

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

HAMMI Messaouda
YAHIAOUI Ranya

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

**Application de plan composite centré pour la
modélisation et l'optimisation du procédé
d'adsorption de cuivre par une hydroxyapatite
valorisée à partir du phosphate de Djebel Onk**

Déposé le 30/09 / 2021

Jury :

Mme N. EL HANAFI	Bouira	MCB	UAMO	Examinatrice
Mme A. ZAABAR	Bouira	MCA	UAMO	Examinatrice
Mme S. ZIANI	Bouira	MCA	UAMO	Encadrant
Mme S. AITALI	Bouira	MCB	UAMO	Co-encadrant

Année Universitaire : 2020/2021

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

Nos sincères remerciements vont également :

Aux membres de jury pour avoir accepté d'examiner notre manuscrit ;

A l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation universitaire ;

A tout le personnel du laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Bouira.

Enfin, un grand merci à toutes les personnes qui nous ont aidé, soutenu et encouragé, que ce soit de près ou de loin.



Dédicaces

Merci ALLAH de m'avoir donné la force et la patience afin d'atteindre mon objectif tant recherché.

Je dédie ce modeste travail :

A celle qui a consacré sa vie et souffert pour veiller à mon bien être, à la source de ma réussite, à ma chère mère. Que Dieu la garde ;

A mes très chers frères : Hocine et Hakim ;

A toutes les personnes qui m'ont encouragé et aidé tout le long de mes études ;

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce travail soit réalisable ;

A tous mes enseignants et tous mes collègues de la promotion : Génie Chimique 2021.

Messaouda



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*A la personne la plus précieuse, la plus chère et mon assistant
dans tout mon parcours scolaire et universitaire ; mon père :*

Mokhtar ;

A celle qui représente le monde pour moi ; ma mère : Noura ;

*A celle qui se tient à mes cotés en toutes circonstances ; ma
copine et ma sœur : Méso ;*

A mes frères : Hossem et Achraf ;

A ma sœur : Douaa ;

A tous mes amies et mes enseignants.

Ranya

Table des matières

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I: *Synthèse bibliographique*

I. 1. Contexte : L'eau	4
I. 2. Pollution : Problème majeur de l'eau	4
I. 3. Contamination de l'eau par les métaux lourds	5
I. 4. Procédés d'élimination des métaux lourds	5
I. 4. 1. Adsorption	6
I. 4. 2. Mécanisme d'adsorption	7
I. 4. 3. Facteurs influençant l'adsorption	8
I. 4. 3. 1. Conditions opératoires	8
I. 4. 3. 2. Nature de l'adsorbat	8
I. 4. 3. 3. Nature de l'adsorbant	8
I. 4. 4. Cinétique d'adsorption	9
I. 4. 4. 1. Modèle de pseudo-premier ordre	9
I. 4. 4. 2. Modèle de pseudo-second ordre	10
I. 4. 4. 3. Modèle de Diffusion intra-particulaire	10
I. 4. 5. Isothermes d'adsorption	10
I. 4. 5. 1. Classification des isothermes d'adsorption	10
I. 4. 5. 2. Modélisation d'isotherme d'adsorption	12
I. 5. Adsorbants	13
I. 5. 1. Apatites : Phosphates de calcium - Hydroxyapatite	14
I. 5. 1. 1. Hydroxyapatite	14
I. 5. 1. 2. Propriétés de l'hydroxyapatite	15
I. 5. 1. 3. Méthode de synthèse et d'élaboration	16
I. 6. Synthèse de quelques travaux effectués sur 'adsorption des métaux lourds par HAP	17
Références bibliographiques	21

Chapitre II: Matériels et méthodes

II. 1. Elaboration de la poudre d'hydroxyapatite	27
II. 2. Techniques de caractérisations	29
II. 2. 1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	29
II. 2. 2. Diffraction des rayons X	29
II. 2. 3. Analyse texturale	29
II. 2. 3. 1. Masse volumique réelle	30
II. 2. 3. 2. Masse volumique apparente	30
II. 2. 3. 3. Volume poreux total	30
II. 2. 3. 4. Porosité	30
II. 2. 3. 5. Détermination du point de charge zéro (pHpzc)	31
II. 3. Application de HAP dans l'adsorption des ions de cuivre	31
II. 3. 1. Procédures expérimentale	31
Références bibliographiques	33

Chapitre III: Résultats & discussion

III. 1. Caractérisation de la poudre Hydroxyapatite	34
III. 1. 1. Analyse spectroscopie FTIR	34
III. 1. 2. Analyse par DRX	35
III. 1. 3. Analyse texturale	36
III. 2. Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du cuivre par HAP	37
III. 2. 1. Modélisation du processus de l'adsorption du cuivre par HAP	37
III. 2. 1. 1. Plan d'expérimentation	37
III. 2. 1. 2. Elaboration du modèle de second degré	38
III. 2. 1. 3. Calcul des coefficients du modèle	40
III. 2. 3. Analyse statistique de l'équation de régression	40
III. 2. 3. 1. Vérification de la signification des coefficients	40
III. 2. 3. 2. Vérification de la validation du modèle	40
III. 2. 3. 3. Evaluation de la qualité des modèles	41
III. 2. 4. Exploitation du modèle de second degré	44
III. 2. 4. 1. Etude des effets principaux et d'interaction	44
III. 3. Optimisation	48
Références bibliographiques	50

Conclusion générale et perspectives51

Annexes

Liste des figures
Liste des tableaux

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Schéma représentatif de l'adsorption physique et chimique	7
Figure I-2 : Schéma du mécanisme de l'adsorption sur un matériau microporeux	7
Figure I-3 : Représentation graphique de la classification de Giles des isothermes d'adsorption	11
Figure I-4 : Projection de la structure de l'hydroxyapatite dans le plan de base (001)	14
Figure I-5 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction de pH de la solution	16

Chapitre II

Figure II-1 : Schéma récapitulatif de l'élaboration de la poudre HAP	28
Figure II-2 : Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de a concentration de cuivre à la longueur d'onde $\lambda = 324,8$ nm	32

Chapitre III

Figure III-1 : Spectres infrarouge des poudres d'hydroxyapatite et de phosphate naturel	34
Figure III-2 : Diffractogrammes des poudres HAP et phosphate naturel.....	35
Figure III-3 : Diagramme des résidus	43
Figure III-4 : Influence du pH de la solution sur le taux d'adsorption de cuivre	45
Figure III-5 : Influence de la concentration initiale de cuivre	46
Figure III-6 : Influence de la masse de HAP sur le taux d'adsorption de cuivre	47
Figure III-7 : Courbe de surface de réponses du taux d'adsorption du cuivre par HAP le plan pH-[Cu ²⁺] ₀	49

