

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

BOUCHENEB Amina Sarah
FERRADJI Adnane

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

**Adsorption du cuivre sur des hydroxyapatites
valorisées à partir des os de poulet.**

Soutenu le : 16 /11 /2020

Devant le jury composé de :

Mme A. ZAABAR	Maître de Conférences A	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme F.HAMMACHE	Maître de Conférences B	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme S. ZIANI	Maître de Conférences A	UAMO, Bouira	Encadrant
Mme S. AITALI	Maître de Conférences B	UAMO, Bouira	Co-encadrant

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

Ce travail qui a été réalisé au sein du laboratoire de Génie des Procédés de l'université Mohand Akli Oulhadj-Bouira, doit beaucoup aux nombreuses personnes qui nous ont encouragés, soutenus et confortés tout au long de sa réalisation. Qu'elles trouvent dans ce manuscrit l'expression de nos sincères remerciements.

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

*Nous remercions profondément notre encadreur M^{me} **S. ZIANI**, enseignante à l'université Mohand Akli Oulhadj-Bouira, pour ses conseils judicieux, son sérieux, sa patience et pour la confiance qu'elle nous a accordée et surtout pour ses compétences scientifiques qui nous ont permis de mener à bien cette étude.*

*Nous remercions vivement M^{me} **S. AITALI**, notre co-encadreur qui nous a soutenu par ses précieux conseils et encouragements durant le long de ce travail.*

Nos respectueux remerciements aux membres de jury qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce modeste travail.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants du département de Génie des Procédés qui ont contribué à notre formation.

Nous présentons également nos sincères remerciements à nos familles qui nous ont soutenus tout au long de nos études.

Enfin, nos remerciements à tous ceux qui ont contribué, chacun à sa manière, au bon déroulement de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

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.... je prie Dieu de les protéger et de leur accorder une longue vie.

...Mes parents ;

A mes chères sœurs Meriem et Hadjer et mon frère Abdellah ;

A toute ma famille, sans exception ;

A tous mes ami(e)s qui me sont cher(e)s ;

A tous mes enseignants, particulièrement mon encadreur M^{me} S. Ziani que je ne remercierai jamais assez ;

A mon collègue de travail Adnane et sa famille ;

A toute la promotion Génie Chimique 2019/2020.

Sarah

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

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.... je prie Dieu de les protéger et de leur accorder une longue vie.

...Mes parents ;

A tous mes ami(e)s qui me sont cher(e)s ;

A tous mes enseignants, particulièrement mon encadreur M^{me} S. Ziani que je ne remercierai jamais assez.

Adnane

Liste des abréviations
Liste des figures
Liste des tableaux

Liste des abréviations

ATG : Analyse Thermique Gravimétrique.

DRX : Analyse par Diffraction des rayons X.

FTIR : Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier.

HAP : Hydroxyapatite.

HAP1 : Hydroxyapatite naturelle crue.

HAP2 : Hydroxyapatite naturelle calcinée à 600 °C pendant 3 heures.

C₀ : Concentration initiale d'adsorbat (mg/L⁻¹).

C_e : Concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L⁻¹).

k₁ : Constante de vitesse du modèle de Lagergren (min⁻¹).

k₂ : Constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).

k_d : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min^{1/2}).

K_L : Constante de Langmuir (relative à l'énergie d'adsorption) (L.mg⁻¹).

q_e : Quantité d'adsorbât présent dans l'adsorbant à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_m : Quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche (mg.g⁻¹).

q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg.g⁻¹).

m_{ad} : Masse d'adsorbant.

pH_i : Potentiel d'hydrogène initial.

pH_f : Potentiel d'hydrogène final.

pH_{PZC} : pH de point de charge nulle.

Liste des figures

N° Figure	Titre	Page
I-1	Représentation des forces intermoléculaires.	5
I-2	Schéma du mécanisme de l'adsorption sur un matériau microporeux.	6
I-3	Classes de différentes isothermes d'adsorption d'après Giles et al.	9
I-4	Projection de la structure d'hydroxyapatite selon l'axe c.	14
I-5	Évolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH.	17
II-1	Schéma récapitulatif de la synthèse de l'hydroxyapatite naturelle.	23
II-2	Installation de mise en œuvre du procédé d'adsorption.	27
II-3	Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration du cuivre à la longueur d'onde $\lambda = 324,8$ nm.	28
III-1	Analyse thermique (ATG) des os crus.	29
III-2	Spectres Infrarouge des poudres d'hydroxyapatite naturelle (HAP1) crue et calcinée (HAP2).	30
III-3	Diffractogrammes des poudres d'hydroxyapatite naturelle (HAP1) crue et calcinée (HAP2).	32
III-4	Images MEB des poudres d'hydroxyapatite HAP1 et HAP2.	33
III-5	Quantité de cuivre adsorbée par HAP1 en fonction du temps à $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $m_{\text{HAP}}=1\text{g/L}$, $V_{\text{agit}}= 300\text{tr/min}$ et à différentes concentrations en cuivre.	35
III-6	Quantité de cuivre adsorbée par HAP2 en fonction du temps à $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $m_{\text{HAP}}=1\text{g/L}$, $V_{\text{agit}}= 300\text{tr/min}$ et à différentes concentrations en cuivre.	36
III-7	Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption des ions Cu^{2+} sur HAP1 à $T= 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $m_{\text{HAP}}=1\text{g/L}$, $V_{\text{agit}}= 300\text{tr/min}$ et à différentes concentrations en cuivre.	38

III-8	Représentation linéaire de la cinétique de second ordre de l'adsorption des ions Cu^{2+} sur HAP2 à $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $m_{\text{HAP2}} = 1\text{g/L}$ et $V_{\text{agit}}=300\text{tr/min}$.	39
III-9	Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du cuivre sur HAP1 à $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $[\text{HAP1}]=1\text{g/L}$, $v_{\text{agit}} = 300\text{tr/min}$.	40
III-10	Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du cuivre sur HAP2 à $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $[\text{HAP2}]=1\text{g/L}$, $v_{\text{agit}} = 300\text{tr/min}$.	41
III-11	Isotherme d'adsorption du cuivre sur HAP1 et HAP2.	42
III-12	Représentations linéaires des isothermes de Langmuir relatives à l'adsorption des ions de cuivre sur HAP1 et HAP2.	43
III-13	Représentations linéaires des isothermes de Freundlich relatives à l'adsorption des ions de cuivre sur HAP1 et HAP2.	43

Liste des tableaux

N° Tableau	Titre	Page
I-1	Distinction entre l'adsorption physique et chimique.	5
I-2	Exemples de substitutions dans la structure apatitique.	16
III-1	Caractéristiques physico-chimiques de HAP1 et HAP2.	34
III-2	Constantes de vitesse k_2 calculées en utilisant une cinétique de pseudo-second ordre dans le cas de la sorption du cuivre sur HAP1 à T=25 °C.	38
III-3	Constantes de vitesse k_2 calculées en utilisant une cinétique de pseudo-second ordre dans le cas de la sorption du cuivre sur HAP2 à T=25 °C.	39
III-4	Constantes calculées à partir du modèle intra-particulaire pour le système HAP1/Cu ²⁺ .	41
III-5	Constantes calculées à partir du modèle intra-particulaire pour le système HAP2/Cu ²⁺ .	41
III-6	Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC.	44

Sommaire

Liste des abreviations	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux.....	IV
Introduction générale	1

Chapitre I : Contexte d'étude et analyse bibliographique

I. 1. Métaux lourds.....	4
I. 2. Adsorption.....	4
I. 2. 1. Mécanisme d'adsorption.....	6
I. 2. 2. Facteurs influençant l'adsorption.....	6
I. 2. 2. 1. Conditions opératoires	6
I. 2. 2. 2. Nature de l'adsorbant	7
I. 2. 2. 3. Nature de l'adsorbat.....	8
I.3. Isothermes d'adsorption.....	8
I.3.1. Classification des isothermes d'adsorption	8
I.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	9
I.3.2.1. Modèle de Freundlich	10
I.3.2.2. Modèle de Langmuir	10
I.4. Cinétique d'adsorption.....	11
I.4.1. Cinétique de pseudo-premier ordre (Modèle Lagergren).....	11
I.4.2. Cinétique de pseudo second ordre	12
I.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	12
I.5. Les apatites, nouveau challenge des adsorbants	12
I.5.1. Hydroxyapatites	13
I.5.1.1. Structure cristallographique	13
I.5.1.2. Propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite	15
I.5.2. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite	17
I.5.2.1. Synthèse par voie sèche	17

I.5.2.2. Synthèse par voie humide	18
I.6. Synthèse des travaux effectués sur l'adsorption des métaux lourds par HAP	18

Chapitre II: Mise en œuvre expérimentale

II.1. Elaboration des poudres d'hydroxyapatite.	22
II.2. Techniques de caractérisation physico-chimique	23
II.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	24
II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	24
II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	24
II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	25
II.2.5. Texture des poudres.....	25
II.2.5.1. Masse volumique réelle	25
II.2.5.2. Masse volumique apparente	26
II.2.5.3. Porosité	26
II.2.5.4. pH du point charge zéro (pH_{PZC})	26
II.3. Application des poudres HAP ₁ et HAP ₂ dans l'adsorption du cuivre.....	26
II.3.1. Description du montage	26
II.3.2. Protocole expérimental	27

Chapitre III: Résultats & discussion

III.1. Caractérisation des poudres d'hydroxyapatite naturelle.....	29
III.1.1. Analyse thermique (ATG)	29
III.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	30
III.1.3. Diffraction des rayons X.....	30
III.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
III.1.5. Caractéristiques physico-chimiques.....	33
III.2. Etude de l'adsorption du cuivre par HAP ₁ et HAP ₂	34
III.2.1. Traitement des données expérimentales	34
III.2.2. Etude de l'influence du temps de contact et de la concentration initiale en cuivre sur le taux d'adsorption	34
III.2.3. Cinétique d'adsorption	37
III.2.3.1. Cinétique de pseudo-premier ordre	37

III.2.3.2. Cinétique de pseudo second ordre	37
III.2.3.3. Diffusion intra-particulaire	39
III.2.4. Isotherme d'adsorption.....	42
III.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	42
Conclusion générale.....	45
Références bibliographiques	47

Introduction générale

Introduction générale

Depuis quelques décennies, la pollution des eaux et des sols est considérée comme l'un des plus graves problèmes auxquels est confronté notre monde moderne. On entend par pollution, la présence dans l'environnement de grandes quantités de produits chimiques dangereux, généralement créés par l'homme accidentellement ou volontairement, dont les effets nuisibles peuvent se faire durant de longues périodes sur toute la planète. Au fait, l'ère du développement avancé, enregistré ces derniers siècles voit, de plus en plus, apparaître des quantités de substances nouvelles et totalement étrangères au milieu naturel [1]. Ces substances d'origine, de nature, de forme et d'actions multiples se révèlent comme un problème majeur de notre temps qui suscite l'intellect humain à ne pas économiser ses efforts pour donner des réponses à l'ensemble de questions qui se résument en :

Sommes-nous conscient des dangers que court notre environnement et notre planète à cause de notre développement ?

Que doit-on faire pour y remédier ?

Comme nous le savons tous, les substances issues de toute activité humaine (urbaine, industrielle, agricole...), qu'elles soient organiques ou inorganiques, sont susceptibles de contaminer à court ou moyen terme l'environnement (eau, air et sol) et sont responsables de différentes altérations du milieu. Ainsi, les métaux lourds classés dans la gamme des espèces inorganiques, toxiques et non biodégradables, bien qu'ils soient des oligo-éléments comme les ions métalliques Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{2+} , ils peuvent engendrer des effets toxiques lorsqu'ils sont présents en grandes quantités. En revanche, les ions Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} et Pb^{2+} sont très toxiques même à l'état de traces. A cet effet, il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions de métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes de rejets [1-5].

En guise de réponse à cette situation alarmante, de nombreuses méthodes de dépollution ont été développées au cours de ces dernières années, tels que les procédés

Introduction générale

physico-chimiques (précipitation chimique, coagulation-floculation, électrolyse, adsorption), physique (procédés membranaires, filtration, décantation) et biologiques (filtres biologiques et les boues activées) [2]. A l'heure actuelle, un intérêt croissant est porté au procédé d'adsorption vu les divers avantages qu'il présente à savoir : la possibilité d'utilisation de divers matériaux adsorbants pour la fixation des polluants, la possibilité de leur régénération et surtout la facilité de mise en œuvre. A cet effet, plusieurs matériaux ont été proposés dans la littérature, basés essentiellement sur le charbon actif, la zéolithe, le gel de silice, la biomasse et les phosphates de calcium apatitiques.

Concentré sur cette nouvelle gamme d'adsorbants apatitiques, de nombreux travaux de recherche ont vu le jour au cours de cette dernière décennie. Au fait, ces adsorbants apatitiques sont des minéraux de formule chimiques générale $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$, capables d'accepter un grand nombre de substitution cationiques (Me_{10}) et/ou anioniques (XO_4, Y_2) [3-5]. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques en solutions aqueuses. En effet, bon nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature tendent à montrer que ces phosphates de calcium apatitiques, largement disponibles à faible coût, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des métaux lourds ($Cd^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2}, Co^{+2}$...etc).

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la comparaison de la capacité d'adsorption et l'efficacité de deux adsorbants apatitiques naturels valorisé à partir d'un déchet agro-alimentaire. A cet effet, le travail présenté dans ce manuscrit décrit le résultat de nos recherches effectuées pour élaborer deux types de poudres d'hydroxyapatite crue et calcinée à partir des os de poulet, destinées à l'adsorption des ions de cuivre (Cu^{+2}) présents en solution à différentes concentrations et à $pH = 3$ et cela dans un réacteur agité fermé à température ambiante.

En se basant sur ces objectifs, nous avons, en effet, structuré l'ensemble de notre travail en trois chapitres principaux :

Introduction générale

Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique qui englobe des rappels sur le processus d'adsorption et les facteurs qui influent sur ce dernier ainsi que quelques généralités sur l'hydroxyapatite (HAP).

Le deuxième chapitre, quant à lui, renferme la description du montage expérimental, du protocole suivi pour la préparation des poudres d'hydroxyapatites et de la méthodologie des essais menés pour l'étude de la cinétique de l'adsorption des ions cuivriques sur les poudres d'hydroxyapatite. Toutes les méthodes d'analyses utilisées pour caractériser les matériaux valorisés sont illustrées dans ce chapitre

Le troisième chapitre est composé de deux parties dont la première est consacrée aux résultats de la caractérisation des poudres d'hydroxyapatite. La seconde partie traite leur application dans le phénomène d'adsorption du cuivre en fonction de la concentration initiale en ions cuivriques à $\text{pH} = 3$. Elle comporte aussi, l'étude cinétique et les isothermes d'adsorption conformes à notre cas.

Enfin, dans la conclusion, nous ferons le bilan des acquis de ce travail.

Chapitre I

Contexte d'étude, analyse bibliographique

Ce chapitre représente une synthèse et analyse générale du sujet d'étude. Il cadre son contexte et donne un certain nombre de renseignements relatifs à la problématique de la pollution des eaux par les métaux lourds, au phénomène d'adsorption adapté comme solution ainsi qu'à la génération des apatites utilisées actuellement comme adsorbants à fort potentiel.

