5.1. Réactions chimiques pouvant affecter le cadmium en solution

Les propriétés les plus importantes intervenant dans les réactions d'échange sont essentiellement la valence, la configuration électronique, le rayon ionique du cation ainsi que l'aptitude à être ionisé dans la solution.

#### ➤ Hydrolyse des métaux

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, des couches suivantes plus éloignées [6]. Par conséquent l'écriture  $Me^{2+}$  est une simplification pour l'ion hydraté ou complexe  $[Me(OH_2)_n]^{2+}$ .

Dans le cas du cadmium, le nombre de coordination n vaut 6, on parle de complexe hexa-aquo  $[Cd(OH_2)_6]^{2+}$  de symétrie octaédrique [6]. Les cations solvatés sont associés aux molécules d'eau par l'atome d'oxygène. D'après Zachara et al [7] ; le cadmium a une énergie d'hydratation assez faible et perd facilement sa première couche. 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  $\text{pK}_1$  de métaux sont présentées dans le tableau I.5.

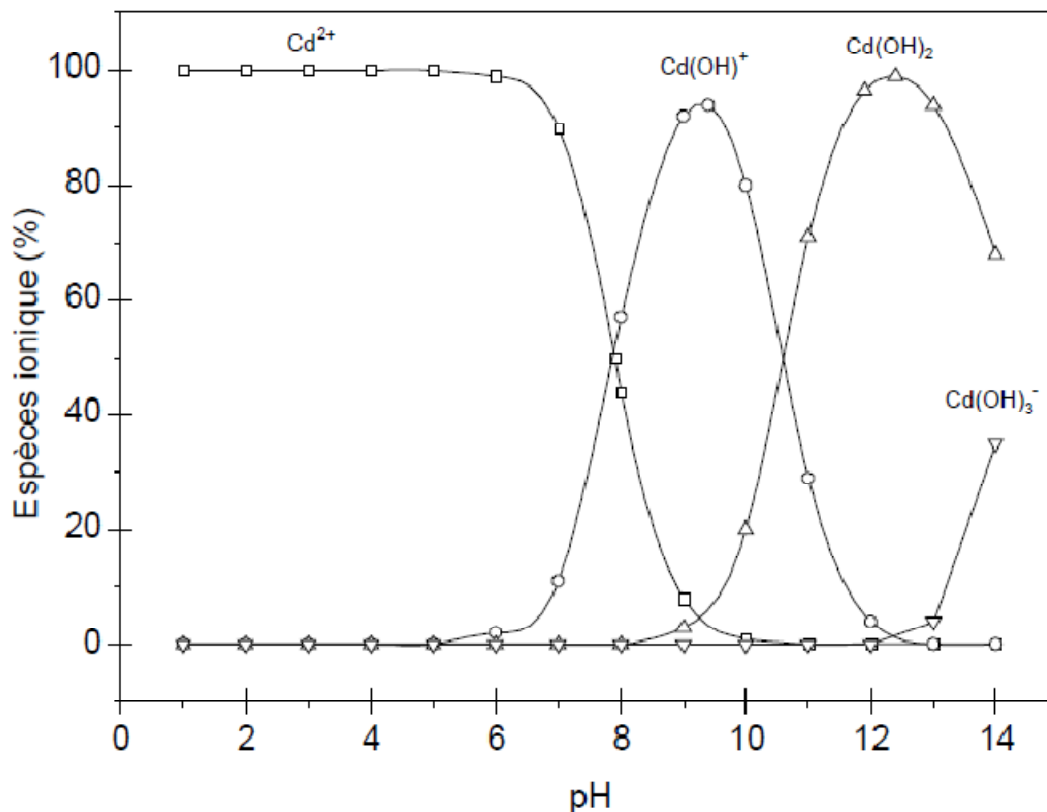
**Tableau I.5:** Constante de première hydrolyse de quelques cations ( $\text{pK}_1$ ) [6].

Cations	$\text{pK}_1$ associé
$\text{Hg}^{2+}$	2.4
$\text{Pb}^{2+}$	7.7
$\text{Cu}^{2+}$	7.7
$\text{Zn}^{2+}$	9
$\text{Ni}^{2+}$	9.7
$\text{Cd}^{2+}$	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 apparaîtrait un lien entre le pH et le degré d'hydrolyse des métaux (car les réactions mettent en jeu des protons  $\text{H}^+$ ). La figure I.1 présente les courbes de distribution de plusieurs espèces  $\text{Cd}^{2+}$  hydroxylées en fonction du pH ; cette courbe est issue des travaux de Smičiklas et al [8].



**Figure I.1** : Courbe de distribution de plusieurs espèces Cd<sup>2+</sup> hydroxylées en fonction du pH ; d'après les travaux Smičiklas et al [8].

### ➤ Complexation en solution

Les cations métalliques peuvent réagir avec des ligands présents dans la phase aqueuse pour former des complexes. Les ligands sont des atomes possédant une paire d'électrons libres. Ce sont généralement des éléments non métalliques, électronégatifs donateurs d'électrons (bases de Lewis) comme O, N, et S. Les principaux ligands inorganiques que l'on peut rencontrer en solution sont : PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, HCO<sup>-3</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, F<sup>-</sup>..., les ions bicarbonates et carbonates étant des ligands particulièrement importants pour la formation de complexes avec les métaux [9].

Les réactions de complexation entre un métal divalent et un ligand sont de la forme :



Celles-ci sont d'écrites par la constante de formation  $K_{\text{MeL}}$ , elle-même définie par rapport aux activités des ions en solution :

$$K_{\text{MeL}} = \frac{(\text{MeL})^+}{(\text{Me}^{2+})(\text{L}^-)} \quad (\text{eq. I. 7})$$

Cette constante de formation, donnée dans la plus part des cas par la littérature, est une mesure de la stabilité du complexe [10]. Le taux de complexation dépend donc de la concentration en métal et en ligand. Deux sortes de complexes sont distinguées :

- Le complexe de sphère interne, si le ligand est en contact direct avec le métal ;
- Le complexe de sphère externe, si une ou plusieurs molécules d'eau sont interposées entre le métal et le ligand.

La détermination de la spéciation (ensemble des formes chimiques d'une espèce) des métaux en phase soluble est particulièrement importante car les espèces complexées ainsi formées peuvent à leur tour réagir ou non avec les solides [11]. Par exemple les hydroxycomplexes de métaux s'adsorbent plus fortement que les ions libres; alors que les complexes formés avec les ions chlorures s'adsorbent moins que les ions libres [12].

### **I.5.2. Toxicité du cadmium**

Le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé le cadmium et ses composés dans le groupe 1, puisqu'il disposait de suffisamment de données étayant la cancérogénicité de ces agents, tant chez les humains que chez les animaux. En effet, les résultats des études épidémiologiques qu'il a examinées ont invariablement démontré que les travailleurs exposés au cadmium présentaient un risque accru de cancer du poumon [5].

Les expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort. Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins [13].

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont [3] :

- Douleurs d'estomac et vomissements importants ;
- Fracture des os ;
- Echec de reproduction et même, probablement, infertilité ;
- Problèmes au système nerveux central ;
- Problèmes au niveau du système immunitaire ;
- Désordre psychologique ;
- Probable altération de l'ADN ou développement de cancer.

## I.6. Procèdes de traitement des eaux contaminées par les métaux lourds

Des exigences rigoureuses pour le traitement d'effluents contenant des métaux lourds font appel à des méthodes de plus en plus spécifiques, efficaces et moins chères pour réduire leurs quantités. Des techniques très variées sont utilisées dans le traitement et la récupération des métaux issus en majorité des rejets industriels. Les différents procédés permettant la séparation des métaux lourds en solutions aqueuses, sont résumés dans le tableau I.6 [1].

**Tableau I.6.** Différentes techniques pour la récupération des métaux lourds.

Techniques de récupération des métaux lourds			
Méthodes Chimiques	Méthodes Physico-chimiques	Méthodes Electrochimiques	Méthodes biologiques
✓ Précipitation [14]	✓ Décantation	✓ Electrodialyse [2]	✓ Biomasse [2]
✓ La mise à pH de neutralisation [15]	✓ Flottation	✓ Electro-électrodialyse	
✓ L'extraction par solvant [16]	✓ Filtration	✓ Cémentation [13]	
	✓ Echange d'ions [13]		
	✓ Adsorption [1]		

Parmi toutes les méthodes de décontamination envisageables, le procédé d'adsorption est l'une des techniques les plus répandues, pour ne pas dire la méthode de choix. En effet, c'est un procédé simple dans son utilisation, très efficace et demandant peu de maintenance.

## I.7. L'Adsorption

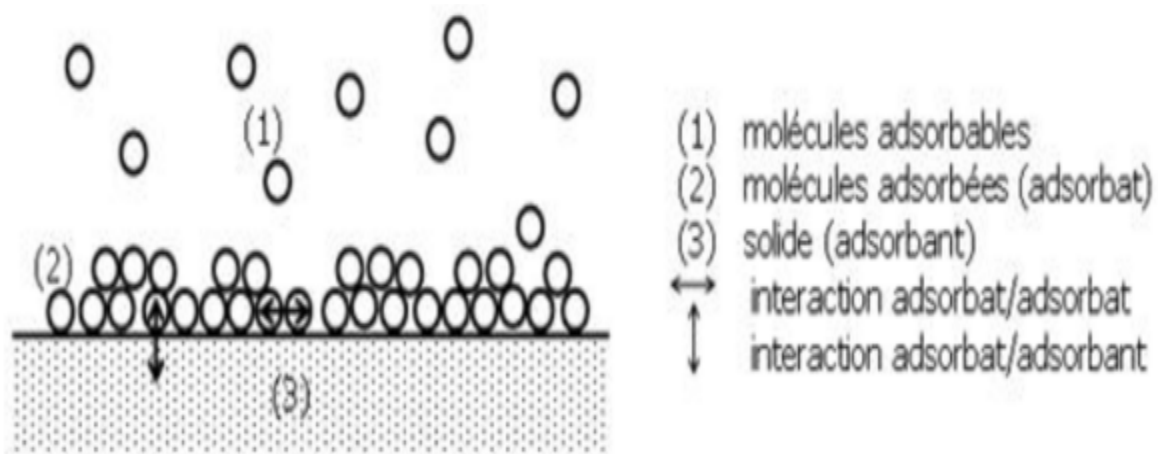
L'adsorption est la rétention d'un composé à une interface liquide-gaz, liquide-liquide, solide-gaz ou liquide-solide. D'une manière générale, elle est définie comme une accumulation de molécules d'un gaz ou d'un soluté (adsorbat) qui se produit au contact d'une surface d'un adsorbant [1].

Selon la nature des force d'interaction adsorbant adsorbat, deux types d'adsorption sont distingués : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou Chimisorption).

### ➤ Adsorption physique

L'adsorption physique met en jeu des forces de liaisons faibles du type Van Der Waals similaires à celles impliquées dans la liquéfaction d'un gaz ou des forces d'interactions

électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules de l'adsorbat. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 40 kJ/mol [1] et offre des caractéristiques tout à fait intéressantes pour l'étude de la texture des solides par adsorption.



**Figure.I.2 :** Représentation schématique de l'adsorption physique [1].

### ➤ Adsorption chimique

La chimisorption résulte de la formation de liaison par la mise en commun ou le transfert d'électrons entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant [1]. Il est caractérisé principalement par des énergies d'interaction élevées (de l'ordre 40 à 400 kJ/mole) qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées. Ce type d'adsorption est défini par un équilibre adsorbat-adsorbant long à atteindre et la quantité adsorbée augmente avec la température [17,18].

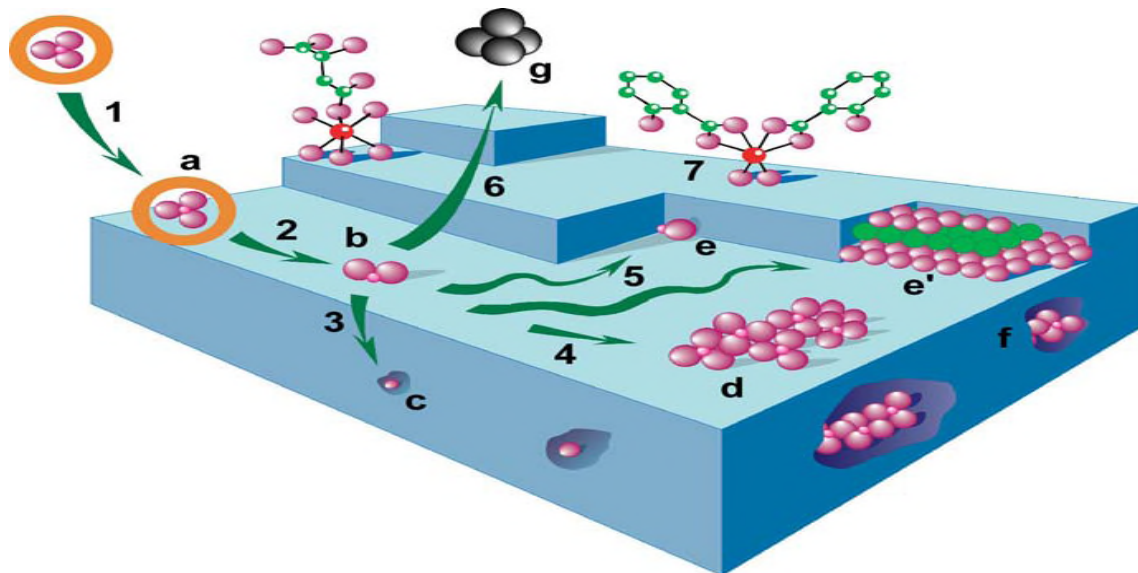
#### I.7.1. Les différents processus de transport dans les adsorbants

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes (Figure.I.3). Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [19] :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;



- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure.I.3 :** Les différents mécanismes de fixations ; d'après Charlet et Manceau (1993). Adsorption (1) sous forme de complexe de sphère externe (a) ; perte de la sphère d'hydratation (2) et formation d'un complexe de sphère interne (b) ; diffusion dans le réseau cristallin (3) et substitution isomorphe (c) ; diffusion latérale rapide (4,5) et formation d'un polymère de surface (d) ; adsorption sur un front de croissance du minéral (e et e') ; formation de polymère de surface et incorporation dans la matrice hôte après croissance cristalline (f). L'ion adsorbé peut éventuellement repasser en solution, suite par exemple à des réactions redox de surface ou d'un équilibre dynamique (g). (7) Complexation organo-minérale.[20]

### I.7.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes de fixation sont des représentations graphiques reliant la concentration d'une espèce en solution à l'équilibre et la quantité fixée par la phase solide à température constante [21]. Giles et al. (1974), ont proposé un modèle général des isothermes d'adsorption, dont quatre classes nommées par convention S, L, H et C (Figure I.4) [22].

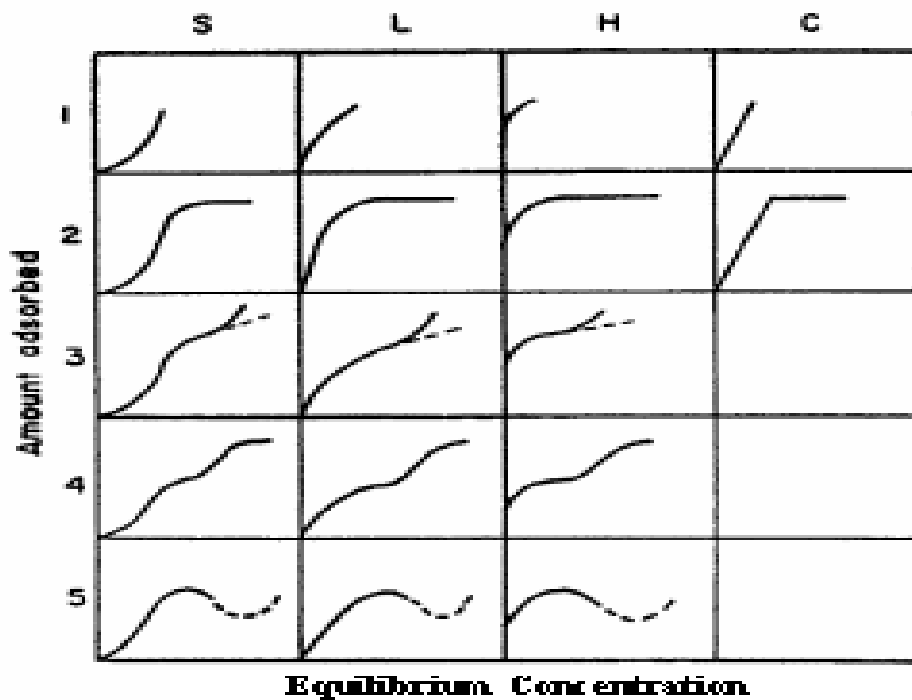


Figure I.4 : Classification de Gilles et coll. [22].

#### I.7.2.a. Isotherme de type H (haute affinité)

Ces isothermes ne débutent pas à zéro sur l'axe des ordonnées mais à une valeur positive indiquant ainsi une haute affinité de l'adsorbant. Elles sont obtenues lorsqu'il y a chimisorption de soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres de textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes poreuses et encore pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Dans ce cas, l'adsorption initiale du soluté dans les pores du solide provoque vraisemblablement une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. De cette façon, de nouveaux sites d'adsorption apparaissent au fur et à mesure que l'adsorption s'effectue [23].

#### I.7.2.b. Isothermes de type S

Elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait qu'elle devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif. A cause de l'attraction latérale, les molécules suivantes sont adsorbées facilement, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les

molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque les molécules de solvant rivalisent avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [23].

### **I.7.2.c. Isothermes de type L (dites de Langmuir)**

Ce sont des isothermes les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules adsorbées ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat [23].

### **I.7.2.d. Isothermes de type C**

Les isothermes de type C présentent une linéarité à faibles concentrations. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant.

Pour certains systèmes, on obtient des isothermes présentant un maximum d'adsorption. Ce phénomène pourrait résulter d'une association du soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue [23].

## **I.7.3. Modélisation mathématique des isothermes**

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations [24].

### **I.7.3.a. Isotherme de Langmuir**

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [25, 26] :

- Seul une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation suivante :

$$q_e = q_{\max} \cdot \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{eq. I. 8})$$

Où :

- $q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).
- $q_{\max}$  : Quantité maximale adsorbées ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).
- $C_e$  : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
- $K_L$  : Constante de Langmuir (relative à l'énergie d'adsorption) ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

La transformée linéaire de ce modèle est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{C_e \cdot q_{\max}} \quad (\text{eq. I. 9})$$

L'équation (I.8) peut être écrite sous forme linéaire et non linéaire de différentes manières le tableau(I.7) ci-joint représente ces différentes formes.

**Tableau I.7** : Différentes formes linéaires du modèle de Langmuir [27].

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Langmuir (F1)	$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Langmuir (F2)		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Langmuir(F3)		$q_e = -\frac{q_e}{K_L C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
Langmuir(F4)		$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Langmuir(F5)		$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$

La représentation de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  conduit à une droite de pente  $(1/K_L \cdot q_m)$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ . Cette forme de représentation permet de déterminer les paramètres d'équilibre à savoir  $q_m$  et  $K_L$ .

Certains auteurs définissent le rapport  $R_L$  de Hallet comme une grandeur adimensionnelle indiquant que la sorption est d'autant plus favorable que  $R_L$  tend vers zéro et d'autant plus défavorable que  $R_L$  tend vers 1 [28]. Equation suivante définit le rapport de Hallet :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{eq. I. 10})$$

La valeur de  $R_L$  indique la forme de l'isotherme comme suit [29]:

Valeur de $R_L$	Type d'isotherme
$R_L > 1$	Non favorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

### I.7.3.b. Isothermes de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas d'adsorption non idéale) et la formation de multicouches. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation [30]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{eq. I. 11})$$

Où

- $q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).
- $C_e$  : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).
- $K$  et  $n$  : Sont des constantes expérimentales associées à la capacité relative d'adsorption et à l'affinité du système respectivement.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est sous la forme :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (\text{eq. I. 12})$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption et qui nous donne des informations capitales quant aux mécanismes régissant

l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants:

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

D'autre part R.E Treybal [31] rapporte que si :

- $n$  est compris entre 2 et 10, l'adsorption est bonne (facile).
- $n$  est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.
- $n$  est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

#### I.7.4.c. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui tient compte explicitement des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentielle comme le cas du système conduisant à l'équilibre de Freundlich.

Le modèle de Temkin est donné par [32]. :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A C_e \quad (\text{eq. I. 13})$$

La forme linéaire de l'équation ci-dessus est :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{eq. I. 14})$$

Avec :  $B = \frac{RT}{b}$

A : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/ mg);

B : constante liée à la chaleur d'adsorption;

R : constante des gaz parfaits ;

T : la température.

Si l'adsorption obéit à l'équation de Temkin, la variation de l'énergie de Temkin et sa constante d'équilibre peuvent être calculées par le tracé de  $q_e$  en fonction de  $\ln(C_e)$ .

**I.7.3.c. Modèle d'Elovich**

Le modèle d'Elovich est basé sur le principe d'une cinétique supposant que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique la formation de multicouche sur la surface de l'adsorbant [33].

L'équation du modèle est donnée par l'expression suivante:

$$\frac{q_e}{q_m} = (k_e c_e) \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{eq. I. 15})$$

Où :

$K_e$  : constante d'équilibre d'Elovich ;

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Ces deux constantes sont déterminées en utilisant la forme linéaire de cette équation qui se présente comme suit :

$$\ln \frac{q_e}{c_e} = \ln(k_e q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{eq.I.16})$$

**I.7.4.d. Modèle de Dubinin et Radushkevich (D-R)**

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (1947) est souvent utilisé pour estimer la caractéristique de la porosité (il est utilisé pour les surfaces homogènes et hétérogènes) et de l'énergie libre apparente d'adsorption [30].

L'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$q_e = q_{mD-R} \exp(-\beta_{D-R} \varepsilon^2) \quad (\text{eq. I. 17})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$\ln q_e = \ln q_{mD-R} - \beta_{D-R} \varepsilon^2 \quad (\text{eq. I. 18})$$

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$\beta_{D-R}$  : constante du modèle D-R ( $\text{mol}^2/\text{KJ}^2$ ).

### I.7.4. Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques. La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption [1].

#### I.7.4.a. Modèle de premier ordre

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre [30].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{eq.I.17})$$

$q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  et  $K_1$  la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour le temps et 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée, conduit à la relation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - K_1 \cdot t \quad (\text{eq.I.18})$$

La quantité adsorbée  $q_t$  à l'instant  $t$  est calculée à l'aide de la relation ci-dessous :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{eq.I.19})$$

$V$  : Volume de la solution (L).

$m$  : Masse de l'adsorbant (g).

$C_0$  : Concentration initiale en soluté dans la solution (mg/L).

$C_t$  : Concentration résiduelle en soluté à l'instant  $t$  (mg/L).

Ce modèle décrit de manière satisfaisante la cinétique d'adsorption de bon nombre de systèmes.



### I.7.4.b. Cinétique de pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second-ordre [34]. L'équation différentielle de ce modèle s'écrit alors :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{eq.I.20})$$

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (\text{eq.I.21})$$

Où  $K_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second-ordre.

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de  $\frac{1}{(q_e - q_t)}$  en fonction de  $t$  conduit à une droite permettant d'accéder à la constante  $k_2$ .

### I.7.5.c. Modèle de diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de diffusion intra-particulaire peut être mise en évidence en utilisant le modèle basé sur la théorie de Weber et Morris [35,36].

Selon cette théorie :

$$q_e = K_d \sqrt{t} \quad (\text{eq.I.22})$$

Où  $K_d$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg/g.min}^{-1/2}$ ) pouvant être calculée en portant la quantité adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$ .

## I.7.5. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

### I.7.5.a. L'énergie d'activation

La valeur de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) détermine la sensibilité d'une réaction donnée aux variations de température. La vitesse de réaction varie d'autant plus vite avec la température que l'énergie d'activation est plus grande ; si elle est nulle, la vitesse est indépendante de la température.

L'influence de la température s'exerce par l'intermédiaire de la constante de vitesse K qui figure dans la loi de vitesse d'une réaction. On constate expérimentalement que le  $\ln(K)$  est proportionnel à  $1/T$ . L'équation d'Arrhenius reliant K et T est de la forme [1]:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{eq.I.23})$$

Où

k : Constante de vitesse ;

A : Facteur de fréquence ;

$E_a$  : Energie d'activation (kJ/mol) ;

R : Constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K) ;

T : Température absolue (°K).

### I.7.5.b. Energie standard de Gibbs et l'entropie standard

L'énergie libre de Gibbs est déterminée selon l'équation suivante [37]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_d) \quad (\text{eq.I.24})$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{eq.I.25})$$

Avec :

T : Température absolue (K).

$K_d$  : Constante de dissociation ;

$\Delta G$  : Energie libre de Gibbs (J. mol<sup>-1</sup>).

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ( $\Delta H^\circ$ ) est donnée par la relation de Van'tHoff [37]:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

(eq.I.26)

L'entropie échangée est calculée par la relation ci-dessous :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

(eq.I.27)

$\Delta S$  : l'entropie ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )

### I.7.6. Facteurs influents sur le phénomène l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption en phase liquide. On distingue les facteurs suivants:

#### a) les caractéristiques de l'adsorbat [38]

- Polarité ;
- Solubilité ;
- Poids et saturation moléculaire...

#### b) les conditions opératoires [1]

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

#### c) les caractéristiques de l'adsorbant

En général tous les solides sont des adsorbants, mais seuls ceux qui ont une capacité d'adsorption élevée, sont intéressants pour réaliser une adsorption significative [39]:

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

### I.7.7. Choix des adsorbants

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants (les charbons actifs, les zéolites, les argiles, les apatites,...) pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, possède des avantages et des inconvénients.

Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. Ce choix relève souvent du compromis et telle propriété sera prioritaire selon l'application désirée. En général, comme nous l'avons dit précédemment, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention).

En effet, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques (avantages) suivantes :

- être bon marché et facilement disponible ;
- posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- être facilement régénérable si besoin.

L'hydroxyapatite est un adsorbant inorganique qui présente des propriétés d'adsorption intéressantes, comme nous allons le décrire dans le chapitre II.

## **Références bibliographiques**

- [1] N. Kadim, « Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnementale », Mémoire de Magister, Université A. Mira de Bejaia, (2014).
- [2] N. Sedira, « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2013).
- [3] N. Akou, « adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillages de la côte de Bejaia », Mémoire de Magister, Université A. Mira de Bejaia, (2010).
- [4] H. Bendellali, S. Hamdaoui, « Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe et son application à la rétention du mélange ternaire Pb-Cd-Ni en milieu aqueux », Mémoire de fin d'étude, Université A.Mira de Bejaia, (2015).
- [5] K. Aggoun, H. Benmouffok , « Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux », Mémoire de Master ,Université A. Mira de Bejaia, (2014).
- [6] D. Marchat, « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique-Etude cinétique et thermodynamique », Thèse de doctorat Université de Limoges, (2005).
- [7] J. M. Zachara, C. E. Cowan and C. T. Resch , « Sorption of divalent metals on calcite », *Geochimica et cosmochimica Acta*, 55, (1991) 1549-1562.
- [8] J. D.Smičiklas, S.K.Milonjić, P.Pfendt and S.Raičević, « The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite», *Separation and Purification Technology* ,18, (2000) 185-194.
- [9] C. Fouillac and A. Criaud , « Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: critical reevaluation of stability constants », *J.Geochemical* , 18, (1984) 297-30.
- [10] A. P. Davis, D. Matange and M. Shokouhian , « Washing of cadmium (II) from a contaminated soil column. », *J. Soil Contamination*, 7 (1998) 371-393.
- [11] S. L. Wong, E.J.D. LYE « taux de plomb, de mercure et de cadmium chez les canadiens », *statistique Canadan* N° 82 003, 19, (2008).

- [12] A. H. Nobari, M. Halali, « Investigation on the calcinations kinetics of zinc carbonate hydroxide and zinc carbonate concentrate », *J. Chem. Eng.*, 121, 79-84 ,(2006).
- [13] H.C. H. Hahne and W. Kroontje ,« Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutant: mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II) », *J. Environ. Qual.*, 2, (1973) 444-450.
- [14] K. Achelhi, « Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux, thèse de doctorat », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2012).
- [15] C. Merzouk , L. Taouzinet, « Valorisation de bouteilles de PET en charbon et en composites en vue de l'épuration des eaux chargées en métaux lourds », Mémoire de Master, Université A. Mira de Bejaia, (2017).
- [16] N. Bouchelkia, « Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube », Mémoire de Magister, Université A. Mira de Bejaia, (2015).
- [17] J. Febrianto, A. Kosasih, J. Sunarsob, Y. Ju, N. Indraswati and S. Ismadji, «Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent », *J. Hazard. Mater.*, 162, (2009) 616–645.
- [18] G. Couderc, « Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (2002)
- [19]C. M. Creanga, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants Organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2007).
- [20] S. Meski, « Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et l'élaboration des apatites par les plans d'expériences », Thèse de Doctorat, Université A. Mira de Bejaia, (2012).
- [21] N. Chabane, N. Boudrahem, « Cinétique d'adsorption du phénol sur du charbon actif en grains dans un réacteur tubulaire a lit fixe fonctionnant en circuit fermé et modélisation du procédé en circuit ouvert », Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia, (2007).