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Caractéristiques d'adsorption physique et chimique	6
Tableau I.2 : Exemples de substitutions dans la structure apatitique	15

Chapitre III

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de la poudre HAP	36
Tableau III.2 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux	37
Tableau III.3 : Matrice des expériences correspondant à un modèle de second degré	39
Tableau III.4 : Valeurs des coefficients du modèle de second degré	40
Tableau III.5 : Valeurs de t_j du test de student	40
Tableau III.6 : Valeurs des erreurs relatives aux frontières et au centre du domaine d'étude ...	42

Introduction générale

La qualité de l'eau à travers l'histoire a été un facteur important pour assurer le bien être humain. Actuellement l'un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère qui est menacée par l'activité humaine. Parmi les matières qui représentent un risque potentiel pour cette hydrosphère, figure les métaux lourds qui sont des micropolluants de nature à entraîner des nuisances même lorsqu'ils sont rejetés en très faibles quantités, car leurs toxicités se développent par bioaccumulation. Au fait, les métaux lourds sont omniprésents dans la nature et dans tous les compartiments de l'environnement, mais en quantité très faibles. Cependant, avec le développement rapide de l'industrie moderne, les utilisations de ces métaux sont multiples et très diversifiées ce qui engendre leur introduction, en quantités importantes, dans l'environnement [1-3].

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. Pour cela, de nombreuses méthodes de dépollution ont été développées au cours de ces dernières années, tels que les procédés physico-chimiques (précipitation chimique, coagulation-floculation, électrolyse, adsorption), physique (procédés membranaires, filtration, décantation) et biologiques (filtres biologiques et les boues activées). Parmi ceux-ci, les procédés d'adsorption sur des matériaux adsorbants naturels et synthétiques connaissent un essor important vu les divers avantages qu'ils présentent à savoir : la possibilité de la régénération de la phase solide et la facilité de mise en œuvre. Par conséquent, plusieurs matériaux ont été proposés dans la littérature, basés essentiellement sur les zéolites, le charbon actif, l'argile, la biomasse et les phosphates de calcium apatitiques [2-4].

Concentré sur cette nouvelle gamme d'adsorbants apatitiques, de nombreux travaux de recherche ont vu le jour au cours de cette dernière décennie. Ces adsorbants apatitiques sont des minéraux de formule chimique 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). L'évaluation du potentiel d'adsorption 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. De ce fait, 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 (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ...) [5, 6].

Intéressées par cet axe de recherche, nous nous sommes focalisées, dans le présent travail, à étudier l'influence de différents paramètres opératoires sur le procédé d'adsorption de cuivre (II) par l'hydroxyapatite valorisée à partir des phosphates naturels récupérés des gisements de Djebel Onk-Tebessa. Pour cela, nous avons fait appel à la méthode de planification des expériences qui a pour avantage de trouver les conditions optimales qui donnent le meilleur rendement d'élimination de cuivre (II) en un minimum d'essais.

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

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique, de manière non exhaustive et écourtée pour ne garder que l'essentiel, qui définit le contexte de l'étude qui est l'eau et les solutions proposées pour en remédier au problème de sa pollution.

Le deuxième chapitre décrit le protocole expérimental suivi pour l'élaboration de l'adsorbant HAP à partir du phosphate naturel beige, la procédure expérimentale de mise en œuvre du procédé d'adsorption étudié et les différentes techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre, subdivisé en deux parties, regroupe dans sa première partie l'ensemble des résultats de la caractérisation de l'hydroxyapatite et du phosphate naturel. Sa deuxième partie décrit les différentes étapes suivies pour l'élaboration du modèle mathématique de simulation du taux d'adsorption de cuivre (II) par l'hydroxyapatite (HAP) synthétisée via le phosphate naturel beige de Djebel Onk-Tebessa.

En conclusion, nous mettons en évidence l'ensemble des résultats essentiels obtenus au cours de cette étude et quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] M. Gérard Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport d'information n°261, 2001.
- [2] S. Khaoulani, Traitement d'eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclodextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures destinées à la détection des ions Hg^{2+} , Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, France, 2015.
- [3] M. Didouh, Étude, modélisation et optimisation de l'écoulement à travers une membrane de biosorbant nanofibreux pour la séquestration de métaux lourds dans l'eau, Thèse de Doctorat, Université du Québec, Canada, 2019.
- [4] S. Meski, Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, 2012.
- [5] H. Sebei, Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices Phosphocalciques, Université de Toulouse, France, 2013.
- [6] Z. Shzghaghi, Spectroscopic properties of some new azo-azomethine ligands in the presence of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} and their antioxidant activity, journal of spectrochimica Acta Part : Molecular and Biomolecular Spectroscopy (131), pp 67-71, 2014.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Cette étude bibliographique illustre dans son contenu un aperçu sur le contexte de cette étude qui est l'eau et la problématique de sa contamination par les métaux lourds. Elle met l'accent aussi sur le procédé d'adsorption et la génération d'adsorbants apatitiques, ces alternatives de traitement des eaux usées qui ne cessent de se proposer comme une solution potentielle et attractive dans le domaine de l'environnement.

I. 1. Contexte : L'eau

L'eau est un constituant fondamental de la vie, elle joue aussi un rôle crucial dans le développement économique et social. Bien que l'eau soit très abondante sur la terre (recouvre 72 % du globe terrestre), l'eau douce ne représente que 2,5 % de sa masse globale et seulement 0,65 % est directement utilisables par les êtres humains et les autres organismes vivants. Cette richesse irremplaçable et indispensable à la fois, doit être gérée de manière durable et rationnelle afin de la sauvegarder et de la préserver de tout acteur nuisant à sa qualité et conduisant à sa raréfaction. Ainsi, l'augmentation de la population mondiale et le développement des secteurs industriels, agricoles et domestiques, qui ne cessent de consommer des quantités astronomiques d'eau douce, épuisent les réserves de cette dernière à travers le monde et engendrent systématiquement sa pollution [1,2].

I. 2. Pollution : Problème majeur de l'eau

Au cours de ces dernières décennies, la pollution des trois compartiments de l'environnement : sol, air et eau a pris une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes. Cependant, la pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement, car étant l'interface entre l'air et le sol, l'eau subit donc les dégradations de ces deux milieux et constitue ainsi le maillon fort de la chaîne de pollution [3].