I.1. Métaux lourds

Les métaux lourds, ou éléments en traces métalliques, sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement (air, eau et sols) et leur présence est à la fois naturelle ou anthropique [6]. A l'état de traces, ils sont nécessaires aux êtres vivants [7, 8]. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [9]. La liste de métaux lourds associée aux notions de la pollution et de la toxicité est généralement établie vis-à-vis de l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn) et le cuivre (Cu) dont la concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 ppm. [6, 10]. A cet effet, les chercheurs scientifiques de différents horizons s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de ces métaux lourds impliqués directement dans l'apparition d'un déséquilibre au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme. Pour cela, différentes méthodes de traitement ont été développées tels que l'extraction liquide-liquide, l'échange d'ions, l'électrolyse, la précipitation et la sorption. Cette dernière, constitue l'une des techniques les plus utilisées.

I. 2. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat viennent se fixer à la surface d'un solide, appelé adsorbant selon divers processus. Ce phénomène spontané qui dépend des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et de la surface spécifique de l'adsorbant provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées de nature physique ou chimique, qui correspondent à des interactions électrostatiques ou à des réactions chimiques [11]. Ces forces qui sont à l'origine du phénomène d'adsorption, se traduisent par la formation d'un

champ attractif capable d'attirer les molécules situées à l'interface des deux phases. (Figure I-1) [11].

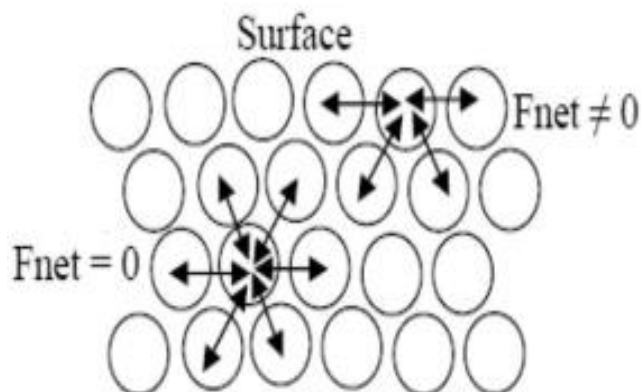


Figure I-1 : Représentation des forces intermoléculaires [11].

Selon la nature des forces d'interactions adsorbant/adsorbat, deux types d'adsorption peuvent être distinguées : l'adsorption physique et l'adsorption chimique [7]. Le Tableau I-1 résume les caractéristiques qui différencient les deux types d'adsorption.

Tableau I-1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique [7].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal mol ⁻¹ environ	10 Kcal.mol ⁻¹ environ
Liaisons	Physique (Wan der Waals)	Chimiques (covalente)
Energies de liaison	0 et 40 KJ.mol ⁻¹	>40 KJ.mol ⁻¹
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
Couche formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

I. 2.1. Mécanisme d'adsorption

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-2). 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 [5]

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

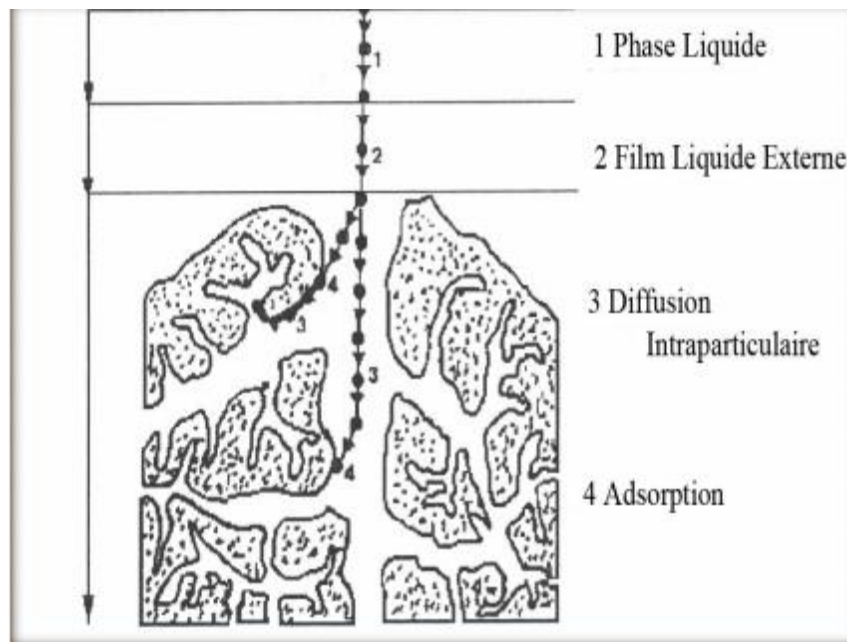


Figure I-2: Schéma du mécanisme de l'adsorption sur un matériau microporeux [5].

I.2.2 Facteurs influençant l'adsorption

I. 2.2.1. Conditions opératoires

L'équilibre d'adsorption entre adsorbat-adsorbant dépend de [5]:

- **Température** : l'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomènes endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ.
- **pH**: le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.
- **Présence d'espèces compétitives** : en général, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce à s'adsorber sur l'adsorbant.
- **Concentration** : plus la concentration est élevée, plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant) est importante. Cependant, il y a un seuil limite au-delà duquel l'augmentation de la concentration produit l'effet inverse. Ce seuil diffère d'une molécule à une autre.

I. 2.2.2. Nature de l'adsorbant

Un adsorbant se caractérise par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques [4] :

- **Surface spécifique** : la surface spécifique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules d'adsorbat. Plus la surface spécifique est grande plus l'adsorption est meilleure ;
- **Masse de l'adsorbant** : la capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. De fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé ;
- **Nature des groupements fonctionnels** : bien que les propriétés précédemment situées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci.

I. 2.2.3. Nature de l'adsorbat

- **Solubilité** : plus la solubilité d'un adsorbat est grande, plus la capacité d'adsorption est faible [4] ;
- **Polarité** : un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [4] ;
- **Masse moléculaire de l'adsorbat** : plus la masse moléculaire de l'adsorbat est faible, plus les molécules sont légères et se déplacent facilement d'où elles ont plus de chance d'être adsorbées [4].

I.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$).

I.3.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Giles et al. [12], ont proposé un modèle général des isothermes d'adsorption qui comprend quatre classes nommées par convention S, L, H, et C (Figure I-3).

- **Classe S (Sigmoidale)** : les courbes de cette classe présentent une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de van der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.
- **Classe L (Langmuir)** : les courbes de classe L présentent, à faible concentration de l'adsorbat, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Elles sont souvent observées lorsque les molécules sont adsorbées horizontalement et quand les forces d'attractions développées entre elles sont faibles. Elles peuvent également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible.

- **Classe H (Haute affinité)** : la partie initiale de cette isotherme est presque verticale. La quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Classe C (Partition constante)** : les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ce qui signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption.

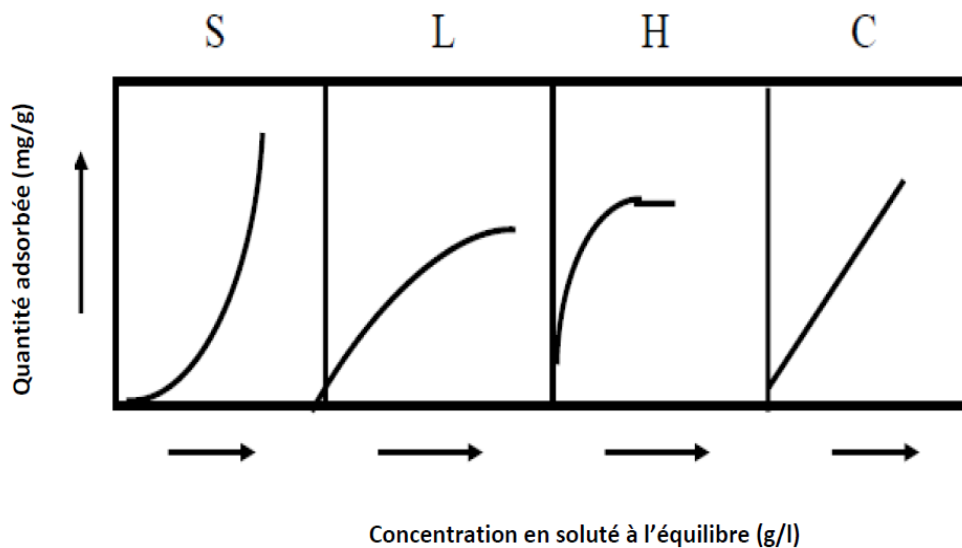


Figure I-3 : Classes de différentes isothermes d'adsorption d'après Giles et al. [12].

S : Sigmoïde ; L : Langmuir ; H : Haute affinité ; C : Partition Constante.

I.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Dans la littérature les modèles les plus utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

I.3.2.1. Modèle de Freundlich

La relation de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour décrire le phénomène d'adsorption des composés organiques sur le charbon actif. L'isotherme est décrite par l'équation empirique suivante [7].

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. I - 1})$$

Où :

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

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

K_f (mg. g⁻¹ ((l/mg)^{1/n}) et n sont les constantes de Freundlich liées à la capacité et l'intensité de l'adsorption de l'adsorbé, leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq. I - 2})$$

I.3.2.2. Modèle de Langmuir

La relation de Langmuir est valide pour l'adsorption en monocouche sur une surface d'adsorbant avec un nombre fini de sites identiques. L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante [8]:

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

Où :

q_m : quantité maximale de soluté par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire (mg/g) ;

K_L : constante de Langmuir, elle indique l'affinité de l'adsorbé pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale (q_m) et la constante de Langmuir K_L . Cette linéarisation est donnée par la relation (Eq.I-4) suivante :

$$\frac{1}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{Eq. I - 4})$$

I.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.

I.4.1. Cinétique de pseudo-premier ordre (Modèle Lagergren)

Dans le cas d'une réaction de premier ordre, la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité adsorbée à cet instant (q_t), son expression est donnée par [8]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. I - 5})$$

La linéarisation de cette équation (relation (Eq.I-6)) permet la détermination de la constante de vitesse k_1 (min^{-1}):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq. I - 6})$$

Où :

q_t : quantité d'adsorption à l'instant t (mg/g) obtenue par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{Eq. I - 7})$$

Où :

V : volume de la solution à traiter (L) ;

m : masse de l'adsorbant (mg) ;

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

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

I.4.2. Cinétique de pseudo second ordre

La cinétique d'adsorption peut également, dans certains cas, suivre un modèle de pseudo second ordre qui est représenté par la formule suivante [8] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. I - 8})$$

Où :

k_2 : constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

En intégrant l'équation précédente (Eq.I-8) et en appliquant les conditions aux limites, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq. I - 9})$$

Les constantes k_2 et q_e sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite en fonction du temps.

I.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle suivant [13] :

$$q_t = k_d t^{1/2} + \theta \quad (\text{Eq. I - 10})$$

Où :

k_d : constante de diffusion intra-particulaire de Weber ($\text{mg/g.min}^{1/2}$);

θ : constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

La représentation de (q_t) en fonction de ($t^{1/2}$) permet de calculer la constante de diffusion k_d et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I.5. Les apatites, nouveau challenge des adsorbants

Bon nombre d'études sont orientées durant ces dernières années vers le développement de matériaux adsorbants de métaux lourds économiques qui peuvent être

utilisés même dans les pays en voie de développement. Ainsi, des résultats prometteurs ont été obtenus en évaluant la capacité de sorption de métaux lourds pour des matériaux tels que les roches siliceuses, l'alumine modifiée, les zéolites modifiées, le charbon actif et les biomatériaux comme la biomasse et les apatites. Les apatites sont parmi les adsorbants de métaux lourds les plus étudiés récemment, comme témoignent les nombreuses publications traitant ce sujet.

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 : $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ dans laquelle [14] :

- Me : un cation divalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ...);
- XO_4 : un groupement anionique trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , MnO_4^{3-} ...);
- Y : un anion monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ...).

Les apatites sont présentes en abondance dans le milieu naturel, elles sont issues soit à partir de sources biologiques ou naturelles [8, 14] :

- **Source biologique** : à partir des tissus osseux naturels (os et dent). La matrice minérale des tissus osseux a été identifiée comme étant une hydroxyapatite poly-substituée.
- **Source naturelle** : à partir des dépôts secondaires et dans les roches métamorphiques (roches sédimentaires et magmatiques).

I.5.1. Hydroxyapatites

I.5.1.1. Structure cristallographique

De formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ et de rapport atomique théorique $\frac{Ca}{P} = \frac{10}{6}$, soit environ 1,67, l'hydroxyapatite phosphocalcique stoechiométrique se cristallise dans un système hexagonal, avec le groupe d'espace de symétrie $P6_3/m$ et les paramètres cristallographiques suivants [14, 15] :

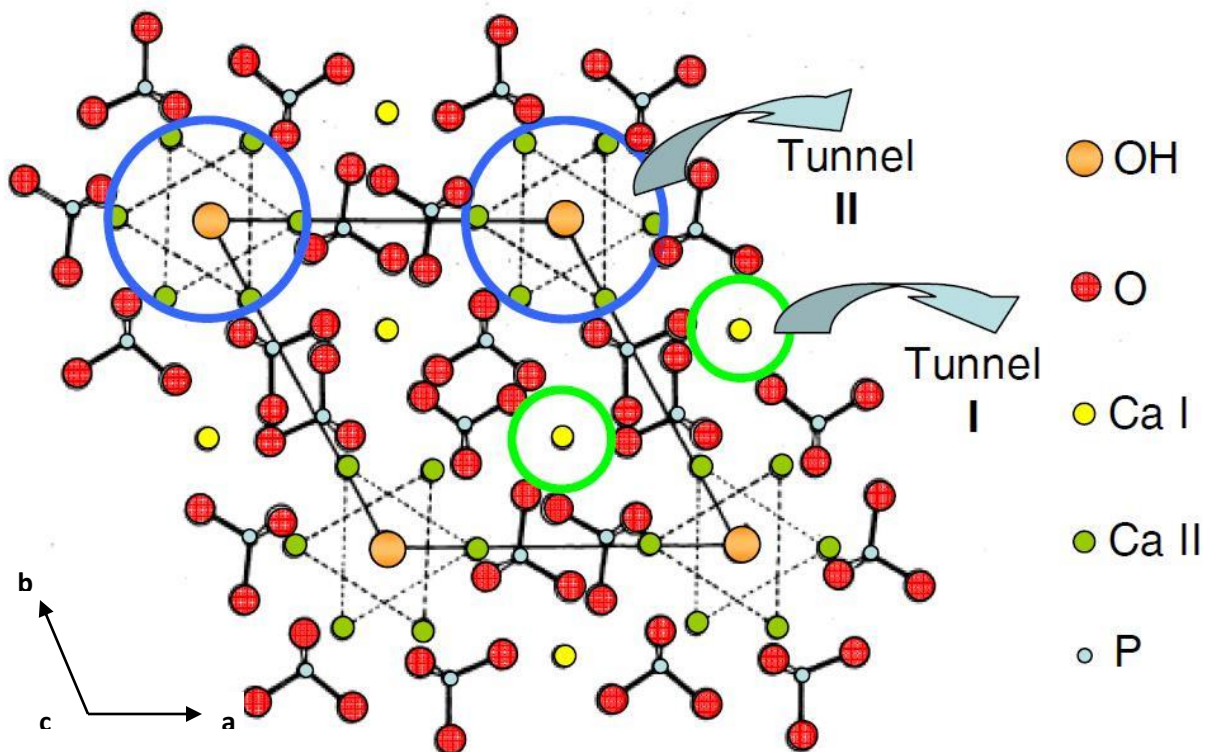
$$a = b = 9,432 \text{ \AA},$$

$$c = 6,881 \text{ \AA},$$

$$\beta = 120^\circ$$

Conduisant ainsi à une maille de volume $530,14\text{\AA}^3$.