- [22] Charles H. Giles, Anthony P. D'silva, Ian A. Easton, « A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm », *J. Colloid. Interface. Sci.*, 47 (1974) 1-13.
- [23] N. Chabane, N. Boudrahem, « Cinétique d'adsorption du phénol sur du charbon actif en grains dans un réacteur tubulaire a lit fixe fonctionnant en circuit fermé et modélisation du procédé en circuit ouvert », *Mémoire d'ingénieur, Université de Bejaia*, 2007.
- [24] A. Elabed, « Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique », *Thèse de doctorat Mohammed V, AGAL, Rabat, Maroc*, 2007.
- [25] N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté », *Thèse de doctorat, Université IBN Zhor, Agadir, Maroc*, 2008.
- [26] D. Bekka, « Influence des traitements thermique et chimique sur l'adsorption des polluants organiques par des rejets de phosphates naturels de Djebel Onk », *Mémoire de magister, Université A.MIRA, Bejaia, Algérie*, 2012.
- [27] S. Meski, H. Khireddinea, S. Ziania, S. Rengarajb, Mika Sillanpää, « Comparative study on the removal of zinc(II) by bovine bone, billy goat bone and synthetic hydroxyapatite », *J. Desalination and Water Treatment*, 16 (2010) 271–281.
- [28] H. Sebei, « Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices Phosphocalciques », *Université de Toulouse*, (2013).
- [29] E. Ayranci and O. Duman, « adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth », *J. Hazard .Mater*, 124 ,(2005) 125-132.
- [30] J. Febriantoa, A. N. Kosasiha, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadjia, « Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent », *A summary of recent studies, J. Hazard. Mater* 162, (2009) 616-645.
- [31] Treybal R.E. *Masse transfert opération 3éme édition*, McGraw- Hill Book Company (1984).
- [32] J. A., Mead, « A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils ». *Aust. J. Soil. Res.* 19, (1981) 333–342.

- [33] C. W. Cheung, J. F., Porler, G., McKay, « Elovich equation and modified second-order equations for sorption of cadmium ions onto bone char ». *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75, (2000) 963-970.
- [34] A. P., Davis, D., Matange and M., Shokouhian, « Washing of cadmium (II) from a contaminated soil column », *J. Soil Contamination*, 7, (1998) 371-393.
- [35] C., Aharoni, D.L., Sparks, S., Levinson and I., Ravina, « Kinetics of soil chemical reactions: Relationships between empirical equations and diffusion models », *J. Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, (1991) 1307-1312.
- [36] Young J. lee, Evert J.Elzinga and Ricchard J.Reeder, « sorption mécanisms of zinc on hydroxyapatite : Systematic Uptake Studies and EXAFS Specroscopy Analysis », *Environ.Sci.Technol*,39, (2005) 4042-4048.
- [37] Z. Elouear, J. Bouzid, N. Boujelben, M. Feki, F. Jamoussi, A. Montiel , « Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock », *J. Hazard Mater* 156 (2008) 412–420.
- [38] I.Salam, T.J.Bandoz, «Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon », *J. Colloid. Interface. Sci.* 264, (2005) 37-312.
- [39] A. Talidi, « Etude de L'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse de Doctorat, L'université Mohammed V-Agdal Rabat, 2006.



## *Chapitre II*

---

### *Généralités sur les apatites*

---

## Chapitre II : Généralités sur les apatites

Dans ce chapitre nous allons présenter les données et résultats majeurs de la littérature disponibles sur les propriétés cristallographiques des apatites. Par la suite nous citerons les différentes méthodes de synthèses des apatites ainsi que le mode de fixations des métaux lourds sur ces dernières.

### II.1. Les phosphate de calcium

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. En effet, les phosphates de calcium ont souvent une forte capacité d'immobiliser des ions, quand elles sont mises en contact de solutions aqueuses. Ils forment une famille de composés chimiques de structures et de compositions variables, ils peuvent apparaître sous différentes formes : hydratés, hydroxydes ou anhydres [1,2].

Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, la structure cristallographique et la surface spécifique. Ainsi, en fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphate de calcium [3,4].

**Tableau II.1** : Différents phosphates de calcium [5].

Symbole	Nom	Formule	Ca/P
<b>TTCP</b>	Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$	2,00
<b>HAP</b>	Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
<b>β TCP</b>	Phosphate tricalcique anhydre	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
<b>OCP</b>	Phosphate octocalcique	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6,5\text{H}_2\text{O}$	1,33
<b>DCPD</b>	Phosphate dicalcique dihydraté	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
<b>DCPA</b>	Phosphate dicalcique anhydre	$\text{CaH}(\text{PO}_4)$	1,00
<b>PPC</b>	Pyrophosphate de calcium	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}$	1,00
<b>MCPM</b>	Phosphate monocalcique mono hydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)2, \text{H}_2\text{O}$	0,50
<b>PCP</b>	Phosphate monocalcique anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,50

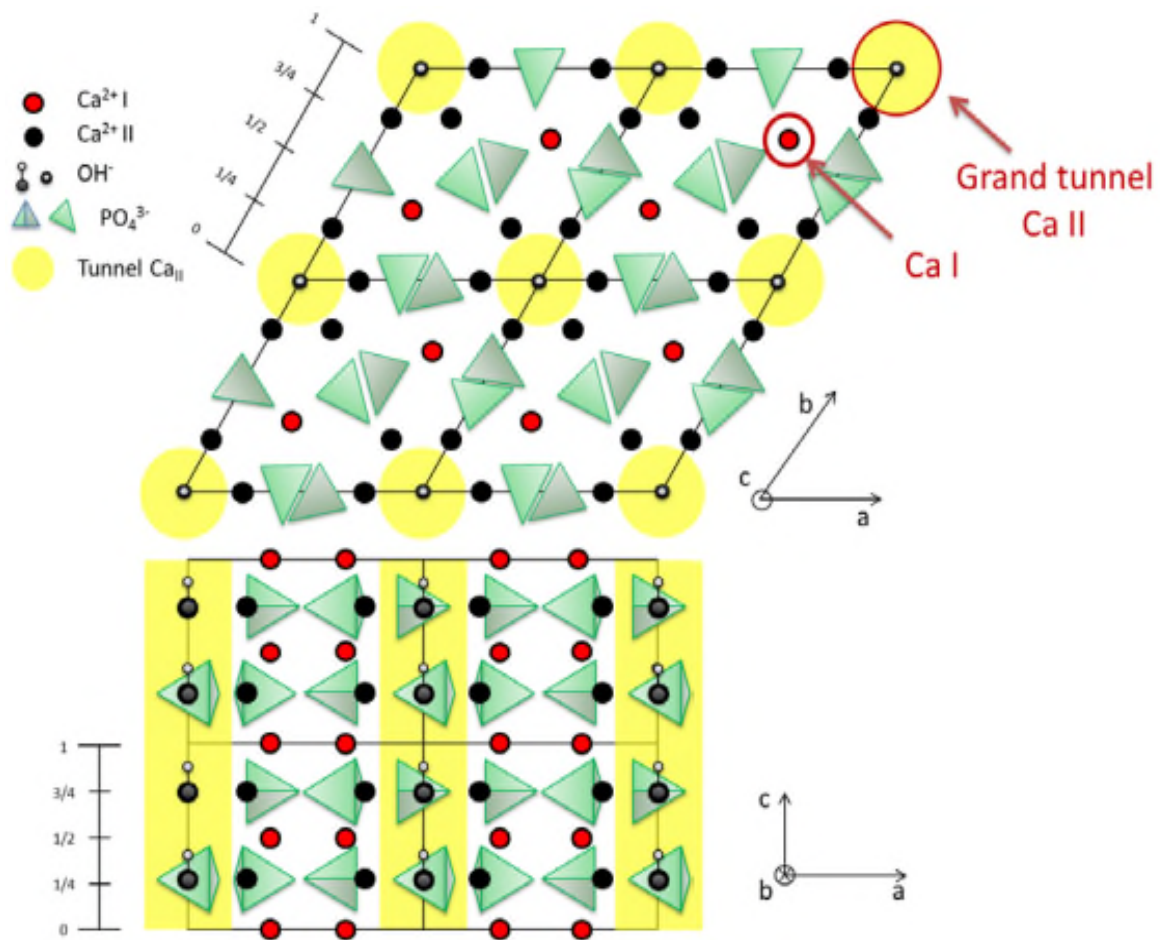
## II.2. Les apatites

Les apatites sont les espèces les plus abondantes parmi les phosphates naturels, qui comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Le terme apatite provient d'un terme grec signifiant « décevant ». Ce terme a été donné à une famille de minéraux répondant à la formule générique  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ , où  $Me^{2+}$  représente un cation divalent généralement ( $Ca^{2+}$  ou encore  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , ...),  $XO_4^{3-}$ , un groupement anionique trivalent comme ( $PO_4^{3-}$ ,  $ASO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $MnO_4^{3-}$ , ...) et  $Y^-$ , un anion monovalent, le plus souvent ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ , ...). [6]

## II.3. Structure cristallographique de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite phosphocalcique appartient à la famille cristallographique des composés isomorphes possédant tous la structure apatitique (hexagonale). Elle se cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial =  $P6_3/m$ ) avec les paramètres cristallographiques suivants :  $a = 9.418 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.881 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120^\circ$ . Sa structure peut être décrite en considérant un empilement hexagonal de groupement  $PO_4^{3-}$  qui laisse apparaître deux types de tunnels, parallèles à l'axe  $c$  (figure II.1).

- ✚ **Le tunnel de type I** de diamètre égal à environ  $2,5 \text{ \AA}$  est occupé par des cations  $Me$  ( $Me_I$ ). Dans le cas de l'HAP, il s'agit de  $Ca_I$ . Les sites de ces cations sont au nombre de quatre par maille. Ils sont placés sur les axes ternaires et sont entourés de neuf atomes d'oxygène. [7]
- ✚ **Les tunnels de type II** ont pour leur part un diamètre plus grand, compris entre  $3$  et  $3,5 \text{ \AA}$ . Ils contiennent le reste des cations  $Me$ , soit six cations  $Me_{II}$  par maille ( $Ca_{II}$  dans le cas de l'HAP). Ces tunnels présentent une symétrie  $C_s$  et les cations de type II sont localisés en périphérie de celui-ci, groupés trois par trois aux niveaux  $z = 1/4$  et  $z = 3/4$  de la maille, ils forment des triangles équilatéraux décalés de  $60^\circ$  autour de l'axe sénaire hélicoïdal (axe  $c$  de la maille hexagonal). Avec une coordinance égale à  $7$ , ils sont entourés de six atomes d'oxygène des groupements tétraédriques  $XO_4$  et du groupement anionique  $Y$  [7].



**Figure II.1** : Projection de la structure de HA sur les plans (001) et (010) [7].

## II.4. Substitutions

Une des particularités de la structure cristallographique de l'hydroxyapatite réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substituant qui laissent cette structure inchangée. Selon les règles de substitution plusieurs types de substitution sont possibles [8]:

### II.4.1. Substitution d'ions de même charge et de taille différente

Cet échange a comme conséquence une légère déformation de la maille. La substitution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  par des ions de même charge et de taille différente conduit à une variation des paramètres cristallographiques  $a$  et  $c$  dans le même sens. Dans le cas de substitution d'un ion  $\text{OH}^-$  la variation des paramètres  $a$  et  $c$  est de sens inverse.

### II.4.2. Substitution d'ions de charge et/ou de taille différente

On distingue plusieurs possibilités :

- Les cations bivalents  $\text{Ca}^{2+}$  de l'hydroxyapatite peuvent être remplacés par d'autres cations monovalents, trivalents ou des lacunes( $\square$ ).
- Les groupements anioniques  $\text{PO}_4^{3-}$  peuvent également être substitués par des groupements trivalents, bivalents ou tétravalents.
- Les anions  $\text{OH}^-$  peuvent être substitués par des ions ou groupements anioniques bivalents ou des lacunes ( $\text{V}$  ou  $\square$ ).

Les principales substitutions rencontrées dans la littérature sont résumées sur le tableau (II.2) ci-après.

**Tableau II.2:** Exemples de substitutions dans la structure apatitique [2].

$\text{M}_e^{2+}$			$\text{XO}_4^{3-}$	$\text{Y}^-$
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{F}^-$
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{Cl}^-$
$\text{Eu}^{2+}$	$\text{Ed}^{4+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{VO}_4^{3-}$	$\text{OH}^-$
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{La}^{3+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Br}^-$
$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Li}^+$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{I}^-$
$\text{K}^+$	$\text{U}^{4+}$	$\text{Th}^{4+}$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{CO}_3^{-2}$
Lacune			$\text{GeO}_4^{4-}$	$\text{O}^{2-}$
			$\text{SiO}_4^{4-}$	$\text{S}^{2-}$
			$\text{CrO}_4^{3-}$	Lacune

A l'échelle atomique, que ce soit par la création des lacunes ou pour des raisons d'encombrement stérique, les substitutions ioniques modifient les paramètres de maille de la structure. A plus grande échelle, les substitutions engendrent, de manière générale, une baisse de cristallinité, une diminution de la stabilité thermique, ainsi qu'une augmentation de la solubilité. La substitution des ions  $\text{OH}^-$  par les ions  $\text{F}^-$  ou encore des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par les ions  $\text{Pb}^{2+}$  déroge cependant à cette règle. En effet, ces substitutions tendent à réduire la solubilité de l'apatite [8].

## II.5. Origine des apatites

Ils existent deux types de source d'apatites : une biologique et l'autre obtenue par les dépôts minéraux comme les roches de phosphate.

### II.5.1. Source biologique

Les tissus osseux naturels sont assimilables à un matériau « composite » constitué de fibres organiques (le collagène) inscrites dans une matrice minérale qui a été identifiée comme étant un phosphate de calcium apatitique poly-substitué [9]. La répartition massique des deux phases dans le tissu est variable suivant la partie du corps considérée et a ainsi amené à distinguer deux types de tissus osseux : l'os et la dent.

- **L'os naturel** : la composition massique moyenne de l'os naturel est la suivante : 60% de phase minérale, 15% de phase organique et 25% d'eau.
- **La dent** : les dents ont toutes une même structure de base. Outre la pulpe dentaire qui est un tissu mou très innervé et vasculaire, la dent se compose de deux tissus osseux distincts : la dentine et l'email.

### II.5.2. Source naturelle

L'apatite naturelle se rencontre surtout dans les dépôts secondaires et dans les roches métamorphiques (roches sédimentaires et roches magmatiques). La plupart des gisements sédimentaires contiennent des variétés de fluorapatite carbonatée qui sont regroupées sous le nom collectif de francolite [6].

## II.6. Méthodes de synthèses

De nombreuses méthodes de préparation des apatites sont proposées dans la littérature. Toutefois, les différentes synthèses peuvent être classées en deux grandes catégories ; la voie sèche, fait intervenir des réactions en phase solide qui requiert des températures relativement élevées et des traitements thermiques assez longs. Ce mode de synthèse permet en revanche d'obtenir des poudres stœchiométriques bien cristallisées. Par contre, la voie humide fait intervenir des réactions de précipitation en phase aqueuse [10].

### II.6.1. Synthèse par voie aqueuse

Les synthèses en phase aqueuse se font selon deux procédés différents : la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation.

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

**b) La méthode par neutralisation,** cette méthode consiste à neutraliser une solution de lait de chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique [6].

### II.6.3. Synthèse par voie hydrothermale

La méthode hydrothermale permet de préparer des cristaux bien cristallisés, homogènes en forme et en taille et une composition contrôlée et non agglomérés et qui peut être achevée à basse température.

Le protocole de synthèse hydrothermale fait appel à des pressions supérieures à la pression atmosphérique permettant ainsi une élévation de la température du mélange réactionnel au-dessous de  $100^\circ\text{C}$  en conservant l'eau à l'état liquide. Ce procédé est utilisé afin de produire de fines poudres homogènes [11].

### II.6.4. Synthèse par voie sol-gel.

Le procédé sol-gel est basé sur la polymérisation de précurseurs organométalliques de type alcoxyde  $\text{M}(\text{OR})_n$ . Après une hydrolyse contrôlée de cet alcoxyde en solution, la condensation des monomères conduit à des ponts oxo puis à un polymère oxyde. La polymérisation progressive de ces précurseurs forme des oligomères puis des polymères en augmentant ainsi la viscosité [12]. Cette méthode permettant un mélange homogène de phosphate et de calcium grâce à un contrôle strict des paramètres. Cependant, l'application de la technique sol-gel est limitée par la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le coût élevé des matières premières [13].

### II.6.5. Méthode par voie sèche

Classiquement, les apatites phosphatées sont obtenues par voie sèche à des températures comprises entre  $700$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Par cette voie, les méthodes de préparation font généralement appel au chauffage.

Dans le cas de la fluorapatite phosphocalcique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , la préparation est réalisée à partir d'un mélange de réactifs  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{CaF}_2$  en proportions stœchiométriques selon le schéma réactionnel suivant [2] :

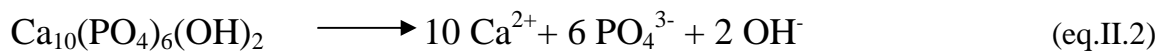


Les traitements thermiques sont effectués d'une manière progressive par palier de 100 °C jusqu'à 900 °C. La substitution du calcium par des ions monovalents est soigneusement réalisée par cette méthode [2].

## II.7. Propriétés physico-chimiques de l'HAP

### II.7.1. Solubilité de l'hydroxyapatite

La solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation, appelée produit de solubilité, défini comme suit [14]:

$$K_s = (\text{Ca}^{2+})^{10} (\text{PO}_4^{3-})^6 (\text{OH}^-)^2 = 6,62 \cdot 10^{-126}. \quad (\text{eq.II.3})$$

La solubilité est contrôlée par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation mais également par les équilibres acido/basiques des ions phosphates et calcium, et par le processus interfacial d'adsorption-désorption. En effet, l'hydroxyapatite placée au contact d'une solution aqueuse est capable de libérer ou de fixer des quantités non négligeables d'ions calcium et phosphates avant d'atteindre l'équilibre de dissolution – précipitation [15, 16]. Il a été montré que ces ions contrôlent en partie l'équilibre de dissolution, et sont à l'origine des dissolutions incongruentes observées par certains auteurs [17,18]. La solubilité de l'HAP dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité ...).



**Tableau II.3 :** Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'hydroxyapatite.

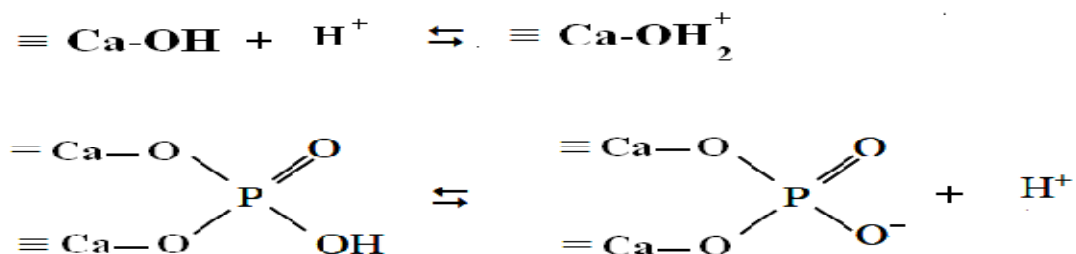
$K_{sp}$	Température C°	Références
9.24.10 <sup>-118</sup> 5.52.10 <sup>-118</sup>	25 37	[19]
2.70.10 <sup>-152</sup> 1.76.10 <sup>-152</sup>	37 52	[20]
6.62.10 <sup>-126</sup>	25	[14]
1.45.10 <sup>-115</sup>	37	[21]

### II.7.2. Origine de la charge de la surface de l'hydroxyapatite

Les apatites possèdent incontestablement une charge de surface puisque cette dernière a été mise en évidence par exemple par des mesures de potentiel zéta. Cependant, quelle est l'origine de cette charge de surface?. En se basant sur des considérations d'ordre cristallographique, de la solubilité de l'hydroxyapatite et d'évaluations de la concentration en sites de surface à l'aide de traceurs radioactifs <sup>45</sup>Ca et <sup>32</sup>P, plusieurs auteurs [18] ont supposé l'existence des sites suivants :

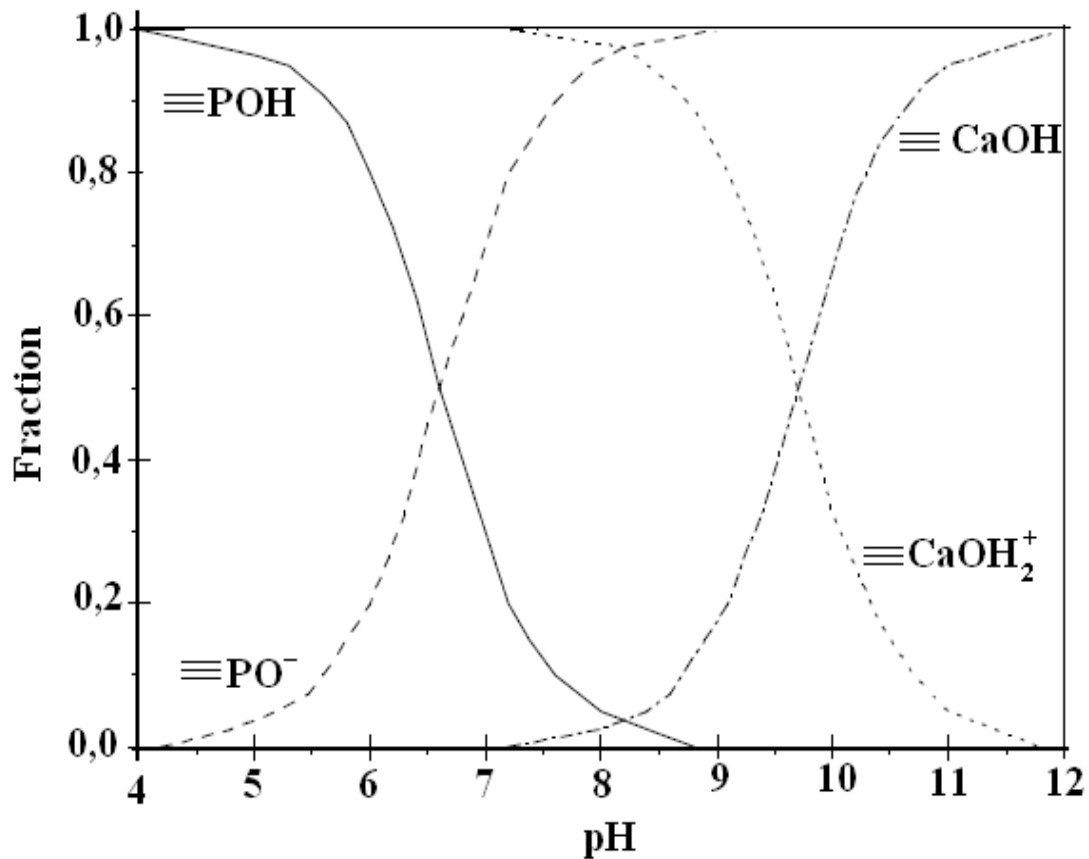


Ces groupements sont susceptibles d'adsorber ou de libérer les ions H<sup>+</sup> selon les réactions suivantes :



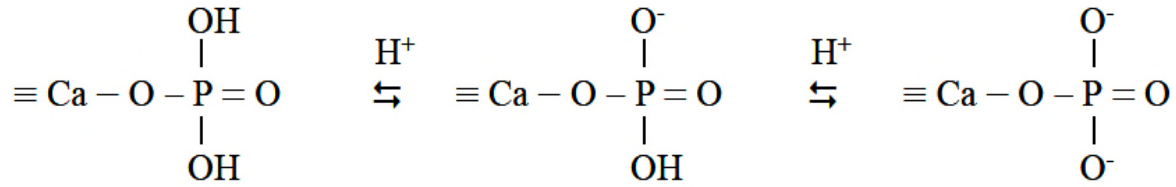
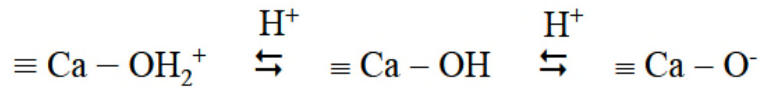
Les groupements =PO<sup>-</sup> et =CaOH<sup>2+</sup> sont les sites prédominants pour une valeur de pH proche du pH<sub>pzc</sub> (charge nulle de la surface). Les sites ≡POH et ≡CaOH deviennent quant à

eux significatifs, respectivement pour une valeur de pH inférieure et supérieure au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  successivement (Figure II.2).



**Figure II.2** : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH d'après les travaux de Wu et col [22].

**Wu et col.** [22] ont montré que les groupements phosphates peuvent être liés à un seul atome de calcium de surface pour assurer l'électroneutralité de l'interface. Les équilibres de protonation et déprotonation des groupements de surface ont été définis comme suit :



### II.7.3. Surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques (Ssp) publiées dans la littérature sont très variées. En général, Ca-HA est utilisée sous forme cristalline, les poudres synthétisées sont par conséquent calcinées à différentes températures pour augmenter leur cristallinité et éliminer les impuretés. Cette calcination engendre une diminution de la surface spécifique. Différents auteurs ont modélisé cette réduction de Ssp lors du frittage des poudres de Ca-HA en fonction de la température et de la pression partielle de H<sub>2</sub>O [23].

Raynaud et al. [10] ont effectué des synthèses de Ca-HA avec différents rapports atomiques Ca/P finaux, par précipitation à partir de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Ils ont constaté que Ssp diminue avec l'augmentation du rapport Ca/P des poudres. Cette évolution est associée à la température de synthèse car pour un pH et une température de synthèse fixés, l'augmentation du rapport Ca/P final est obtenu en élevant la température de synthèse. L'augmentation de la température du milieu réactionnel active la croissance des particules et entraîne une diminution de Ssp. Les données obtenues sont consignées dans le tableau II.4.

**Tableau II.4** : Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P [24].

Ca/P (rapport atomique)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Composition à 1000° C (pourcentage massique)
1,511 ± 0,001	60 ± 1	93% β-TCP + 7 % Ca-HA
1,535 ± 0,004	47 ± 0,5	78 % β-TCP + 22 % Ca-HA
1,631 ± 0,004	68 ± 1,5	80 % Ca-HA + 20 % β-TCP
1,643 ± 0,003	62 ± 1,5	87 % Ca-HA + 13 % β-TCP
1,655 ± 0,002	62 ± 1,5	93,5 % Ca-HA + 6,5 % β-TCP
1,663 ± 0,001	59 ± 1,5	98 % Ca-HA + 2 % β-TCP
1.667 (+0,005 ; -0,001)	58 ± 1,5	> 99,5 % Ca-HA
1,71 ± 0,01	55 ± 1	98,5 % Ca-HA + 1,5 % CaO

D'autre part El Hammari et al [25]. ont synthétisé Ca-HA à partir de Ca(OH)<sub>2</sub> et NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> à température ambiante, le solvant utilisé était un mélange eau/éthanol (50-50 vol). Ce solvant moins polaire que l'eau a permis d'obtenir une poudre atteignant 235 m<sup>2</sup>/g après séchage à 100°C. L'influence de la température de « calcination » a été testée, quatre couples Ssp température ont été reportés et sont dans le tableau II.5.

**Tableau II.5** : Surfaces spécifiques en fonction de la température de calcination.

Température (°C)	100	300	500	800
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	235	159	92	89

#### II.7.4. Comportement thermique

La stabilité à haute température de l'hydroxyapatite dépend du rapport atomique Ca/P initial ou plus généralement de sa composition mais également de la pression partielle de vapeur d'eau qui influence les réactions de décomposition à haute température [24].

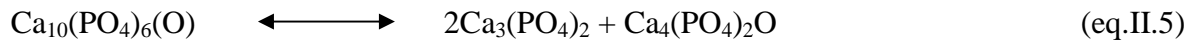
#### 🚩 L'hydroxyapatite stœchiométrique

Peut contenir de l'eau non liée dans sa structure. Celle-ci est éliminée par simple chauffage à 400°C. A partir de 1000°C, l'hydroxyapatite commence à se déshydroxyler en perdant de l'eau pour former l'oxyhydroxyapatite (OXA):



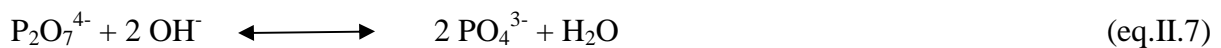
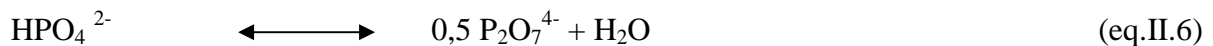
Avec :  $0 \leq X \leq 1$  ; □ lacune

Aux alentours de 1400°C la réaction de décomposition est atteinte. L'OXA se dissocie alors en TCCP et TCP, selon la réaction :



### 🚩 L'hydroxyapatite non stœchiométrique :

Peut être carbonatée ( $\text{Ca/P} > 1,67$ ) ou déficiente en calcium ( $\text{Ca/P} < 1,67$ ). Dans le cas de cette dernière, la non stœchiométrie peut être due à l'incorporation de groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$  dans la structure. Un traitement thermique entre 400 et 700°C va décomposer les groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$  en  $\text{PO}_4^{3-}$  en passant par l'intermédiaire pyrophosphate selon les réactions suivantes :



Les apatites déficitaires en calcium conduisent alors à la formation d'un mélange de Ca-HA stœchiométrique et de TCP, seuls composés présents à 900 °C :



Dans le cas des Ca-HA carbonatées, elles se transforment en Ca-HA stœchiométrique et en oxyde de calcium (chaux vive), selon la réaction :



Après calcination à 1000°C durant 15h [25], les phosphates de calcium de rapport atomique compris entre 1,5 et 2 comportent donc au maximum deux phases :

- Si le rapport  $\text{Ca/P} < 1,67$  : Ca-HA + TCP
- Si le rapport  $\text{Ca/P} > 1,67$  : Ca-HA + CaO

Les caractéristiques des phosphates de calcium apatitiques étant fortement dépendantes des conditions de synthèse, nous allons nous intéresser maintenant aux différentes voies de synthèse classiquement retrouvées dans la littérature.