En plus à sa contamination naturelle causée par les facteurs de la nature (gisements, activités sismiques et volcaniques, cyclones et toutes autres catastrophes), l'eau est aussi contaminée par l'activité de l'homme. Souvent utilisée par l'homme comme un vecteur d'évacuation de la majorité de ses déchets (industriel, agricole, domestique,...), l'eau ainsi chargée par les différents polluants organiques et inorganiques (colorants, pesticides, hydrocarbures, métaux, substances radioactives,...), devient un vecteur de pollution qui détériore les eaux de surfaces (fleuves, rivières, barrage,...), les eaux de source et les nappes phréatiques par suite de son infiltration.

Ainsi, cette eau polluée est considérée comme étant responsable de différentes altérations du milieu environnemental. Elle engendre, même à de faibles quantités de polluants, divers dangers vis-à-vis de la santé humaine et des organismes aquatiques et terrestres [3-6].

I. 3. Contamination de l'eau par les métaux lourds

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn). Ces métaux sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais à de très faibles quantités. A l'état de trace, certains de ces éléments sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants et ont des fonctions plus ou moins importantes. A teneurs élevées, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [4, 6, 7].

A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux. En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, ils ont été largement utilisés dans les nouvelles technologies ; depuis les additifs de plomb dans les carburants jusqu'aux sels d'argent de l'industrie photographique, au nickel ou au cadmium des batteries d'accumulateurs, au zinc des gouttières ou au chrome des aciers inoxydables, au cuivre de l'industrie électrique ou à l'arsenic des produits phytosanitaires. En conséquence, leurs sources anthropiques sont vastes et leur introduction dans l'environnement l'est aussi. Durant toutes les phases d'élaboration, d'utilisation et/ou de recyclage de ces produits, des métaux sont rejetés dans l'environnement, soit directement dans les eaux continentales ou marines, soit dans l'atmosphère transportés par les vents, associés aux aérosols avant de se déposer par voie sèche ou humide à la surface de la terre ou des eaux de surface et des océans. A cet effet, la contamination de l'eau par les métaux lourds constitue une menace importante pour l'environnement et la santé publique, en raison de leur toxicité, leur accumulation dans les organismes vivants et leur persistance dans la nature [8-10].

I. 4. Procédés d'élimination des métaux lourds

Du fait des extensions des activités industrielles et du développement technologique avancé, les rejets des métaux lourds dans l'environnement vont continuer

d'augmenter. Cette perspective représente à l'heure actuelle, un danger permanent qui ne cesse de susciter l'attention des autorités publiques et de la communauté scientifique qui ont développé différentes méthodes de traitement telles que l'extraction liquide-liquide, l'échange d'ions, l'électrolyse, la précipitation et l'adsorption. Cette dernière, constitue l'une des techniques les plus adaptées pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement.

I. 4. 1. Adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement au cours de quel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Cette fixation met en jeu des forces de faible intensité appelées forces de Van der Waals et de Coulomb. Selon la nature de la liaison adsorbat-adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique (**Figure I-1**) [11]. Les différentes caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le **Tableau I.1**.

Tableau I. 1 : Caractéristiques d'adsorption physique et chimique [12].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption (Kcal/mole)	5 à 10	10 à 100
Température du processus	Faible	Elevée
Types de liaisons	Van Der Waals	Chimique : covalente
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Rapide, réversible	Très lente, irréversible
Type de couches formées	mono ou multicouches	monocouches
Désorption	Facile	Difficile

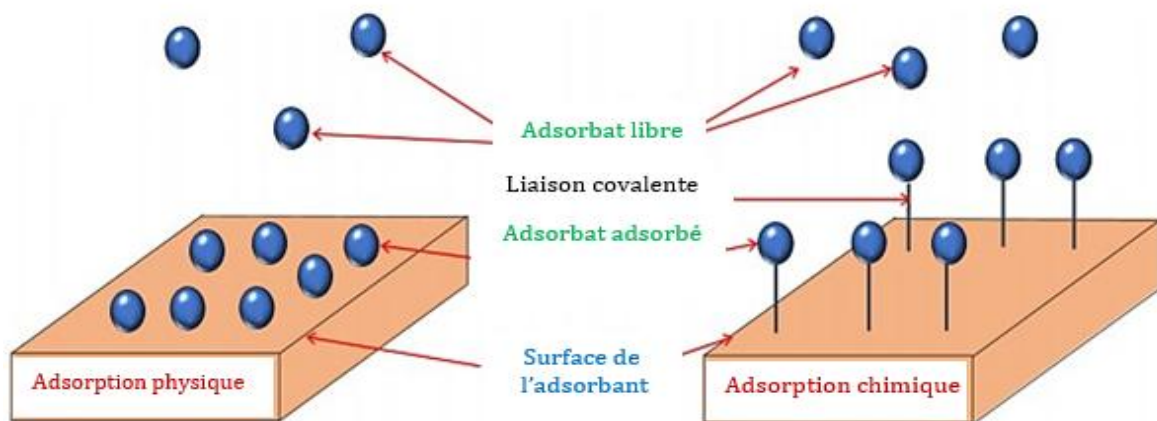


Figure I-1 : Schéma représentatif de l'adsorption physique et chimique [13].

I. 4. 2. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant [14]. L'adsorption du soluté sur la surface d'un adsorbant se produit principalement en plusieurs étapes placées en série (**Figure I-2**) [15, 16] :

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

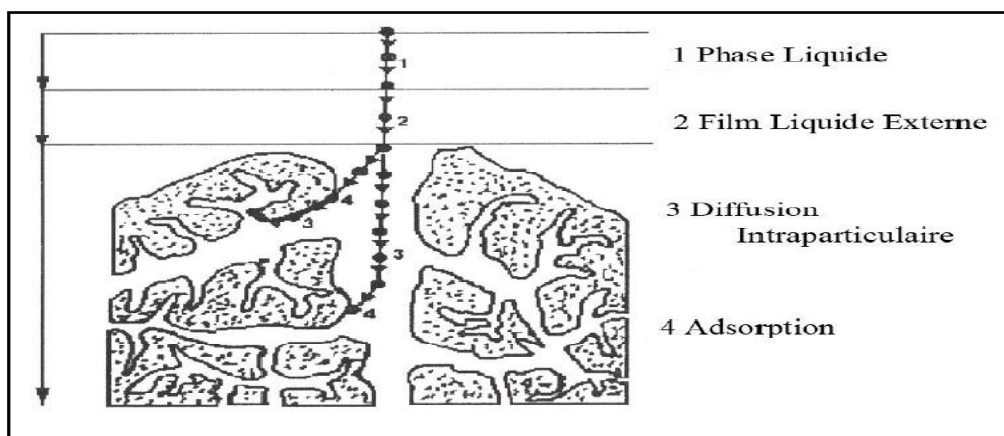


Figure I-2 : Schéma du mécanisme de l'adsorption sur un matériau microporeux [17].