La structure cristallographique de l'HAP illustrée sur la Figure I-4 consiste en un empilement de tétraèdres d'ions phosphate qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c . Le premier type de tunnels de diamètre égal $2,5\text{ \AA}$, correspond à l'axe ternaire du cristal, il est occupé par des ions calcium, notés CaI. Au nombre de quatre par maille, ils sont entourés de neuf atomes d'oxygène issus des groupements phosphate. Les 6 autres cations calcium, notés Ca(II) forment par ailleurs des triangles équilatéraux bordant le second type de tunnels dits «tunnels apatitiques» de diamètre compris entre 3 et $4,5\text{ \AA}$. Les ions calcium CaII sont entourés de six atomes d'oxygène provenant des tétraèdres de phosphate et du groupement hydroxyde. Les ions OH^- , quant à eux, sont localisés au centre de ces tunnels en position légèrement décalée du barycentre de chaque triangle équilatéral formé par les cations Ca(II) [15]. Cet arrangement dans la structure cristallographique de l'HAP lui attribue la formule détaillée suivante [3]: $\text{Ca(I)}_4\text{Ca(II)}_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.



I.5.1.2. Propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite présente des propriétés physico-chimiques remarquables :

A. Stabilité thermique

La stabilité thermique de l'hydroxyapatite dépend fortement de sa composition, de son environnement et de sa température de frittage [17]. Thermodynamiquement, l'HAP est très stable, ce qui fait qu'elle ne se décompose qu'à des températures très élevées (1300°C-1400°C) en phosphate tricalcique (TCP : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), sous ses deux formes α et β , et oxyapatite (OXY : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$) [18].

B. Solubilité de l'HAP

L'hydroxyapatite est le composé le plus insoluble de la famille des apatites après la Fluoroapatite (FHAP). Sa solubilité estimée à $2,35 \cdot 10^{-59}$ à 37 °C, dépend essentiellement de sa composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité...). La solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque le pH ou la température de précipitation augmente [18].

C. Substitution dans le réseau apatite

Le réseau apatite est très flexible, il peut admettre à la fois des substitutions anioniques et cationiques. Ces substitutions engendrent de manière générale une baisse de cristallinité, une diminution de la stabilité thermique, ainsi qu'une augmentation de la solubilité [18]. Selon les règles de substitution plusieurs types de substitution sont possibles :

- **Substitution d'ion de même charge et de taille différente** : cet échange a comme conséquence une légère déformation de la maille. La substitution des ions Ca^{2+} ou 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 OH^- la variation des paramètres a et c est de sens inverse ;
- **Substitution d'ions de charge et/ou de taille différente** : les possibilités suivantes sont distinguées :
 1. les cations bivalents Ca^{2+} de l'hydroxyapatite peuvent être remplacés par d'autres cations monovalents, trivalents ou des lacunes (\square);

2. les groupements anioniques PO_4^{3-} peuvent également être substitués par des groupements trivalents, bivalents ou tétravalents ;
3. les anions OH^- peuvent être substitués par des ions ou des lacunes (\square).

Les principales substitutions rencontrées dans la littérature sont résumées sur le Tableau I-2 ci-après.

Tableau I.2 : Exemples de substitutions dans la structure apatitique [6].

Sites	Substitution	Formule chimique théorique
Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Ca}_{10-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
	Zn^{2+}	$\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
	Sr^{2+}	$\text{Ca}_{10-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
	Ag^+	$\text{Ca}_{10-x}\text{Ag}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
PO_4^{3-}	CO_3^{2-}	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_{2-y}$
	SiO_4^{4-}	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{2-y}$
OH^-	F^-	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2u}\text{F}_{2u}$
	CO_3^{2-}	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2u}(\text{CO}_3)_u$
Mixte	$\text{Ca}_{10-x+u}\square_{x-u}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x+2u-2y}(\text{CO}_3)_y\square_{x-2u+y}$	
Tunnel CaII	$\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{glycine}$	

\square : lacune; x: substitution au site Me; y : substitution au site XO; u : substitution au site Y.

D. Surface de l'hydroxyapatite (groupement fonctionnels de surface)

D'après la littérature, l'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de nature différente : des groupements fonctionnels phosphate et des groupements fonctionnels hydroxyle [8]. Le diagramme de spéciation des apatites, qui résume les différents groupements actifs superficiels, est représenté sur la Figure I-5. Ce diagramme indique la présence de plusieurs groupements à la surface des apatites : $=\text{PO}^-$, $=\text{CaOH}^{2+}$, $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{CaOH}$. La prédominance de ces derniers dépend essentiellement du pH de la solution. Ainsi, les groupements $=\text{PO}^-$ et $=\text{CaOH}^{2+}$ sont les sites prépondérants pour une valeur de pH proche du pH_{PCZ} (charge nulle de la surface). Les sites $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{CaOH}$ deviennent quant à eux significatifs, respectivement pour une valeur de pH inférieure et

supérieure à cette valeur. Il est à noter que les groupements PO-H superficiels des apatites sont susceptibles d'intervenir dans les propriétés de surface en tant que sites acides de Bronsted [7, 8].

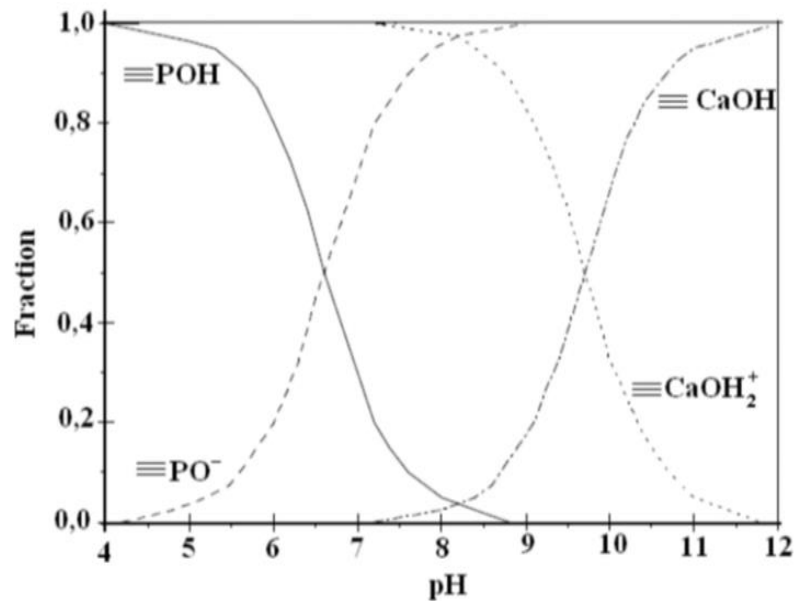


Figure I-5 : Évolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH [8].

I.5.2. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

Plusieurs méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite ont été décrites dans la littérature et sont choisies en adéquation avec les applications prévues pour ce matériau, soit dans le domaine médical ou encore dans le domaine environnemental. Ces techniques de préparation peuvent être subdivisées en deux grandes catégories dont la première est la voie sèche où les réactifs sont mélangés à l'état solide, la deuxième, quant à elle, s'opère en voie humide en utilisant des réactifs en solution.

I.5.2.1. Synthèse par voie sèche

Il s'agit d'une réaction entre des composés solides pouvant être réalisée à haute température ou encore par broyage. Ces méthodes permettent d'obtenir des produits de grande pureté et de composition stœchiométrique (**Ca/P=1,67**). Cependant, le coût énergétique reste élevé et ce mode de synthèse ne peut être actuellement envisagé que

dans le cas d'une production à haute valeur ajoutée tels que les biomatériaux utilisés pour les prothèses [18].

I.5.4.2. Synthèse par voie humide

Contrairement à la voie sèche, la voie humide fait appel à la précipitation à partir des solutions aqueuses ou à l'hydrolyse d'un phosphate de calcium. Généralement, elle permet d'obtenir de fines particules (poudres) d'HAP de grande surface spécifique. Cependant, les hydroxyapatites obtenues par ce processus de synthèse ne sont pas toujours stœchiométriques et ont une basse cristallinité dont le degré dépend d'ailleurs de plusieurs paramètres tels que le pH, la température et le temps de vieillissement des solutions ainsi que la nature et la concentration des réactifs mis en jeu [18]. Cette voie renferme les méthodes de synthèse par précipitation, sol gel, hydrothermale, etc.

I.6. Synthèse de quelques travaux effectués sur l'adsorption des métaux lourds par HAP

De nombreuses recherches ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser les hydroxyapatites, quelles que soient leurs origines : synthétiques ou valorisées à partir de déchets agroalimentaires, comme adsorbants pour éliminer plusieurs classes de polluants. Dans ce qui suit, nous allons présenter une revue bibliographique, non exhaustive, des différents travaux rapportés dans la littérature concernant l'adsorption des métaux lourds par les HAP.

Dans le cadre de valorisation des déchets agroalimentaires et dans le but d'avoir des adsorbants de faible coût, Meski et al. [17] ont fait une étude comparative de l'adsorption des ions de Zn^{2+} des solutions aqueuses en utilisant trois types d'adsorbants à base d'hydroxyapatite, deux valorisés à partir des os de bovin et de bouc, et un synthétisé par voie chimique (précipitation). Les résultats de cette recherche ont montré que les adsorbants valorisés présentent un taux d'adsorption élevé, 90 % pour les os de bouc, 82 % pour les os de bovin et 93 % pour HAP synthétique à pH= 5, T = 20 °C et $C_{susp} = 5$ g/L. Ces constatations ont été d'un grand intérêt puisqu'elles ont révélé non seulement l'efficacité de ce type d'adsorbants vis à vis de ceux synthétisés, mais aussi l'impact que peut produire leur utilisation sur l'environnement.

Pour poursuivre ces travaux, Meski et al. [35] se sont orientés vers l'étude de l'adsorption des ions de Pb^{2+} par un adsorbant à base d'hydroxyapatite synthétisée à partir des coquilles d'œufs. Ces dernières ont été utilisées comme précurseur de calcium lors de la synthèse. Les résultats de cette étude ont décelé une efficacité d'élimination des ions de Pb^{2+} par cette hydroxyapatite carbonatée d'environ 99,78% pour une concentration initiale de Pb^{2+} égale à 200 mg/L à $pH = 3$, $T = 25\text{ }^{\circ}C$ et $C_{susp} = 1\text{ g/L}$. Par conséquent, il a été souligné qu'à des faibles concentrations (20 à 200) mg/L), le mécanisme d'adsorption se fait par la dissolution de HAP ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) et la précipitation de l'hydroxypyromorphite ($Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). En revanche, à des concentrations élevées (500 à 700) mg/L), le mécanisme d'adsorption se fait par échange ionique entre Ca et Pb.

Une autre étude a été réalisée par Zheng et al. [37] sur la synthèse d'hydroxyapatite en utilisant les déchets de coquille d'œuf comme matière première afin d'étudier l'adsorption métallique des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} à partir des solutions aqueuses. Les résultats ont montré que le taux d'élimination du Cd(II) et du Cu(II) par ce type d'adsorbant atteint 94 et 93,17 %, respectivement, lorsque la concentration initiale de Cd(II) est de 80 mg/L et Cu(II) 60 mg/L à $C_{susp} = 2,5\text{ g/L}$. La valeur la plus élevée de l'adsorption maximale a été trouvée pour le cadmium (111,1 mg/g) et le cuivre (142,86 mg/g), ce qui confirme cette hydroxyapatite a une forte affinité avec le cadmium et le cuivre.

Dans le même contexte, Smiciklas et al. [28] ont comparé l'efficacité d'adsorption des ions métalliques (Pb, Cu, Ni, Cd et Zn) via l'hydroxyapatite (HAP) valorisée à partir des os de bovin. Cette HAP a été fonctionnalisée par l'acide caféique (CA) et par l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque (3,4-DHBA) pour avoir des matériaux composites CA/HAP et 3,4-DHBA/HAP. Les résultats d'adsorption ont indiqué que, les trois adsorbants (HAP, CA/HAP et 3,4-DHBA/HAP) sont plus sélectives vis-à-vis des ions Pb^{2+} lorsque la concentration totale de solutions équimolaires est élevée (supérieur ou égale à 0,6mol/L). Cependant, les capacités d'adsorption du HAP fonctionnalisée sont plus élevées, 60% de plus que celles du HAP non modifiée.

Meski et al. [31] se sont intéressés à l'étude du procédé d'adsorption des ions de Cd^{2+} , en mode batch, en utilisant une hydroxyapatite synthétisée par un précurseur de Ca valorisé à partir des coquillages provenant de la mer de Bejaia, Algérie. L'effet de plusieurs paramètres a été étudiés afin d'avoir un meilleur taux d'adsorption à savoir : le pH de la solution aqueuse, le temps d'équilibre, la concentration initiale en Cd^{2+} et la masse de la suspension. Dans leur étude, ils ont pu démontrer que pour une concentration de 100 mg/L de cadmium, HAP présente une capacité d'adsorption de 62,5 mg/g, soit 97,5 % à pH=2, $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{susp}} = 4 \text{ g/L}$.

Par ailleurs, Cocolozzi et al. [29] ont étudié l'élimination des ions de nickel et de cuivre via une HAP valorisée à partir des arêtes de poisson. Les deux types d'adsorbants élaborés via cette méthode ont été sélectionnés vis à vis de la taille de leurs particules (53 μm et 105 μm) et ont été mis en contact avec des solutions de cuivre et nickel afin de voir l'influence de la taille des particules sur le taux d'élimination de ces ions. Les résultats de cette étude ont révélé que quelle que soit la nature de l'ion, l'adsorption optimale a eu lieu dans les cinq premières minutes de contact. De plus, des taux d'adsorption de plus 80 % et 87% ont été enregistrés pour les ions Ni^{2+} et le Cu^{2+} respectivement. Il a été montré que plus la taille des particules diminue (53 μm), meilleure est l'adsorption (95 %).

Dans le cadre de l'adsorption des métaux lourds par HAP synthétique, Meski et al. [36] ont synthétisé l'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs de Ca : synthétique (CaCO_3 : HAP1 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$: HAP2) et naturel (coquille d'œuf avant et après calcination à 900°C : HAP3 et HAP4). Ces poudres ont été utilisées par la suite pour la rétention des ions Pb^{2+} , dans un réacteur batch. Les résultats de cette étude ont dévoilé que le taux d'adsorption des ions Pb^{2+} varie d'une poudre à une autre : 88% pour HAP1 et HAP2, 93% pour HAP3 et HAP4. Cependant il s'est avéré, d'un point de vue environnemental et économique, que l'hydroxyapatite synthétisée à partir des coquilles d'œufs non calcinée (HAP2) est plus avantageuse.

Das et al. [32] qui ont synthétisé un nano-composite HAP/ ZnFe_2O_4 dans le but de l'utiliser comme nano-adsorbant pour l'élimination des ions Cd^{2+} présents en solution aqueuse. L'adsorption est réalisée en mode batch durant 120 minutes sous les conditions de pH(3-7), masse de composite (0,01-0,05g) et vitesse d'agitation de 120 ppm. Les résultats

de cette étude ont révélé que le nano-composite HAP/ZnFe₂O₄ a pu éliminer 89,6% des ions Cd²⁺, soit 120,33 mg/g dans des conditions expérimentales optimales de température égale à 29,8 °C; pH=6,5 ; concentration initiale de Cd²⁺= 100mg/L et masse d'adsorbant= 0,4 g.