## II.8. Caractérisation de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Ces techniques incluent [24]:

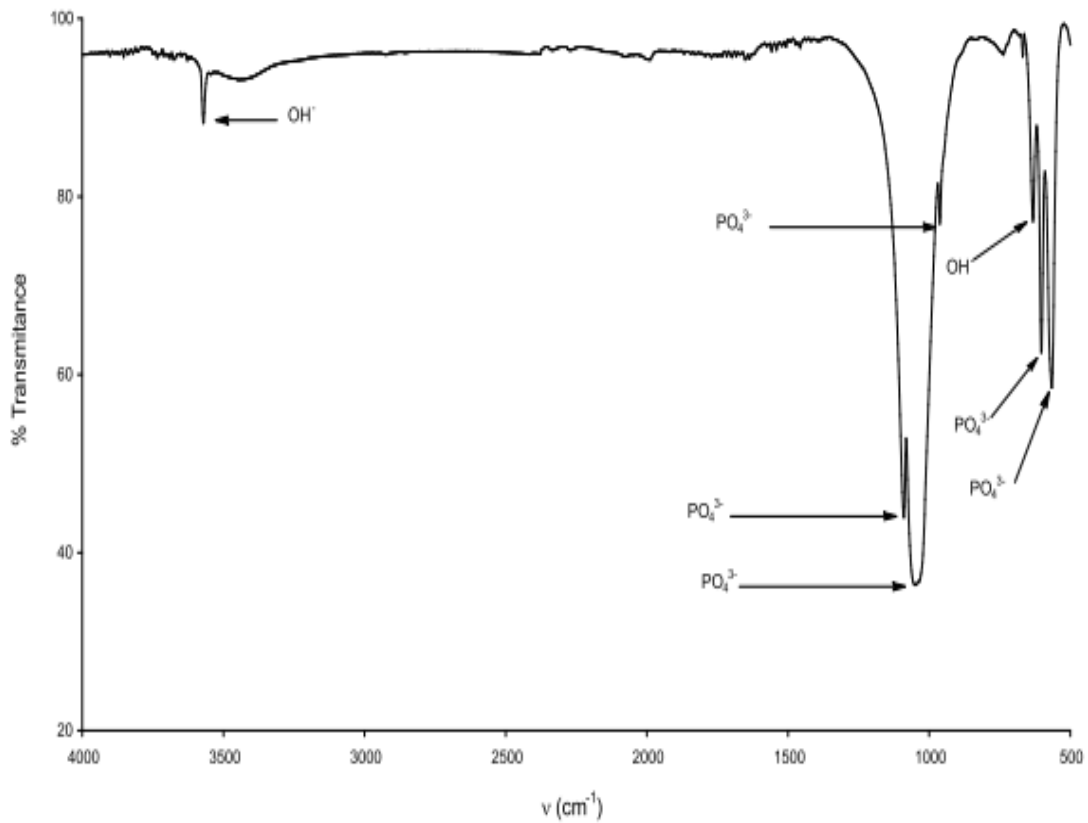
- La thermogravimétrie ou TG (qui peut être couplée avec une mesure de flux de chaleur, DSC) pour évaluer la stabilité thermique des poudres, étudier les transformations et processus thermiques, déterminer et quantifier les sous-produits présents.
- L'analyse élémentaire pour la détermination du rapport atomique Ca/P par spectrométrie par torche plasma (ICP) ou par la fluorescence X (XRF),
- La microscopie électronique à balayage (MEB), pour visualiser la morphologie des cristaux. Combinée à l'analyse dispersive en énergie (EDS), une analyse semi-quantitative du rapport Ca/P est également possible.

Cette section n'abordera que les deux principales méthodes rencontrées couramment dans la littérature. Les spectres infrarouges par transformée de Fourier (IRTF) ainsi que les diffractogramme obtenus par diffraction des rayons X (DRX) sont principalement utilisés afin de valider la présence de Ca-HA.

### II.8.1. Spectroscopie IR

L'absorption du rayonnement infrarouge par l'hydroxyapatite est due à la vibration des groupements phosphates et des ions hydroxydes.

Le spectre IR d'une poudre de Ca-HA montre des bandes caractéristiques des groupements ( $\text{OH}^-$ ) et ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) [26]. Ce spectre est représenté sur la figure (II.3). Les bandes ainsi que leur intensité sont regroupées dans le tableau (II.6).



**Figure II.3:** spectre IR d'une Ca-HAP [26].

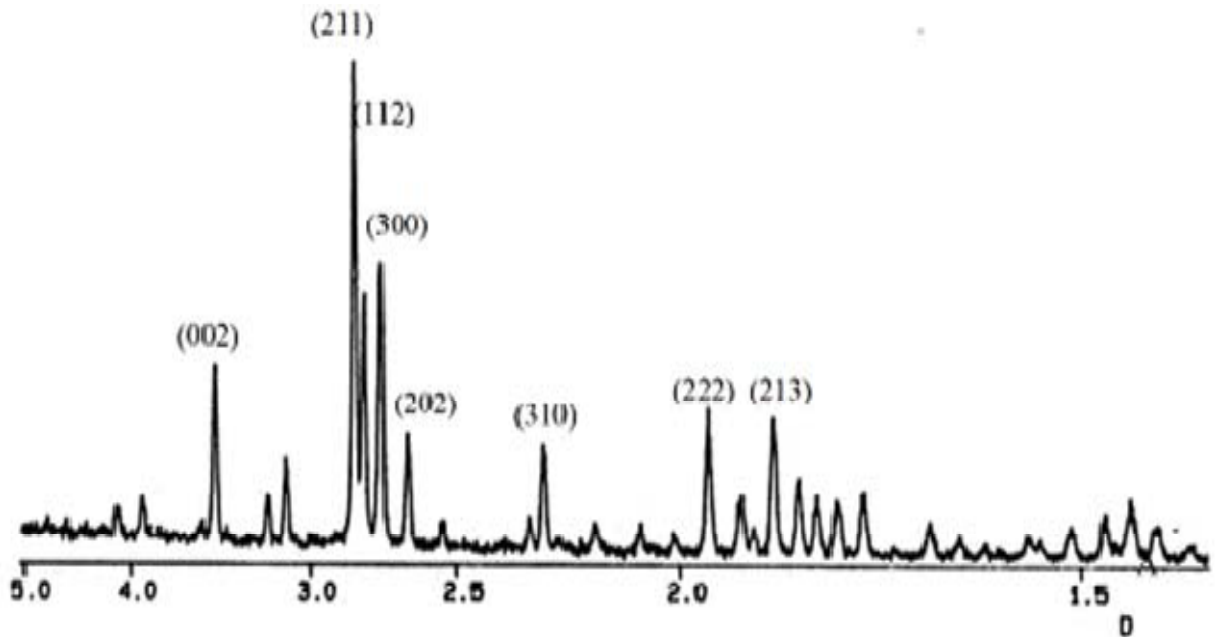
**Tableau II.6:** Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite.

Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité Attribution	Attribution
3571	Moyenne	$(\nu_s)\text{OH}^-$
1091	forte	$(\nu_3)\text{PO}_3^{-4}$
1037	très forte	$(\nu_3)\text{PO}_3^{-4}$
960	forte	$(\nu_1)\text{PO}_3^{-4}$
632	moyenne	$(\nu_s)\text{OH}^-$
601	forte	$(\nu_4)\text{PO}_3^{-4}$
570	forte	$(\nu_4)\text{PO}_3^{-4}$
474	moyenne	$(\nu_2)\text{PO}_3^{-4}$

### II.8.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme DRX d'une Ca-HA commerciale est reporté sur la figure (II.4) (unités d'intensité arbitraires). L'indexation des raies ainsi que leur intensité sont regroupées dans le tableau (II.7).

0



**Figure II.4:** Diffractogramme de l'hydroxyapatite [26].

**Tableau II.7 :** Distances inter réticulaires et intensités des 10 principales raies DRX de l'HAP.

D théorique(A)	Intensité relative $I/I_0$	Hkl
3,44	40	002
2,81	100	211
2,78	60	112
2,72	60	300
2,63	25	202
2,26	20	310
1,94	30	221
1,84	40	213



**II.9. Utilisation des apatite** Les apatites, principaux minerais des roches phosphatées, sont utilisés comme matériaux dans de nombreux domaines. La majorité des phosphates 95 % en 1997 (environ 140 mt par an), est utilisée comme engrais dont il est un des éléments chimiques majeurs nécessaires à la maîtrise et à l'intensification des cultures et agroalimentaire. Le reste des phosphates est surtout utilisé dans l'alimentation animale et en agent séquestrant de calcium dans les détergents. [27]

Le phosphate a pris une importance considérable dans le domaine de la médecine. En effet, les apatites constituent la majeure partie minérale des tissus calcifiés (tels que les os ou les dents) des mammifères. Ainsi les apatites synthétiques sont utilisées comme:

- Revêtement des prothèses en titane, chrome ou cobalt (genoux ou hanches);
- Comblement osseux pour les applications dentaires;
- Revêtement d'implants dentaires;
- Complément nutritionnel pour le l'ostéoporose (décalcification fonctionnelle).

Depuis quelques années, de nouvelles applications dans le domaine de l'environnement sont apparues [28]. Les apatites sont notamment étudiées en tant qu'électrolyte pour les piles a combustible a oxyde solide [29], comme matrice de conditionnement pour stabilise les déchets radioactifs, ou encore comme dépolluant des eaux ou des sols contaminés par les métaux lourds [30].

## II. 10. Mécanismes de rétention des métaux lourds par 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 [31,32]. Le processus de rétention des métaux dépend largement des caractéristiques physicochimiques de ces phosphates de calcium, en particulier leurs surfaces spécifiques et le rapport molaire Ca/P. Les mécanismes de rétention des métaux lourds par les phosphates naturels et synthétiques sont principalement [33,34] :

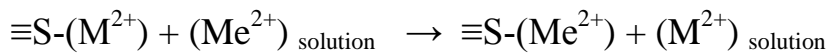
- La complexation des ions à la surface faisant intervenir les groupements P-OH;
- La dissolution – précipitation ;
- Le processus d'échange ionique.

La détermination d'un tel mécanisme responsable de la rétention est encore difficile, mais il apparaît qu'une combinaison de plusieurs mécanismes peut avoir lieu simultanément. L'étude de la rétention des ions métalliques sur les apatites est conditionnée par plusieurs

paramètres à savoir le pH, la température, la concentration initiale du métal, le temps de contact, les rapports molaires métal/Ca et P/métal et la surface spécifique de l'adsorbant.

### II.10.1. Echange d'ions

L'échange ionique constitue une étape particulière après l'adsorption. Une réaction d'échange ionique est le remplacement d'un ion adsorbé par un ion de la solution [35]. Elle peut être schématisée par l'équilibre suivant :



Avec

\*  $\equiv\text{S}-(\text{M}^{2+})$  et  $\text{S}-(\text{Me}^{2+})$  surface sont respectivement les ions  $\text{M}^{2+}$  et  $\text{Me}^{2+}$  retenus à la surface  $\equiv\text{S}$  du solide avant et après le processus d'échange ionique.

\*  $(\text{Me}^{2+})_{\text{solution}}$  et  $(\text{M}^{2+})_{\text{solution}}$  sont les ions en solution.

L'échange ionique est un phénomène de surface qui est par nature stoechiométrique, isoionique ou hétéro-ionique, et pouvant impliquer des réactions de physisorption mais également de chimisorption. Ce processus est largement rencontré lors la rétention des métaux lourds par les apatites qu'elles soient naturelles ou synthétiques [36]. En effet, la libération des ions  $\text{Ca}^{2+}$  de la surface de l'apatite vers la solution et la fixation du métal nocif indique la contribution des réactions d'échanges ioniques. Plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur le rendement des réactions d'échanges ioniques en particulier la nature du métal et de la surface de l'adsorbant.

### II.10.2. Sorption par précipitation

Les phénomènes de précipitations peuvent se produire dans la phase liquide ou à la surface de la phase solide. La précipitation homogène ou précipitation est la formation en solution d'une phase solide. Celle-ci s'effectue lorsque la concentration des espèces ioniques excède le produit de solubilité de la phase solide. On parle de précipitation hétérogène ou précipitation de surface, lorsque la précipitation se produit à l'interface liquide/solide [6].

#### II.10.2.a. Sorption par précipitation-dissolution

Lorsqu'un solide est mis en suspension dans une solution on observe un phénomène de dissolution partielle. Ce phénomène de dissolution est plus ou moins important suivant le solide considéré et les conditions physico-chimiques de la solution (pH, température,

sursaturation). Les ions ainsi libérés peuvent participer à des phénomènes de précipitation avec des éléments présents en solution. Par réaction chimique, une nouvelle phase solide contenant un élément initialement présent en solution se trouve formée à la surface du solide [24].

Ces échanges vont ainsi pouvoir jouer sur la mobilité des éléments impliqués avec une phase de dissolution où la mobilité est accrue et une phase de précipitation ou co-précipitation avec le solide nouvellement formé où la mobilité est réduite.

### **II.10.2.b. Sorption par précipitation de surface**

Il s'agit d'un mécanisme de sorption qui peut se produire même si la saturation des sites de surface n'est pas observée. La précipitation de surface est donc indépendante du nombre de sites présents initialement sur la surface. La composition de la surface est modifiée à la suite de l'apparition d'une nouvelle phase dont la composition varie continuellement entre celle du solide initial et celle du précipité de surface.

### **II.10.3. Diffusion dans la phase solide**

Dans le cas d'une sorption à haute affinité c'est à dire qui implique par exemple des liaisons fortes (liaisons covalentes et/ou ioniques) entre un métal sorbé à la surface d'un solide, il peut exister un mécanisme de diffusion dans la phase solide. Ce phénomène engendre l'incorporation du métal sorbé dans la structure du solide. Ces réactions restent fortement dépendantes du temps (fonction de la constante de diffusion de l'élément sorbé) et de la température qui est un paramètre très important puisque une élévation de la température favorise l'arrangement et le mouvement des atomes et par conséquent la diffusion [24].

**Références bibliographiques**

- [1] K. Aggoun , H. Benmouffok , « Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux », Mémoire Master, Université A. Mira de Bejaia, (2014).
- [2] L. El Hammari, «Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques: processus d'adsorption », Thèse de doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, (2007).
- [3] O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, (2007).
- [4] F. Errassifi, « Mecanisme d'adsorption du risedronate par des phosphate de calcium biologique : application aux biomatériaux », Thèse de doctorat, Université de Cadi Ayyad, (2011).
- [5] F. Cabanes, « Déphosphoration des effluents : précipitation et valorisation du phosphore », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2006).
- [6] S. Meski, « Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et l'élaboration des apatites par les plans d'expériences », Thèse de Doctorat, Université A. Mira de Bejaia, (2012).
- [7] A. Boyer, « Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo silicatées », Biotechnologies, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2014).
- [8] N. Kadim, « Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnementale », Mémoire de Magister, Université A.Mira de Bejaia, (2014).
- [9] F. C. M. Driessens, « The mineral in bone, dentin and tooth enamel », Bulletin des sociétés Chimiques Belges, 89, (1980) 663-689.

- [10] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant and J. P. Laval, «Determination of calcium/phosphorus atomic ratio of calcium phosphate apatites using X-ray diffraction diffractometry », *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, (2001) 359–366.
- [11] S. Yala, « Modification de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de polymère (polypyrrole) », *Mémoire de Magister, Université A.Mira de Bejaia*, (2010).
- [12] G. Bezzi, A. Celotti and E. Landi, «A Novel Sol-Gel Technique for Hydroxyapatite Preparation », *J.Mater. Chem. Phy.*, 78, (2003) 816-824.
- [13] Y. Xu, and F. W. Schwartz, « Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solution », *J. contaminant hydrology*, 15, (1994) 187-206.
- [14] J.C .Elliot, «structure and chemistry of the apatite and other orthophosphates, studies in inorganic chemistry», Elsevier Editor, Amsterdam-London-New York-Tokyo, 18,(1994).
- [15] I. D. Smiciklas, S. K. Milonjic, P. Pfendt and S. Raicevic, « The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite », *Separation and Purification Technology*, 18, (2000) 185-194.
- [16] Y. Avnimelech, E. C. Moreno and W. E. Brown, « Solubility and surface properties of finely divided hydroxyapatite », *Research of the National Bureau of Standards - A. J. Phys. Chem.*, , 77, (1972) 149-153.
- [17] A. N. Smith, A. M. Posner, J. P. Quirk, « Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite», *J. Colloid. Interface. Sci.* , 48, (1974) 442-449.
- [18] K. Achelhi, « Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux, Thèse de doctorat », *Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*, (2012).
- [19] H. McDowell, T. M. Gregory and W .E Brown, «Solubility of  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  in the system  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 5,15,25 and 37C°», *J. Research of the national Bureau of Standards*,81, (1977) 273-281.
- [20] P. Vieillard and Y. Tardy, «Thermochemical properties of phosphates, Crystallochemical aspect of the phosphate minerals », *J .O. Nriagu and P.B. Moore*,Springer-Verlag,Heidelberg, New York, Tokyo, (1984) 171-198.

- [21] P. P. Mahapatra, H. Mishra and N.S. Chickerur, « Solubility and thermodynamic data of cadmium hydroxyapatite in aqueous media », *J. Thermochemica. Acta*, 54, (1982) 1-8.
- [22] L. Wu, W. Forsling, P. W. Schindler, « Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution », *J Colloid. Interface. Sci*, 147, (1991) 178-185.
- [23] Y. Avnimelech, E. C. Moreno and W. E. Brown, « Solubility and surface properties of finely divided hydroxyapatite methods », *J. Adv. colloid. Interface. Sci*, 30, (1989) 111-151.
- [24] H. Sebei, « Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices Phosphocalciques », Université de Toulouse, (2013).
- [25] L. El Hammari, H. Merroun, T. Coradin, S. Cassaignon, A. Laghzizil, A. Saoiabi, « Mesoporous hydroxyapatites prepared in ethanol–water media: Structure and surface properties », *J. Mater. Chem. Phys*, 104, (2007) 448–453.
- [26] S. Boudia, « évaluation de l'efficacité d'apatites naturelles et synthétiques lors de la dépollution de solutions métalliques aqueuses », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, (2011).
- [27] N. Filali, « utilisation des composés naturels (phosphate) dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, (2015).
- [28] H. Yoshioka, T. Mitsui, A. Mineshige, T. Yazawa, « Fabrication of anode supported SOFC using plasma-sprayed films of the apatite-type lanthanum silicate as an electrolyte », *J. Solid State Ionics*, 181, (2010) 1707-1712.
- [29] J. Carpena, J. L. Lacout, « Des apatites naturelles aux apatites synthétiques- utilisation des apatites comme matrice de conditionnement de déchets nucléaires séparés », *L'Actualité Chimique*, 2, (1997) 3-9.
- [30] K. H. H. Choy, G. McKay, « Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using crank diffusion model », *J. Chemosphere*, 60, (2005) 1141-1150.
- [31] Y. Hashimoto, T. Sato, « Removal of aqueous lead by poorly-crystalline hydroxyapatites », *J. Chemosphere*, 69, (2007) 1775-1785.

- [32] X. Cao, A. Wahbi, L. Ma, B. Li, Y. Yang, « Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid », *J. Hazard. Mater.*, 164, (2009) 555-564.
- [33] Y. Xu, F. W. Schwartz, S. J. Traina, « Sorption of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on hydroxyapatite surfaces », *J. Environ. Sci. Technol.* 28, (1994)1472-1480.
- [34] J. J. Middelburg, R. N. J. Comans, « Sorption of cadmium on hydroxyapatites », *J. Chem. Geol.* 90, (1991) 45-53
- [35] S. SAOIABI, « Matériaux fonctionnels à base de phosphate de calcium à applications environnementales », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Rabat, (2011).
- [36] X. Cao, L. Q. Ma, D. R. Rhue, C. S. Appel, « Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock », *J. Environ. Pol.* 131 (2004) 435-444.

## ***CHAPITRE III***

---

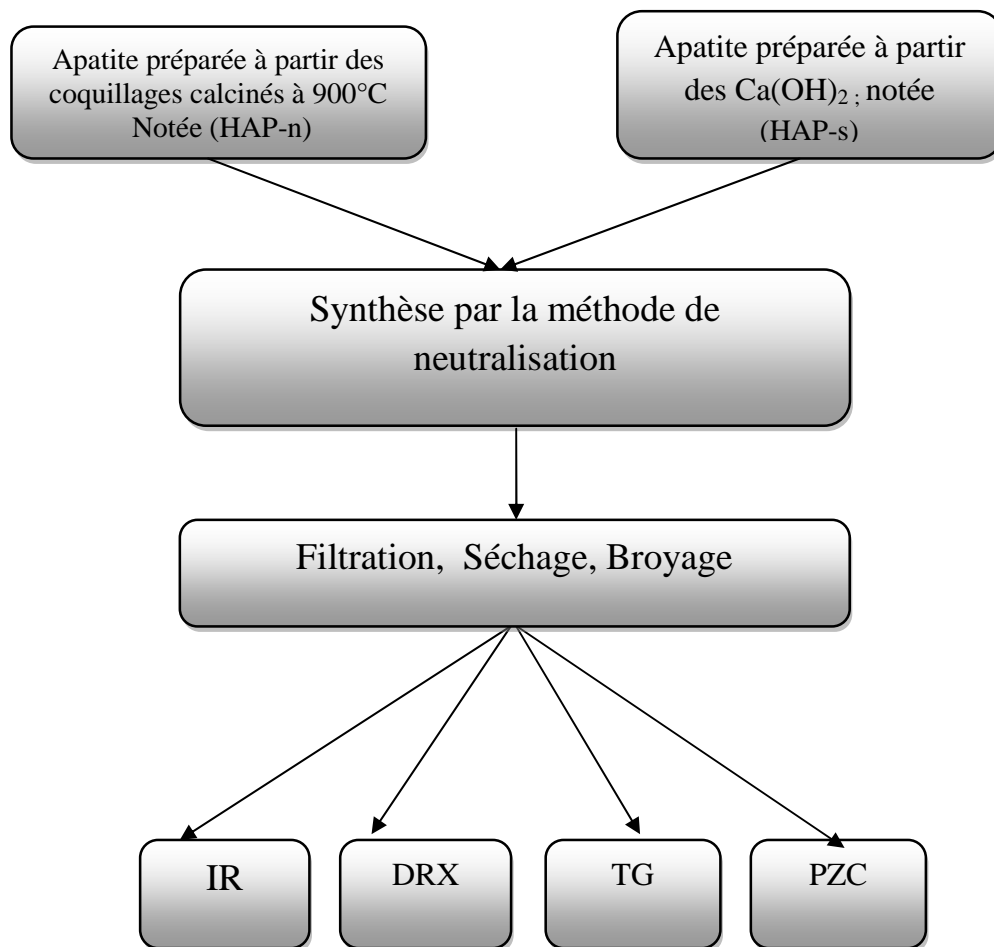
### ***Synthèse et caractérisation des apatites utilisées***

---



### Chapitre III : Synthèse et caractérisation des apatites utilisées

Dans ce chapitre, nous décrivons les protocoles expérimentaux adoptés pour la synthèse des poudres d'apatites à partir de différents précurseurs naturel et synthétique. Les apatites préparées sont ensuite caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (TG), l'infrarouge (IR), et le PZC. Enfin nous exposons les principaux résultats obtenus et leurs interprétations. Le schéma de la figure III.1 résume le déroulement de ce chapitre.



**Figure III.1** : Schéma global du déroulement du chapitre III.

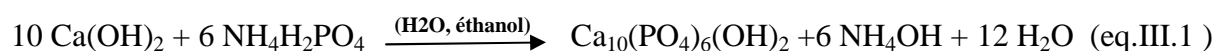
### III.1. Synthèse des apatites

#### III.1.1. Synthèse de l'apatite synthétique (notée HAP-s)

La méthode choisie pour synthétiser cette hydroxyapatite synthétique est la méthode de neutralisation. Cette dernière consiste à neutraliser une solution aqueuse de calcium par une solution aqueuse de phosphate.

- La solution de  $\text{Ca}^{2+}$  est préparée par dissolution d'une quantité (0.1 mole) d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans un mélange (eau- éthanol) de volume de 200 ml. La solution est ensuite agitée pendant 1h30 min à la température ambiante.
- La solution de  $\text{PO}_4^{3-}$  est obtenue par dissolution d'une quantité (0.06 mole) de dihydrogénophosphate diammonium ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) dans 200 ml d'eau distillée.

Sous agitation continue, la solution de phosphate est ajoutée goutte à goutte à la solution de calcium et il se forme un précipité blanc. Une fois l'addition terminée, le mélange est maintenu sous agitation pendant 48 h à la température ambiante. La réaction mise en jeu entre les deux solutions et la suivante :



A l'issue de ces 48 heures, le mélange réactionnel est filtré afin de récupérer le précipité blanc. Le solide est ensuite lavé plusieurs fois avec un mélange (eau+ éthanol) et séché à 80°C dans une étuve pendant 24 heures. Le matériau ainsi obtenu est broyé et tamisé à la granulométrie désirée.

#### III.1.2. Synthèse de l'apatite naturelle notée (HAP-n)

Les apatites sont des minéraux secondaires qui existent à l'état naturel, mais leur concentration n'est pas suffisante pour une exploitation industrielle. Afin de répondre au besoin industriel, différents précurseurs ont été utilisés à savoir les nitrates de calcium, les carbonates de calcium, la chaux et les produits à base de phosphate. La cherté de ces produits a poussé les chercheurs à trouver des alternatives naturels tels que les coquilles d'œufs [1], les coquillages [2], le corail [3], le nacre [3] et les os de bovins [4] comme des sources de calcium.

Dans ce présent travail, nous avons utilisé un produit naturel « **les coquillages** » (comme sources de calcium). Notons que la coquille des mollusques est constituée d'un assemblage intime et complexe de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et de matière organique

(protéines essentiellement) et que leur calcination à 900°C génère la transformation de  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{CaO}$  (eq. III.2). De plus, l'hydratation de ce dernier permet la formation de l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) (eq. III.3).



Les coquillages de mollusques ramassés sont lavés avec une eau froide puis portés à ébullition afin d'éliminer toutes les impuretés solubles dans l'eau. Ces dernières sont ensuite séchées dans une étuve à 40°C pendant 24 h, puis concassées, broyées (avec un broyeur à mortier de type (Retsh-RM 200), tamisées et calcinées à 900 °C pendant 30 min. Ces différentes étapes sont rassemblées dans la figure suivante :



**Figure III.2 :** Schéma résumant les différentes étapes de préparation de la poudre des coquillages calcinés.

La poudre obtenue est ensuite utilisée comme source de calcium ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) pour la synthèse L'HAPn en adoptant le même mode opératoire décrit précédemment (celui élaborer pour la synthèse de l'HAPs). Les différentes étapes de synthèse de la poudre d'apatite naturelle sont récapitulées dans l'organigramme suivant :

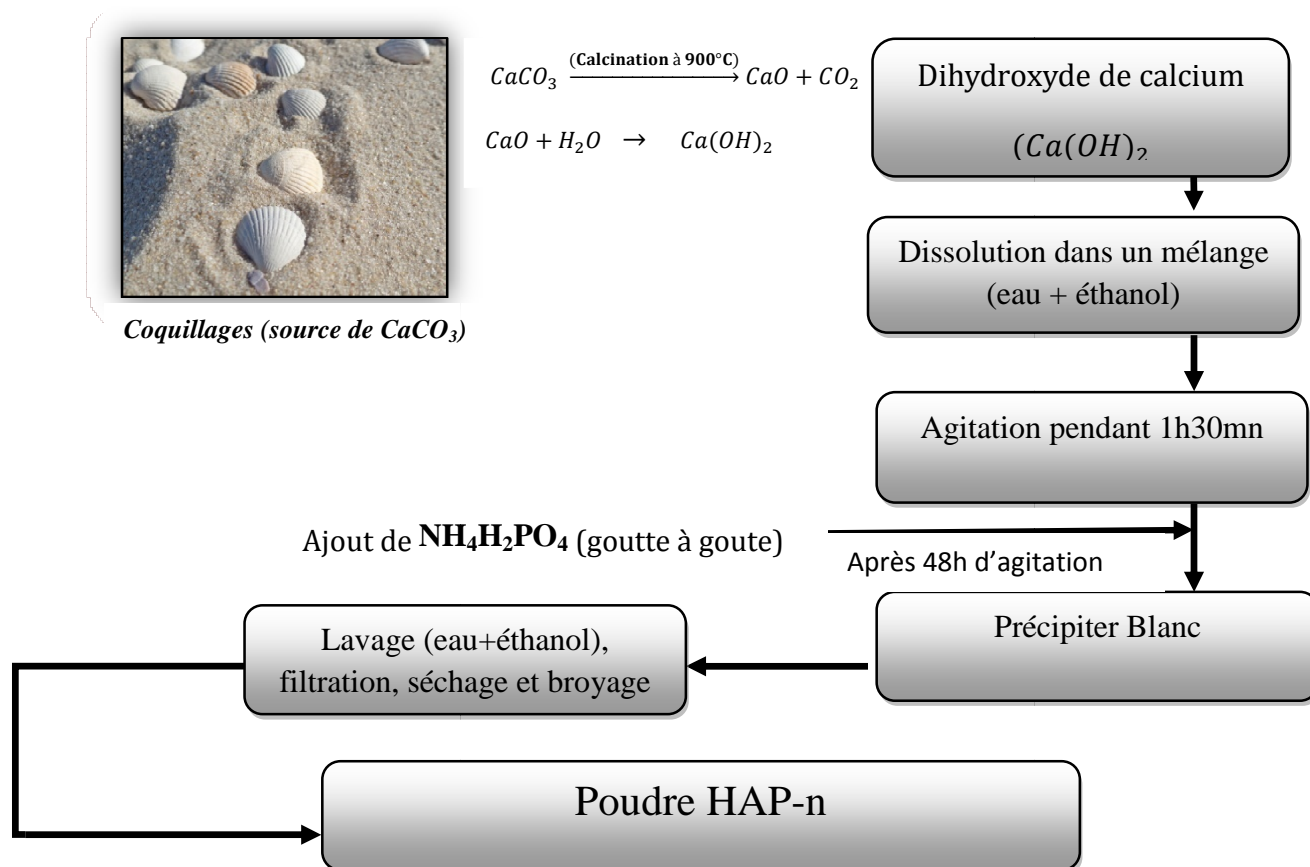


Figure III.3 : Protocole de synthèse d'une HAP-n

## III.2 Caractérisation des apatites synthétisées

Les poudres préparées sont caractérisées en utilisant différentes techniques d'analyse, à savoir la DRX, la spectroscopie IR, l'ATG ainsi que la méthode du titrage potentiométrique  $pH_{PZC}$ .