I. 4. 3. Facteurs influençant l'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, le processus dépend de plusieurs facteurs :

I. 4. 3. 1. Conditions opératoires

- **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 [18] ;
- **pH de la solution** : 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'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [15] ;
- **Présence d'espèces compétitives** : en général, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce à s'adsorber sur l'adsorbant [15] ;
- **Concentration des substances à adsorber** : l'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [17] ;

I. 4. 3. 2. Nature de l'adsorbant

- **Solubilité** : la solubilité d'un adsorbant joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et plus faible sera l'adsorption [19] ;
- **Polarité** : un soluté polaire aura plus d'affinité pour un adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbant soient de polarité voisine [19] ;
- **Structure moléculaire** : plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des faibles rendements. Chose qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules [20].

I. 4. 3. 3. Nature de l'adsorbant

- **Surface spécifique** : la surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. Plus la surface spécifique est grande, plus l'adsorption est meilleure [21] ;
- **Masse de l'adsorbant** : la capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la

masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Cependant, il y a un seuil limite au-delà duquel l'augmentation de la masse de l'adsorbant produit l'effet inverse. Ce seuil diffère d'une molécule à une autre [22] ;

- **Nature des groupements fonctionnels** : bien que les propriétés précédemment citées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, cependant, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci [23].

I. 4. 4. Cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales d'adsorption [24]. Les trois modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et la diffusion intra particulaire.

I. 4. 4. 1. Modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant. Son expression est [14] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. I - 1})$$

Où :

k_1 (min^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre;

q_e (mg/g) : capacité d'adsorption à l'équilibre ;

q_t (mg/g) : capacité d'adsorption à l'instant t , elle est calculée à partir de la formule suivante :

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

Où :

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

m (mg) : masse de l'adsorbant ;

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

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

L'intégration de l'équation (**Eq. I – 1**) entre l'instant initial et l'instant t conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq. I – 3})$$

I. 4. 4. 2. Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [25] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. I – 4})$$

L'intégration de l'équation (**Eq. I – 4**) entre l'instant initial et l'instant t conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. I – 5})$$

Où : k_2 (g/min.mg) : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-second ordre.

I. 4. 4. 3. Modèle de Diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitant dans beaucoup de processus d'adsorption. Cette cinétique peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire suivant [26] :

$$Q_t = k_d t^{1/2} + \theta \quad (\text{Eq. I – 6})$$

Où :

k_d (mg/g.min^{0,5}) : constante de diffusion intra-particule ;

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

I. 4. 5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existante à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant ($q_e = f(C_e)$).

I. 4. 5. 1. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbat-adsorbant ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées S (Sigmoide), L

(Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition Constante). La **Figure I-3** illustre cette classification [27].

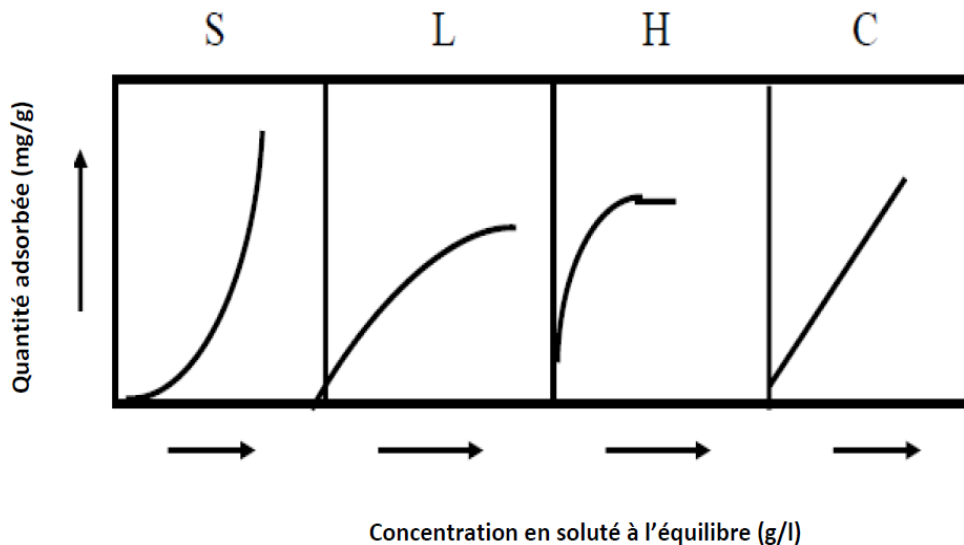


Figure I-3 : Représentation graphique de la classification de Giles des isothermes d'adsorption [28].

- **Courbes du type (S)** : les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme (cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel) et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant ;
- **Courbes de type (L)** : les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Elles sont observées quand les molécules sont adsorbées horizontalement et lorsque les forces d'attraction entre ces molécules sont faibles, ce qui minimise leur attraction latérale. Elles peuvent également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible ;

- **Courbes de type (H) :** la partie initiale de ces isothermes est presque verticale. La quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ces isothermes se produisent lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes ;
- **Courbes de type(C) :** les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à 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 (les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant).

I. 4. 5. 2. Modélisation d'isotherme d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles :

- **Modèle de Langmuir :** Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface via la relation suivante [29] :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. I - 7})$$

Où :

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

K_L : Constante de Langmuir, elle indique l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

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

La linéarisation de l'équation (Eq. I - 7) permet de déduire la quantité maximale (q_m) et la constante K_L . Cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{Eq. I - 8})$$

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport R_L selon l'équation [30]:

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L \cdot C_e)} \quad (\text{Eq. I - 9})$$

Si R_L est compris entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$), cela indique que l'adsorption est favorable tandis qu'elle est défavorable lorsque $R_L > 0$. Cependant, l'adsorption peut être linéaire lorsque $R_L = 1$ et irréversible quand $R_L = 0$.

- **Modèle de Freundlich** : ce modèle est décrit par l'équation empirique suivante :

[30] :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. I - 10})$$

Où : K_f ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \left((\text{l}/\text{mg})^{1/n} \right)$) et n : constantes de Freundlich liées à la capacité et

l'intensité d'adsorption de l'adsorbat. Leurs valeurs élevées, déterminées à partir de l'équation (**Eq. I - 11**), traduisent une forte adsorption de soluté.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq. I - 11})$$

Selon la valeur de $\frac{1}{n}$, l'isotherme peut être de type C si $\frac{1}{n} = 1$; de type S si $\frac{1}{n} > 1$; de type L si $\frac{1}{n} < 1$; et de type H si $\frac{1}{n} \ll 1$ **[31]**.