Dans le même contexte, l'équipe de Yiping Su et al. [33] s'est intéressée à l'application des nano feuilles poreuses d'hydroxyapatite, synthétisées par une procédure de synthèse hydro-thermique par micro-ondes, pour l'élimination des ions métalliques. Les nano-plaques d'hydroxyapatite obtenues présentent une importante surface spécifique (92,9 m² g⁻¹) et exhibent une excellente capacité d'adsorption pour divers ions métalliques, notamment Pb²⁺, Cu²⁺et Cd²⁺ avec des capacités d'adsorption maximales de 210,5 ; 31,6 et 24,9 mg g⁻¹, respectivement à T = 25 °C et masse d'adsorbant = 0,05 g. De plus, les techniques de caractérisations XPS, XRD, EDS et l'analyse du potentiel zêta ont révélé que l'adsorption des métaux était principalement dominée par la complexation de la surface et le mécanisme d'échange de cations.

Chapitre II

Mise en œuvre expérimentale

Ce chapitre décrit succinctement la méthode de synthèse adoptée pour l'élaboration de la poudre d'hydroxyapatite (HAP) valorisée à partir des os de poulet ainsi que la procédure de sa mise en contact en tant qu'adsorbant vis-à-vis des solutions contenant les ions de cuivre (Cu^{2+}). Les différentes techniques d'analyse et de mesure utilisées pour suivre l'évolution du procédé d'adsorption élaboré et la détermination des propriétés physicochimiques des poudres d'hydroxyapatite crue et calcinée sont aussi présentées.

II. 1. Elaboration des poudres d'hydroxyapatite

Dans le but d'élaborer des adsorbants moins coûteux, nous avons utilisé un déchet naturel très abondant. Le précurseur utilisé est les os de poulet et la procédure suivie pour leur valorisation est celle rapportée par Meski et al. [17].

Selon cette procédure, les os de poulet collectés ont été bien nettoyés et débarrassés des matières grasses adhérentes à leurs surfaces puis lavés et portés à ébullition pendant 8 heures dans l'eau distillée renouvelée chaque heure. Les os ainsi nettoyés sont séchés dans l'étuve à 130°C pendant 24 heures puis découpés et concassés en petits morceaux pour être ensuite broyés à l'aide d'un broyeur de marque Retsch BRM 200 puis tamisés à l'aide d'une tamiseuse afin d'obtenir une poudre d'hydroxyapatite crue notée HAP1.

Une fois la poudre d'hydroxyapatite naturelle est obtenue, une partie d'elle est calcinée dans un four à moufle à 600°C pendant 3h. Avant d'être caractérisée, cette hydroxyapatite calcinée, notée HAP2, est de nouveau broyée et tamisée afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure ou égale à $400\ \mu\text{m}$. Les différentes étapes suivies pour récupérer les poudres d'hydroxyapatite HAP1 et HAP2 sont représentées dans la Figure II-1.

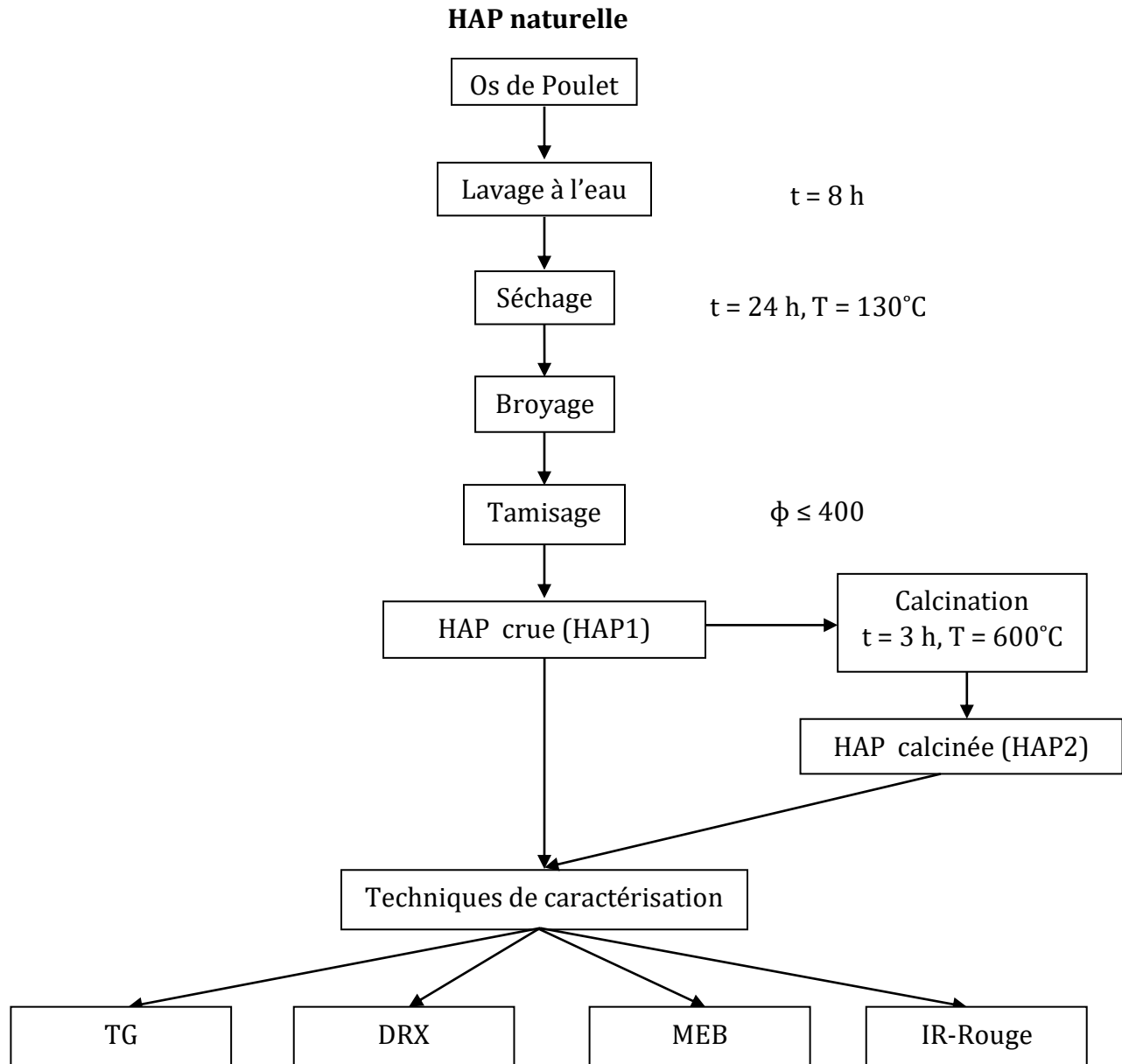


Figure II-1 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de préparation et caractérisation de l'hydroxyapatite à partir des os de poulet.

II. 2. Techniques de caractérisation physico-chimique

Les poudres HAP, crue et calcinée, élaborées via les os de poulet ont été caractérisées par :

II. 2. 1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est effectuée pour suivre l'évolution de la stabilité thermique des échantillons à analyser et la température de décomposition des différentes espèces les constituants [31]. L'ATG de la poudre d'hydroxyapatite crue (HAP1) a été étudiée en utilisant un appareillage de type LINESIS SPA PT 1600. L'échantillon placé dans une nacelle d'alumine, a été porté à 900°C, sous un flux d'azote de 150ml/min à une vitesse de chauffe de 10°C/min.

II. 2. 2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge est l'une des méthodes spectrales les plus efficaces et répandues pour l'identification des groupements fonctionnels présents dans une molécule à partir de leurs propriétés vibrationnelles [31]. La caractérisation de nos poudres HAP1 et HAP2 par spectroscopie infrarouge a été menée sur un spectromètre type IRAffinity-1, Shimadzu-8300 IR-TF. Les spectres ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et les pastilles d'analyse ont été préparées dans du bromure de potassium KBr à 97%.

II. 2. 3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur l'arrangement atomique des matériaux étudiés. L'identification des phases présentes dans un échantillon ainsi que l'évaluation des paramètres de mailles, voire la détermination de sa structure cristalline, sont sans conteste les informations accessibles par cette méthode [31]. L'analyse des phases cristallines présentes au sein de nos poudres HAP1 et HAP2 a été effectuée sur un diffractomètre model Expert prof panalytical (MPD/système vertical θ/θ), sous les conditions d'utilisation U= 40 kV, I= 30 mA, pour une radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ et des angles (en 2θ) compris entre 20° et 60°, avec un pas de 0,01 et un temps de comptage de 6s par pas.

II. 2. 4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation basée sur le principe des interactions électrons-matière. Basée sur la détection des rayonnements émis par les atomes d'une surface balayée par un faisceau d'électrons, le MEB fournit des images en haute résolution. Il indique ainsi la texture extérieure et la morphologie de la surface de l'échantillon analysé [17]. Les observations MEB de nos échantillons ont été réalisées avec un microscope haute résolution de type FTI QUANTA 200. Les échantillons sont déposés sur un stub de carbone conducteur.

II. 2. 5. Texture des poudres

Les caractéristiques physiques de nos poudres telles que la masse volumique réelle, la masse volumique apparente, le volume poreux total ont été déterminés via le protocole appelé : déplacement de liquide. En revanche, le pH point zéro a été mesuré en suivant le protocole proposé par Morrison [22].

II. 2. 5. 1. Masse volumique réelle

La détermination de la masse volumique réelle ($\rho_{réelle}$) de nos poudres HAP1 et HAP2 repose sur la mesure séparée des poids de HAP1 et HAP2 à sec (m_{HAPi}) et une fois mouillé (m_{HAPf}) dans de l'eau distillée afin de pouvoir calculer la quantité (volume) d'eau introduite dans leurs pores et qui est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} m_{eau} &= \rho_{eau} V_{eau} \\ &= m_{HAPf} - m_{HAPi} \end{aligned} \quad (Eq. II - 1)$$

Avec :

$$\rho_{eau} = 1 \text{ g/cm}^3$$

Le calcul de la masse volumique réelle nécessite la connaissance du volume de chacune des poudres HAP1 et HAP2 (sans les pores) ; volume net initial (V_{neti}). Ce dernier est calculé à partir de la masse volumique théorique ρ_{th} donnée par l'équation :

$$\rho_{th} = m_{HAPi} / V_{neti} \quad (Eq. II - 2)$$

Cependant, le volume total (V_T) de chacune des poudres de HAP regroupe son volume net (V_{neti}) et le volume des pores le constituant. Il est déterminé par :

$$V_T = V_{eau} + V_{net} \quad (Eq. II - 3)$$

et sa masse volumique réelle est :

$$\rho_{réelle} = m_i/V_T \quad (Eq. II - 4)$$

II. 2. 5. 2. Masse volumique apparente

La mesure de la masse volumique apparente consiste à introduire dans une éprouvette préalablement séchée, une quantité de chacune des poudres HAP1 et HAP2 correspondant à un volume apparent quelconque. La connaissance de la masse de l'échantillon (m_{HAPi}) et du volume apparent (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente (ρ_{app}) des poudres HAP1 et HAP2.

$$\rho_{app} (g \cdot cm^{-3}) = \frac{m_{HAPi}}{V_{app}} \quad (Eq. II - 5)$$

II. 2. 5. 3. Porosité

La porosité, quant à elle, représentée en pourcentage, est déduite à partir de la masse volumique relative (ρ_r) de chacune des poudres HAP1 et HAP2 qui est égale au rapport entre la masse volumique expérimentale et la masse volumique théorique. La porosité est donc égale :

$$\varepsilon(\%) = 100 - \rho_r \quad (Eq. II - 6)$$

II. 2. 5. 4. pH du point charge zéro (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette de la poudre HAP crue est nulle. Selon le protocole proposé par Morrison [22], des aliquotes de 50 ml de solution de NaCl à 0,01M sont préparés dans plusieurs erlens. Leurs pH sont ajustés au moyen des solutions de NaOH ou de HCl à 0,01 M. Une fois le pH constant, une masse $m=0,15g$ de chacune des poudres HAP1 et HAP2 est ajoutée dans chaque erlen. Ces derniers sont scellés et agités pendant 24 heures. Les filtrats sont récupérés et leurs pH sont mesurés. Le **pH_{PZC}** correspond au point où $pH_i = pH_f$.

II. 3. Application des poudres HAP1 et HAP2 dans l'adsorption du cuivre

Pour évaluer les performances des poudres d'hydroxyapatite crue et calcinée, nous les avons testées comme adsorbant dans le processus d'adsorption des ions Cu^{2+} .

II. 3. 1. Description du montage

Le dispositif expérimental que nous avons conçu pour étudier le processus d'adsorption du cuivre par HAP1 et HAP2 a été réalisé au laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Bouira. Il est constitué d'un réacteur agité fermé (système batch), de capacité de 2L, introduit dans un bain thermostaté. Afin d'améliorer le contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, la suspension adsorbant/solution est agitée à l'aide d'un agitateur mécanique (Figure II-2).



Figure II-2 : Installation de mise en œuvre du procédé d'adsorption.

II. 3. 2. Protocole expérimental

Dans le réacteur plongé dans le bain thermostaté réglé à une température $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, nous versons 1L de solution à traiter ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à un $\text{pH} = 3$ (tests préliminaires) à une concentration $[\text{Cu}^{2+}]_0$ donnée. Nous déclenchons l'agitation mécanique puis nous versons

rapidement une masse d'adsorbant (HAP1 ou HAP2) $m_{ad} = 1\text{g}$ dans le réacteur. Le chronomètre est déclenché immédiatement et des échantillons du mélange sont prélevés à des intervalles de temps bien définis jusqu'à 2h, la séparation de l'adsorbant et l'adsorbât est réalisée au moyen de la filtration.

Afin de déterminer les quantités de cuivre adsorbées par HAP1 ou HAP2 en fonction du temps, les solutions sont filtrées puis analysées pour déterminer leur absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) de type Thermo Scientific ; ICE 3000 Série. Les résultats de cette analyse, effectuée à la longueur d'onde $\lambda = 324,8\text{ nm}$, sont reportés à la gamme d'étalon du cuivre illustrée sur la courbe d'étalonnage de la Figure II-3.