### III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  donnée et les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière E12périodique dans les trois dimensions de l'espèce du réseau cristallin observé.

Les rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle  $\theta$  [5].

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{eq.III.4})$$

Avec :

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

$\lambda$  : longueur d'onde du rayon X ;

$d$  : distance entre plans réticulaires ;

$\theta$  : angle entre le rayon X et le plan réflecteur.

Les diffractogramme des poudres étudiées sont enregistrés avec la radiation  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) sur un diffractomètre de marque Expert pro-panalytical type MPD / système vertical  $\theta / \theta$  et sur un intervalle angulaire compris entre 0 et  $80^\circ$ .

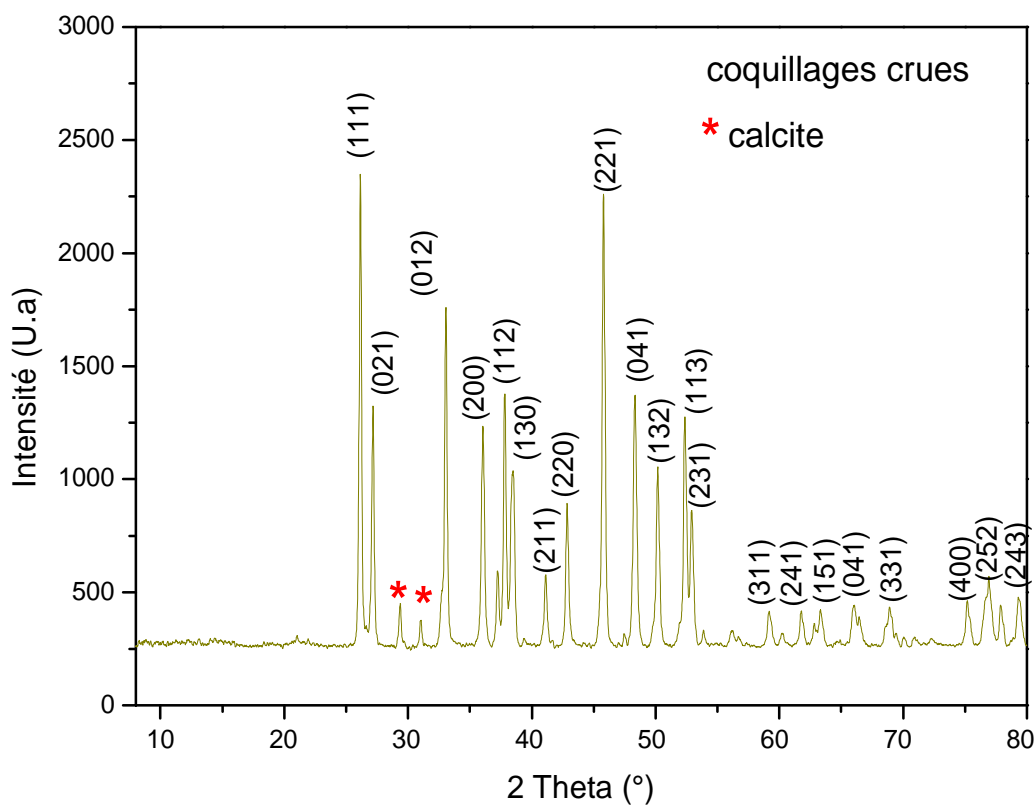
### Résultats et interprétations

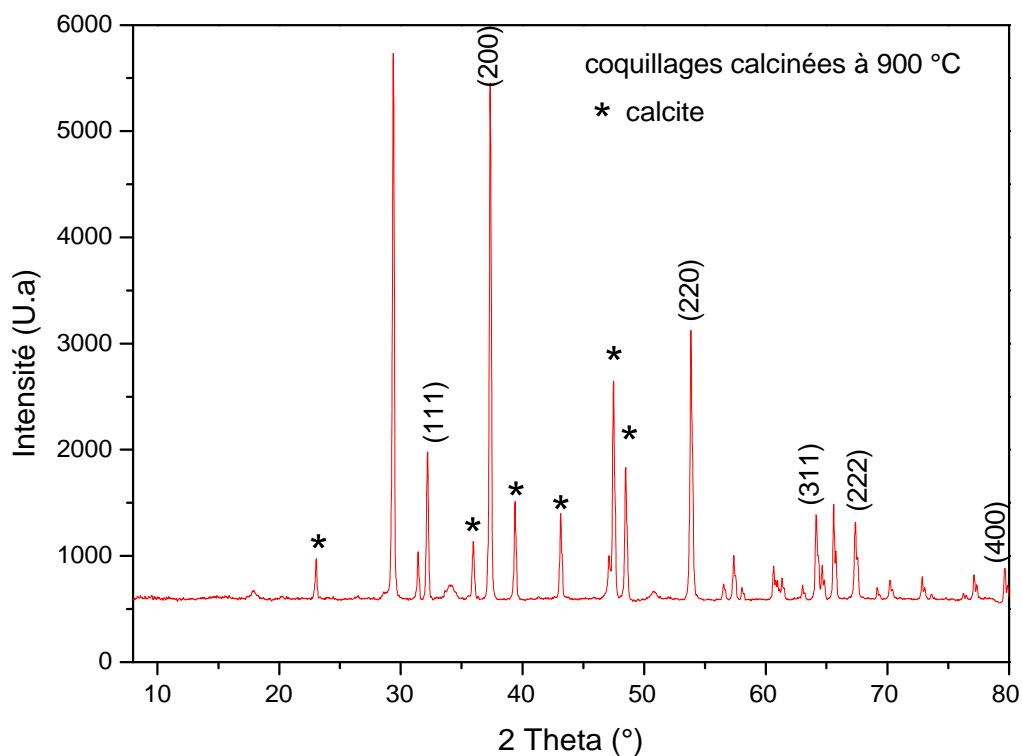
Les diffractogramme des rayons X relatifs aux poudres des coquillages des mollusques calcinée et non calcinée, sont représentés sur la figure III.4. Ces résultats montrent la présence d'une seule phase carbonatée sur la poudre crue, dont toutes les raies sont identiques à celle de l'aragonite sauf les deux raies observées à des valeurs de  $2\theta = 29.36^\circ$  et  $30.96^\circ$  qui correspondent à la calcite.

Le carbonate de calcium formant la coquille de l'animal pour faire sa coquille peut avoir deux formes minéralogiques, la calcite et/ou l'aragonite ; qui restent toujours associées à de la

matière organique. La calcite et l'aragonite, toutes deux  $\text{CaCO}_3$ , n'ont pas la même organisation au niveau de leur réseau. Certains mollusques ont une coquille entièrement en calcite, d'autres entièrement en aragonite et enfin il est possible de trouver une association des 2 types de minéraux qui forment alors des couches distinctes au sein de la coquille (6).

Le diagramme de la poudre calcinée révèle la présence des raies caractéristiques de l'oxyde de calcium (CaO) (tableau III.1) et d'autres raies relatives aux carbonates (sous forme de calcite) qui ne sont pas converties en CaO.





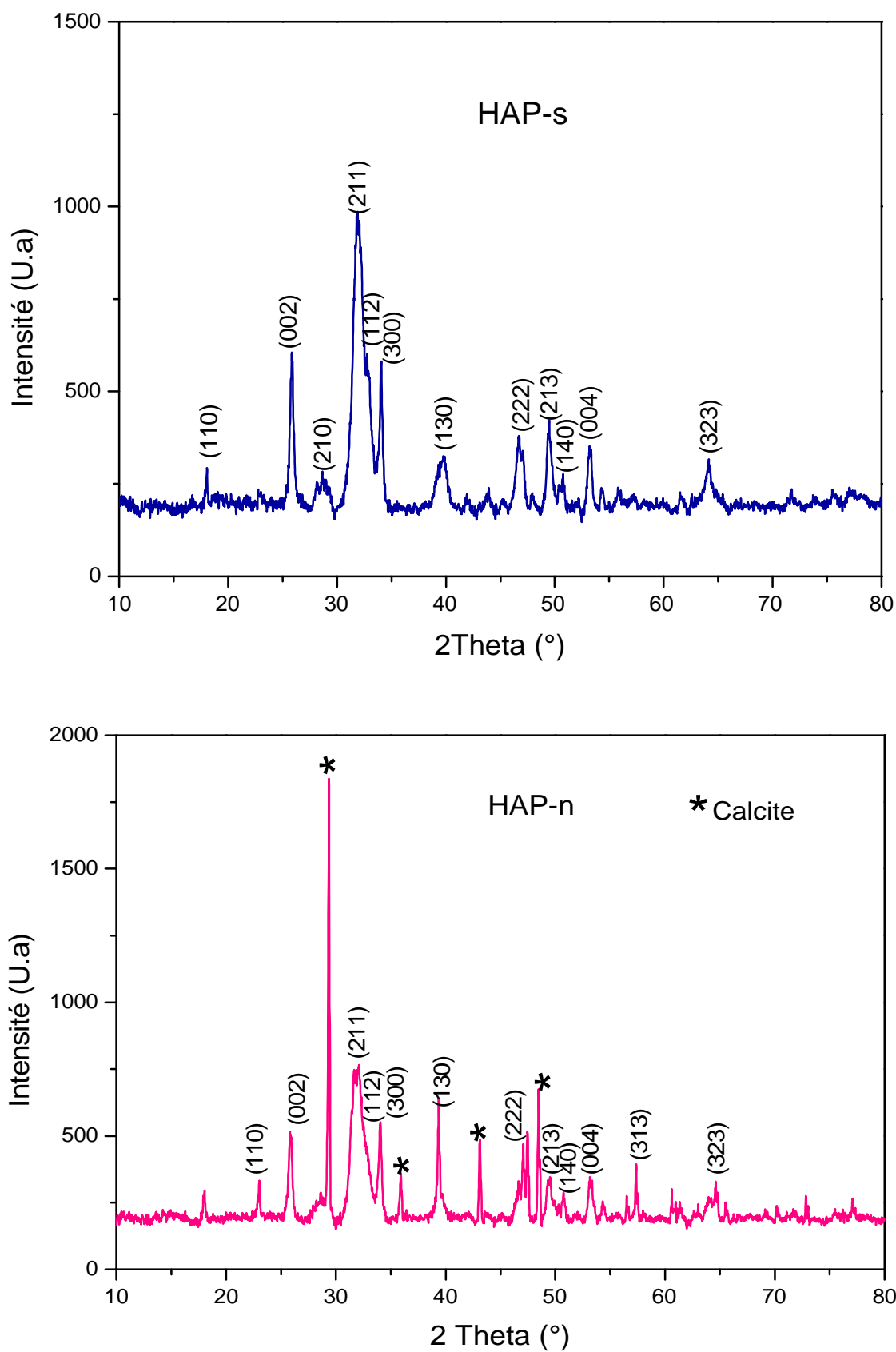
**Figure III.4 :** Diffractogrammes des poudres de coquillages crues et calcinées à 900 °C.

**Tableau III.1 :** Distances inter réticulaires et l'angle 2 thêta des raies DRX de CaO.

<b>d théorique (°Å)</b>	<b>2thêta (°)</b>	<b>hkl</b>
2,377	<b>32,204</b>	<b>111</b>
2,405	<b>37,344</b>	<b>200</b>
1,700	<b>53,856</b>	<b>220</b>
1,45	<b>64,154</b>	<b>311</b>
1,388	<b>67,375</b>	<b>222</b>
1,202	<b>79,665</b>	<b>400</b>

La comparaison des deux diffractogrammes (figure III.4) indique que l'intensité des deux raies présentes aux angles 2 thêta ( $29.18^\circ$  et  $31.124^\circ$ ) augmente après calcination de la poudre de coquillage à  $900^\circ\text{C}$ .

Les diffractogrammes des apatites synthétisées sont présentés par les figures III.5.



**Figure III.5 :** Diagramme de diffraction des rayons X des apatites synthétisées.



Nous remarquons la présence de tous les pics observés habituellement sur les diffractogramme d'hydroxyapatite à savoir les trois raies principales d'indice de Miller 211-112-300 observées entre 30° et 40°.

La comparaison des spectres des deux apatites synthétisées (HAP-n et HAP-s) montre l'apparition des pics secondaires à environ 29,3° ; 36° ; 43,1° et 48,4° qui sont attribués aux pics de diffraction des carbonates de calcium (calcite)

### III.2.2. Spectroscopie infrarouge IR

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau [7].

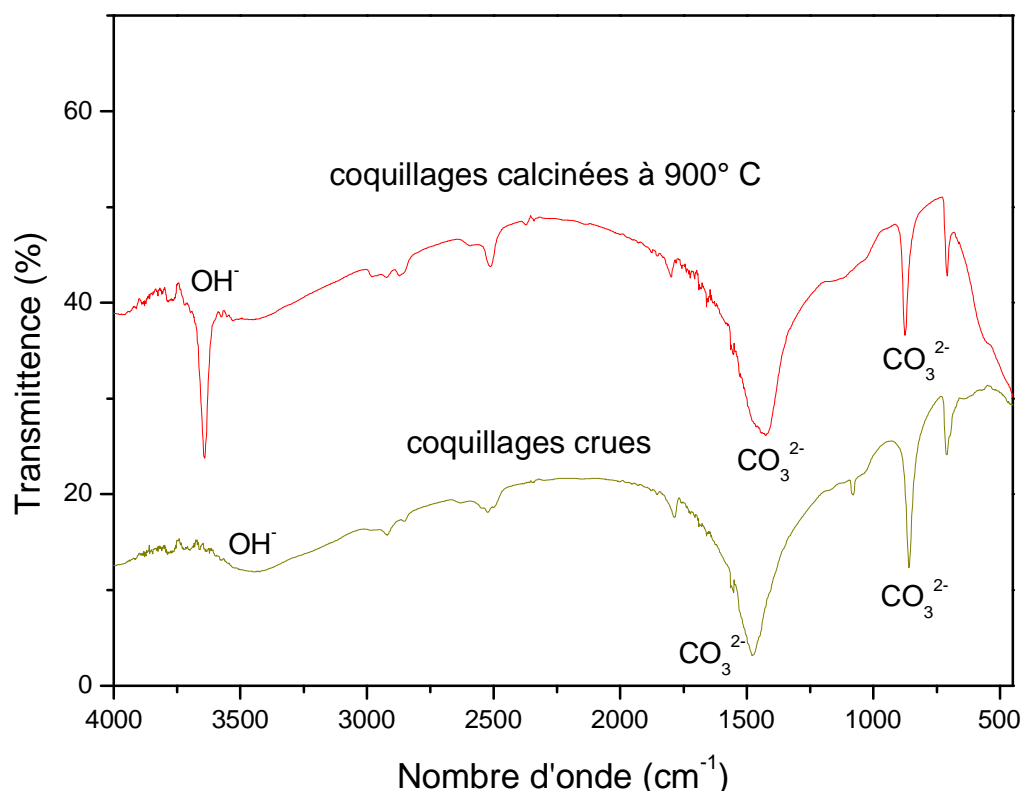
Le domaine infrarouge est caractérisé par des radiations dont le nombre d'onde est compris entre 10 et 12500  $\text{cm}^{-1}$ . Il peut être divisé en trois régions [8]:

- Proche infrarouge : 12500  $\text{cm}^{-1}$  - 4000  $\text{cm}^{-1}$
- Infrarouge moyen : 4000  $\text{cm}^{-1}$  - 400  $\text{cm}^{-1}$
- Infrarouge lointain : 10  $\text{cm}^{-1}$  - 400  $\text{cm}^{-1}$

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque (Shimadzu-8300) piloté par un micro-ordinateur. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les mesures sont réalisées sur des pastilles de mélange (KBr-poudres à analyser). Pour la préparation des pastilles nous avons pris une masse de 2 mg de la poudre, préalablement broyée dans un mortier en agate, est intimement mélangée à 300 mg de KBr. La pastille est formée en pressant ce mélange.

### Résultats et interprétations

Sur la figure III.6, sont représentés les spectres infrarouges des poudres de coquillages crues et calcinées à 900°C.



**Figure III.6** : Spectre IR des coquillages crues et calcinés à 900 °C.

On note la présence des bandes d'absorption à 1447, 1083, 863 e 708  $\text{cm}^{-1}$  qui sont caractéristiques de groupement « C-O » des carbonates de calcium (aragonite). Nous observons également une bande à  $3427\text{cm}^{-1}$  caractéristique des groupements  $\text{OH}^-$  de l'eau adsorbée.

La calcination à  $900^\circ\text{C}$  montre un nouveau pic à  $3641\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée à l'élongation de la liaison O-H du groupement hydroxyde de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Cette observation peut être expliquée par le fait qu'après calcination, les carbonates de calcium se décomposent en  $\text{CO}_2$  et en chaux vive  $\text{CaO}$ , qui elle-même réagit avec l'air pour former de la chaux éteinte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Les spectres IR de la poudre d'hydroxyapatite synthétisée et naturelle sont représentés sur les figures III.7.

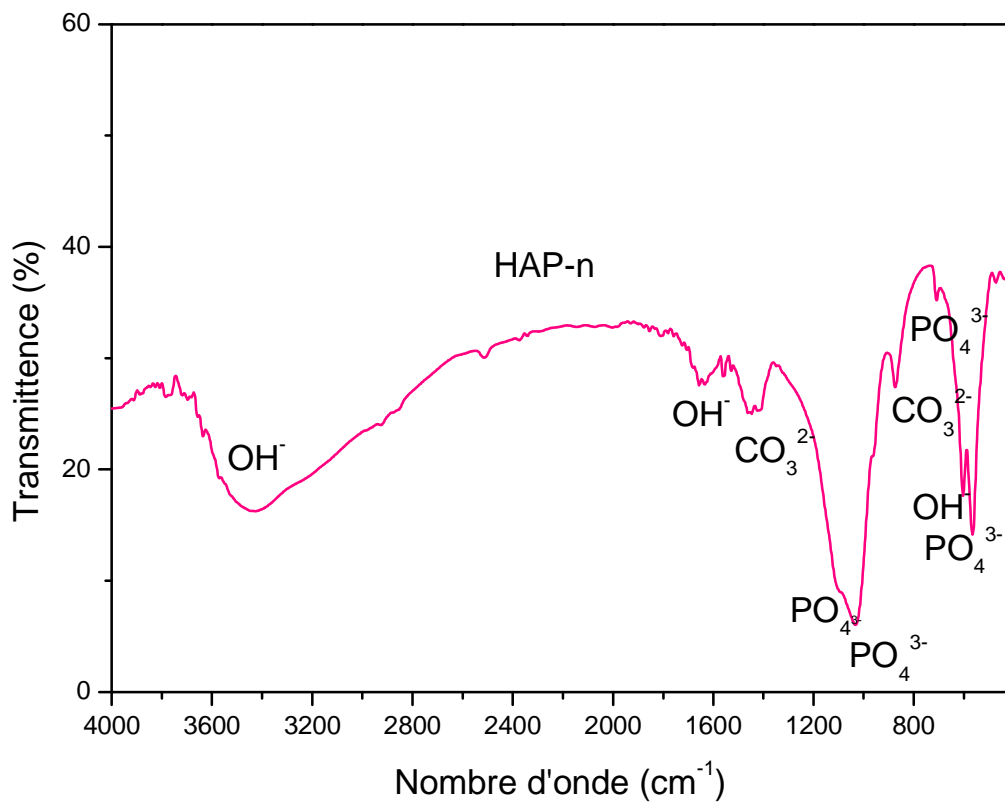
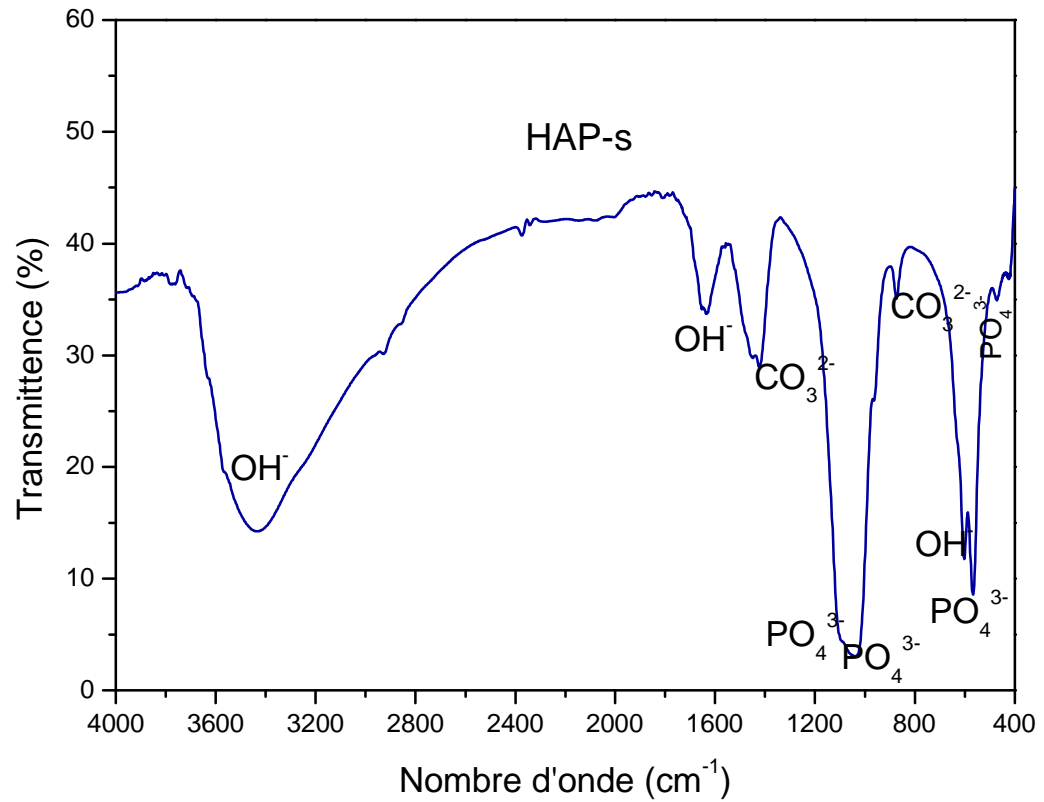


Figure III.7 : Spectres IR des poudres synthétisées.

Les spectres des apatites étuvées que ce soient synthétique HAP-s ou naturelle HAP-n présentent exactement les mêmes bandes d'absorption. Les bandes observées à 1043 et 1096  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au mode vibrationnel  $\nu_3$  des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et celles observées dans le domaine 565-600  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration d'allongement symétrique  $\nu_4$  de la liaison P-O des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ . Nous remarquons également des bandes correspondantes à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles à 3456 et 618  $\text{cm}^{-1}$ .

Notons que les spectres infrarouges montrent l'existence des bandes vers 1643  $\text{cm}^{-1}$  (HAP-s) et vers 1648  $\text{cm}^{-1}$  (HAP-n) qui correspondent aux molécules d'eaux adsorbées, ainsi vers 1450 et 866  $\text{cm}^{-1}$ , pour les deux apatites, qui sont attribuées aux modes vibrationnels  $\nu_3$  et  $\nu_2$  respectivement des carbonates, indiquant que l'HAP est carbonatée. Lors des synthèses, aucune précaution n'a été prise pour éviter le contact de la suspension liquide avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique, les HAP synthétisées sont par conséquent forcément carbonatées. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la diffraction des rayons X.

### III.2.3. Etude thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique de caractérisation destinée à déterminer les transformations d'un échantillon par le suivi de la variation de masse en fonction de la température. Cette analyse repose sur un haut degré de précision pour trois types de mesures : la masse, la température et la variation de température [7].

Les analyses thermogravimétriques des poudres d'hydroxyapatite ont été effectuées à l'aide d'une thermo balance de type LINSEIS (STA-PT 1600) qui dispose d'un système de pesée continue (balance) relié à une enceinte (four) dans laquelle on peut réaliser une variation linéaire de température (programmateur) tout en y maintenant une atmosphère bien contrôlée (flux de gaz) et dans laquelle est placé un creuset contenant l'échantillon (figure.III.10). Une courbe thermogravimétrique est enregistrée en fonction de la température, des variations de masse du composé étudié au cours du programme thermique de chauffage ou de refroidissement. Les courbes enregistrées en thermogravimétrie sont relatives à des réactions de décomposition produisant des phases hétérogènes permettant ainsi des variations de masse plus ou moins importantes.



**Figure III.8:** Appareil de mesure de thermogravimétrie.

### ✚ Résultats et interprétations

La figure III.8 regroupe les thermogrammes des apatites préparées. L'analyse de ces thermogrammes montre la présence de trois pertes de masses dont leurs valeurs sont rassemblées dans le tableau III.2:

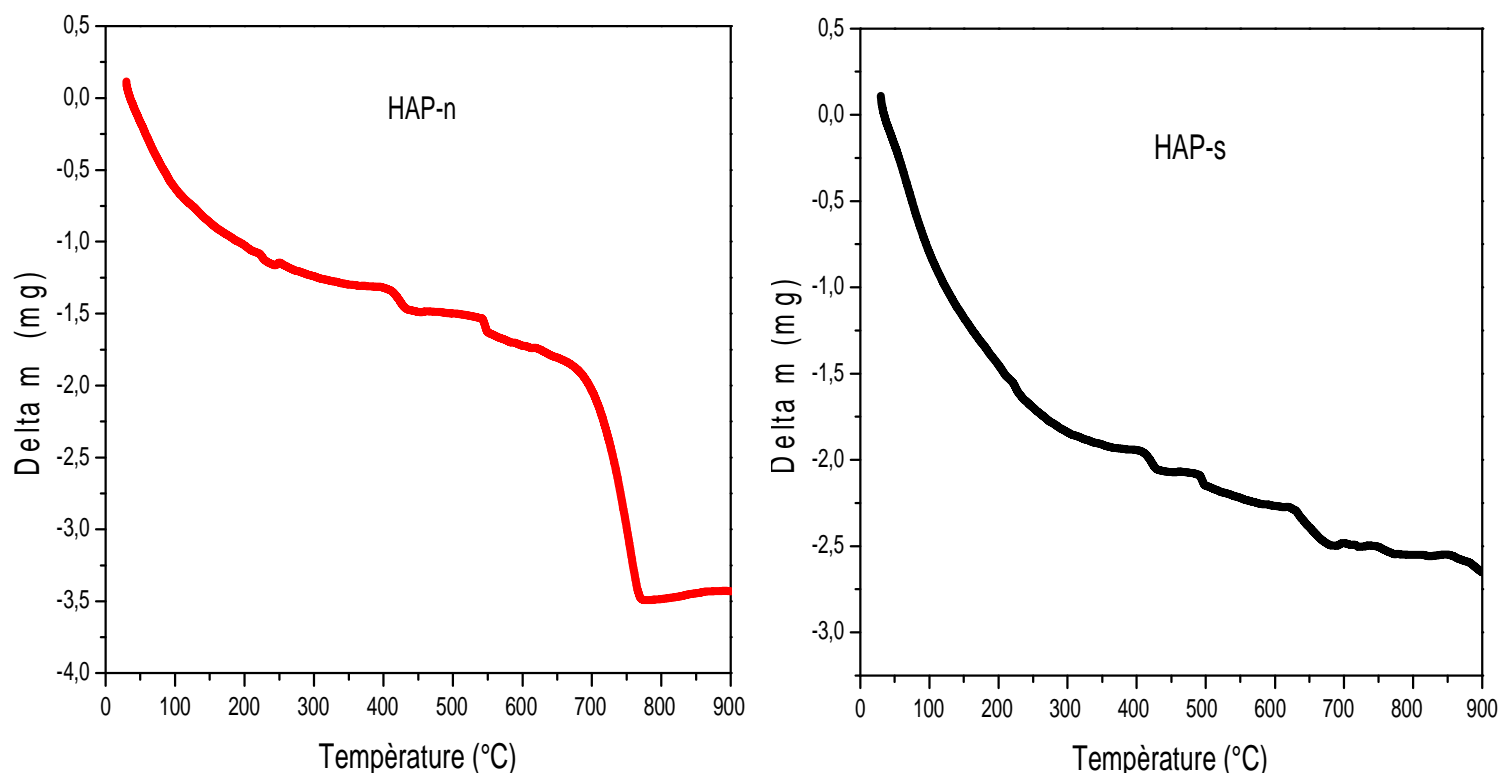
**Tableau III.2 :** Pertes de masses calculées à partir des courbes ATG

Pertes de masses (mg)	$\Delta m_1$	$\Delta m_2$	$\Delta m_3$	$\Delta m_{\text{total}}$
<b>HAP-s</b>	1.844	0.406	0.304	2.544
<b>HAP-n</b>	1.238	0.393	1.803	3.434

La première perte, entre la température ambiante et 300°C, correspond à la déshydratation de l'hydroxyapatite (départ de l'eau libre contenue dans les pores) et à la dégradation des sous-produits de synthèse tels que l'éthanol résiduel restant sur la surface des apatites. La deuxième perte de masse, observée entre la température 300°C et 600°C correspond à la désorption de l'eau chimisorbée. La perte importante dans le cas de la poudre HAP-s correspond à la déshydratation de la chaux éteinte qui n'a pas réagi pour former la chaux vive.