I. 5. Adsorbants

Tous les solides peuvent être des adsorbants. Cependant, seuls les matériaux ayant une surface spécifique importante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Ils doivent avoir une structure poreuse, une bonne sélectivité, une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau et surtout un prix peu élevé **[32, 33]**. Dans ce contexte, un nombre relativement important de matériaux adsorbants a été développé : charbons actifs, zéolites, gel de silice, argiles, apatites,....Cependant, l'intérêt porté à cette dernière gamme d'adsorbant (les apatites) ne cesse d'accroître du fait que l'évaluation du potentiel de leur utilisation vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles, généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des métaux lourds. Ainsi, dans ce qui suit, nous tenons à présenter un aperçu général sur les phosphates de calcium apatitiques, de manière non-exhaustive et écourtée pour ne garder que l'essentiel.

I. 5. 1. Apatites : Phosphates de calcium- Hydroxyapatite

Les apatites est un nom générique qui définit les phosphates de calcium hexagonaux. Elles constituent une famille de composés ioniques décrite par la formule chimique $Me_{10}(XO_4)_6(Y)_2$ dans laquelle Me est un métal bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ...), XO_4 est un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-}), et Y un anion monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ...) [34].

I. 5. 1. 1. Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP), de formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, appartient à la famille cristallographique des apatites. L'hydroxyapatite stœchiométrique est définie par un rapport molaire $\frac{C_a}{p} = \frac{10}{6} = 1,67$ et une densité de 3,156. Sa structure cristallographique, représentée sur la **Figure I-4**, résulte d'un empilement hexagonal des groupements PO_4 qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c [35] :

- **Premier tunnel** : correspond à l'axe ternaire du cristal, il est occupé par des ions calcium, noté CaI. Au nombre de quatre par maille, ils sont entourés de neuf atomes d'oxygène issus des groupements phosphates ;
- **Second tunnel** : il est formé par les triangles équilatéraux composés par les 6 autres cations calcium, noté Ca(II), qui sont, à leurs tours, entourés de six atomes d'oxygène provenant des tétraèdres de phosphate et du groupement hydroxyde situé au barycentre de chaque triangle équilatéral.

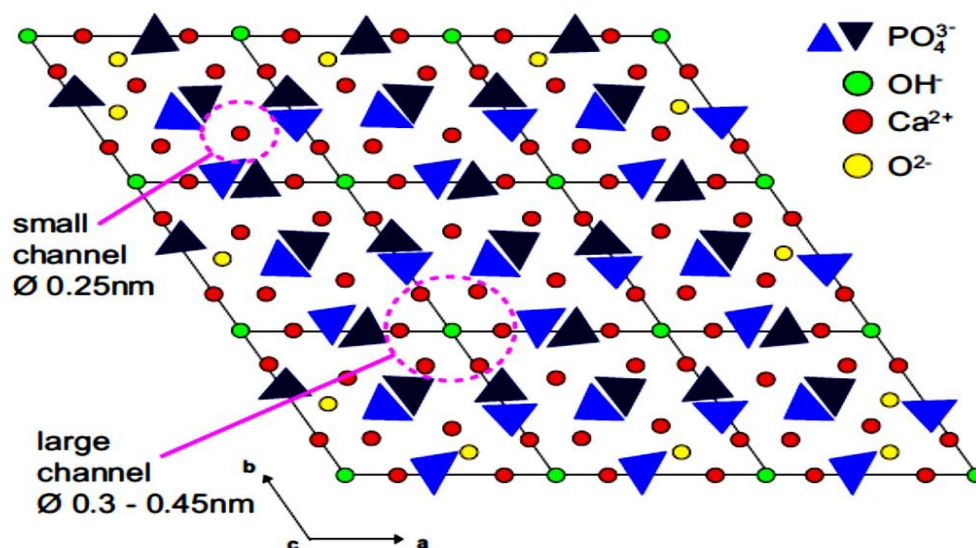


Figure I-4 : Projection de la structure de l'hydroxyapatite sur le plan de base (001) [36].

I. 5. 1. 2. Propriétés de l'hydroxyapatite

- **Substitution** : une des particularités de la structure de l'HAP réside dans sa capacité à accepter un grand nombre de substituant sur ses trois sites. Ainsi, il existe deux types de substitutions possibles : la **substitution d'ions de même charges et de tailles différentes** qui entraîne une légère déformation de la maille, induite par la variation de ses paramètres cristallographiques et la **substitution par des ions de charges et de tailles différentes** qui nécessitent une compensation de charge par création de défauts ponctuels (lacunes) pour assurer l'électro-neutralité de la maille cristalline. Il est à noter que ces défauts ponctuels n'apparaissent que sur les sites Me ou sur les sites Y [37, 38]. Les principales substitutions rencontrées dans la littérature sont résumées sur le **Tableau I.2**.

Tableau I.2 : Exemples de substitutions dans la structure apatitique [39].

Sites	Substitution	Formule chimique théorique
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca _{10-x} Mg _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂
	Zn ²⁺	Ca _{10-x} Zn _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂
	Sr ²⁺	Ca _{10-x} Sr _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂
	Ag ⁺	Ca _{10-x} Ag _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂
PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	Ca ₁₀ (PO ₄) _{6-y} (CO ₃) _y (OH) _{2-y}
	SiO ₄ ⁴⁻	Ca ₁₀ (PO ₄) _{6-y} (SiO ₄) _y (OH) _{2-y}
OH ⁻	F ⁻	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) _{2-2u} F _{2u}
	CO ₃ ²⁻	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) _{2-2u} (CO ₃) _u
Mixte		Ca _{10-x+u} □ _{x-u} (PO ₄) _{6-x} (CO ₃) _x (OH) _{2-x+2u-2y} (CO ₃) _y □ _{x-2u+y}
Tunnel CaII		O ₂ , H ₂ O, glycine

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

- **Stabilité thermique** : HAP est thermodynamiquement stable. Elle peut se décomposer en phosphate tricalcique Ca₃(PO₄)₂ et phosphate tétracalcique Ca₄O(PO₄)₂ à température très élevée (1000 °C -1400 °C) [38] ;
- **Solubilité** : la solubilité de l'HAP dépend de sa composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité ...). Notons par exemple que la présence de carbonates dans l'HAP augmente sa solubilité tandis que la présence de fluorures la diminue [40]. La solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque le pH ou la température de

précipitation augmente [41] ;

- **Surface d'hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface)** : d'après la littérature, l'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de nature différente : des groupements fonctionnels phosphate et hydroxyle. Ainsi, le diagramme de spéciation des apatites, qui résume les différents groupements actifs superficiels en fonction du pH de la solution (**Figure I-5**), 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. En effet, 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 [42, 43].