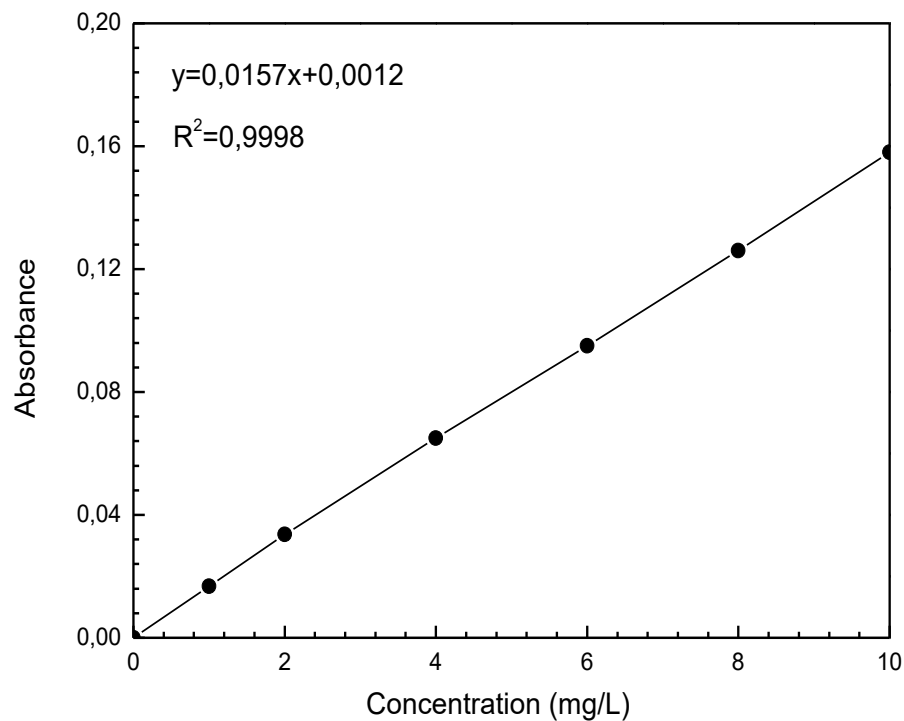


Figure II-3 : Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration du cuivre à la longueur d'onde $\lambda = 324,8\text{ nm}$.

Chapitre III

Résultats et discussions

Ce chapitre est subdivisé en deux parties : la première est consacrée à l'étude des poudres d'hydroxyapatites extraites des os de poulet. Elle englobe et traite tous les aspects et illustre tous les résultats trouvés lors des caractérisations physico-chimiques réalisées. La deuxième, quant à elle, met l'accent sur le phénomène d'adsorption étudié en utilisant les hydroxyapatites élaborées comme adsorbant pour la récupération des ions de cuivre Cu^{2+} en solution aqueuse.

III.1. Caractérisation des poudres d'hydroxyapatite naturelle

III.1.1. Analyse thermique (ATG)

L'analyse thermique est réalisée dans le but d'optimiser les conditions de calcination de HAP synthétisée. La courbe thermogravimétrique de la poudre d'hydroxyapatite crue HAP1 est représentée sur la Figure III-1.

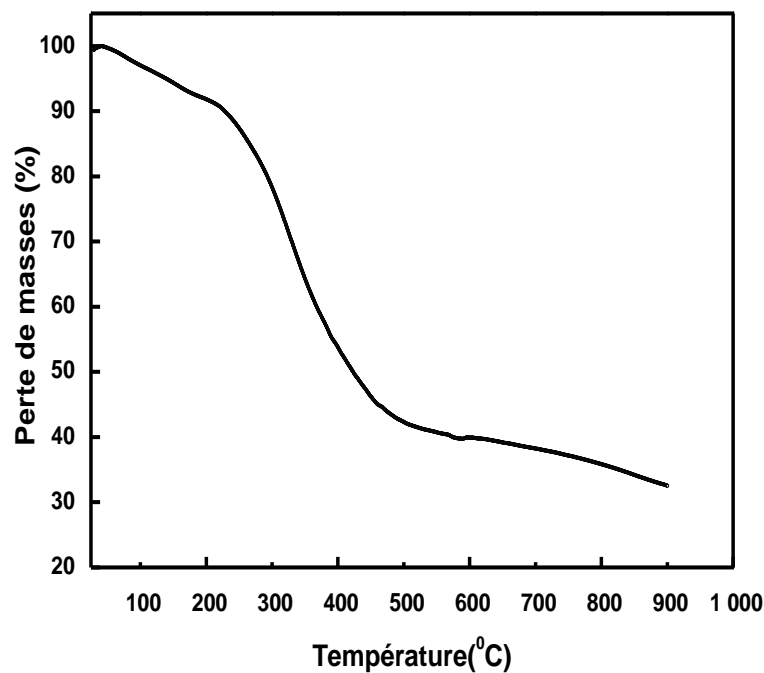


Figure III-1 : Analyse thermique (ATG) de la poudre d'hydroxyapatite crue HAP1.

Le thermogramme expose des pertes de masses continues entre la température ambiante et 900°C. D'après la courbe de la figure III-1, nous pouvons observer trois étapes de pertes de masses importantes. La première est entre 25°C et 225°C, estimée à 9,26%, due à l'évaporation de l'eau libre adsorbée à la surface de l'hydroxyapatite (eau physisorbée) [7]. La deuxième perte de masse est entre 225°C et 510°C, estimée à 50,51%, correspond à la combustion des matières grasses contenues dans cette matrice

apatitique naturelle crue et à la désorption de l'eau chimisorbée [7]. La troisième perte, quant à elle, enregistrée entre 510°C et 900°C est estimée à 9%. Elle est probablement attribuée à la désorption de l'eau de structure (intracristalline) formée par condensation des ions hydrogénophosphates en ions pyrophosphates et phosphates [17], selon les équations (Eq.III-1) :



III.1.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres d'adsorption infrarouge des poudres de l'hydroxyapatite crue HAP1 et HAP2 calcinée à 600°C pendant 3 h, illustrés sur la Figure III-2, révèlent la présence de bandes d'absorption relatives aux groupements PO_4^{3-} et OH^- caractéristiques de l'hydroxyapatite.

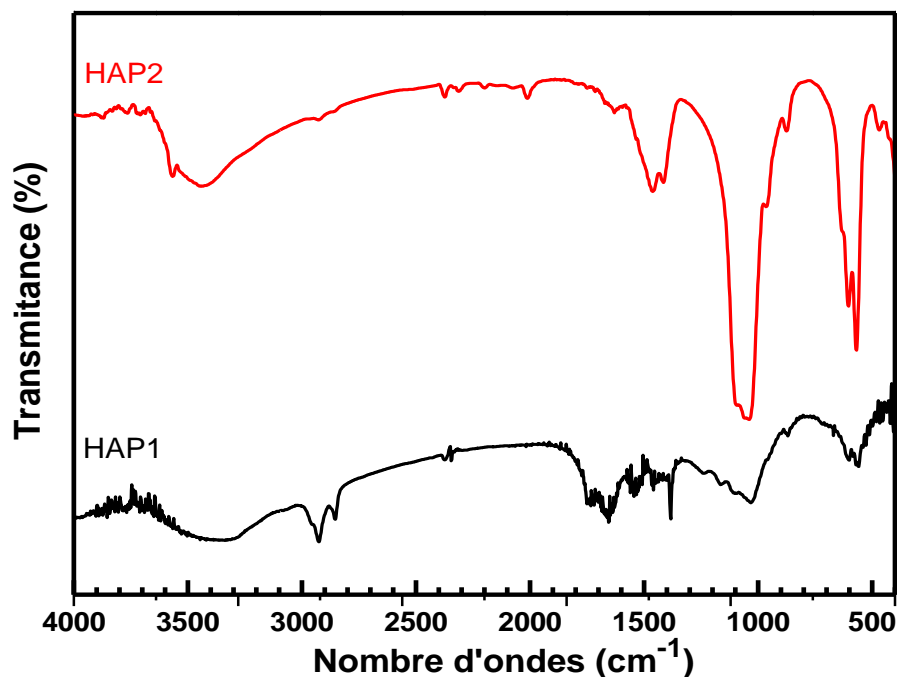


Figure III-2 : Spectres Infrarouge des poudres d'hydroxyapatite crue (HAP1) et calcinée (HAP2).

Contrairement au spectre de HAP1 (**Figures III-2**) qui traduit des bandes larges et chevauchées, celui de HAP2 décèle une bonne résolution structurale des bandes enregistrées. Ainsi, l'effet du traitement thermique se distingue par :

- les bandes du domaine complexe enregistré entre 1330 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} pour HAP1, attribuées à la phase organique, aux carbonates et à l'eau et les bandes situées à $2930, 2850\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des groupes C-H [1], qui, voient leur intensité diminuer ou pratiquement disparaître dans la structure de HAP2 ;
- les bandes caractéristiques aux fréquences de vibration des ions OH^- et PO_4^{3-} de la structure apatitique, qui apparaissent clairement à 3570 cm^{-1} et 633 cm^{-1} pour les premières [5,17] et à $1094, 1046, 977, 606, 560, 470\text{ cm}^{-1}$ pour les secondes [6, 7] dans le spectre HAP2 ;
- les bandes originaires des vibrations d'élongation des ions CO_3^{2-} , qui apparaissent clairement à $1685, 1645, 1553, 1448$ et 1386 cm^{-1} [16] dans le spectre de HAP2. En outre, ceci indique la formation d'une hydroxyapatite carbonatée de type B (substitution des ions PO_4^{3-} par les ions CO_3^{2-}) comme l'ont déjà souligné Meski et al. [17], Tkalcec et al. [18] et Yang et al. [13].

III.1.3. Diffraction des rayons X

L'analyse des diffractogrammes des poudres d'hydroxyapatite HAP1 et HAP2 acquises dans l'intervalle $2\theta \in [10^\circ - 60^\circ]$ présentés dans la Figure III-3, indique la présence de tous les pics inscrits dans la fiche de référence JCPDS N° 00-009-0432 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) correspondant à l'hydroxyapatite et l'absence de toute autre phase étrangère tel que l'oxyde de calcium, les carbonates ou encore autres structures de phosphate de calcium.

Il est à noter que le diffractogramme de la poudre d'hydroxyapatite naturelle séchée HAP1 dévoile des pics de diffraction larges et mal définis. La largeur de ces pics traduit non seulement le désordre survenu au niveau de la maille apatitique mais aussi sa cristallinité médiocre due à la présence de la matière grasse. Ces résultats concordent avec ceux tirés de l'analyse FTIR puisqu'ils confirment l'existence inévitable de la phase organique dans la composition de HAP1. En revanche, le diffractogramme de la poudre d'hydroxyapatite calcinée à $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h ; HAP2, montre que les raies de diffraction s'affinent et deviennent de plus en plus résolues et intenses, ce qui traduit une amélioration de la qualité cristalline des apatites étudiées.

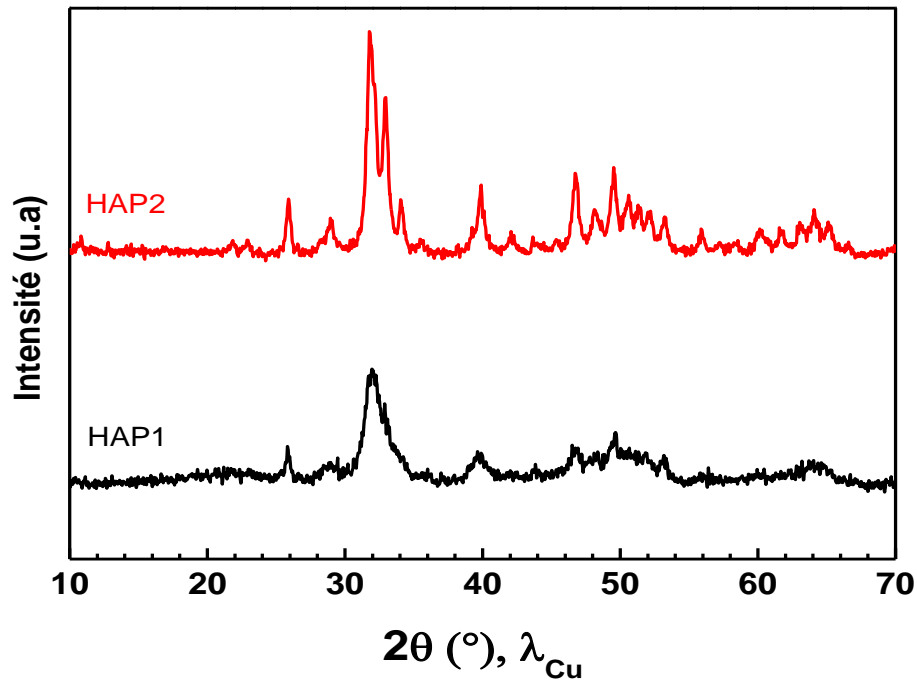


Figure III-3 : Diffractogrammes des poudres d'hydroxyapatite crue (HAP1) et calcinée (HAP2).

La taille moyenne des cristallites et le degré de cristallinité de HAP2 ont été estimés via les formules de Scherrer (Eq.III-3) et l'équation (Eq.III-4) suivantes [14, 26] :

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. III - 2})$$

Et

$$X_c = 1 - \left(\frac{V_{112/300}}{I_{300}} \right) \quad (\text{Eq. III - 3})$$

Où :

D_{hkl} : taille de granules dans le plan hkl (nm);

k : facteur de forme 0,9;

λ : longueur d'onde utilisée (nm);

θ : angle de diffraction des rayons X (°);

β : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, exprimée en radian ;

X_c : degré de cristallinité ;

I_{300} : intensité du pic dans le plan réticulaire (300) ;

$V_{112/300}$: intensité du creux formé entre les pics des plans réticulaires (112) et (300).

Les résultats obtenus révèlent que la poudre HAP2 est de taille nanométrique $D_{hkl} = 50,1$ nm et développe un taux de cristallinité de $X_c = 55,63$ %.

III.1.4. Microscopies électroniques à balayage (MEB) :

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) montre que les poudres d'hydroxyapatite HAP1 et HAP2, illustrées sur les clichés de la Figure III-4, sont constituées essentiellement de particules fines d'apatites fortement agglomérées dans le cas de HAP1 à cause de la présence de la matière grasse, denses, de forme et de taille irrégulières.

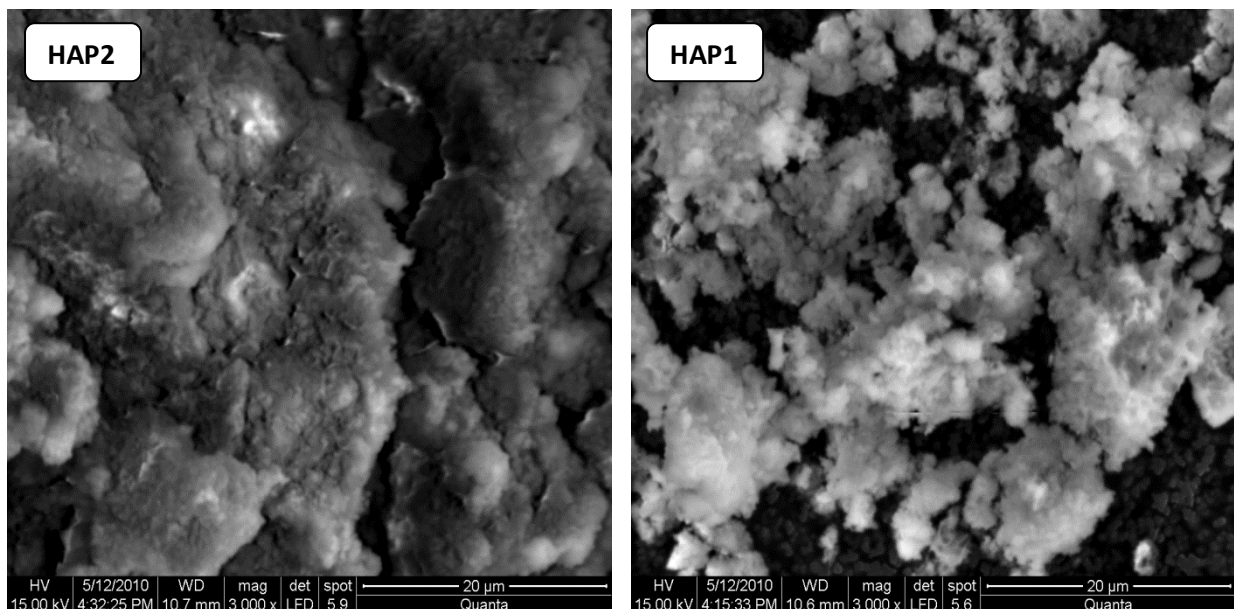


Figure III-4 : Images MEB des poudres d'hydroxyapatite HAP1 et HAP2.