La dernière perte de masse se situant entre 600°C et 900°C correspond principalement à la décomposition des carbonates, qui sont déjà détectés par spectroscopie IR et DRX. Les carbonates de calcium réagissent pour former de la chaux vive selon la réaction :



**Figure III.9 :** Thermogrammes ATG des apatites synthétisées HAP-n et HAP-s.

#### III.2.4. Détermination du pH point de charge zéro (pH<sub>pzc</sub>)

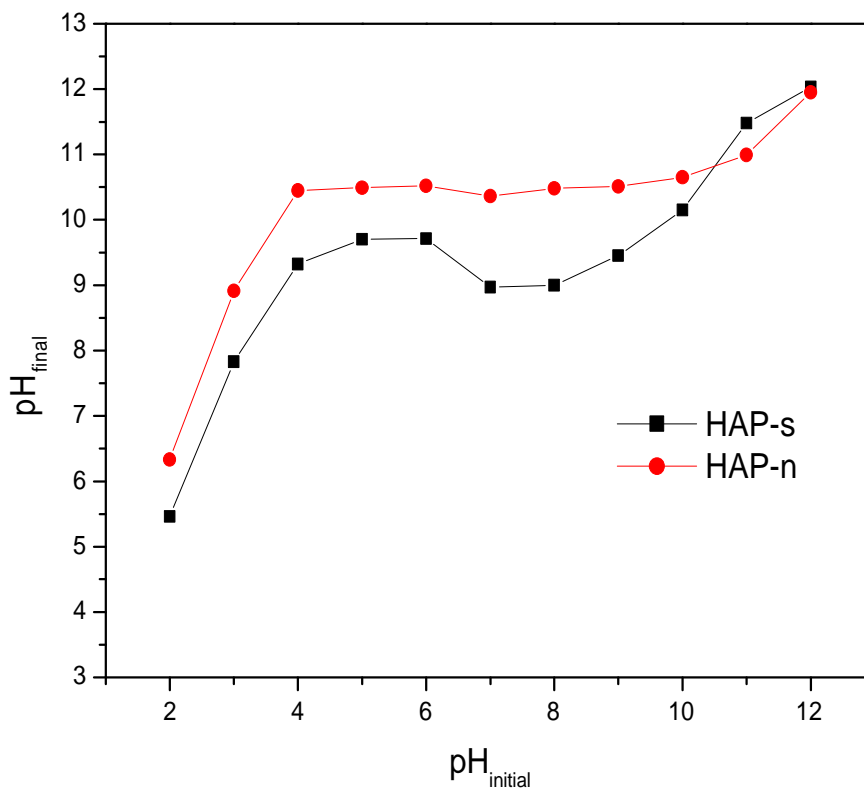
Le point de charge zéro est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son acido-basicité [10], il est défini comme étant le pH pour lequel la charge de surface est nulle, c'est-à-dire où la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Une méthode simple et rapide est utilisée pour déterminer le pH<sub>pzc</sub> [11], elle consiste à placer 50 ml de solution de NaCl 0,1 M dans des flacons fermés et ajuster le pH de chacun (à

des valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou de HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,1 g d'échantillon de la poudre d'apatite à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues sous 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  $pH_{final} = pH_{initial}$ .

### ✚ Résultats et interprétations

Les résultats du point de charge nulle obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous :



**Figure III.10** : Le point de charge nulle des poudres de l'hydroxyapatite synthétique et naturelle.

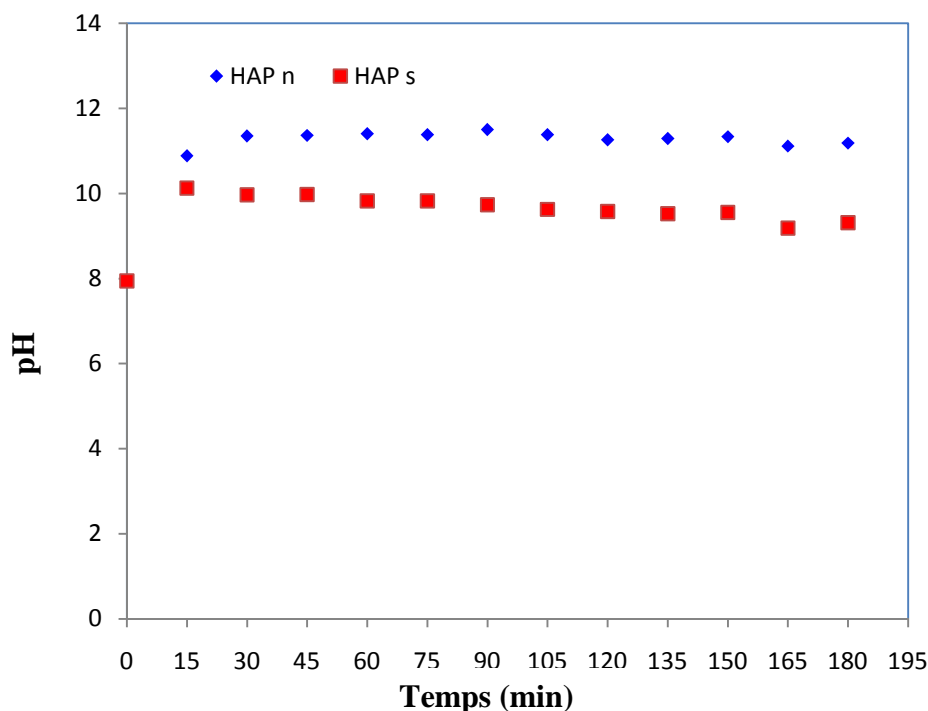
Les valeurs de PZC calculées sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.3:** Point de charge nulle des poudres élaborées.

Matériaux	HAP-n	HAP-s
$\text{pH}_{\text{pzc}}$	9.5	8.4

Les résultats obtenus pour la poudre HAP-n sont similaires à ceux obtenus par Mohamadine El Haddad et coll [12] qui ont utilisés les coquillages pour l'adsorption des colorants. De ce fait, en dessous de ces valeurs de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la surface de ces poudres est positive, et au-dessus elle est chargée négativement.

Pour confirmer le caractère basique de ces deux poudres, nous avons suivie l'évolution du pH de la suspension (0.4 g d'apatite dans 100 ml d'eau distillée) en fonction du temps à la température ambiante. Les résultats obtenus sont dressés sur la figure suivante :



**Figure III.11 :** Evolution du pH des deux apatites dans l'eau distillée en fonction du temps.

Nous remarquons que le pH de la suspension des poudres d'apatites naturelle (HAP n) et synthétique (HAP-s) augmente en fonction du temps jusqu'à des valeurs de pH de 11 et 9



successivement. Ceci indique que les apatites préparées présentent des espèces basiques en particulier les ions carbonates et hydroxyles. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par l'infrarouge et la DRX.

### III.3. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des apatites de grande pureté, en préparant selon une méthode adéquate, des solides formés avec des particules très fines. En effet, nous avons préparé des hydroxyapatite notées HAP-s et HAP-n à partir des précurseurs synthétiques et naturels (les coquilles de mollusques), par précipitation à 25 °C en milieu eau-éthanol selon la voie de neutralisation de  $\text{Ca(OH)}_2$  par  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Les analyses physico-chimiques par la spectrophotométrie d'absorption infrarouge et la diffraction des rayons X ont montrés que les apatites synthétisées sont de types carbonatés. Les résultats de point de charge nulle quant à eux, ont montré le caractère basique de ces deux matériaux.

**Références bibliographiques**

- [1] A. Ibrahim, Y. Zhou, X. Li, L. Chen, Y. Hong, Y. Su, H. Wang, J. Li, « Synthesis of rod-like hydroxyapatite with high surface area and pore volume from eggshells for effective adsorption of aqueous Pb(II) », *J. Mater. Res. Bulletin* 62 (2015) 132–141.
- [2] A. Shavandi , A.El-Din A. Bekhit , A. Ali b, Z. Sun, « Synthesis of nano-hydroxyapatite (nHA) from waste mussel shells using a rapid microwave method », *J. Mater. Chem. Physics* (2014) 1-10.
- [3] S. V. Dorozhkin, « Nanodimensional and Nanocrystalline Apatites and Other Calcium Orthophosphates in Biomedical Engineering, Biology and Medicine », *J. Mater*, 2, (2009) 1975-2045.
- [4] M. K. Herliansyah, M. Hamdi, A. Ide-Ektessabi, « The influence of sintering temperature on the properties of compacted bovine hydroxyapatite », *J. Mater. Sci. Eng*, 29, (2009) 1674–1680.
- [5] C. Verwilghen, « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d’Usines d’Incinération d’Ordures Ménagères », Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse III, (2006).
- [6] S. M de Paula, M. F. C. Huila, K. Araku, H. E. Toma, « Confocal Raman and electronic microscopy studies on the topotactic conversion of calcium carbonate from pomacea lineat shells into hydroxyapatite bioceramic materials in phoppliate media », *J. Micron*, 41,(2010) 983-989.
- [7] H. Sebei, « Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices Phosphocalciques », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2013).
- [8] M.Hadioui, « Synthèse d’hydroxyapatite et de silices greffées pour l’élimination de métaux toxiques en solution aqueuse », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2007).
- [9] S .El Asri, « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales », Thèse de Doctorat université Mohammed V- AGDAL, (2009).
- [10] L. C. Bell, A. M. Posner, J. P. Quirk, « The point Zero Charge of Hydroxyapatite and Fluorapatite in Aqueous Solutions », *J. Colloid. Interface. Sci*, 42, (1973) 250-261.
- [11] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-Garcia and C. Moreno-Castilla, « Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption », *J.Chem, Technol, Biotechnol*, 76 (12), (2001) 1209-1215.
- [12] M. El Haddad, A. Regti , M. R. Laamari, R. Slimani , R. Mamouni , S. El Antri , S. Lazar, « Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng* (2013),1-8.

## ***CHAPITRE IV***

---

### ***Etude des processus d'adsorption du cadmium sur les poudres synthétisées***

---

## **Chapitre IV : Etude des processus d'adsorption du cadmium sur les poudres synthétisées**

Ce quatrième chapitre expérimental s'intéresse au processus d'adsorption du cadmium sur les apatites synthétisées. Nous y décrivons le mode opératoire de sorption en système batch, l'effet de certains paramètres opératoires tels que le pH, la concentration de la suspension, la concentration initiale en cadmium et la température de la solution sur l'adsorption du cadmium. Ce chapitre nous permettra également d'évaluer le potentiel épuratoire du cadmium, par nos poudres. Ensuite, l'étude cinétique permettra de mettre en évidence les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la sorption. Pour ces deux aspects, des modèles prédictifs seront utilisés pour améliorer la compréhension. La caractérisation des matrices nous permettra de confirmer ou d'infirmer certaines hypothèses puis une comparaison sur la capacité des deux formes de sorbant utilisées sera effectuée pour terminer ce chapitre.

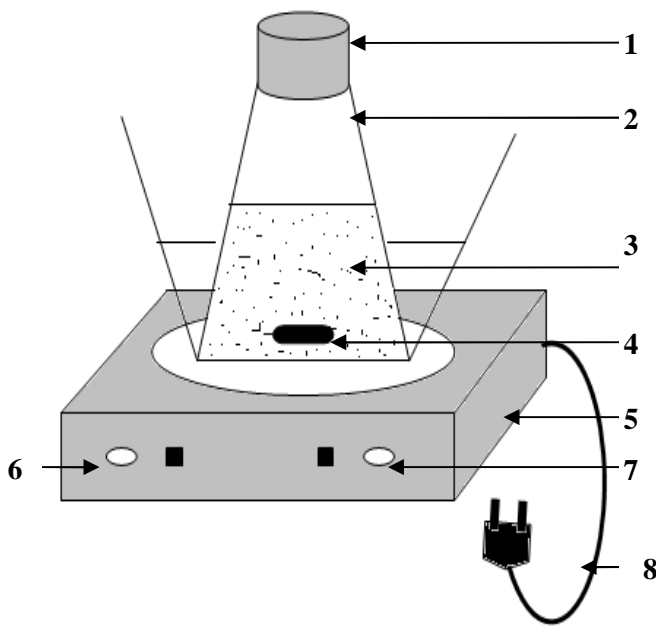
### **IV.1. Matériels et méthodes**

#### **IV.1.1. Description des essais d'adsorption**

Le travail a été abordé par des expériences en conditions statiques, sous forme de tests en batch.

Les essais en batch (figure IV.1) ont été réalisés dans des erlenmeyers de 500 mL fermés et agités, en mettant en contact une masse connue de l'hydroxyapatite dans un volume de 250 mL de la solution de cadmium de concentration connue. La suspension est maintenue sous agitation magnétique par un barreau aimanté ( $v = 250$  tr/min) à la température ambiante ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Des échantillons du mélange réactionnel sont prélevés à des intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle en  $\text{Cd}^{2+}$ . Les échantillons prélevés sont filtrés et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) à la longueur d'onde  $\lambda = 228,8$  nm correspondant au maximum d'absorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$ .



1. Couvercle ;
2. Erlenmeyer en verre de 500mL ;
3. Solution du cadmium contenant la suspension d'hydroxyapatite ;
4. Barreau magnétique ;
5. Agitateur magnétique ;
6. Bouton de réglage de la température du chauffage ;
7. Bouton de réglage de la vitesse d'agitation ;
8. Alimentation électrique.

Figure IV.1 : Dispositif expérimental

#### IV.1.2 Préparation de la solution de $\text{Cd}^{2+}$

La solution mère de cadmium est préparée à partir de 3,6 g de nitrate de cadmium hydraté ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), que l'on dissout dans un litre d'eau distillée. Cette solution sera utilisée pour la préparation des solutions filles de concentration allant de 10 à 500 mg/L en faisant des dilutions successives.

#### IV.1.3. Dosage de cadmium par la spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

Les concentrations résiduelles en cadmium sont calculées à partir de l'absorbance déterminée par l'absorption atomique SAA. Le principe de cette méthode consiste à atomiser dans une flamme la solution contenant l'élément à doser et à mesurer l'absorption du rayonnement monochromatique qui traverse la flamme. L'absorption d'une radiation obéit à la loi de Beer-Lambert donné par cette équation:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{eq. IV.1})$$

Avec :

$I_0$  : Intensité de la radiation incidente ;

$I$  : intensité de la radiation après absorption ;

$\varepsilon$ : coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser ;

$C$  : concentration de l'élément à doser ;

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

Nos analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) de type Thermo Scientific (ICE 3000 SEIES AA spectrometer), assisté par un micro-ordinateur, à la longueur d'onde  $\lambda = 228,8$  correspondant au maximum d'absorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$ . Cette méthode de dosage nécessite tout d'abord la réalisation d'une courbe d'étalonnage qui donne la relation entre l'absorbance et la concentration

#### IV.1.4. Préparation des solutions étalons

A partir de la solution mère en  $\text{Cd}^{2+}$ , une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilutions successives ont été préparées. Ces solutions de concentrations connues, ont été utilisées pour déterminer leur absorbance et donc de tracer la courbe d'étalonnage absorbance en fonction de la concentration qui vérifie la linéarité de la loi de Beer Lambert donner par l'équation (eq.IV.2).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous :

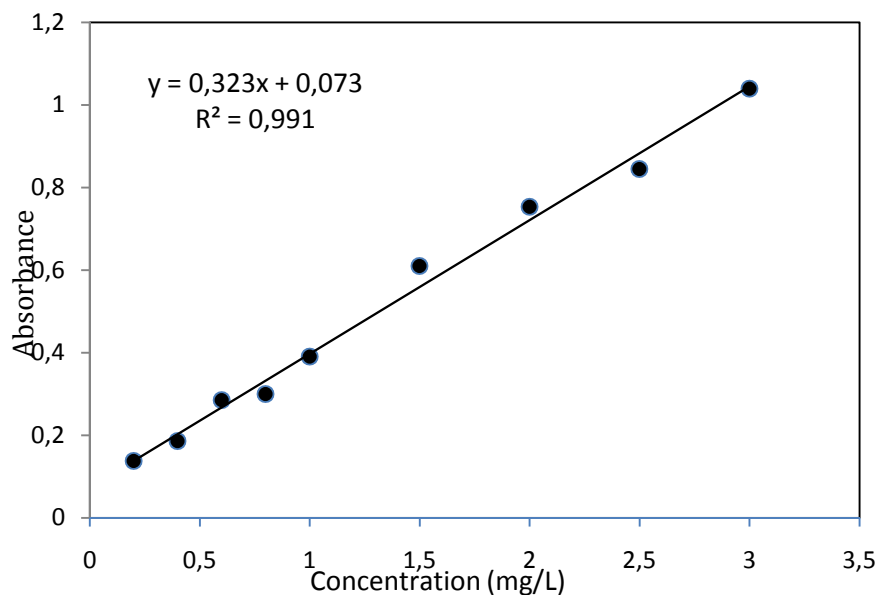


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de l'élément cadmium.

## IV.2. Traitement des données expérimentales

### IV.2.1. Calcul des quantités adsorbées

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

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

$q_t$  : quantité adsorbée (mg/g) à l'instant  $t$  ;

$V$  : 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.2.2. Pourcentage d'adsorption

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

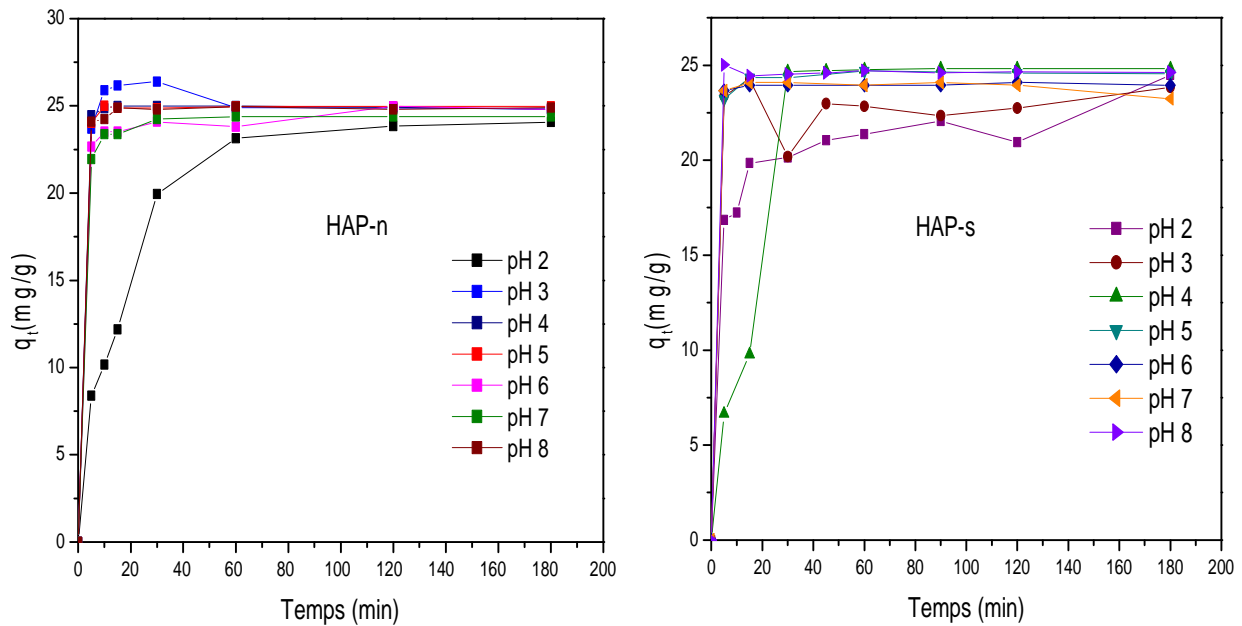
$$Y(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{eq. IV. 3})$$

## IV.3. Etude de l'effet des conditions opératoires sur la sorption du cadmium

### IV.3.1. Influence du pH de la solution

Le pH joue un rôle très important sur le phénomène de sorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme de sorption.

L'étude de l'influence du pH sur la sorption du cadmium sur les poudres synthétisée a été réalisée pour une concentration initiale de 100 mg /L en ions  $\text{Cd}^{2+}$  et une gamme de pH allant de 2 à 8. L'évolution de la quantité de cadmium adsorbée en fonction du pH est présentée dans la figure IV.3.



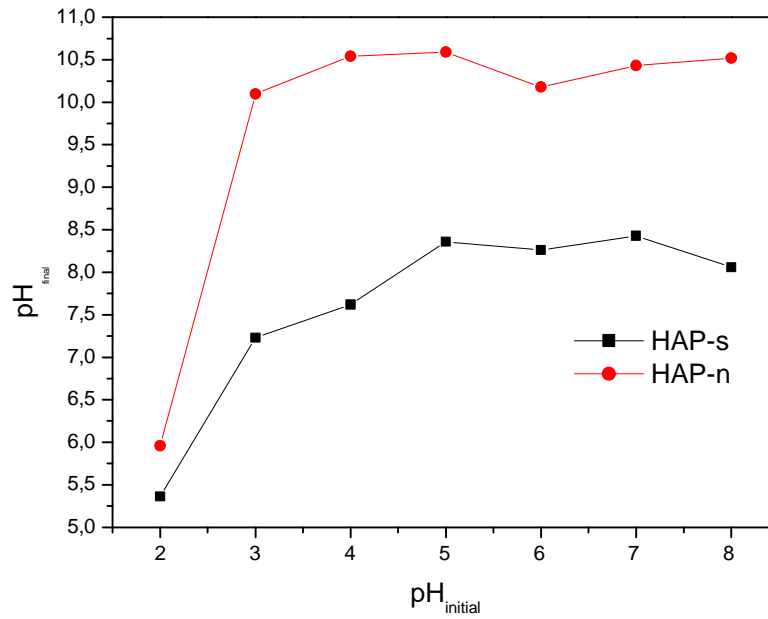
**Figure IV.3 :** Effet du pH sur la quantité du cadmium adsorbée pour les deux poudres.

$$C_{\text{susp}} = 4\text{g/L}, [\text{Cd}^{2+}] = 100\text{ mg/L et } T = 22 \pm 2^\circ\text{C}, w = 250\text{tr/min}$$

Les résultats d'adsorption du cadmium sur les deux poudres d'hydroxyapatite montrent que tous les pH favorisent le processus d'adsorption. D'autre part, la figure IV.4 montre que pour des pH initiaux supérieurs à 2 les pH finaux sont supérieurs à 7, d'après le diagramme de phase du cadmium (cité dans la partie théorique), indiquant que selon la concentration de la solution et le pH du milieu, le cadmium peut former des complexes différents à savoir  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  qui se dépose ensuite sur la surface de l'hydroxyapatite. Ce qui laisse présager la contribution d'un autre phénomène concurrent l'adsorption qui est la précipitation. Par conséquent, le pH optimal choisi pour réaliser la suite de cette étude est  $\text{pH} = 2$ . Ce dernier est choisi d'une part, pour éviter la précipitation des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sous forme hydroxyle  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  et d'autre part pour avoir un milieu comparable aux effluents industriels généralement acides.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par K.Viipsi et al [1], qui ont étudié la sorption du cadmium et du zinc sur une hydroxy/fluorapatite.





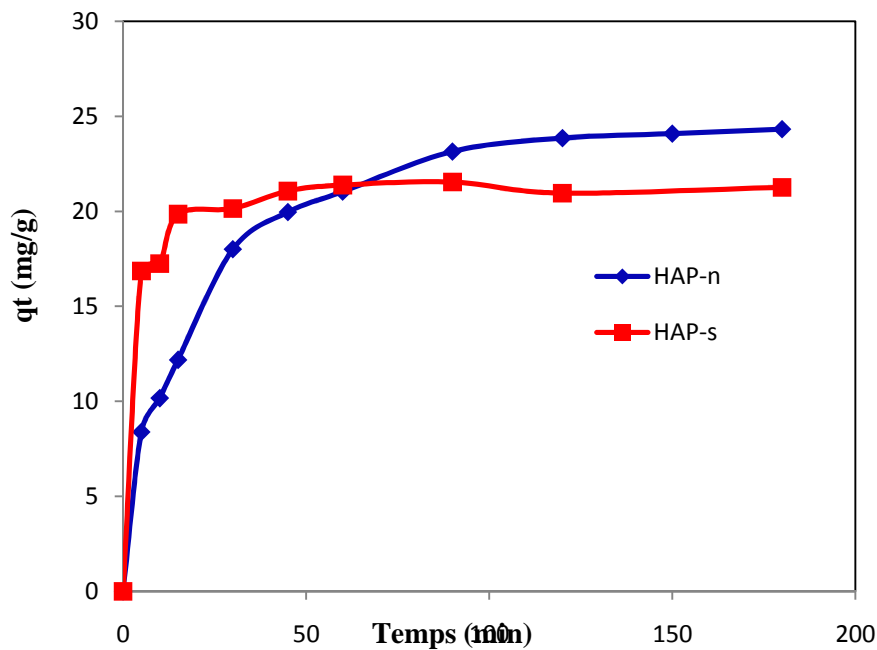
**Figure IV.4 :** Evolution du pH<sub>final</sub> en fonction du pH<sub>initial</sub> pour les deux poudres,

$$C_{\text{susp}} = 4\text{g/L}, [\text{Cd}^{2+}] = 100\text{ mg/L et } T = 22 \pm 2^\circ\text{C}, w = 250\text{tr/min}$$

### IV.3.2. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbé

L'un des facteurs connus pour son influence sur la quantité de soluté éliminée par sorption est le temps de contact adsorbant-adsorbé. A cet effet, nous avons suivi l'évolution de la quantité de cadmium adsorbée en fonction du temps à la température ambiante ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ) tout en fixant la concentration initiale en cadmium à 100 mg/L, le pH à 2 et la concentration de la suspension à 4 g/L.

La variation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour les deux apatites est rapportée sur la figure IV.5.



**Figure. IV.5 :** Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour les deux poudres,  $[Cd^{2+}] = 100$  mg/L,  $C_{susp} = 4$  g/L,  $pH = 2$  et  $T = 22 \pm 2^\circ C$ ,  $V_{rot} = 250$  tr/min.

Les résultats obtenus révèlent que les quantités de cadmium fixées sur les deux apatites augmentent avec le temps et atteignent des valeurs maximales de l'ordre de 23.84 et 22.05 mg/g pour les poudres HAP-n et HAP-s successivement.