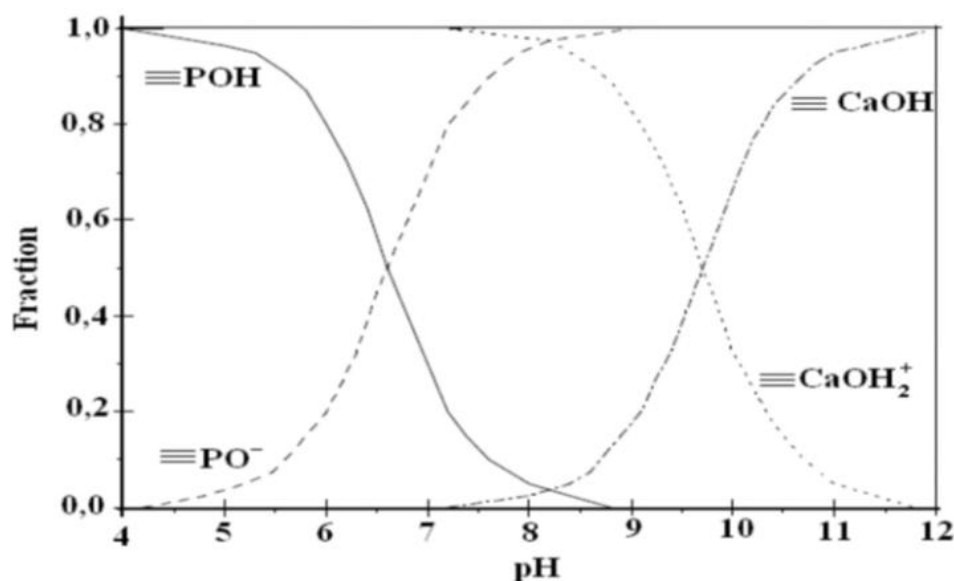


Figure I-5 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction de pH de la solution [44].

I. 5. 1. 3. Méthode de synthèse et d'élaboration

L'hydroxyapatite peut être extraite directement des sources naturelles (os, dents, gisements de phosphates,...) ou synthétisée via :

- **Voie sèche** : fait intervenir des réactions en phase solide qui requiert des

températures relativement élevées et des traitements thermiques assez longs. Ce mode de synthèse permet en revanche d'obtenir des poudres stœchiométriques bien cristallisées ;

- **Voie humide** : fait intervenir des réactions de précipitation en phase aqueuse. Cette voie renferme les méthodes de synthèse par précipitation, sol-gel, hydrothermale... [45].

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

Meski et al. [46] ont fait une étude sur la possibilité d'utiliser des adsorbants riches en apatite à faible coût et naturellement disponible à partir l'hydroxyapatite synthétique et l'os d'animaux tels que l'os bovin, l'os bouc pour l'élimination de Zn(II) des solutions aqueuses. Les résultats de cette étude ont montré que la capacité de ces adsorbants déterminée, dans des conditions de pH= 5, T= 20 °C et $C_{\text{susp}} = 5 \text{ g/L}$, est de 93 %, 90 % et 82 % pour HAP synthétique, os de bouc et os de bovin respectivement. Cette étude a révélé que l'hydroxyapatite naturelle est un biosorbant qui présente une efficacité d'élimination du Zn(II) d'une solution aqueuse comparable à celle de l'hydroxyapatite synthétique.

Dans une continuité de l'étude précédente, l'équipe de Meski [47] a fait une analyse de conception factorielle pour l'élimination quantitative du zinc des solutions aqueuse sur l'hydroxyapatite synthétique. Les facteurs expérimentaux étudiés étaient la concentration initiale en zinc solution ($35 \leq C_{\text{Zn}} \leq 85 \text{ mg/L}$), la concentration de la suspension ($4.5 \leq C_{\text{susp}} \leq 9.5 \text{ g/L}$), le rapport molaire $\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$ ($1,667 \leq \frac{\text{Ca}}{\text{P}} \leq 2$) et la température de calcination d'hydroxyapatite (600 à 800 °C). Les résultats expérimentaux et l'analyse statistique de cette étude ont montré que l'adsorption du zinc diminue avec l'augmentation de la température de calcination et augmente avec l'augmentation de la concentration de la suspension. En se basant sur modèle de plan factoriel complet élaboré pour quatre facteurs, ils ont pu conclure que le dosage d'adsorbant a un effet positif sur l'élimination du zinc, tandis que la concentration en zinc, le rapport molaire $\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$ et la température de calcination ont un effet négatif sur ce processus.

Dans le but d'éliminer les ions de plomb en solution aqueuse, Meski et al. [48] ont utilisé une hydroxyapatite synthétisée à partir des coquilles d'œufs comme adsorbant.

Les résultats de cette étude ont montré que l'efficacité d'élimination du Pb^{2+} par le carbonate d'hydroxyapatite calciné à 600 °C atteignait 99,78 % avec une concentration initiale en Pb^{2+} égale à 200 mg/L, pH= 3, T= 25 °C et une suspension de 1 g/L. Par conséquent, le mécanisme d'élimination de Pb^{2+} dans la solution aqueuse se fait par la dissolution de l'hydroxyapatite et par la précipitation de l'hydroxyromorphite ($Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) à des faibles concentrations [(20 à 200) mg/L] tandis que pour les concentrations élevées [(500 à 700) mg/L] le mécanisme d'adsorption des ions Pb^{2+} se fait par la réaction d'échange d'ions entre Ca^{2+} d'hydroxyapatite et Pb^{2+} en solution aqueuse.

Dans une autre étude de Meski et al. [49], des hydroxyapatites synthétiques préparées à partir de différents précurseurs ($CaCO_3$: HAP1 et $Ca(OH)_2$: HAP2) et naturels (coquille d'œuf avant et après calcination à 900 °C: HAP3 et HAP4) ont été utilisées pour l'élimination de Pb^{2+} en solution aqueuse. Les résultats de cette étude ont révélé que le taux d'adsorption des ions Pb^{2+} sur les quatre poudres obtenues était de 88 % pour HAP1 et HAP2 et de 93 % pour HAP3 et HAP4. Il ressort de la comparaison de la capacité des quatre poudres synthétisées, du point de vue environnemental et économique, que l'hydroxyapatite synthétisée à partir des coquilles d'œufs non calcinée (HAP2) est la plus prometteuse.

L'étude de l'adsorption des ions de cadmium en solution aqueuse par des poudres d'hydroxyapatite (HAP) synthétisées à partir des déchets de coquilles de moules comme matière première a été menée par l'équipe de Meski [50]. L'effet de plusieurs paramètres a été étudié 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. Les résultats obtenus ont montré que, dans les conditions optimales (une concentration de cadmium de 100 mg/L, pH= 2, T= 25 °C et $C_{susp} = 4$ g/L), la poudre d'HAP synthétisée présente une capacité d'adsorption de 62,5 mg/g, soit une efficacité de 97,5 %.