III.1.5. Caractéristiques physicochimiques

Les caractéristiques physicochimiques de HAP1 et de HAP2 obtenues après calculs sont rassemblées dans le Tableau III-1.

D'après les résultats de ce tableau, nous pouvons dire que HAP1 et HAP2 développent une porosité assez importante. Cependant, concernant le point de charge zéro (pH_{pzc}), les valeurs trouvées sont pratiquement proches de celles présentées par Meski [17]. Ainsi, en dessous de ces valeurs de pH_{pzc} , les surfaces de HAP1 et HAP2 sont globalement positives, et au-dessus, elles sont négatives.

Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques de HAP1 et de HAP2.

Caractéristiques	HAP1	HAP2
Masse volumique réelle (g/cm ³)	2,41	2,62
Masse volumique apparente (g/cm ³)	0,71	0,98
Porosité (%)	91,06	79,38
pH _{pzc}	6,44	06,50

III.2. Etude de l'adsorption du cuivre par HAP1 et HAP2

III.2.1. Traitement des données expérimentales

Afin de calculer la quantité des ions de cuivre (Cu²⁺) adsorbé à l'instant t , nous avons utilisé l'équation suivante :

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

Où :

q_t : quantité adsorbée (mg/g) ;

V : volume de la solution ($V=1L$) ;

m : masse de l'adsorbant ($m_{HAP} = 1$ g) ;

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

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

III.2.2. Etude de l'influence du temps de contact et de la concentration initiale en cuivre sur le taux d'adsorption

Les Figures III-5 et III-6 illustrent l'évolution de la quantité des ions de cuivre adsorbés par les hydroxyapatites HAP1 et HAP2 en fonction du temps à pH = 3, à T = 25 °C, pour une concentration de la suspension d'adsorbant égale à 1g/L et à différentes concentrations.

Quelle que soit la poudre étudiée, les courbes montrent que la quantité fixée en cuivre augmente avec l'augmentation de sa concentration initiale en solution jusqu'à l'obtention d'un équilibre où la quantité piégée ne dépend plus de la concentration initiale. Cette augmentation de la quantité adsorbée s'explique par l'existence d'un fort gradient de concentration en polluant (Cu²⁺) entre la solution et la surface des deux adsorbants HAP1 et HAP2. Néanmoins, dans le cas de HAP1, l'adsorption n'est pas favorisée pour les concentrations élevées ($[Cu^{2+}]_0 = 125$ mg/L), ce qui est probablement

liée à la présence de la matière grasse dans la matrice minérale de HAP1 qui encombre ses sites actifs lorsque les ions Cu^{2+} , présents en excès dans la solution à traiter, se précipitent à sa surface. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de HAP2 débarrassée de la matière grasse par effet de traitement thermique (calcinée à $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h).

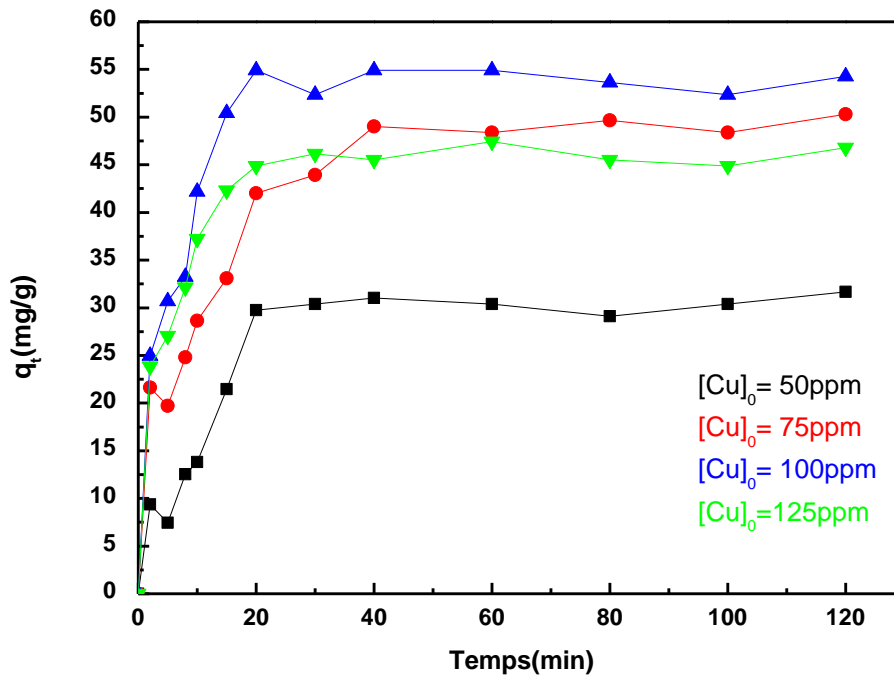


Figure III-5 : Quantité de cuivre adsorbée par HAP1 en fonction du temps à $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $[\text{HAP1}]=1\text{ g/L}$, $V_{\text{agit}} = 300\text{tr/min}$ et à différentes concentrations en cuivre.

De plus, l'adsorption des ions Cu^{2+} sur les poudres HAP1 et HAP2 se fait en deux étapes quelque soit la concentration initiale en ions de cuivre. De prime abord, une adsorption rapide au cours des vingt premières minutes, due à la grande disponibilité des sites actifs vacants sur la surface des poudres d'apatite, suivie d'une seconde étape plus lente qui tend vers l'équilibre. Cette étape, marquée par une quantité adsorbée faible, traduit la diminution progressive du nombre de sites vacants au fur et à mesure que l'adsorption se produit.

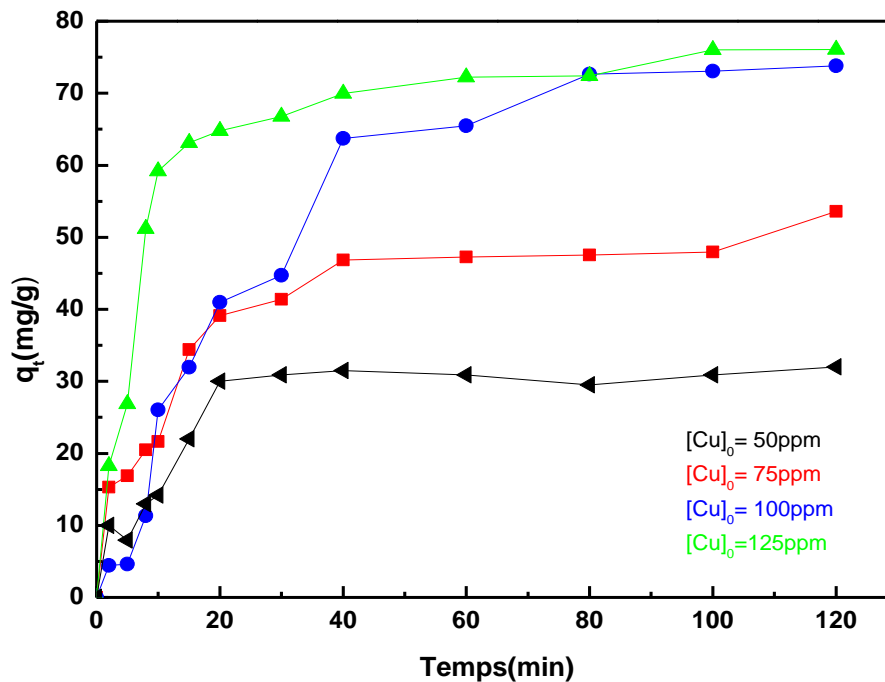


Figure III-6 : Quantité de cuivre adsorbée par HAP2 en fonction du temps à $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $[\text{HAP2}]=1 \text{ g/L}$, $V_{\text{agit}} = 300 \text{ tr/min}$ et à différentes concentrations en cuivre.

Il est à noter qu'après 20 min, l'équilibre est atteint pour toutes les concentrations initiales sauf pour la concentration 75mg/L qui voit son équilibre s'établir après 40min pour HAP1. En revanche, la poudre HAP2 laisse apparaître des temps d'équilibre qui diffèrent d'une concentration à une autre. L'augmentation de la concentration des ions Cu^{2+} engendre l'augmentation du temps d'équilibre qui varie entre 20 min pour la solution à 50 mg/L et 80 min pour les solutions à 100 et 125 mg/L. Au fait, la phase d'équilibre traduit la saturation de tous les sites actifs qui se trouvent à la surface des poudres de HAP.

En comparant les résultats obtenues, l'hydroxyapatite HAP2 met plus de temps pour atteindre l'équilibre pour les concentrations 100, 125 mg/L, chose qui est due probablement au fait que la poudre HAP2 contient plus de sites actifs qui permettent de fixer les ions Cu^{2+} sur sa charpente apatitique par rapport à HAP1 qui, elle contient en plus à la phase minérale une phase organique.

Au final, nous pouvons dire que l'adsorption du cuivre sur les poudres d'hydroxyapatites réalisée dans le milieu $\text{pH} = 3$, enregistre un taux d'adsorption

satisfaisant qui égale à 67% pour HAP1 et 72% pour HAP2 a des concentrations initiales de Cu^{2+} égale à 75 et 100mg/L respectivement.

III.2.3. Cinétique d'adsorption

III.2.3.1. Cinétique de pseudo-premier ordre

Le tracé $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps nous a révélé que la cinétique de pseudo-premier ordre ne décrit pas l'adsorption du cuivre sur HAP1 et HAP2. L'équation du modèle cinétique de pseudo- premier ordre est de la forme :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Où q_e et q_t (mg/g) sont respectivement les quantités des ions de cuivre adsorbés à l'équilibre et à un temps t ; et k_1 (min^{-1}) constante cinétique de la réaction de sorption.

III.2.3.2. Cinétique de pseudo- second ordre

Contrairement au modèle de pseudo-premier ordre, celui de pseudo-second ordre a été vérifié par le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps (**Eq.I-9**, chapitre I) de chacune des concentrations étudiées et le calcul des paramètres caractéristiques lui correspondants (k_2 , q_e). Les droites et les résultats obtenus pour HAP1 et HAP2 sont illustrés sur les Figures III-7 et III-8 et les Tableaux III-2 et III-3 respectivement.

Les droites regroupées sur la Figure III-7 interprètent des alignements de points expérimentaux pratiquement parfaits (sauf dans le cas de la concentration en cuivre égale à 50 mg/L), qui se traduisent par des coefficients de corrélation très proche de 1 ($R^2 > 0,98$) (Tableau III-2) et un écart qui ne dépasse pas 15 % entre $q_e(\text{exp})$ et $q_e(\text{th})$. Ces constatations nous ont permis de conclure que le modèle de pseudo-second ordre d'écrit de manière favorable le processus d'adsorption des ions de cuivre sur la poudre HAP1 comme il a été déjà signalé par certains auteurs [17, 31, 35].

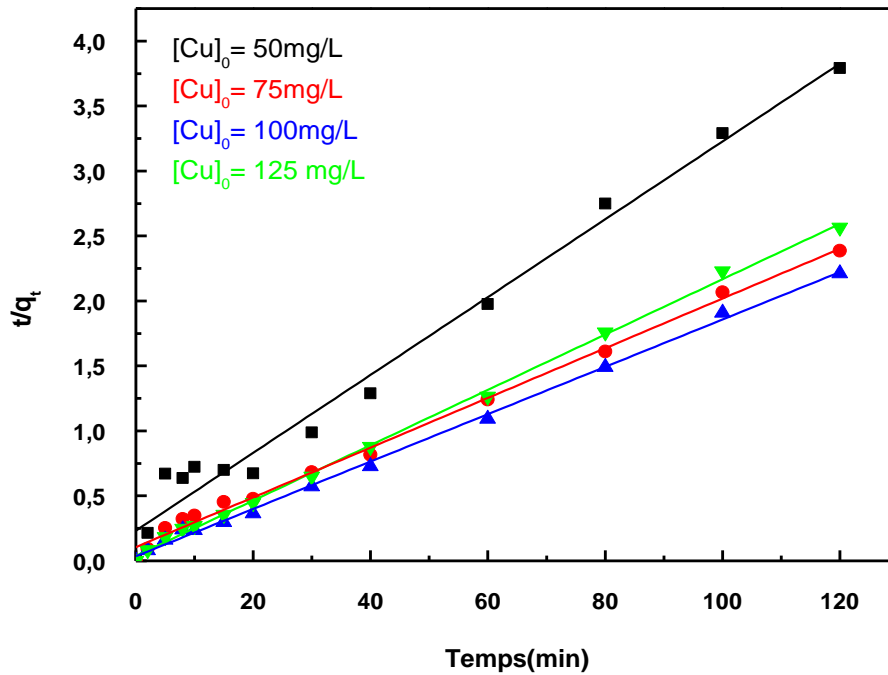


Figure III-7 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption de ions Cu^{2+} sur HAP1 à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $[\text{HAP1}]=1\text{g/L}$ et $v_{\text{agit}} = 300\text{tr/min}$.

Tableau III-2 : Constantes de vitesse k_2 calculées en utilisant une cinétique de pseudo-second ordre dans le cas de la sorption du cuivre sur HAP1 à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Adsorbant	$[\text{Cu}^{2+}]_0(\text{mg/L})$	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	$q_e(\text{th})$ (mg/g)	R^2
HAP1 pH=3	50	0,0048	29,74	29,93	0,99
	75	0,0053	49,01	42,15	0,98
	100	0,0093	54,90	54,97	0,99
	125	0,0122	46,15	46,16	0,99

De même, les droites de la Figures III-8 révèlent que l'adsorption des ions Cu^{2+} sur la poudre HAP2 suit une loi cinétique de pseudo-second ordre (sauf dans le cas de la concentration en cuivre égale à 100 mg/L). Cependant, un écart de 30 % est enregistré entre $q_e(\text{exp})$ et $q_e(\text{th})$ (Tableau III-3). Cela peut être attribué aux erreurs de manipulation.