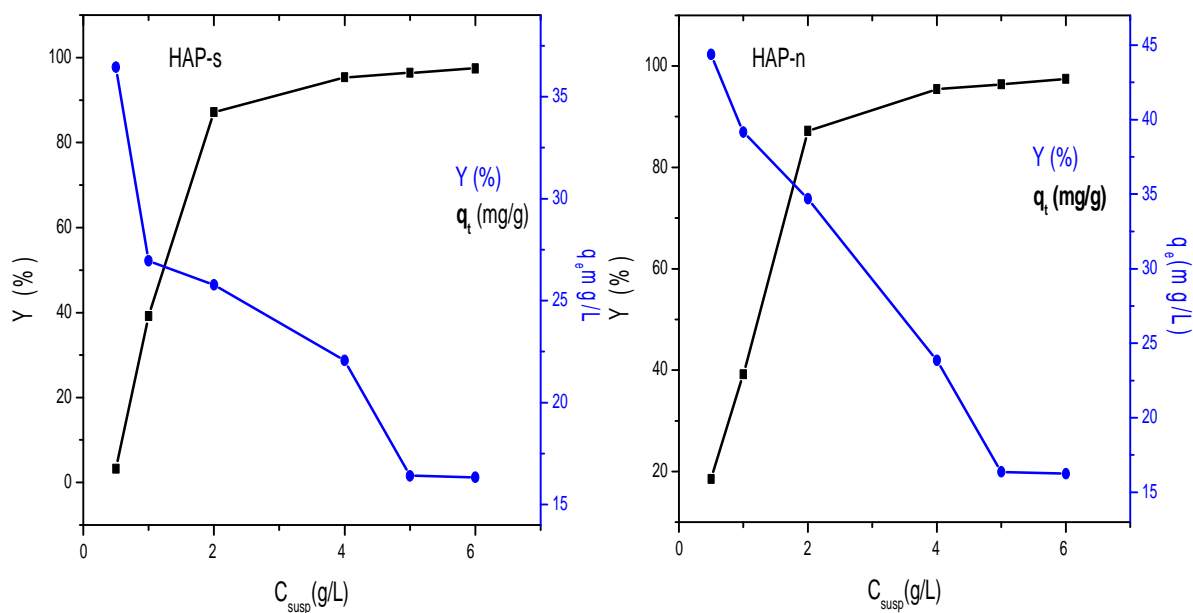
Nous observons également que la sorption sur les deux poudres se fait en deux étapes, une première étape rapide, suivie d'une deuxième étape lors de laquelle la quantité de cadmium immobilisé tend vers une valeur stable. La vitesse de sorption élevée durant la première étape est due à la présence d'un grand nombre de sites vacants sur la surface des deux apatites utilisées, alors que la vitesse lente est expliquée par la diminution du nombre de sites vacants et la difficulté d'accéder à ces derniers en raison de forces de répulsion entre l'ion de Cd (II) adsorbé et ceux de la phase liquide.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est variable en fonction des deux poudres. Il est atteint après 30 min sur l'apatite synthétique (HAP-s) et après 60 min sur l'apatite naturelle (HAP-n). Cependant, pour les expériences ultérieures, les échantillons seront laissés pendant 2 heures afin de garantir l'équilibre total.

### IV.3.3. Influence de la concentration de l'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant sur la rétention du cadmium a été étudié en faisant varier la masse des poudres entre 0,5 g/L et 6 g/L pour une concentration initiale en cadmium de 100 mg/L et un pH égal à 2.

L'évolution de la quantité adsorbée et du taux d'adsorption en fonction de la concentration de la suspension est présentée sur la figure IV.6.



**Figure IV.6 :** Evolution du taux d'adsorption et de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de la suspension,  $[Cd^{2+}] = 100$  mg/l pH=2,  $w=250$  t/min,  $T=22 \pm 2^\circ C$ .

D'après ces résultats, le rendement d'adsorption du cadmium augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Cette élévation est liée à la disponibilité des sites actifs et donc l'augmentation de la surface de contact.

A partir d'une masse de 4 g pour HAP-n, le taux de sorption tend à se stabiliser avec l'apparition d'un palier de saturation au-delà de cette masse, pour atteindre un taux maximal de 97.5 %. Tandis que le rendement de sorption de la poudre synthétique continue à augmenter pour atteindre une valeur de 98,3% pour une concentration d'adsorbant de 6 g/L. A cet effet pour la suite du travail, nous choisissons des doses de 4 g/L et 6g/L pour les poudres HAP-n et HAP-s successivement.

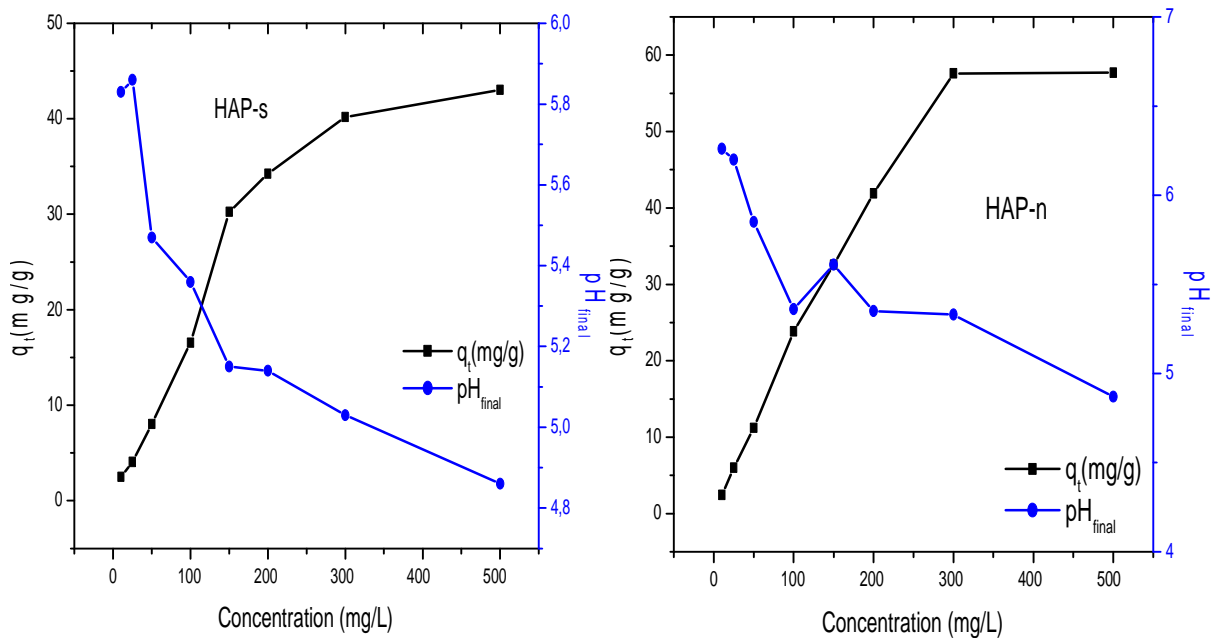
La figure (IV.6) montre que la quantité de cadmium adsorbée diminue lorsqu'on augmente la concentration de la suspension. Cette diminution de la quantité adsorbée peut être

due à la mauvaise dispersion des particules de l'adsorbant (formation d'agglomérats de particules) et par conséquent, à la diminution de la surface totale d'échange entre l'adsorbant et l'adsorbé.

#### IV .3.4. Influence de la concentration initiale en adsorbé

Selon la procédure expérimentale décrite précédemment, des solutions aqueuses en ions métalliques  $\text{Cd}^{2+}$  de concentrations comprises entre 10 et 500 mg/L ont été préparées, en fixant le pH à 2 et la masse de la suspension à 4 et 6 g/L respectivement pour HAP-n et HAP-s.

L'étude de la cinétique d'adsorption du cadmium en fonction de la concentration initiale pour les deux poudres est présentée sur la figure IV.7.



**Figure IV.7 :** Evolution de la quantité de  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en cadmium,  $\text{pH}=2$ ,  $w=250$  tr/min,  $T=22\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{susp}}$  (HAP-n)= 4g/L et  $C_{\text{susp}}$  (HAP-s)=6g/L.

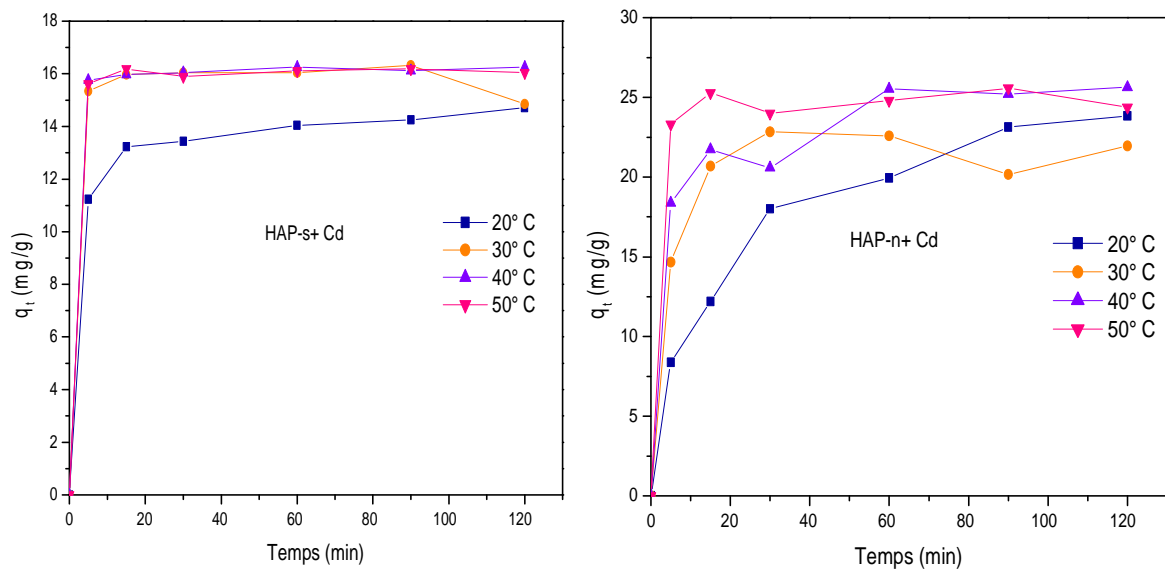
La figure IV.7 montre que la quantité adsorbée en cadmium augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Par conséquent, on peut dire qu'il y a beaucoup d'affinité entre le cadmium et les deux adsorbants. Néanmoins la comparaison de la capacité de sorption de ces deux poudres révèle que l'apatite HAP-n présente plus d'affinité au cadmium que la poudre HAP-s.

Nous remarquons également que les valeurs du pH final mesurées à l'équilibre diminuent avec l'accroissement de la concentration initiale en cadmium, ceci peut être lié au phénomène de dissolution / précipitation qui contribue dans la sorption du cadmium sur les apatites utilisées. Ce phénomène sera expliqué à la fin du chapitre.

### IV.3.5. Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée dans l'intervalle 20 - 50 °C. Les essais ont été réalisés sur des mélanges de 250 mL de solutions de cadmium à la concentration de 100 mg/L, avec des masses de 4g/L et de 6g/L des poudres HAP-s et HAP-n successivement et un pH égal à 2.

L'évolution de la quantité du cadmium adsorbée en fonction du temps et pour les différentes températures, est donnée par la figure IV.8.



**Figure IV.8 :** Evolution de la quantité de Cd<sup>2+</sup> adsorbée en fonction du temps pour différentes températures, [Cd<sup>2+</sup>]= 100 mg/l, pH=2, w=250 tr/min, C<sub>susp</sub> (HAP-n)= 4g/L et C<sub>susp</sub> (HAP-s)=6g/L.

La figure IV.8 montre qu'aucune évolution significative du taux d'adsorption du cadmium sur l'HAP-s n'est observée en fonction de la température (pour T > 22 ± 2°C) du milieu réactionnel, signifiant ainsi que travailler à des températures plus élevées n'est qu'un désavantage de point de vue économique et énergétique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par M. Fedoroff et al [2] qui ont étudié l'effet de la température sur la sorption

du cadmium sur l'hydroxyapatite et ils ont observé que la quantité adsorbée est indépendante de la température.

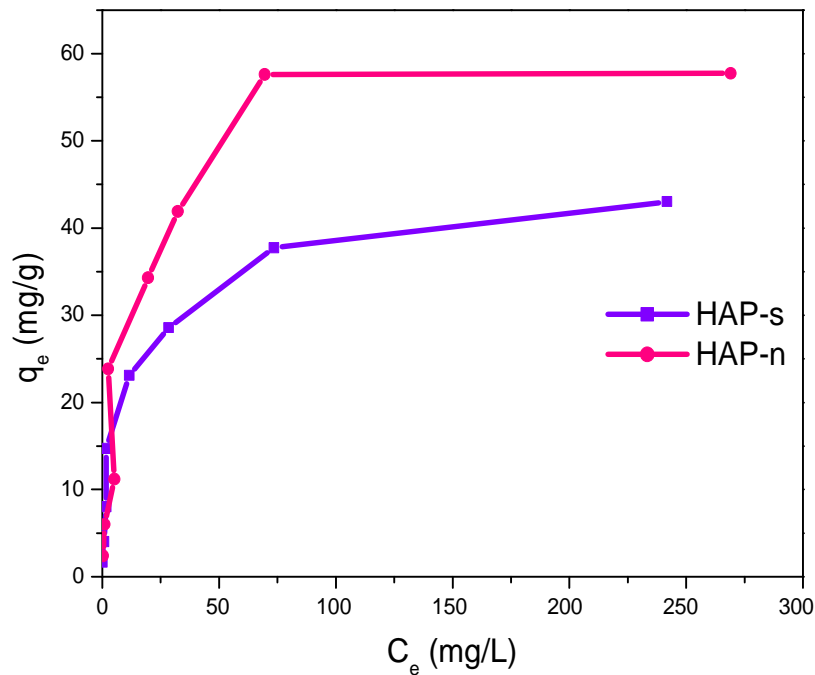
Dans le cas de la poudre HAP-n, une légère augmentation de la quantité adsorbée est observée avec l'élévation de la température. Cette augmentation est probablement due à la diminution de la viscosité de la solution ce qui a pour conséquence une augmentation de la vitesse de diffusion du cadmium dans les pores de l'HAP-n.

#### IV.4. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont couramment utilisées pour décrire une relation entre la concentration en solution aqueuse et la quantité fixée sur l'adsorbant lorsque les deux phases sont en équilibre.

Ces isothermes ont été établis en mettant en contact une solutions aqueuses en ions métalliques  $\text{Cd}^{2+}$  de concentrations comprises entre 10 et 500 mg/L avec une suspension de 4 et 6 g/L respectivement pour HAP-n et HAP-s, à  $\text{pH}=2$  et à température ambiante.

La représentation de la répartition à l'équilibre des ions  $\text{Cd}^{2+}$  entre la phase liquide ( $C_e$ ) et ceux retenus par les poudres d'hydroxyapatite ( $q_e$ ), conduit aux tracés des isothermes d'adsorption suivant :



**Figure IV.9 :** Isothermes d'adsorption des deux poudres ;  $\text{pH}=2$ ,  $w=250$  tr/min,  $T=22\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{susp}}(\text{HAP-n})=4\text{g/L}$  et  $C_{\text{susp}}(\text{HAP-s})=6\text{g/L}$ .

Nous remarquons que les deux isothermes d'adsorption obtenues ont une allure généralement similaire, elles indiquent que lorsque la concentration initiale du métal augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des supports. Ces isothermes d'adsorption sont de type L selon la classification de Gilles et al [3], qui est associé habituellement à une adsorption monomoléculaire avec une faible compétition avec les molécules d'eau. L'adsorption la plus importante est observée dans le cas de l'HAP-n.

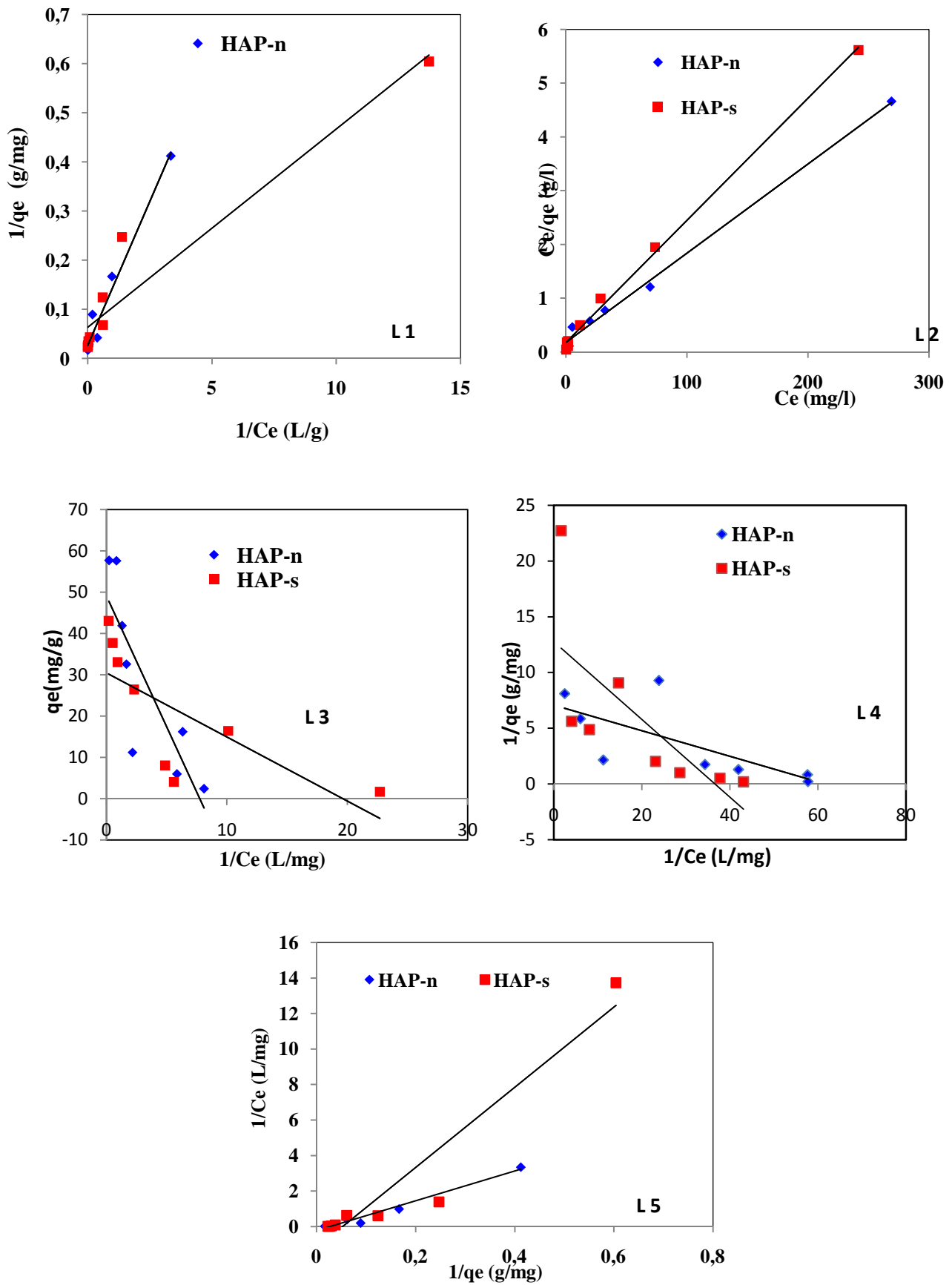
Dans le cas de l'hydroxyapatite synthétique, nous observant que la surface disponible semble ne pas être encore entièrement recouverte car la quantité adsorbée continue d'augmenter légèrement avec la concentration à l'équilibre, l'absence d'un vraie palier aux fortes concentrations, indique que l'apatite présente une large distribution de la microporosité.

#### **IV.4.1. Etude des isothermes d'adsorption**

Le type d'isothermes obtenues pour l'adsorption du cadmium peut être décrit par différents modèles, à savoir le modèle de Langmuir et Freundlich qui sont largement utilisés pour l'étude des processus d'adsorption ainsi que les modèles de Temkin, Elovich et Dubinin – Radushkevich. A cet effet nous avons testé ces modèles pour l'adsorption du cadmium sur les poudres synthétisées (HAP-n et HAP-s).

##### **IV.4.1.1. Modèle de Langmuir**

Le tracé des cinq formes linéaire de Langmuir cités dans le chapitre I (tableau I.7), indique que seulement la forme linéaire L2 qui présente bien l'adsorption du cadmium sur les poudres HAP-s et HAP-n. Ci-dessous, nous présentons les tracés (figure IV.1) des différentes formes linéaires de ce modèle.



**Figure IV.10 :** Représentations linéaires du modèle Langmuir pour les deux poudres, pH=2,  $w=250$  tr/min,  $T=22\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{susp}}(\text{HAP-n})=4\text{g/L}$  et  $C_{\text{susp}}(\text{HAP-s})=6\text{g/L}$ .



Les paramètres des cinq formes linéaires du modèle de Langmuir appliqué pour modéliser l'adsorption du cadmium sur les deux poudres sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.1:** Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du cadmium, sur le HAP-s et HAP-n par le modèle de Langmuir.

	Constantes du modèle	Langmuir1	Langmuir2	Langmuir3	Langmuir4	Langmuir5
HAP- s	$q_m$ (mg/g)	15.873	45.454	16,55	36.637	17.877
	$K_L$ (1/mg)	1,575	0,122	0,416	0,348	1,272
	$R^2$	0,918	0,997	0,614	0,521	0,918
HAP-n	$q_m$ (mg/g)	38.461	62,5	45.85	61.921	41.074
	$K_L$ (1/mg)	0,222	0,082	0,223	0,114	0,202
	$R^2$	0,9793	0,995	0,512	0,512	0,973

La modélisation de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur les deux poudres par les cinq formes linéaire du modèle de Langmuir a conduit à des coefficients de régression ( $R^2$ ) différents. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la forme « Langmuir 2 », avec une valeur du coefficient de corrélation  $R^2$  égal à 0,997 et 0,995 respectivement pour HAP-s et HAP-n. On peut conclure que la forme « Langmuir 2 » est la plus adéquate pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur les deux poudres.

L'examen des résultats des tableaux IV-1 montre que les valeurs de la capacité monomoléculaire  $q_m$  déduites de la forme linéaire L2 sont en bon accord avec les quantités adsorbées expérimentalement, déduites des paliers de saturation. Les isothermes d'adsorption sont correctement décrites par le modèle de Langmuir. Ces résultats indiquent que l'adsorption de ces ions est de type chimisorption, d'énergies d'adsorption apparente élevée,

qui se réalise avec la formation d'une monocouche moléculaire. Ce phénomène est attribué à la solvataion des ions cadmium, agissant sur la formation d'une seule couche métallique à l'interface apatite- cadmium. Il s'agit donc d'une adsorption localisée sur des sites de même énergie, sans interaction apparente entre les molécules adsorbées.

Une autre caractéristique, appelée paramètre d'équilibre ou facteur de séparation ( $R_L$ ), permet de confirmer si le processus d'adsorption se déroule selon le modèle de Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{eq.IV.5})$$

La valeur de  $R_L$  indique la forme de l'isotherme comme suit :

- Si :  $R_L > 1$ , l'adsorption est non favorable ;
- Si :  $0 < R_L < 1$ , l'adsorption est favorable et suit le modèle de Langmuir ;
- Si :  $R_L = 0$ , l'adsorption est irréversible ;
- Si :  $R_L = 1$ , l'adsorption est linéaire

**Tableau IV.2:** Valeurs de  $R_L$  pour l'HAP-s HAP-n en fonction des concentrations initiales du cadmium.

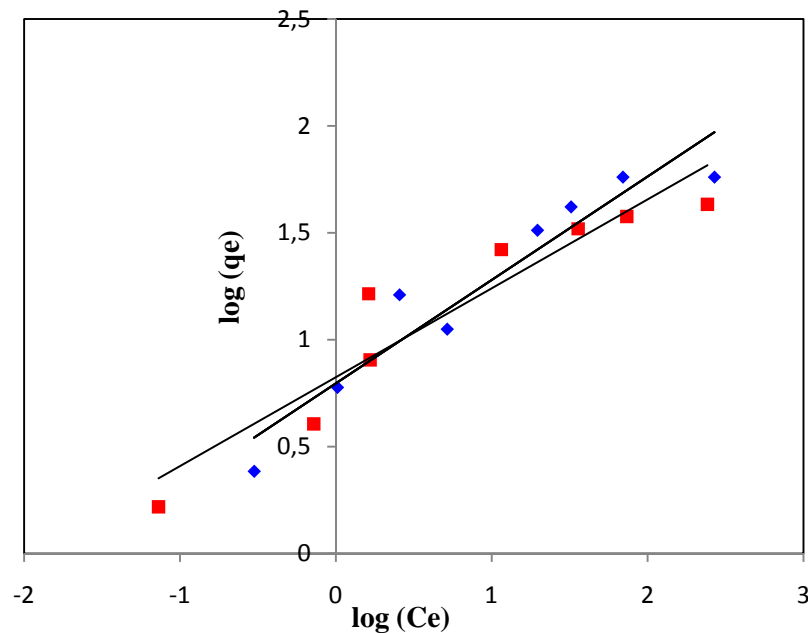
	$C_0$ (mg/L)	Langmuir1	Langmuir2	Langmuir3	Langmuir 4	Langmuir5
<b>HAP-s</b>	<b>10</b>	0,059	0,45	0,193	0,223	0,072
	<b>25</b>	0,024	0,246	0,087	0,103	0,030
	<b>50</b>	0,012	0,14	0,045	0,054	0,015
	<b>100</b>	0,006	0,075	0,023	0,027	0,007
	<b>150</b>	0,004	0,051	0,015	0,018	0,005
	<b>200</b>	0,003	0,039	0,011	0,014	0,003
	<b>300</b>	0,002	0,026	0,007	0,009	0,002
	<b>500</b>	0,001	0,016	0,004	0,005	0,001
<b>HAP-n</b>	<b>10</b>	0,301	0,534	0,308	0,467	0,331
	<b>25</b>	0,152	0,311	0,151	0,259	0,165
	<b>50</b>	0,082	0,184	0,108	0,149	0,09
	<b>100</b>	0,043	0,101	0,042	0,08	0,047
	<b>150</b>	0,029	0,07	0,028	0,0552	0,031
	<b>200</b>	0,022	0,053	0,021	0,042	0,024
	<b>300</b>	0,014	0,036	0,014	0,028	0,016
	<b>500</b>	0,008	0,022	0,008	0,017	0,009

D'après le tableau IV.2, nous remarquons, que les valeurs du facteur de séparation sont toutes comprises entre 0 et 1, ce qui indique que le procédé d'adsorption du cadmium sur les deux poudres dans la gamme de concentration choisis est favorable. Ceci confirme encore une fois que les isothermes tracées sont de type Langmuir.

Ces résultats rejoignent ceux obtenus par Nilce C. C. Da Rocha et al [4] qui ont étudié la sorption des ions cadmium sur une hydroxyapatite synthétisée. D'après ces auteurs la sorption du cadmium est régie par le modèle de Langmuir.

#### IV.4.1.2. Modèles de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Le tracé de l'équation de ce modèle sous sa forme linéaire (figure IV.11), c'est-à-dire en portant  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$ , permet de déterminer les constantes de Freundlich  $K_F$  et  $1/n$ . Où :  $K_F$  donne une indication sur l'affinité adsorbant-adsorbé (plus  $K_F$  est grand meilleure est l'adsorption) et  $1/n$  donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.



**Figure IV.11** : Représentations linéaires du modèle Freundlich pour les deux poudres, pH=2, w=250 tr/min, T=22±2°C, Csusp(HAP-n)= 4g/L et Csusp( HAP-s)=6g/L.

.Les paramètres du modèle de Freundlich obtenus pour les deux poudres sont présentés dans le tableau (IV.3).

**Tableau IV.3:** Constantes des isothermes de Freundlich de l' HAP-s et HAP-n.

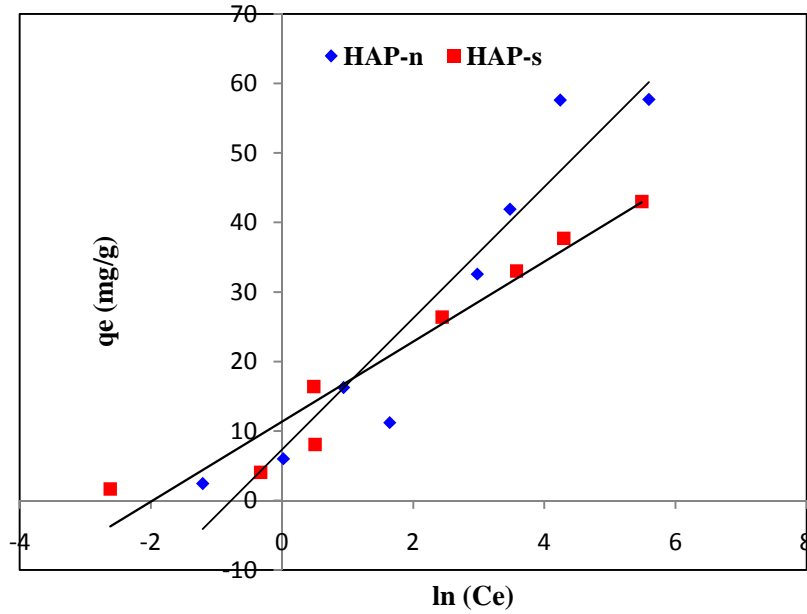
	$K_F$	$n$	$1/n$	$R^2$
<b>HAP-s</b>	2.247	2,415	0.414	0,915
<b>HAP-n</b>	2.295	2,123	0,471	0,859

Les valeurs de la constante de Freundlich  $K_F$  montrent la faible capacité de sorption de HAP-s vis-à-vis de cadmium avec une valeur de  $K_F$  faible comparant à celle de HAP-n. D'autre part, les coefficients  $1/n$  inférieurs à 1 révèle que la sorption est favorable

Les valeurs des coefficients de corrélation indiquent que le modèle de Freundlich n'est pas applicable au processus d'adsorption des ions  $Cd^{2+}$  sur les apatites étudiées. Cela peut être dû à l'intervalle des concentrations choisi, car ce modèle décrit l'adsorption en milieu aqueux dans le domaine des faibles concentrations.

#### IV.4.1.3. Modèle de Temkin

La représentation du modèle de Temkin sous sa forme linéarisée (figure IV.12), c'est-à-dire en portant  $q_e$  en fonction de  $\ln(C_e)$  a permis de calculer la constante liée à la chaleur d'adsorption (B) ainsi que la constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (A).