Les résultats de l'étude réalisée par Zheng et al. [51] sur l'adsorption des ions métalliques Cd(II) et Cu(II) à partir d'une solution aqueuse par de l'hydroxyapatite carbonatée synthétisée à partir des déchets de coquilles d'œufs, ont montré que l'efficacité d'élimination du Cd(II) et du Cu(II) par hydroxyapatite carbonatée peut atteindre 94 et 93,17 %, respectivement, pour des concentrations initiales de Cd(II)

égale 80 mg/L et de Cu(II) égale 60 mg/L et une suspension de 2,5 g/L. Les valeurs les plus élevées d'adsorption maximales enregistrées sont 111,1 mg/g et 124,86 mg/g pour le cadmium et le cuivre respectivement.

Dans le même contexte, Smiciklas et al. [52] ont étudié la sorption d'ions de métaux lourds divalents sur de l'hydroxyapatite biogénique (BHAP) fonctionnalisée avec de l'acide caféique (CA) et de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque (3,4-DHBA). La fonctionnalisation du BHAP avec soit CA soit 3,4-DHBA est indiquée par l'apparition des poudres colorées en raison de la formation des complexes de transfert de charge interfacial (ICT). Les données de sorption ont indiqué l'élimination sélective des ions Pb de solutions équimolaires à cinq composants d'ions de métaux lourds (Pb, Cu, Ni, Cd et Zn) par les trois adsorbants (BHAP, CA/BHAP et 3,4-DHBA/BHAP). Les résultats ont montré que l'augmentation de la capacité de sorption maximale jusqu'à 60 %, observée pour le 3,4-DHBA/BHAP par rapport au BHAP non modifié, ne peut s'expliquer que par la présence de phase organique uniquement. Sur la base de ces résultats préliminaires, il semble que l'étude systématique de la capacité de sorption de l'hydroxyapatite fonctionnalisée avec une variété de ligands multifonctionnels mérite une étude plus approfondie.

De même, Das et al. [53] ont procédé à l'élimination du cadmium (II) d'une solution aqueuse par un nano-composite de ferrite de zinc encapsulé dans de l'hydroxyapatite (HAP/ZnFe₂O₄). Le composite a été appliqué avec succès comme nano-adsorbant pour l'élimination des ions Cd²⁺ en solution aqueuse. Les résultats de cette étude ont révélé que le nano-composite HAP/ZnFe₂O₄ a pu éliminer 89,6 % des ions Cd²⁺ dans des conditions expérimentales optimales (masse d'adsorbant= 0,4 g, concentration initiale de Cd²⁺= 100 mg/L, température= 29,85 °C et de pH= 6,5) et la capacité de sorption maximale enregistrée égal à 120,33 mg/g. Il a été conclu que ce nano-composite magnétique HAP/ZnFe₂O₄ peut être appliqué en tant qu'adsorbant productif, peu coûteux et respectueux de l'environnement pour l'élimination des ions Cd(II) des eaux usées en raison de sa capacité de sorption élevée.

L'équipe de Su et al. [54] a synthétisé des nano-feuillets d'hydroxyapatite poreuse via une méthode hydrothermale assistée par micro-ondes pour une élimination efficace des ions métalliques. Les nano-feuillets d'hydroxyapatite résultants ont donné une surface spécifique élevée (92,9 m²/g) et d'excellentes performances

d'adsorption pour divers ions métalliques, notamment Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} avec des capacités d'adsorption maximales de 210,5, 31,6 et 24,9 mg/g, respectivement à $T= 25\text{ }^{\circ}C$ et masse d'adsorbant = 0,05 g.

Par ailleurs, Cocolletzi et al. [55] ont étudié l'élimination des ions métalliques via une hydroxyapatite (HAP) valorisée à partir des déchets d'arêtes de poisson. Les deux types d'adsorbants élaborés 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 %).

Références bibliographique

- [1] D. Mansour, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton – Traitement biologique, Application à la dépollution des effluents industriels, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, 2015.
- [2] M. Didouh, Étude, modélisation et optimisation de l'écoulement à travers une membrane de biosorbant nanofibreux pour la séquestration de métaux lourds dans l'eau, Thèse de Doctorat, Université du Québec, Canada, 2019.
- [3] 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.
- [4] S. Khaoulani, Traitement d'eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclodextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures destinées à la détection des ions Hg^{2+} , Thèse de Doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, France, 2015.
- [5] K. Emillain, Traitement des pollutions industrielles, 2nd Edition, DUNOD, 2004.
- [6] M. Gérard Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport d'information n°261, 2001.
- [7] J. Berthelin, Paul-Henri Bourrelier, Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion, Académie des sciences, Rappel n°42, Technique et documentation, 1998.
- [8] B. E. Belabed, La pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba, Sources de contamination des écosystèmes aquatiques, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie, 2010.
- [9] M. M. S. Aranguren, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers : Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2008.
- [10] B. H. Hameed, J. M. Salman, A. L. Ahmad, Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *journal of*

Hazardous Materials (163), pp 121-126, 2009.

[11] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2007.

[12] N. Bougdah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2007.

[13] C. Verwilghen, Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incineration d'Ordures Ménagères, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France, 2006.

[14] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, journal of Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar (24), pp 1-39, 1898.

[15] S. Meski, Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, 2012.

[16] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat, Université d'Agadir, 2008.

[17] A. L. Spongberg, J. D. Witter, Pharmaceutical compounds in the waste water process stream in 042 Northwest Ohio, Science of the Total Environment (397), pp 48-157, 2008.

[18] C. Cardot, Les traitements de l'eau par les procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus, Edition ELLIPSES, 1999.

[19] 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.

[20] N. Yahaoui, Etude de l'adsorption des composés phénologiques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2012.