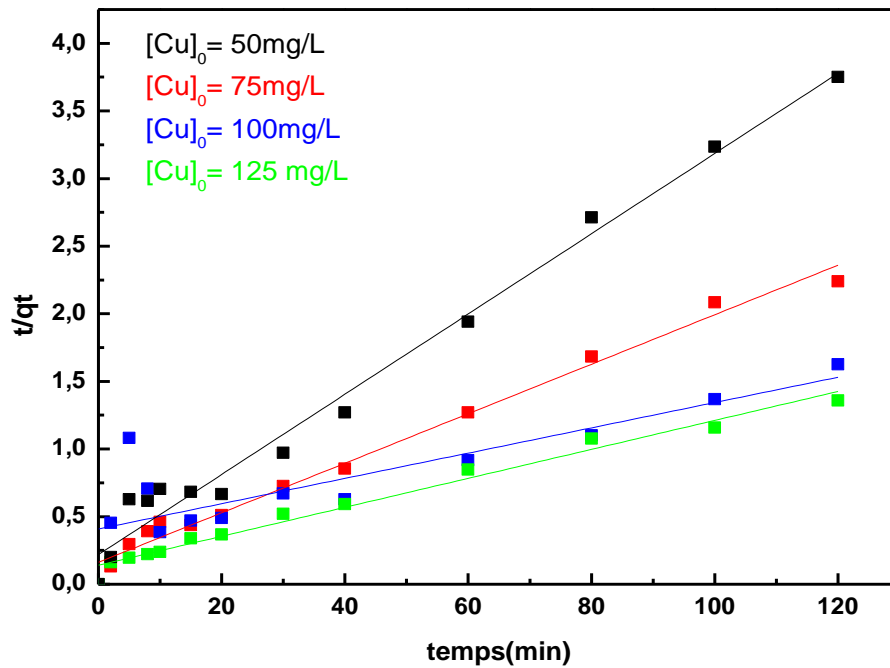


Figure III-8 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption de ions Cu^{2+} sur HAP2 à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $[\text{HAP2}]=1\text{ g/L}$ et $v_{\text{agit}} = 300\text{tr/min}$

Tableau III-3 : Constantes de vitesse k_2 calculées en utilisant une cinétique de pseudo-second ordre dans le cas de la sorption du cuivre sur HAP2 à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Adsorbant	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ (mg/l)	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	$q_e(\text{th})$ (mg/g)	R^2
HAP2 pH=3	50	0,0026	31,12	41,96	0,98
	75	0,0020	50,85	55,50	0,98
	100	0,0003	72,77	90,32	0,68
	125	0,0027	76,01	51,41	0,99

La comparaison entre les constantes de vitesse obtenues pour HAP1 et HAP2 permet de dire que la cinétique établie entre HAP1 et les ions Cu^{2+} est plus rapide que celle établie entre HAP2 et les ions Cu^{2+} du fait que les constantes de vitesses enregistrées dans le cas de l'adsorption du cuivre sur HAP1 sont supérieures à celles enregistrées dans le cas de l'adsorption du cuivre sur HAP2.

III.2.3.3. Diffusion intra-particulaire

Afin d'avoir une meilleure idée sur la cinétique et l'étape qui contrôle l'adsorption des systèmes HAP1/ Cu^{2+} et HAP2/ Cu^{2+} , le modèle intra-particulaire représenté par

l'équation (Eq. I-10) du chapitre I, a été testé en portant la quantité adsorbée à l'instant t (q_t) en fonction de $(t^{1/2})$ (Figures III-9 et III-10).

D'après ces figures, nous remarquons que quelque soit la concentration des ions de cuivre étudiée, tous les tracés présentent deux segments de droites pour les deux poudres HAP1 et HAP2. Le premier segment ($t = [0-20]$ min pour HAP1 et $t = [0-40]$ min pour HAP2) traduit la diffusion intra-particulaire des ions de cuivre à l'intérieur des pores de HAP1 et HAP2, c'est la diffusion interne. Le second quant à lui, interprète l'étape d'équilibre après recouvrement total de la surface externe et interne de HAP1 et HAP2. Par ailleurs, La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules des adsorbants testés. Plus la déviation est grande, plus important sera l'effet du transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus [17]. Les constantes de diffusion intra-particulaire k_{di} et les constantes liées à l'épaisseur de la couche limite θ_i des systèmes d'adsorption HAP1/Cu²⁺ et HAP2/Cu²⁺, sont rassemblées dans les Tableaux III-4 et III-5 respectivement.

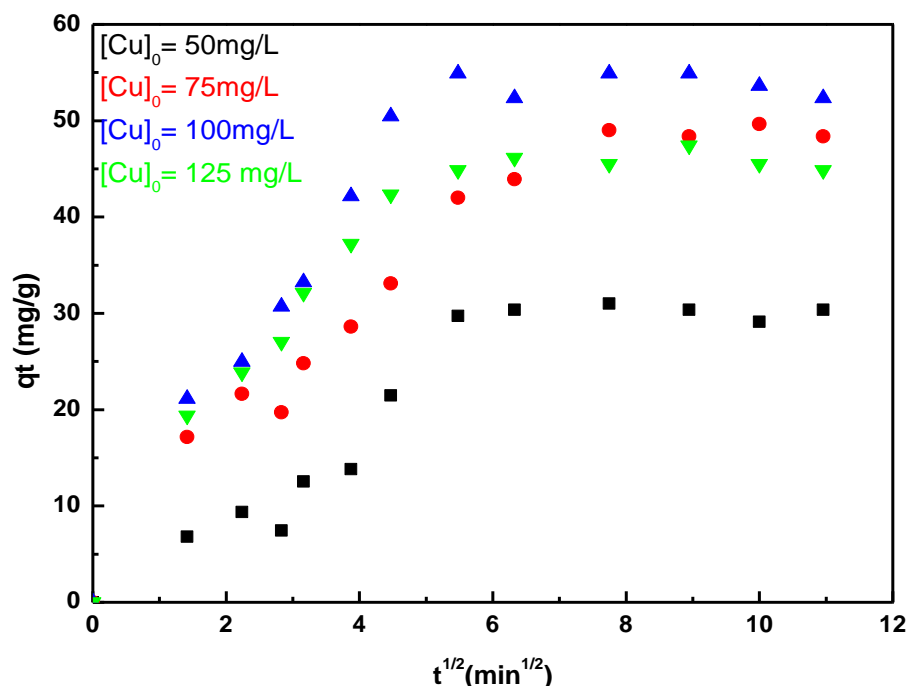


Figure III-9: Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du cuivre sur HAP1 à $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, $[\text{HAP1}]=1 \text{ g/L}$, $v_{\text{agit}} = 300 \text{ tr/min}$.

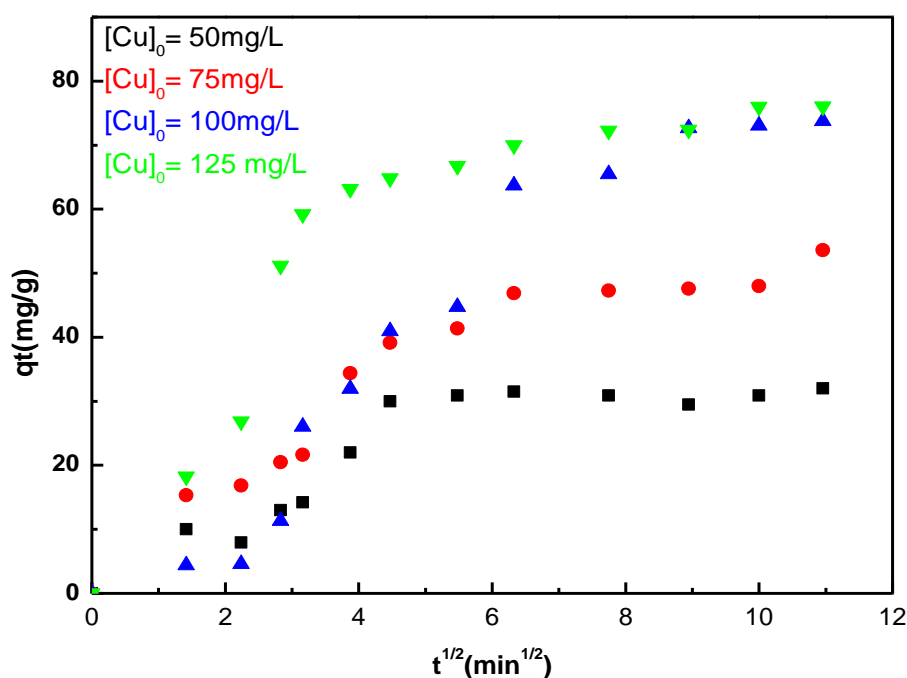


Figure III-10: Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption du cuivre sur HAP2 à T = 25°C, pH=3, [HAP2]=1 g/L, v_{agit} = 300tr/min.

Tableau III-4: Constantes calculées à partir du modèle intra-particulaire pour le système HAP1/Cu²⁺.

Adsorbant	[Cu ²⁺] ₀ (mg/l)	k _{d1} (g. mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	θ ₁
HAP1 pH=3	50	5,43	0,89	-2,15
	75	6,33	0,96	4,89
	100	10,02	0,98	2,86
	125	7,30	0,93	6,47

Tableau III-5: Constantes calculées à partir du modèle intra-particulaire pour le système HAP2/Cu²⁺.

Adsorbant	[Cu ²⁺] ₀ (mg/l)	k _{d2} (g. mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	θ ₂
HAP2 pH=3	50	4,98	0,92	-1,53
	75	7,41	0,96	1,40
	100	8,09	0,94	-6,74
	125	9,33	0,85	7,73

III.2.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes qui représentent, à l'équilibre et à température constante, les quantités de l'adsorbât fixées à la surface de l'adsorbant en fonction des concentrations de l'adsorbât dans la phase liquide. La Figure III-11 représente les isothermes d'adsorption du cuivre sur HAP1 et HAP2 à pH=3 et à T=25°C.

Les tracés de la Figure III-11 montrent que les isothermes d'adsorption des ions de cuivre par les deux hydroxyapatites HAP1 et HAP2 sont de type L dans la classification de Giles et al. [12]. Ce type d'isotherme, associée habituellement à une adsorption ionique en solution et à une faible compétition avec les molécules du solvant [25, 27], permet de dire que les espèces adsorbées se fixent sur un site bien défini de HAP1 et HAP2 et que chaque site n'est susceptible de fixer qu'un seul ion de cuivre (Cu^{2+}) [11].

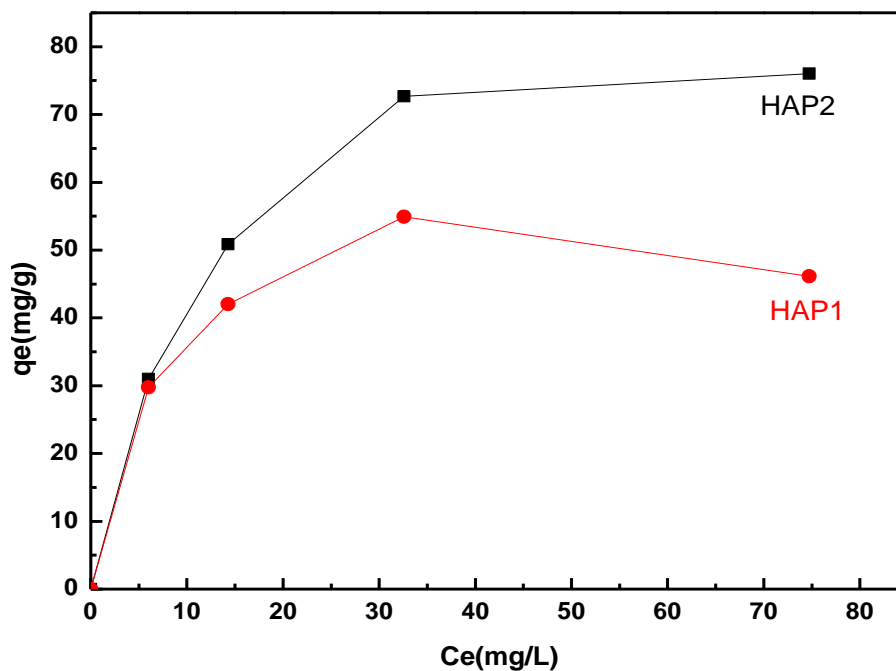


Figure III-11 : Isotherme d'adsorption des ions de cuivre sur HAP1 et HAP2.

III.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les équilibres d'adsorption des systèmes HAP1/ Cu^{2+} et HAP2/ Cu^{2+} ont été modélisés par deux modèles classiques : Langmuir et Freundlich. Ainsi, les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ces deux systèmes, selon les

modèles de Langmuir ($(1/q_e) = f(\frac{1}{C_e})$) et de Freundlich ($\ln q_e = f(\ln C_e)$) sont reportées sur les Figures III-12 et III-13 respectivement.

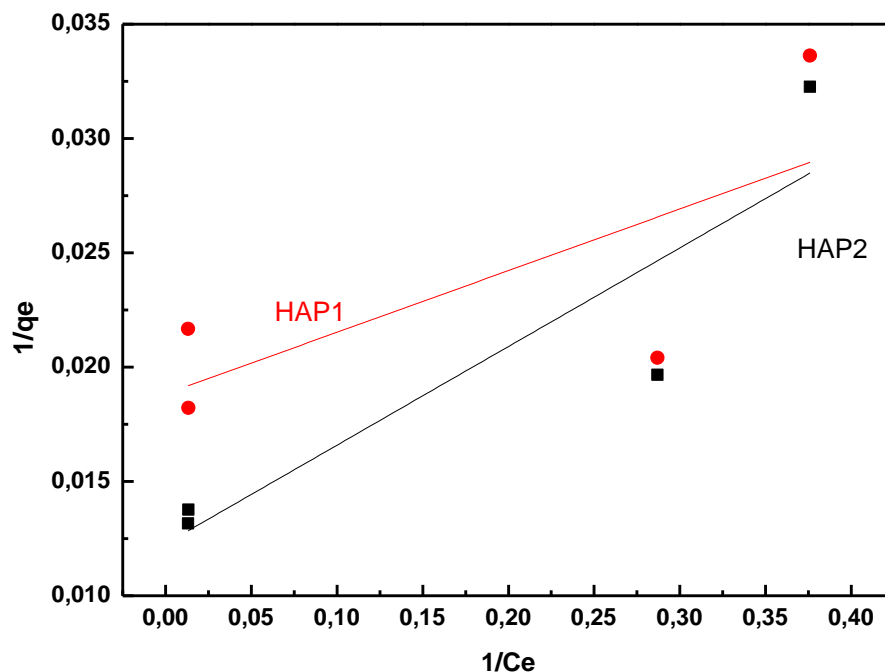


Figure III-12 : Représentations linéaires des isothermes de Langmuir relatives à l'adsorption des ions de cuivre sur HAP1 et HAP2.

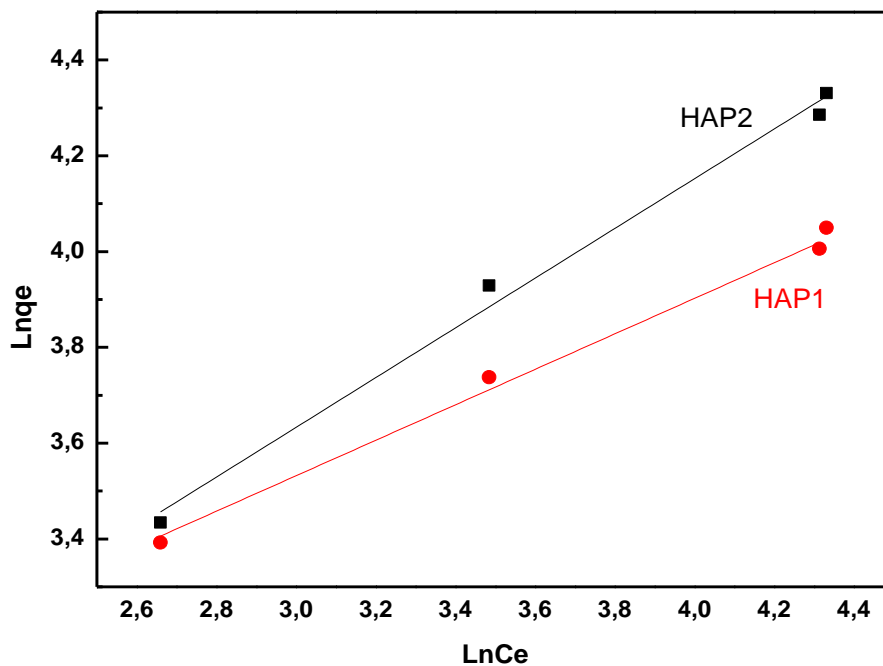


Figure III-13 : Représentations linéaires des isothermes de Freundlich relatives à l'adsorption des ions de cuivre sur HAP1 et HAP2.