**Figure IV.12 :** Représentations linéaires du modèle de Temkin pour les deux poudres, pH=2, w=250 tr/min, T=22±2°C, Csusp(HAP-n)= 4g/L et Csusp( HAP-s)=6g/L.

Les valeurs des constantes du modèle de Temkin ainsi que le coefficient de corrélation sans données par le tableau IV.4.

**Tableau IV.4 :** Constantes des isothermes de Temkin.

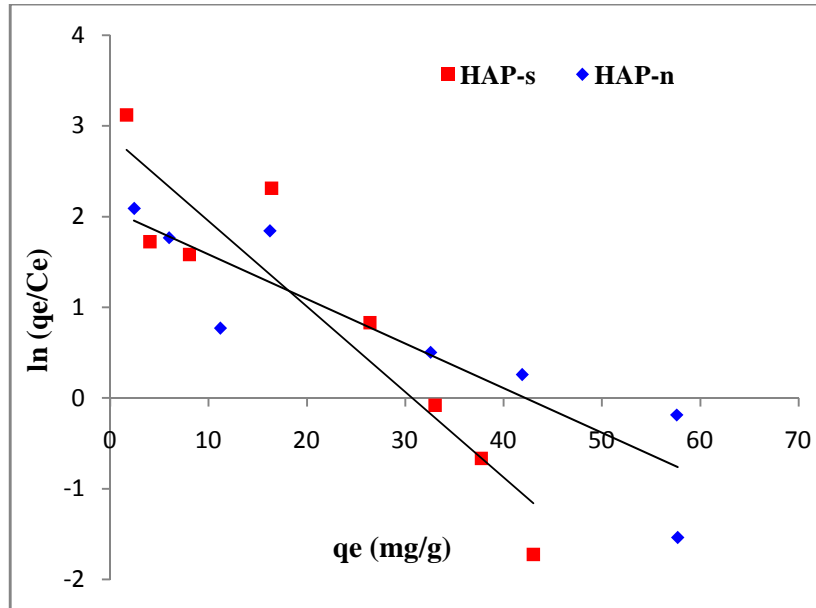
	A	B	R <sup>2</sup>
HAP-s	7,084	5,368	0,94
HAP-n	2.648	9,221	0,9

Les valeurs des coefficients de corrélation obtenues pour le HAP-s et HAP-n nous permettent de conclure que l'équilibre d'adsorption du cadmium obéit au modèle de Temkin dans le domaine des concentrations choisies.

**IV.4.1.4. Modèle d'Elovich**

La représentation du modèle d'Elovich sous sa forme linéarisée (figure IV.13), en portant ln (qe/Ce) en fonction de qe nous a permis de calculer à partir des droites de régressions, la constante Ke et la valeur de qm relative à ce modèle, ainsi le coefficient de corrélation (tableau IV.5).

Le tracé des formes linearisées du modèle d'Elovich pour HAP-s et HAP-n est donné par la figure IV.13.



**Figure IV.13** : Représentations linéaires du modèle d'Elovich pour les deux poudres, pH=2, w=250 tr/min, T=22±2°C, Csusp (HAP-n)= 4g/L et Csusp (HAP-s)=6g/L.

**Tableau IV.5** : Constantes des isothermes d'Elovich.

	$K_e$	$q_m$ (mg/g)	$R^2$
<b>HAP-s</b>	1,655	10,309	0,902
<b>HAP-n</b>	0,424	20,333	0,714

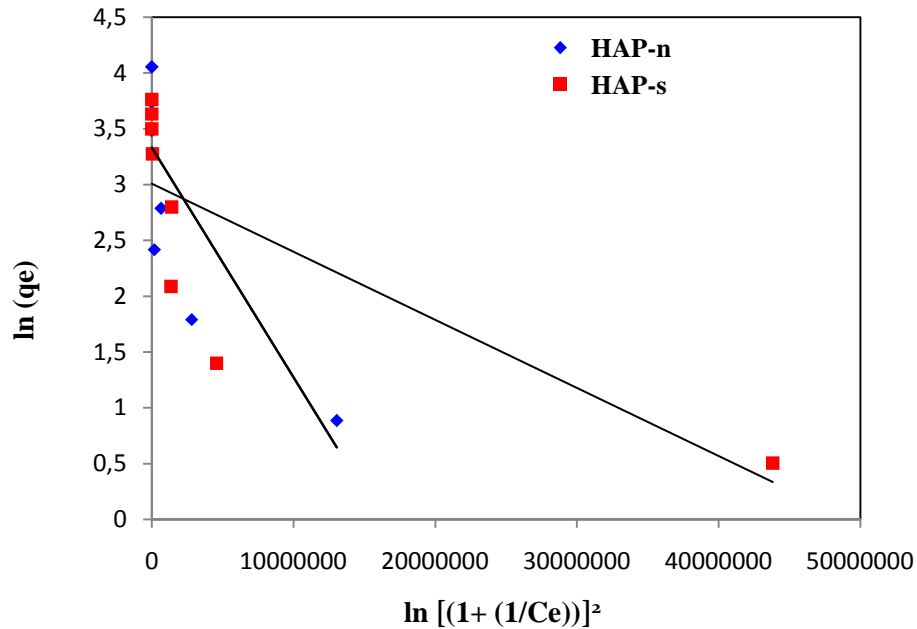
Les faibles valeurs des coefficients de corrélation obtenues avec les systèmes  $Cd^{2+}/HAP-s$  et  $Cd^{2+}/HAP-n$ , ainsi que les valeurs de  $q_m$  calculées (à partir du modèle) inférieures à celles déterminées expérimentalement ; nous permet de conclure que ce modèle ne décrit pas l'adsorption du cadmium sur les deux poudres étudiées.

**IV.4.1.5. Modèle de Dubinin-Radushkevich D-R**

Le modèle de Dubinin-Radushkevich peut être appliqué pour modéliser nos isothermes. La détermination de la constante B nous permet de connaître l'énergie

d'adsorption mise en jeu. Les paramètres de ce modèle (tableau IV.6), sont obtenus par le tracée de  $\ln(q_e)$  en fonction de  $[\ln(1 + (1/C_e))]^2$ .

La représentation linéaire du modèle de D-R pour les deux adsorbants est donnée par la figure IV.14



**Figure IV.14 :** Représentations linéaires du modèle D-R pour les deux poudres, pH=2, w=250 tr/min, T=22±2°C, C<sub>susp</sub>(HAP-n)= 4g/L et C<sub>susp</sub>( HAP-s)=6g/L.

**Tableau IV.6 :** Constantes des isothermes de Dubinin-Radushkevich pour l' HAP-s et HAP-n.

	q <sub>m</sub> (mg/g)	B (mole <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	E (j/mole)
<b>HAP-s</b>	19.125	0,00000006	0,612	4082,482
<b>HAP-n</b>	29.814	0,00000002	0,681	2236,068

D'après les valeurs du coefficient de corrélation qui sont relativement inférieure à celles obtenus pour les autres modèles, et on comparant les valeurs de q<sub>m</sub> calculées à celle



obtenues expérimentalement, nous constatons que ce modèle n'est pas adapté à l'adsorption du cadmium sur nos deux adsorbants.

La modélisation des isothermes d'adsorption du système étudié par les différents modèles testés a permis de déterminer plusieurs paramètres ( cités dans les tableaux IV.1,3, 4,5 et 6) qui fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et l'affinité adsorbant- adsorbat.

Cependant, la comparaison de coefficients de corrélations de ces différents modèles révèle que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour la modélisation de la sorption de cadmium sur les poudres HAP-n et HAP-s.

#### IV.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et au le mode de transfert du soluté de la phase liquide à la phase solide.

##### IV.5.1.Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre a été appliqué pour les différentes concentrations initiales en cadmium, l'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - K_1 \cdot t \quad (\text{eq IV. 6})$$

Avec  $q_e$  et  $q_t$  (mg/g) respectivement les quantités de polluant adsorbées à l'équilibre et à un temps  $t$ ,  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante cinétique de la réaction d'adsorption.

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps(  $t$ ). Les valeurs des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo-premier ordre  $k_1$  et les coefficients de régression  $R^2$  pour les deux poudres utilisées et pour les différentes concentrations en cadmium sont données dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre pour les deux poudres.

C (mg/L)	HAP-s				HAP-n			
	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e^{\text{ca}}$ (mg/g)	$q_e^{\text{exp}}$ (mg/g)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e^{\text{cal}}$ (mg/g)	$q_e^{\text{exp}}$ (mg/g)
10	0,02	0,318	0,047	1.654	0,03	0,564	0,313	2,425
25	0.02	0.672	0.033	4,046	0,009	0,081	0,784	5,994
50	0.07	0.55	0.368	6,843	0,014	0,68	2,998	11,205
100	0,009	0,334	2,123	16.407	0,02	0,917	15,441	23,850
150	0,019	0,278	2,509	23,083	0.023	0.854	14,211	34.304
200	0,012	0,684	3,497	28,587	0,032	0,92	43,423	41.908
300	0,023	0,21	20,573	37.748	0,031	0,885	70.175	57.622
500	0,014	0,15	5,624	43,046	0,009	0.965	1.965	57.726

Les faibles coefficients de corrélation des droites de lissage des points expérimentaux ainsi que l'écart important entre les quantités adsorbées ; expérimentales ( $q_e^{\text{exp}}$ ) et calculées à partir du modèle ( $q_e^{\text{cal}}$ ) (tableaux IV.7) permettent de conclure que la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre.

#### IV.5.2.Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Nous avons également testé le modèle cinétique de pseudo-second ordre sous sa forme linéarisée pour l'étude de l'adsorption du cadmium sur les deux poudres, c'est-à-dire en portant  $t/q_t$  en fonction de  $t$  (figure IV.15 et IV.16). L'équation du modèle cinétique du second ordre est donnée sous cette forme :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{eq. IV. 7})$$

Où  $K_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second-ordre.

Ces figures ont permis de calculer les constantes de vitesse  $K_2$ , la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) ainsi que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) des droites obtenus (Tableau IV.8).

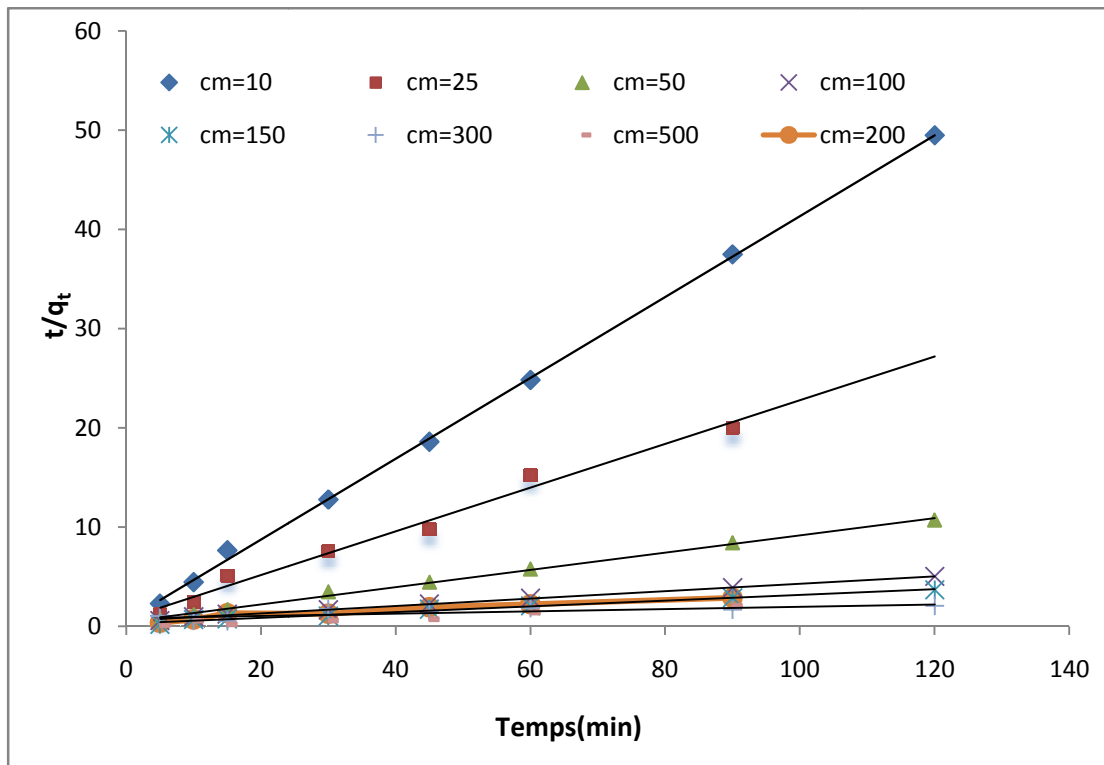


Figure IV.15 : Représentations linéaires du modèle cinétique du second ordre pour HAP-n, pH=2, w = 250 tr/min, Csusp( HAP-n) = 4g/L et T= 22±2°C.

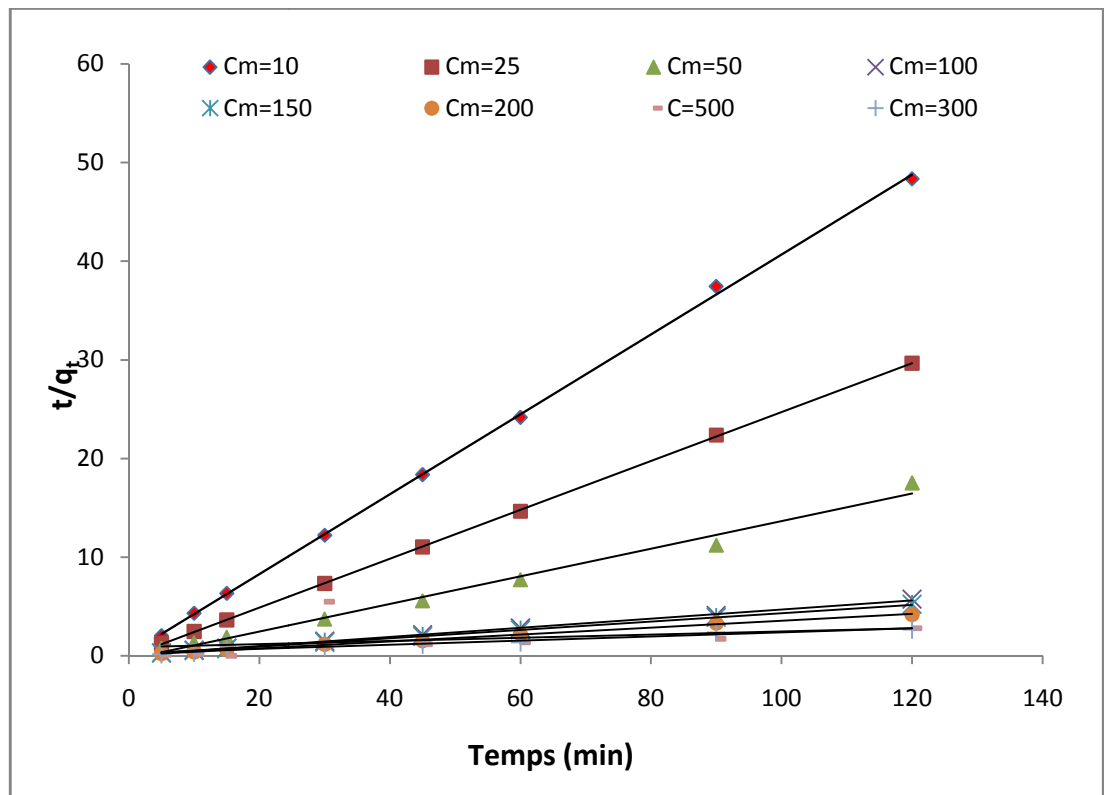


Figure IV.16 : Représentations linéaires du modèle cinétique du second ordre pour HAP-s, pH=2, w=250 t/min, Csusp( HAP-s)=6g/L et T= 22±2°C

**Tableau IV.8 :** Constantes du modèle de pseudo-second-ordre pour les deux poudres.

C (mg/L)	HAP-s				HAP-n			
	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e^{\text{cal}}$ (mg/g)	$q_e^{\text{exp}}$ (mg/g)	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e^{\text{cal}}$ (mg/g)	$q_e^{\text{exp}}$ (mg/g)
10	1,019	0,999	2,469	1.654	-0,150	0,992	3,277	2,425
25	0.187	0,989	5,347	4,142	0,057	0,998	6,173	5,994
50	-0,054	0,988	7,142	8.075	0,018	0,998	15,625	11,205
100	0,003	0,999	29,412	14.706	0,003	0,998	33,333	23,850
150	0,094	0,999	23.809	23,083	0,003	0,989	35,714	32,581
200	0,003	0,998	34,483	28,587	0,012	0,953	83,333	41.908
300	0,001	0,935	50	37.748	0,0002	0,885	83,333	57.622
500	0,009	0,89	45,455	43,046	0.0025	0,943	66.666	57.726

Les figures IV. (15 ; 16) Obtenues en portant  $t/q_t$  en fonction de  $t$  sont des droites. Ces dernières nous ont permis de calculer les valeurs de  $k_2$ ,  $q_{e, \text{cal}}$ , et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ). D'après les résultats déterminés à partir de ce modèle, nous remarquons que la cinétique pseudo-second-ordre est la plus adaptée pour décrire l'adsorption du cadmium sur les matériaux préparés.

En effet, les coefficients de corrélation sont très élevé (proches de 1) et les valeurs de  $q_{e, \text{cal}}$  sont très proches de celles déterminées expérimentalement.

#### IV.6. Etude thermodynamiques

Généralement, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus qui peut être soit exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ) [5]. Par ailleurs, l'évaluation de la chaleur d'adsorption  $\Delta H^\circ$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Afin de connaître la nature du processus d'adsorption du cadmium sur les deux poudres préparées, on détermine les paramètres thermodynamiques y compris la variation d'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  (J. mole<sup>-1</sup>), les changements d'enthalpie  $\Delta H^\circ$  (J. mole<sup>-1</sup>) et d'entropie  $\Delta S^\circ$  (J. mole<sup>-1</sup>. K)

Ces paramètres peuvent être calculés en utilisant les équations suivantes :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \left(\frac{V}{m}\right) = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{eq.IV.8})$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln (K_d) \quad (\text{eq.IV.9})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{eq. IV.10})$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (\text{eq.IV.11})$$

Avec :

$K_d$  : Constante d'équilibre

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mole/L) ;

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mole/L) ;

$R$  : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K) ;

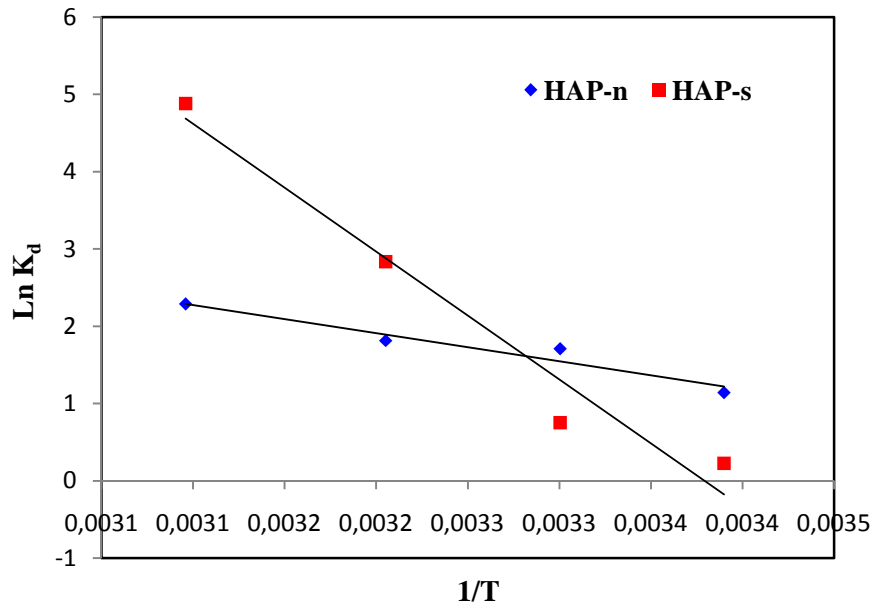
$T$  : Température absolue (°K).

Les valeurs de la constante  $K_d$  calculées sont présentées dans le tableau IV.9

**Tableau IV.9** : Valeurs des constantes d'équilibre  $K_d$ .

Constante d'équilibre $K_d$ (L/g)	Température			
	22 ° C	30 ° C	40 ° C	50 ° C
<b>HAP-s</b>	1,252	2,118	17,021	131,611
<b>HAP-n</b>	3,1205	5,507	6,126	9,866

Les valeurs de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des représentations linéaires de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (figure IV.17). On peut également déduire  $\Delta G_0$  à partir de l'équation (eq.IV.8). Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau (IV.10).



**Figure IV.17 :** Variation de  $\text{Ln}K_d$  en fonction de  $1/T$  pour les deux poudres,  $\text{pH}=2$ ,  $w=250$   $\text{tr}/\text{min}$ ,  $C_{\text{susp}}(\text{HAP-n})= 4\text{g}/\text{L}$  et  $C_{\text{susp}}(\text{HAP-s})=6\text{g}/\text{L}$  et  $T= 22\pm 2^\circ\text{C}$ .

**Tableau IV. 10:** Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$  relatifs à l'adsorption du cadmium.

	Température (°K)	$\Delta G^0$ (KJ/mole)	$\Delta H^0$ (KJ/mole)	$\Delta S^0$ (J/mole.K)
<b>HAP-s</b>	295	-0,548	137,53	464,669
	303	-1,891		
	312	-7,255		
	323	-12,981		
<b>HAP-n</b>	295	-2,791	30,213	112.26
	303	-4,297		
	312	-4,701		
	323	-6,147		

D'après les résultats obtenus on peut conclure que :

- Les valeurs négatives de l'enthalpie libre  $\Delta G^0$  indiquent que le processus est spontané, cela veut dire que les forces attractives adsorbant –adsorbat sont suffisamment fortes pour pouvoir s'établir sans apport de source d'énergie extérieure.
- La valeur positive de l'enthalpie  $\Delta H^0$  révèle que le processus d'adsorption des systèmes  $\text{Cd}^{2+}/\text{HAP-s}$   $\text{Cd}^{2+}/ \text{HAP-n}$  est endothermique. Les quantités adsorbées

augmentent de 23 à 24mg/g pour HAP-n et de 14 à 16 mg/g pour HAP-s pour une élévation de la température de 22 à 50 °C, ces valeurs confirment la nature endothermique du processus de sorption du cadmium sur les poudres élaborées.

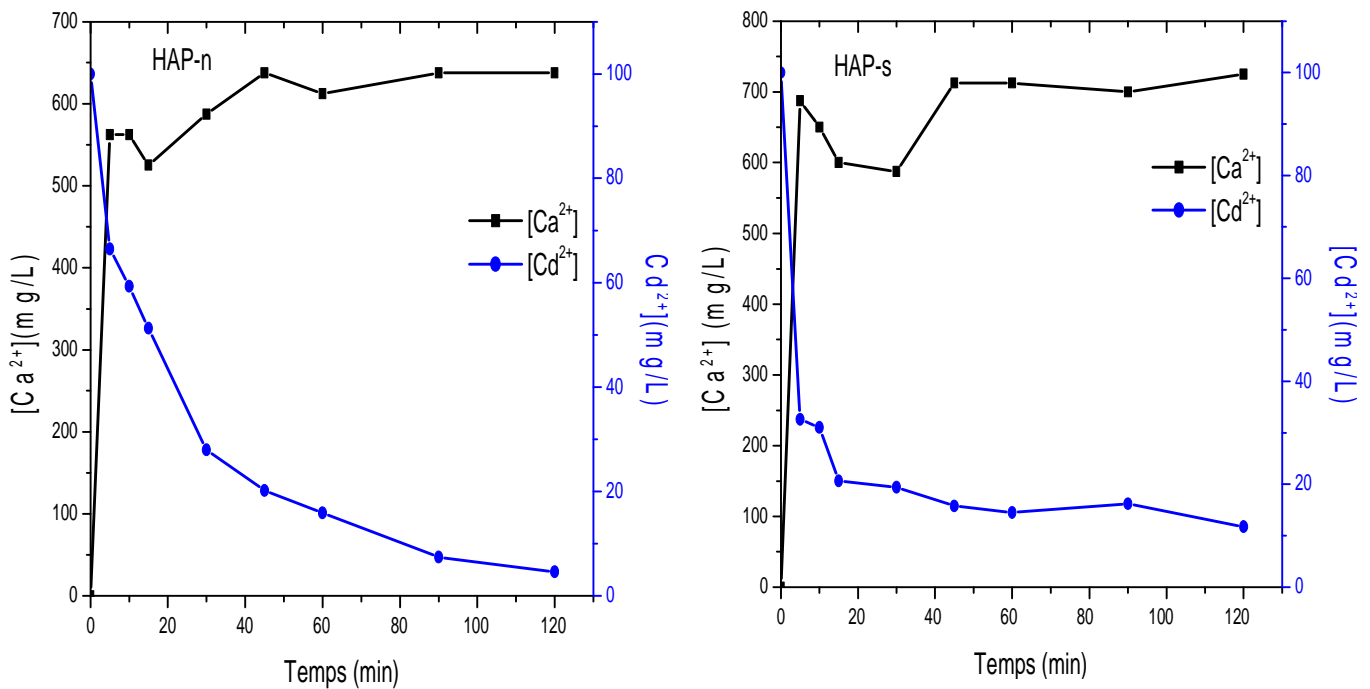
- Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption du cadmium sur les deux poudres d'hydroxyapatite est accompagnée par un désordre du milieu. Ces valeurs reflètent aussi l'affinité des deux poudres d'apatites pour les ions  $\text{Cd}^{2+}$ .

#### IV.7. Etude du mécanisme d'adsorption de cadmium sur les deux poudres synthétisées

Comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre I, le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres à savoir les conditions opératoires, la surface spécifique et par conséquent du nombre de sites actifs présents sur la surface de l'adsorbant. L'étude que nous avons menée relative à l'adsorption du cadmium sur les matériaux préparés révèle que le mécanisme d'adsorption des ions cadmium sur les poudres synthétisées pourrait être une combinaison de plusieurs mécanismes :

- Adsorption des ions cadmium sur la surface de l'hydroxyapatite.
- Un échange d'ions entre le calcium et le cadmium.
- Une dissolution de l'hydroxyapatite et une précipitation d'une apatite calcocadmée.

Pour mettre en évidence le mécanisme d'adsorption du cadmium sur les apatites étudiées, nous avons analysé instantanément les ions  $\text{Ca}^{2+}$  libérés du solide dans la solution au cours du processus d'adsorption. La figure IV.18 illustre la variation de la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$  libérés et la concentration de cadmium résiduelle en fonction du temps.



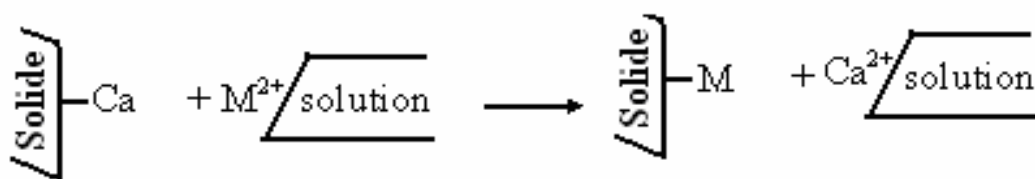
**Figure IV. 18** : La variation de la concentration des ions  $Ca^{2+}$  libérés et la concentration de cadmium résiduelle en fonction du temps pour les deux poudres, pH = 2,  $[Cd] = 100\text{mg/L}$ ,  $C_{\text{sup}} = 4\text{g/L}$  pour HAP-n et  $6\text{g/L}$  pour HAP-s et  $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Les résultats de cette figure indiquent que la libération des ions  $Ca^{2+}$  du solide augmente au fur et à mesure que la concentration des ions métalliques  $Cd^{2+}$  résiduelle diminue quelque soit la matrice adsorbante.

On constate aussi que la concentration en calcium dans la phase liquide augmente très rapidement au cours des premières minutes de réaction avant de plafonner à une valeur de 720 mg/L (pour HAP-s) et 637 mg/L (pour HAP-n) au bout de 120 minutes de réaction.

Nous remarquons également que la quantité du calcium relarguée est supérieure à celle de cadmium sorbée. Cela ne correspond donc pas à un échange équimolaire proprement dit.