Les droites obtenues par régression linéaire de chacun des modèles de Langmuir et de Freundlich, ont permis de calculer les constantes des deux modèles. Les résultats trouvés sont répertoriés dans le Tableaux III-6.

Tableau III-6 : Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption de la TC et de l'AMX sur le CC.

	Milieu	Langmuir			Freundlich			
		$K_L(L/mg)$	$q_m(mg/g)$	R^2	K_f	$1/n$	n	R^2
HAP1	pH=3	0,046	71,42	0,26	2,40	0,76	1,13	0,99
HAP2	pH=3	0,597	23,25	0,74	7,96	0,52	1,93	0,99

Les valeurs numériques de $\frac{1}{n} = 0,76$ pour HAP1 et $\frac{1}{n} = 0,52$ pour HAP2 indiquent que l'adsorption des ions de cuivre est favorable sur les deux poudres. En plus, les coefficients de corrélation du modèle de Freundlich sont beaucoup plus importants que ceux du modèle de Langmuir. Ceci indique que l'adsorption des ions de cuivre (Cu^{2+}) sur les deux poudres HAP1 et HAP2 suit bien le modèle de Freundlich.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail consiste à élaborer un adsorbant apatitique peu coûteux dans le but de réduire la pollution par les métaux lourds. Les matériaux fixateurs visés sont une hydroxyapatite naturelle crue et une hydroxyapatite naturelle calcinée, valorisées à partir d'un déchet agroalimentaire qui est les os de poulet. En revanche le métal étudié est les ions de cuivre Cu^{2+} .

Les adsorbants à base des os de poulet ont été élaborés en utilisant une méthode classique simple, basée sur trois étapes : lavage, broyage tamisage. L'adsorbant ainsi obtenu est une poudre d'os cru, notée HAP1, une partie d'elle est ensuite calcinée à 600°C pendant 3 heures, elle est notée HAP2. Les caractéristiques physico-chimiques (ATG, IRTF, DRX et MEB) de ces poudres ont permis de confirmer que ces dernières sont des hydroxyapatites carbonatées monophasiques.

Les poudres HAP1 et HAP2 valorisées sont ensuite testées dans l'adsorption des ions de cuivre (Cu^{2+}) à différentes concentrations, dans un réacteur batch à $\text{pH}=3$, $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{HAP1}] = [\text{HAP2}] = 1 \text{ g/L}$ et $v_{\text{agit}} = 300 \text{ tr/min}$. Les résultats obtenus nous ont permis d'établir le bilan suivant :

- les hydroxyapatites naturelles HAP1 et HAP2 fixent les ions de cuivre (Cu^{2+}) et cela quelque soit leurs concentrations initiales ;
- l'étude de l'effet de la concentration du cuivre à $\text{pH} = 3$ montre que l'adsorption est meilleure à des concentrations en ions polluants modérées pour les deux poudres ;
- l'hydroxyapatite calcinée à 600°C pendant 3 heures (HAP2) présente de meilleurs taux d'adsorption en comparaison à HAP1 non traitée. Au fait, le traitement thermique apporté à HAP2 permet d'éliminer la matrice organique collée à HAP1 qui joue le rôle d'une barrière. Cette barrière empêche ainsi les ions Cu^{2+} d'arriver aux sites Ca^{2+} de la matrice apatitique ;
- les cinétiques d'adsorption des ions de cuivre (Cu^{2+}) par HAP1 et HAP2, régies par la diffusion intra-particulaire et l'équilibre, répondent davantage au modèle de pseudo- second ordre ;
- les isothermes d'adsorption des ions de cuivre (Cu^{2+}) par HAP1 et HAP2 sont de type L et le modèle de Freundlich semble mieux décrire l'équilibre pour les deux poudres.

Conclusion générale

Au final de ce travail, nous pouvons dire que ce dernier ouvre la voie à un grand nombre de perspectives dont nous citerons quelques-unes ci-dessous :

- étude de la régénération de la poudre hydroxyapatite ;
- étude de l'effet des autres paramètres opératoires à savoir : le pH, la température, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation et la présence des forces ioniques (nous tenons à signaler que cette pandémie nous a privée d'avancer davantage dans cette étude) ;
- approfondir la caractérisation du matériau par d'autres techniques de caractérisation BET, RMN, SM...etc ;
- étude des caractéristiques de l'adsorbant (HAP) après l'adsorption.

Références bibliographiques

- [1] O. Ozay, S. Ekici, Y. Baran, N. Aktas, N. Sahiner, Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels, *Water Research* (43), pp 4403-4411, 2009.
- [2] V. Gupta, K. Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal-A Review, *Journal of Environmental Management* (90), pp 2313-2342, 2009.
- [3] M. Hadioui, Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2007.
- [4] U. Koesukwiwat, S. Jayanta, N. Leepipatpiboon, Solid-phase extraction for multiresidue determination of sulfonamides, tetracyclines and pyrimethamine in Bovine's milk. *Journal of Chromatography A* (1149) pp 102-111, 2007.
- [5] A. L. Spongberg, J. D. Witter, Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in 042 Northwest Ohio, *Science of the Total Environment* (397), pp 48-157, 2008.
- [6] A. Boyer, Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo-silicatées, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France, 2014.
- [7] M. Ben Osman, Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol à la structure des hydroxyapatites : mode de fonctionnement, Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, France, 2014.
- [8] W. Amar, Phosphate nanostructure à mésoporosité contrôlée préparé à l'aide d'agents structurants bas coût et phosphates hybrides organiques-inorganiques obtenus via lagélification de biopolymère : Elaboration, caractérisation et application en catalyse, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 2013.
- [9] N. Sedira, Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras, Algérie, 2012.

[10] N. Barka, Élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat, Université Agadir, Maroc, 2008.

[11] M. P. Cal, Caractérisation de la capacité d'adsorption de tissus de charbons actifs non traité et traité chimiquement pour l'adsorption d'une phase gazeuse, Thèse de Doctorat, Université de Urbana-Champaign, USA, 1994.

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

[13] L. Yang, The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle, *Water Research* (37), pp 1535-1544, 2003.

[14] J. C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, *Studies in Inorganic Chemistry* (18), pp 1-389, 1994.

[15] E. M. R. Munoz, Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and characterization, biomedical engineering–frontiers and challenges, DOI: 10.5772/19123, pp 75-98, 2011.

[16] A. Solhy, W. Amer, M. Karkouri, R. Tahir, A. El Bouari, A. Fihri , M. Bousmina, M.Zahouily, Bi-functional modified-phosphate catalyzed the synthesis of α - α' -(EE)-bis(benzylidene)-cycloalkanones: Microwave versus conventional-heating, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (336), pp 8–15, 2011.

[17] S. Meski, H. Khireddine, S. Ziani, S. Rengaraj, M. Sillanpaa, Comparative study on the removal of zinc(II) by bovine bone, billy goat bone and synthetic hydroxyapatite, *Desalination and Water Treatment* (16), pp 1–11, 2010.

[18] R. R. Sheha, Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatite, *Journal of Colloid and Interface Science* (310), pp 18-26, 2007.

[19] D. Marchat, Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2005.

- [20] C. Benaqqa, Étude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : Cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tri-calcique, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2003.
- [21] M. K. Narbat, F. Orang, M. S. Hashtjin, A. Goudarzi, Fabrication of Porous Hydroxyapatite-Gelatin Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering, Iranian Biomedical Journal 10 (4), pp 215-223, 2006.
- [22] W. H. Morrison, Aqueous adsorption of anions onto oxides at pH levels above the point of zero charge, Journal of Colloid and Interface Science (100), 1, pp 121-127, 1984.
- [23] D. M. Liu, T. Troczynski, W. J. Tseng, Water-based sol gel synthesis of hydroxyapatite: process development, Biomaterials (22), pp 1721-1730, 2001.
- [24] W. Weng, J. L. Baptista, Sol gel derived porous hydroxyapatite coatings, Journal of Materials Science: Materials in Medicine(9), pp 159-163, 1998.
- [25] L. Y. Huang, K. W. Xu, J. Lu, A Study of the Process and Kinetics of Electrochemical Deposition and the Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Coatings, Journal of Materials Science: Materials in Medicine (11), pp 667-673, 2000.
- [26] L. Pajchel, V. Kowalska, D. Smolen, A. Kedzierska, E. Pietrzykowska, W. Lojkowski, W. Kolodziejcki, Comprehensive Structural studies of ultra-fine nanocrystalline calcium hydroxyapatite using MAS NMR and FTIR Spectroscopic methods, Materials Research Bulletin (48), pp 4818-4825, 2013.
- [27] J. O. Akindoyo, M. SuriatiGhazali, D. H. Beg, N. Jeyaratnam, Characterization and Elemental Quantification of Natural Hydroxyapatite Produced from Cow Bone, Chemical Engineering Technology (43), pp 1-12, (2018).
- [28] I. D. Smiciklas, V. M. Lazic, L. S. Zivkovic, S. J. Porobic, S. P. Ahrenkiel, J. M. Nedeljkovic, Sorption of divalent heavy metal ions into functionalized biogenic hydroxyapatite with caffeic acid and 3,4-dihydroxybenzoic acid, Journal of Environmental Science and Health (54), pp 899-905, 2019.

- [29] H. Hernandez-Cocoletzi, Rafael A Salinas ,E. Aguila-Almanza, E. Rubio-Rosas, WaiSiong Chai, Kit Wayne Chew, C.Mariscal-Fernandez,PauLoke Show , Natural hydroxyapatite from fishbone waste for the rapid adsorption of heavy metals of aqueous effluent, *Environmental Technology and Innovation* (20), pp 1-12, 2020.
- [30] M. Nag, A.H. Saffarzadeh , T. Nomichi , T. Shimaoka , Stabilization in municipal solid waste incineration fly ash using waste fishbone hydroxyapatite, *International Journal of Integrated Waste Management, Science and Technology* (118), pp 281-290, 2020.
- [31] S. Meski, N. Tazibt, H. Khireddine, S. Ziani, W. Biba, S. Yala, D. Qidane, F. Boudjouan and N. Moussaoui, Synthesis of hydroxyapatite from mussel shells for effective adsorption of aqueous Cd(II), *Water Science and Technology* (80), pp 1-12, 2019.
- [32] K. Chandra das, S. Dhar, Removal of cadmium (II) from aqueous solution by hydroxyapatite-encapsulated zinc ferrite (HAP/ZnFe₂O₄) nanocomposite: kinetics and isotherm study, *Environmental Science and Pollution Research* (27), pp 37977–37988, 2020.
- [33] S. Yipping, J. Wang, S. li, J. Zhu, S. Weishului, Z. Zhang, Self-templated microwave-assisted hydrothermal synthesis of two-dimensional holey hydroxyapatite nanosheets for efficient heavy metal removal, *Environmental Science and Pollution Research* (26), pp30076–30086, 2019.
- [34] F. N. Chuan, G. X. yi, S. Liang, Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (20), pp 146-152, 2010.
- [35] S. Meski, S. Ziani, H. Khireddine, Removal of Lead Ions by Hydroxyapatite Prepared from the Egg Shell, *Journal of Chemical & Engineering Data* (55), pp 3923–3928, 2010.
- [36] S. Meski, S. Ziani, H. Khireddine, F. Yataghane, N. Ferguene, Elaboration of the hydroxyapatite with different precursors and application for the retention of the lead, *Water Science & Technology* (63), pp 2087–2096, 2011.

[37] W. Zheng, X. M. Li, Q. Yang, G. M Zeng, X. X. Shen, Y. Zhang, J. J. Liu, Adsorption of Cd (II) and Cu (II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste. *Journal of Hazardous Materials* (147), pp 534-539, 2007.

Résumé

Le rejet des métaux lourds dans l'environnement pose des problèmes majeurs pour l'écosystème et la santé humaine. Parmi les solutions proposées pour pallier ce problème, la technique d'adsorption semble particulièrement prometteuse. Dans ce contexte, ce travail s'est focalisé sur la préparation d'un nouveau matériau adsorbant valorisé via un déchet agro-alimentaire en vue de la décontamination des eaux chargées en cuivre.

La première étape de ce travail avait pour but d'extraire, à partir des os de poulet, une poudre d'hydroxyapatite crue (HAP1) dont une partie est calcinée à 600°C pendant 3h (HAP2). Une fois obtenues, ces deux poudres de caractère adsorbant ont été analysées par des techniques de caractérisation : DRX, IRTF, MEB et ATG. Dans la deuxième étape, une étude d'adsorption de cuivre (II) par les deux poudres HAP1 et HAP2 a été menée. Le tracé des isothermes et le suivi de la cinétique d'adsorption de ces systèmes HAP1/Cu²⁺ et HAP2/Cu²⁺ ont permis de comparer les performances et la capacité d'adsorption de chaque poudre à part.

Mots clés : pollution par les métaux lourds, adsorption, cuivre, hydroxyapatite, adsorbant.

Abstract

The release of heavy metals into the environment poses major problems for the ecosystem and human health. Among the solutions proposed to overcome this problem, the adsorption technique seems particularly promising. In this context, this work focused on the preparation of a new adsorbent material recovered via agro-food waste for the decontamination of water laden with copper.

The first step of this work was to extract, from chicken bones, a raw hydroxyapatite powder (HAP1), part of which is calcined at 600 °C for 3 hours (HAP2). Once obtained, these two adsorbent were analyzed by characterization techniques: DRX, IRTF, MEB and ATG. In the second step, a study of copper absorption by the two powders HAP1 and HAP2 was carried out. The isotherms and the adsorption kinetics of HAP1/Cu²⁺ and HAP2/Cu²⁺ systems made it possible to compare the performance and adsorption capacity of each powder separately.

Keywords: pollution by heavy metals, adsorption, copper, hydroxyapatite, adsorbent.

ملخص

أصبح تلوث البيئة بالمعادن السامة الثقيلة مشكلة كبيرة يهدد النظام الإيكولوجي وصحة الإنسان. ونتيجة ذلك، تم تطوير وتطبيق العديد من التقنيات لتقليل محتوياتها في الماء. من بين الطرق المقترحة، تبدو تقنية الإمتصاص واعدة بشكل خاص. لذلك، ركز هذا العمل على إعداد مادة ماصة جديدة ذات قيمة من مخلفات الطعام الزراعي (عظام الدجاج)، لتطهير المياه المحملة بالنحاس. في الجزء الأول من هذا العمل تم استخراج مسحوق هيدروكسيباتيت خام (HAP1) من عظام الدجاج، ثم تم تحميص جزء منه على 600 درجة مئوية لمدة ثلاث ساعات (HAP2). بمجرد الحصول على المساحيق تم تحليلها من خلال تقنيات: DRX، IRTF و ATG. في الخطوة الثانية، تم إجراء دراسة لامتصاص النحاس بواسطة هذه المساحيق. كنتيجة أتاح لنا تخطيط الإزوتارم ومراقبة حركيات الامتصاص لأنظمة HAP1/Cu²⁺ و HAP2/Cu²⁺ مقارنة الأداء وقدرة الامتصاص لكل مسحوق على حدي.

كلمات البحث: تلوث البيئة بالمعادن الثقيلة، الامتصاص، النحاس، هيدروكسيباتيت، ممتصات.