L'échange ionique constitue un cas particulier de l'adsorption. Elle consiste à remplacer un ion adsorbé par un ion de la solution suivant le schéma ci-dessous :

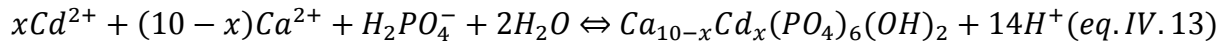
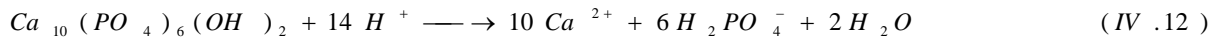




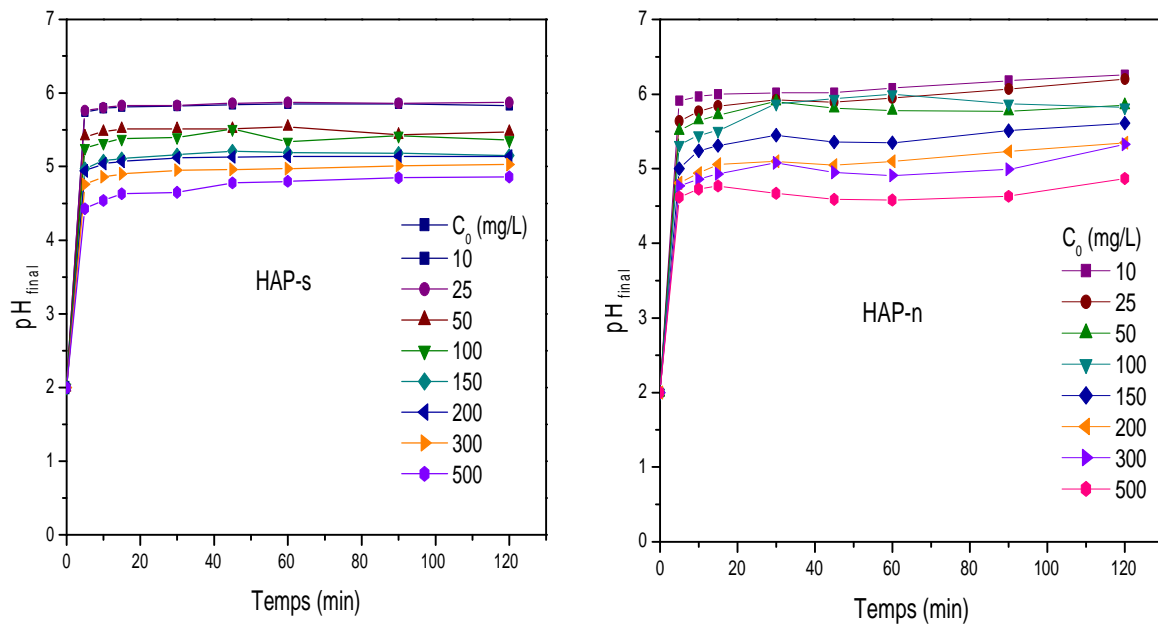
La bonne adéquation des points expérimentaux avec le modèle du pseudo-second ordre (Figure IV.) confirme qu'un mécanisme de chimisorption en particulier l'échange ionique est impliqué dans la fixation du cadmium sur les deux poudres préparées.

Les quantités de calcium importantes relarguées peuvent être aussi attribuées au phénomène de dissolution - précipitation de l'hydroxyapatite car au cours de la sorption, l'acidité de la solution (pH = 2) peut favoriser une dissolution partielle ou totale de l'hydroxyapatite [6].

Ce processus d'élimination se déroule selon deux étapes : la première c'est la dissolution de l'hydroxyapatite suivie de la précipitation d'un phosphate de cadmium selon les deux équations suivantes :

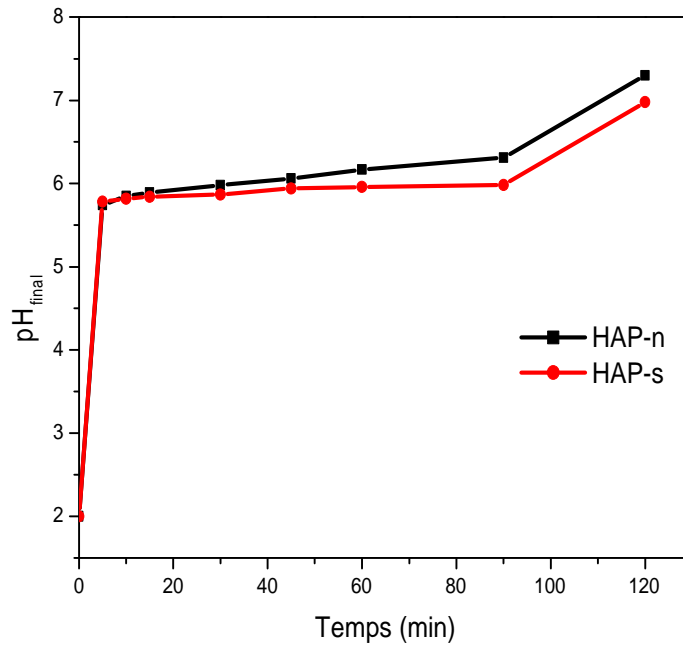


Pour confirmer la première étape c'est à-dire la dissolution de l'hydroxyapatite et la formation de  $H_2PO_4^-$ , nous avons suivie l'évolution du pH<sub>final</sub> en fonction du temps pour les différentes concentrations (figure (IV. 19)). Les résultats obtenus montrent que toutes les valeurs de pH<sub>final</sub> sont comprises entre 4 et 6,5. D'après le diagramme de phase de l'acide phosphorique, la phase prédominante dans ce domaine de pH est  $H_2PO_4^-$ .



**Figure IV.19 :** Variation du  $pH_{final}$  en fonction du temps pour différentes concentrations et pour les deux poudres d'apatites,  $pH=2$ ,  $w=250$  t/min,  $C_{susp}(HAP-n)=4$ g/L et  $C_{susp}(HAP-s)=6$ g/L et  $T=22\pm 2^\circ C$ .

D'après ces courbes, nous observons également que le pH final diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en cadmium, car il passe de  $pH_{final} = 6,5$  (pour une concentration en cadmium de 10mg/L) à  $pH_{final} = 4,5$  (pour une concentration de 500 mg/L). Pour expliquer cette variation, nous avons suivie l'évolution du  $pH_{final}$  d'une suspension d'hydroxyapatite ( $pH = 2$ ) en absence de cadmium (**figure IV. 20**) et nous avons remarqué que le pH atteint une valeur de 7.3 pour HAP-n et 7 pour HAP-s. Cette légère diminution du pH en présence de cadmium est expliquée par la deuxième étape qui est accompagnée de la libération des ions  $H^+$ .



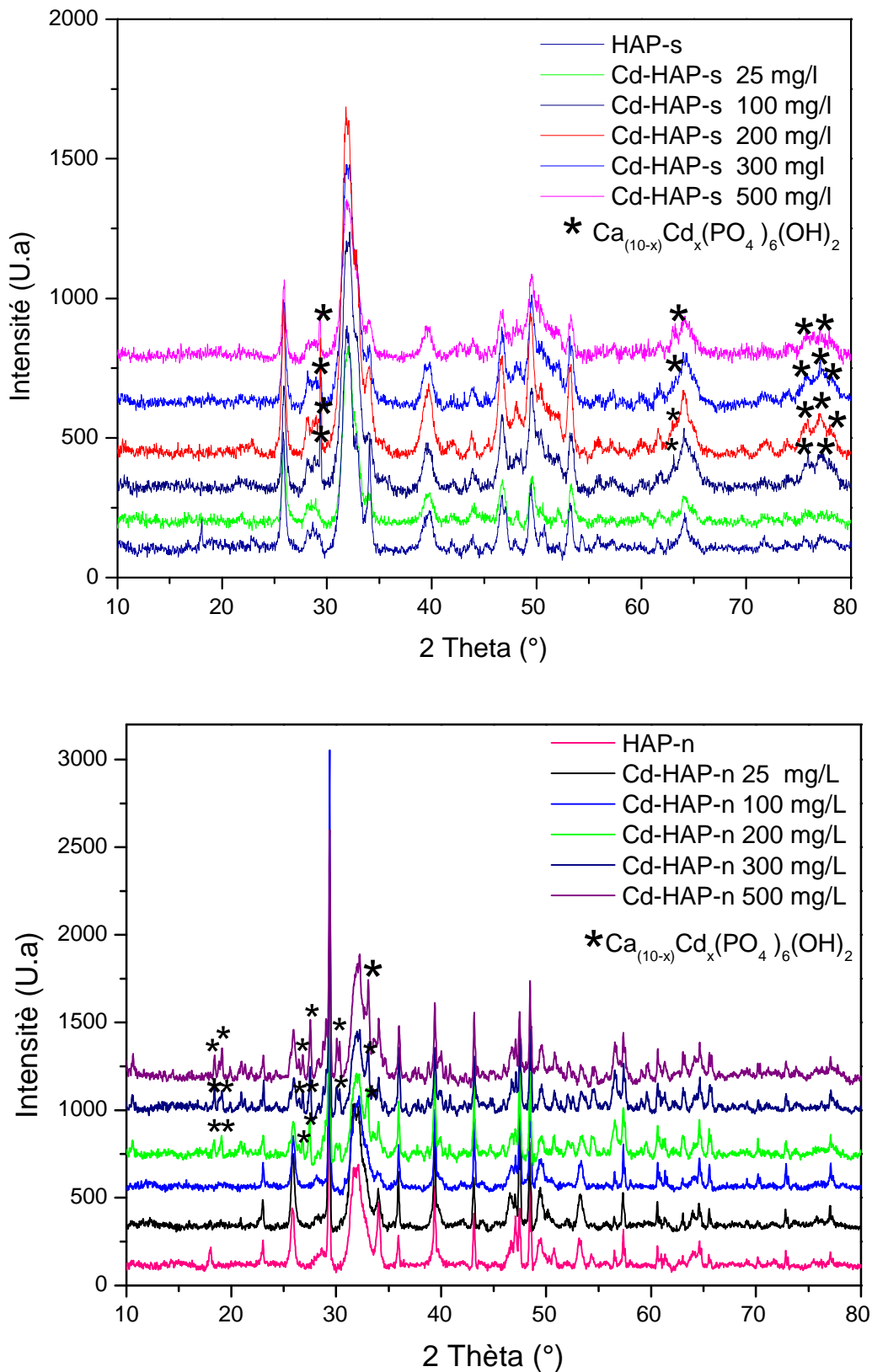
**Figure IV.20 :** Variations du pH final d'une suspension d'apatites en absence de cadmium,  $\text{pH}_{\text{initial}} = 2$ ,  $w=250$  tr/min,  $C_{\text{susp}}(\text{HAP-n})= 4\text{g/L}$  et  $C_{\text{susp}}(\text{HAP-s})=6\text{g/L}$  et  $T= 22\pm 2^\circ\text{C}$ .

Théoriquement, dès la mise en contact, la concentration en solution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  doit diminuer. Alors que dans la figure (IV.18), on voit que la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$  continue à augmenter en fonction du temps. Ceci peut être expliqué par le fait que les cations  $\text{Ca}^{2+}$  consommés par la formation de la nouvelle phase  $\text{Ca}_{(10-x)}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  sont masqués par le mécanisme d'échange ionique simultané, qui libère d'importantes quantités de  $\text{Ca}^{2+}$  en solution.

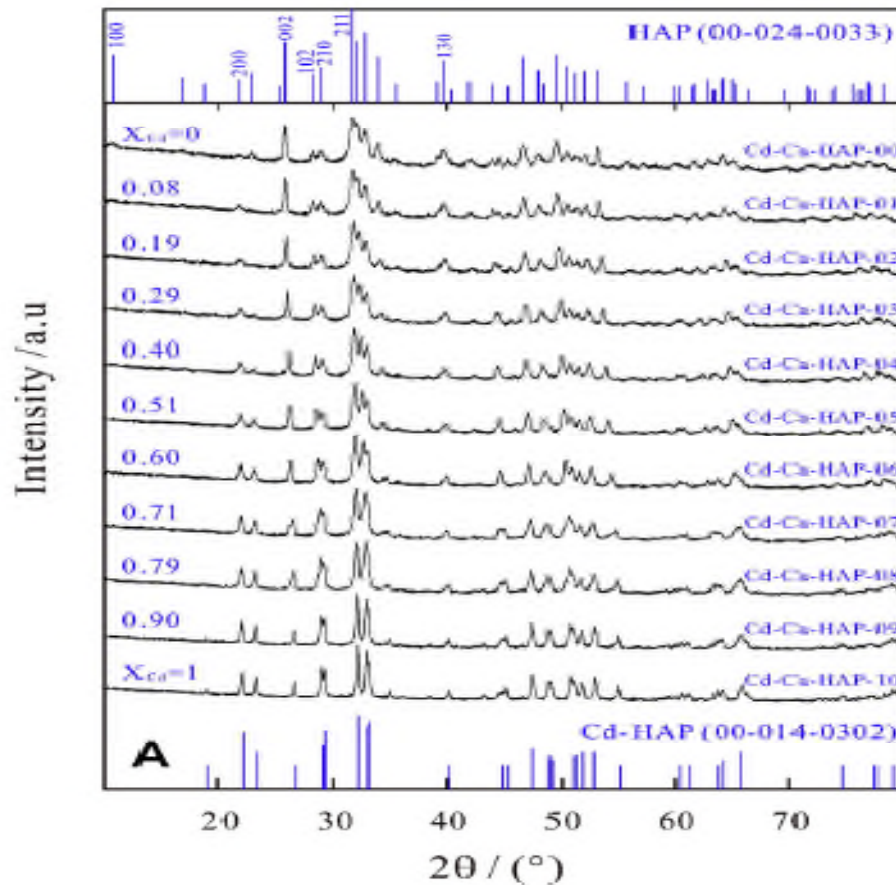
Pour appuyer les mécanismes de fixation proposés, nous avons caractérisé les poudres issues des expériences d'adsorption du cadmium. Les techniques de caractérisations utilisées sont la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie IR.

#### ❖ Diffraction des rayons X

La Figure IV.21 présente les diffractogrammes des deux poudres HAP-n et HAP-s initiales et des poudres calcocadmées Cd-HAP-n et Cd-HAP-s (pour des concentrations initiales de 25, 100, 200, 300 et 500 mg/L).



**Figure IV.21** : Diffractogramme des échantillons HAP-n et HAP-s avant et après adsorption de cadmium, pH = 2,  $C_{\text{susp}} = 4\text{g/L}$  pour HAP-n et  $6\text{g/L}$  pour HAP-s et  $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

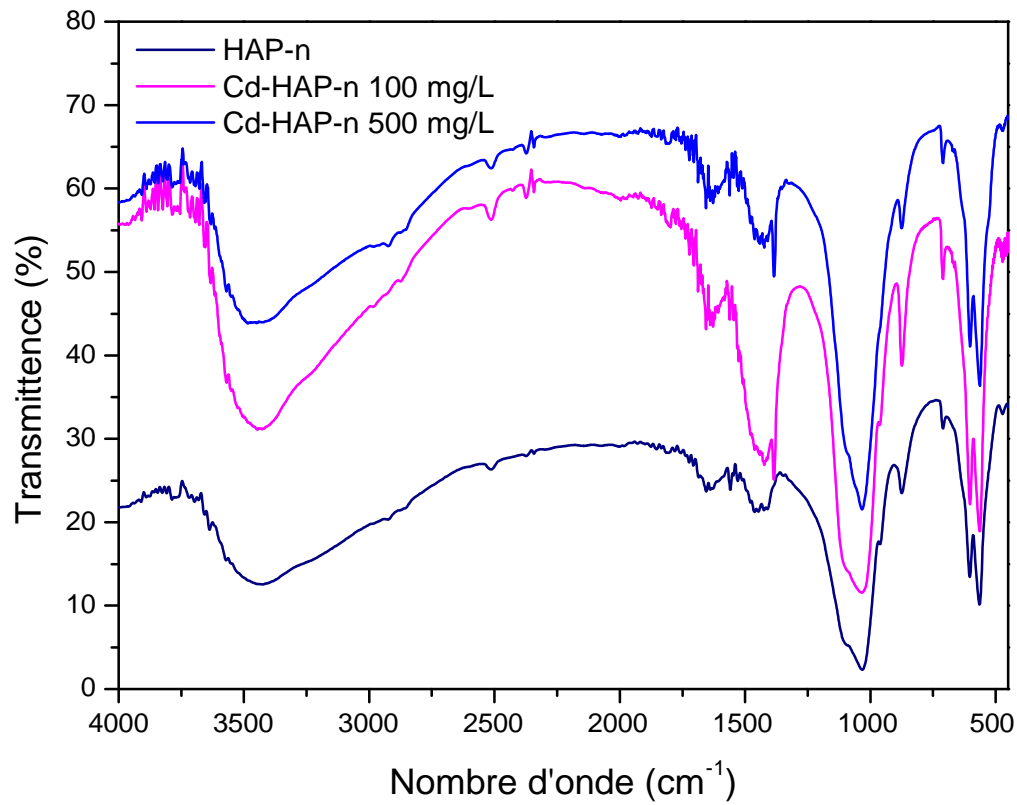


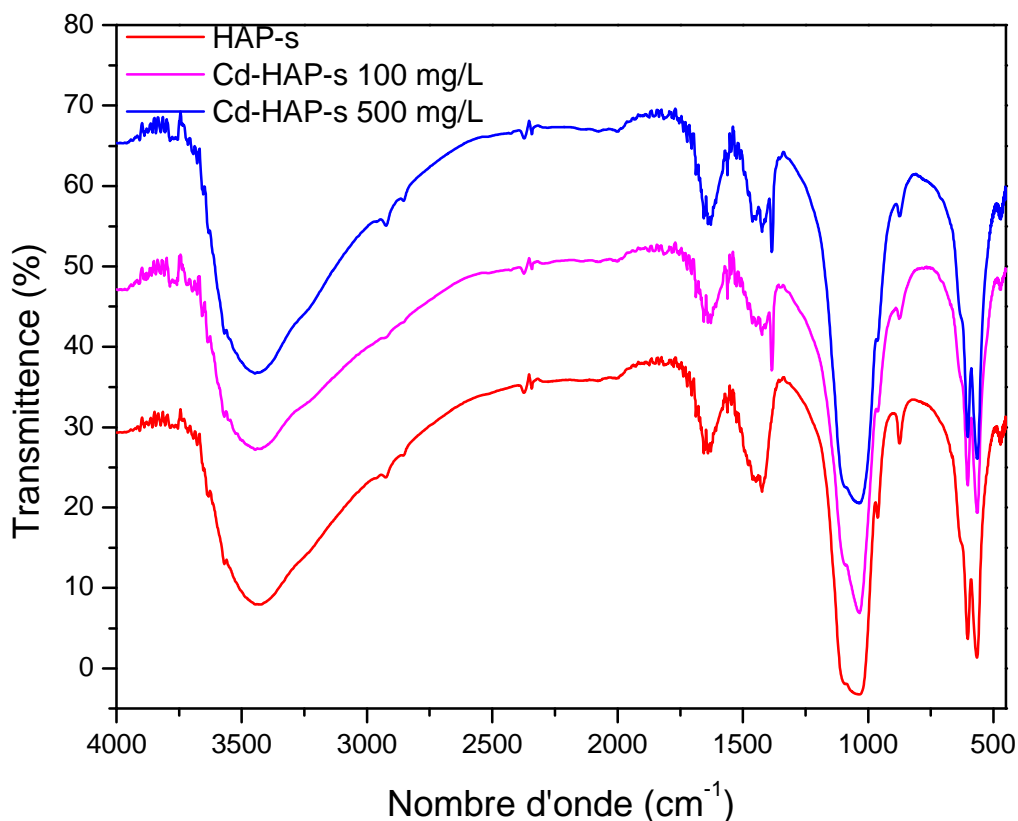
**Figures IV.22:** Diffractogrammes des rayons X de cadmium–calcium hydroxyapatite  $[(\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x})_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  (A) avant et (B) après dissolution à 25 °C, pH initial=2[7].

Les diffractogramme obtenus après adsorption du cadmium montre que pour les faibles concentrations, tous les pics sont identiques à ceux des poudres initiales, alors que pour les fortes concentrations ( $>200$  mg/L), de nouveaux pics apparaissent au environ ( $29,2^\circ$  ;  $63,26^\circ$  ;  $75,6^\circ$  ;  $77,1^\circ$  et  $78,1^\circ$ ) et ( $19,1^\circ$  ;  $21,3^\circ$  ;  $26,4^\circ$  ;  $27,5^\circ$  ;  $30,4^\circ$  et  $33,2^\circ$ ) respectivement pour HAP-s et HAP-n. Pour identifier ces pics, nous avons comparés nos résultats à ceux obtenus par **Y. Zhu et al** [7] (Figure IV.22) et nous avons conclu que ces pics sont attribués à l'hydroxyapatite phosphocadmique de formule générale  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , ceci confirme alors la contribution du mécanisme dissolution- précipitation dans la rétention du cadmium sur les apatites synthétisées .

## ❖ Spectroscopie IR

La figure IV.23 présente les spectres infrarouges des poudres HAP initiales et des poudres Cd-HAP après adsorption du cadmium.





**Figure IV. 23:** spectres IR des échantillons HAP-n et HAP-s avant et après adsorption de cadmium, pH=2, w=250 t/min,  $C_{\text{susp}}$  (HAP-n)= 4g/L et  $C_{\text{susp}}$  (HAP-s)=6g/L.

Les spectres des apatites issus des expériences de fixation du cadmium que ce soient synthétique HAP-s ou naturelle HAP-n et pour les deux concentrations initiales en cadmium 100 et 500 mg/L présentent des bandes identiques à celles des poudres initiales. Cependant quelques changements au niveau des bandes sont à signaler.

Nous observons (figure IV.23) que l'intensité des bandes relatives aux modes  $\nu_2 \text{CO}_3^{2-}$  et  $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$  diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration du cadmium fixé, avec l'apparition d'un épaulement à environ  $1384 \text{ cm}^{-1}$  attribué au groupement  $\text{NO}_3$ , l'augmentation du résidu nitré est du à la nature du sel de cadmium utilisée dans les expériences [8].

#### IV.8. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude détaillée relative au pouvoir d'adsorption du cadmium par les apatites synthétisées en combinant des approches théoriques et expérimentales. Ainsi, l'ensemble des résultats de ce travail devrait nous permettre de mieux comprendre les mécanismes d'interaction de ces apatites avec le cadmium.

Les essais d'adsorption réalisés dans un réacteur agité fermé, ont permis d'étudier l'effet de plusieurs paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  en solution aqueuse par les deux matrices adsorbantes. Les résultats obtenus ont montré que le paramètre clé dans cette étude est le pH initial de la solution traitée.

L'adsorption du cadmium par les deux matrices HAP, révèle des cinétiques de sorption initialement rapides. Le modèle de Langmuir et le modèle cinétique du pseudo-second ordre offre une bonne prédiction des points expérimentaux.

La caractérisation des poudres dopées en cadmium a confirmé que les mécanismes de sorption sont principalement la dissolution-précipitation et l'échange ionique.



**Références bibliographiques**

- [1] K. Viipsi, S. Sjöberg, K. Tõnsuaadu, A. Shchukarev, « Hydroxy- and fluorapatite as sorbents in Cd(II)–Zn(II) multi-component solutions in the absence/presence of EDTA », *J. Hazard. Mater.*, 252– 253 (2013) 91– 98.
- [2] M. Fedoroff, J. Jeanjean, J.C. Rouchaud, L. Mazerolles, « Sorption kinetics and diffusion of cadmium in calcium hydroxyapatites », *J. J. Solid. State. Sci.* 1, (1999), 71-84.
- [3] Charles H. Giles, Anthony P. D'silva, Ian A. Easton, « A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm », *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 1-13.
- [4] N. C.C. Darocha, R. Decampos, A. M .Rossi, E .Moreira, A . Barbosa, G. Moure, « Cadmium Uptake by Hydroxyapatite Synthesized in Different Conditions and Submitted to Thermal Treatment », *J. Environ. Sci. Technol.* 36, (2002) 1630-1635.
- [5] I. Mobasherpour , E. Salahi a, M. Pazouki , « Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nano-crystalline calcium hydroxyapatite », *J. Saudi Chemical Society* 15, (2011) 105– 112.
- [6] M. Peld , K.Tonsuaadu , V .Bender, « Sorption and Desorption of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Ions in Apatite-Aqueous Systems », *J. Environ. Sci. Technol.* 38, (2004) 5626-5631.
- [7] Y. Zhu, Z. Zhu, X. Zhao, Y. Liang , L. Dai , Y. Huang, « Characterization, dissolution and solubility of cadmium–calcium hydroxyapatite solid solutions at 25 °C », *J. Chem.Geo.*423 ,(2016) 34–48.
- [8] D. Marchat, « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique-Etude cinétique et thermodynamique », Thèse de doctorat Université de Limoges, (2005).

## *Conclusion générale*

---

## Conclusion Générale

Le travail décrit dans ce mémoire, est réalisé au laboratoire de Génie de l'Environnement, il apporte une nouvelle contribution à la recherche concernant la préparation des biomatériaux apatitiques, particulièrement les hydroxyapatites et leurs applications dans la décontamination des eaux chargées par les effluents métalliques.

Dans ce travail nous avons exploré deux précurseurs pour synthétiser ces apatites. Le premier est synthétique ; c'est le di hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et le deuxième est naturel (c'est la coquille des mollusques); déchet disponible et peu onéreux, l'HAP qui en résulte est économique et propice aux traitements environnementaux.

Les caractérisations physico-chimiques des poudres obtenues ont permis de confirmer la synthèse de l'hydroxyapatite carbonatée dans les conditions expérimentales étudiées.

Ces poudres sont ensuite testées dans la rétention du cadmium et les résultats obtenus ont montrés que les deux poudres adsorbent le cadmium, cependant la poudre HAP-s présente des capacités de piégeage moins que celle de l'hydroxyapatite naturelle HAP-n.

Les résultats des essais d'adsorption réalisés dans un réacteur agité fermé nous ont permis de déduire :

1. Les conditions optimales assurant le meilleur taux d'adsorption du cadmium sont:
  - $\text{pH} = 2$  ;
  - $C_{\text{susp}} = 4 \text{ g/L}$  pour HAP-n et  $6 \text{ g/L}$  pour HAP-s ;
  - $T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;
  - Temps = 60 min pour HAP-n et 30 min pour HAP-s.
2. Les tracés des isothermes et la détermination des différents paramètres, ont permis de constater que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour l'adsorption du cadmium sur les deux poudres.
3. Les résultats de la cinétique nous ont permis d'enregistrer que l'adsorption du cadmium est bien décrite par le modèle de la cinétique du second ordre.
4. L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption du cadmium est endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ) pour les deux adsorbants. Les valeurs de l'enthalpie libre

( $\Delta G^\circ$  négatives) confirment la nature spontanée du processus d'adsorption, comme d'ailleurs l'ont souligné plusieurs auteurs.

5. Le mécanisme d'adsorption du cadmium sur les poudres préparées semble être une combinaison de deux phénomènes, dissolution/ précipitation et l'échanges ionique.

Ce travail ouvre la voie à un grand nombre de perspectives dont nous citerons quelques-unes :

- ✚ Il aurait été en effet intéressant mais trop long d'étudier au cours de ce travail les isothermes d'adsorption pour les différents adsorbants à des différentes températures, ainsi que l'influence d'autres paramètres notamment la force ionique.
- ✚ Introduire d'autres techniques de caractérisation telle que le MEB, le BET et l'XPS.
- ✚ Utiliser deux ou plus métaux lourds afin de suivre l'interaction des différents métaux sur les sites d'adsorption.
- ✚ Etude de la régénération des adsorbants.

## Résumé

Le rejet des métaux lourds dans l'environnement pose des problèmes majeurs pour les écosystèmes et la santé humaine. A cet effet plusieurs méthodes de traitement ont été proposées dans la littérature, parmi ces dernières, l'adsorption est considérée comme une méthode efficace en présence de nombreux avantages.

Ce travail visait à préparer de nouveaux matériaux apatitiques particulièrement les hydroxyapatites et leurs applications dans la décontamination des eaux chargées par le cadmium. Pour ce faire nous avons exploré deux précurseurs pour synthétiser ces apatites, le premier est synthétique (c'est le di hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )) et le deuxième est naturel (c'est la coquille des mollusques).

La caractérisation physico-chimique par différentes techniques (DRX, IR, TG) des poudres obtenues a permis de confirmer la synthèse d'une l'hydroxyapatite carbonatée dans les conditions expérimentales étudiées.

Les essais d'adsorption en système batch, ont permis d'optimiser un certain nombre de paramètres opératoires ayant une influence sur le processus d'adsorption. La modélisation des isothermes et de la cinétique d'adsorption indique que la rétention du cadmium sur les matériaux préparés est bien décrite par la cinétique pseudo-second-ordre et le modèle de Langmuir. L'étude du mécanisme d'adsorption indique que la sorption du cadmium sur les apatites se fait par la contribution de deux mécanismes, dissolution-précipitation et l'échanges ionique.

**Mots clés :** Adsorption, hydroxyapatite, cadmium, isotherme, cinétique.

## Abstract

The presence of heavy metals in the environment is a major issue for ecosystems and human health. For this purpose, several methods of treatment have been proposed in the literature, among which, adsorption is considered as an effective method has many advantages. This work aimed to prepare new apatite materials, particularly the hydroxyapatites and their application in the decontamination of cadmium-laden waters. For this we have explored two precursors to synthesize these apatite, the first is synthetic ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) and the second is natural (the mollusks shell).

The physicochemical characterization of the powders synthesized by various techniques (XRD, IR, and TG) confirms that the apatite synthesized has carbonated. The adsorption tests were carried out in batch system by studying cadmium adsorption on these powders and the effects of various parameters were examined. The modeling of the isotherm and kinetic adsorption of cadmium into the prepared adsorbents indicate that the sorption was fitted adequately by the pseudo second-order and Langmuir model. The study of the removal process indicates that the interaction between the cadmium and the apatite synthesized was supposed to be a multiple mechanisms, dissolution-precipitation and ion exchange.

**Keywords:** Adsorption, hydroxyapatite, cadmium, isotherm, kinetic.