-
- [21] F. Bouchemal, S. Achour, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface), Larhyss Journal (6), pp 81-89, 2007.
- [22] Q. Riaz, R. Abdul Hameed, A study of Adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions, Turkish Journal of Chemistry (26), pp 357-361, 2002.
- [23] C. O. Ania, J. B. Para et J. J. Pis, Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal, Fuel Processing Technology (77-78), pp 337-343, 2002.
- [24] A. Balouch, M. Kolachi, F.N. Talur, H. Khan, M. I. Bhangar, Sorption kinetics, isotherm and thermodynamic modeling of defluoridation of ground water using natural adsorbents, 4(5), May 22, 2013.
- [25] Y. S. Ho, G. Mckay, Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Process safety and environmental protection (76), 183 – 191, 1998.
- [26] J. R. Weber, J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of Sanitary Engineering Division ASCE (89), pp 31 – 59, 1963.
- [27] N. Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire de fin d'étude, Université Mentouré, Constantine, 2004.
- [28] I. Lakhthar, Filtre adsorbant à base de nanofibres électro filées pour le traitement des eaux de procédés d'usines papetières, Thèse de Doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada, 2016.
- [29] I. Langmuir, The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Journal of the American Chemical Society (38), pp 2221-2295, 1916.
- [30] M. Dorgan, M. Alkan, Removal of Methyl Violet from Aqueous solution by Perlite, Journal of Colloid Interface Science (267), pp 32-41, 2003.
- [31] C. H. Giles, A. Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, Journal of Colloid and Interface Science (3), pp 755-765, 1974.
- [32] C.E. Chitour, Physicochimie des surfaces, Office des publications universitaires,
-

Edition n° 3526, 2004.

[33] A. Dąbrowski, Adsorption—from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science* 93(3), p.135-224, 2001.

[34] S. Yala, Modification de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de polymère (polypyrrole), Mémoire de Magister, Université de Bejaia, 2010.

[35] J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, J. Arends et M. Höök, Effects of aluminum (III) and fluoride on the demineralization of bovine enamel powder and hydroxyapatite; in vitro kinetic studies showing synergistic inhibition, *Journal of Crystal Growth* (137), pp 545-552, 1994.

[36] D. Chappard, P. Bizot, G. Mabilieu, L. Hubert, Aluminum and bone : Review of new clinical circumstances associated with Al^{3+} deposition in the calcified matrix of bone, *Morphologie* (100), pp 95-105, 2016.

[37] A. Taitai and J. L. Lacout, On the coupled introduction of Eu^{3+} and S^{2-} ions into strontium apatites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (50), pp 851-855, 1989.

[38] O. Britel, Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique, du phosphate tricalcique apatitique, du phosphate de calcium apatitique carbonaté, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-agdal, Rabat, Maroc, 2007.

[39] 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.

[40] J. C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, *studies inorganic chemistry* 18, Amsterdam, London, New York, Tokyo, Elsevier, 1994.

[41] F. Cabanes, Déphosphoration des effluents : précipitation et valorisation du phosphore, thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, France, 2006.

[42] W. Amar, Phosphate nanostructure à mésoporosité contrôlée préparé à l'aide d'agents structurants bas coût et phosphates hybrides organiques-inorganiques obtenus

via la gélification de biopolymère : Elaboration, caractérisation et application en catalyse, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 2013.

[43] M. Ben Osman, Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol a la structure des hydroxyapatites : mode de fonctionnement, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, 2014.

[44] B. O. Fowler, Infrared studies of apatites vibrationnal assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatite utilizing isotopic substitution, *Journal of Inorganic Chemistry* (13), pp. 194-207, 1974.

[45] F. Yataghene, N. Ferguene, Préparation de l'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs : application pour l'adsorption du plomb, Mémoire d'ingénieur, Université de Bejaia, 2009.

[46] 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.

[47] S. Meski, S. Ziani, H. Khireddine, S. Boudboub, S. Zaidi, Factorial design analysis for sorption of zinc on hydroxyapatite, *journal of Hazardous Materials* (186), pp 1007-1017, 2011.

[48] 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.

[49] 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.

[50] 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.

[51] 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.

[52] 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.

[53] 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.

[54] 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), pp 30076-30086, 2019.

[55] H. Hernandez-Cocoletzi, Rafael A. Salinas, E. Aguila-Almanza, E. Rubio-Rosas, Wai Siong Chai, Kit Wayne Chew, C. Mariscal-Hernandez, Pau Loke 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.

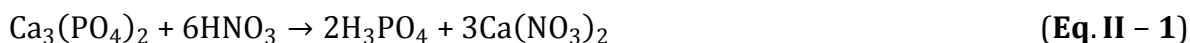
Chapitre II

Matériels et méthodes

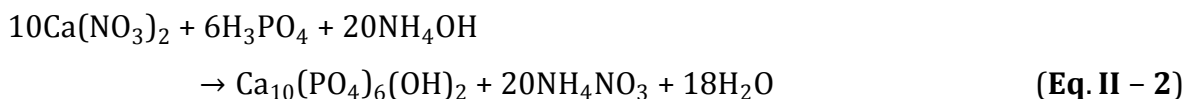
Dans ce chapitre, nous décrivons la méthode de synthèse adoptée pour l'élaboration de la poudre d'hydroxyapatite (HAP) valorisée à partir du phosphate naturel beige de Djebel Onk-Tebessa, ainsi que la procédure de sa mise en contact en tant qu'adsorbant vis-à-vis des solutions contenant les ions de cuivre (Cu^{2+}). Les différentes méthodes d'analyse utilisées pour caractériser l'hydroxyapatite valorisée sont aussi décrites.

II. 1. Elaboration de la poudre d'hydroxyapatite

Dans notre travail, nous avons élaboré l'hydroxyapatite (HAP) utilisée comme adsorbant à partir du phosphate beige récupéré au niveau des minerais de phosphates de Djebel Onk-Tébessa. La méthode utilisée pour préparer HAP à partir de ces phosphates, source des précurseurs calcium et phosphore, est basée sur les réactions de dissolution et de précipitation rapportées dans le protocole de El Asri et al. [1]. Ainsi, une masse de 30 g du phosphate beige de granulométrie $100 < D < 400$ μm est introduite dans un réacteur batch de volume 1 L. Pour réaliser la réaction de dissolution, le minerai est mis en contact avec un volume de 500 ml d'une solution d'acide nitrique (HNO_3 , P= 65 %) à 1,5M. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue à $T = 25$ °C pendant 2 h. Cette phase de synthèse engendre la libération des ions Ca^{2+} et de l'acide phosphorique H_3PO_4 selon la réaction ci-dessous :



Après dissolution totale du phosphate, le mélange est filtré sous vide. Le filtrat obtenu est neutralisé par la suite avec une solution d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH , P= 25 %) en maintenant le pH entre 10 et 11. Le milieu réactionnel ainsi établi est laissé sous agitation magnétique pendant 24 h. La réaction mise en jeu au cours de cette étape est décrite par l'équation suivante :



Aussitôt la réaction est achevée, le mélange réactionnel est filtré. Le filtrat récupéré est lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché dans l'étuve à 100 °C pendant 24 h et enfin broyé pour avoir des particules de taille homogène. Les différentes étapes

suivies pour récupérer les poudres d'hydroxyapatite HAP sont représentées dans la **Figure II-1**.

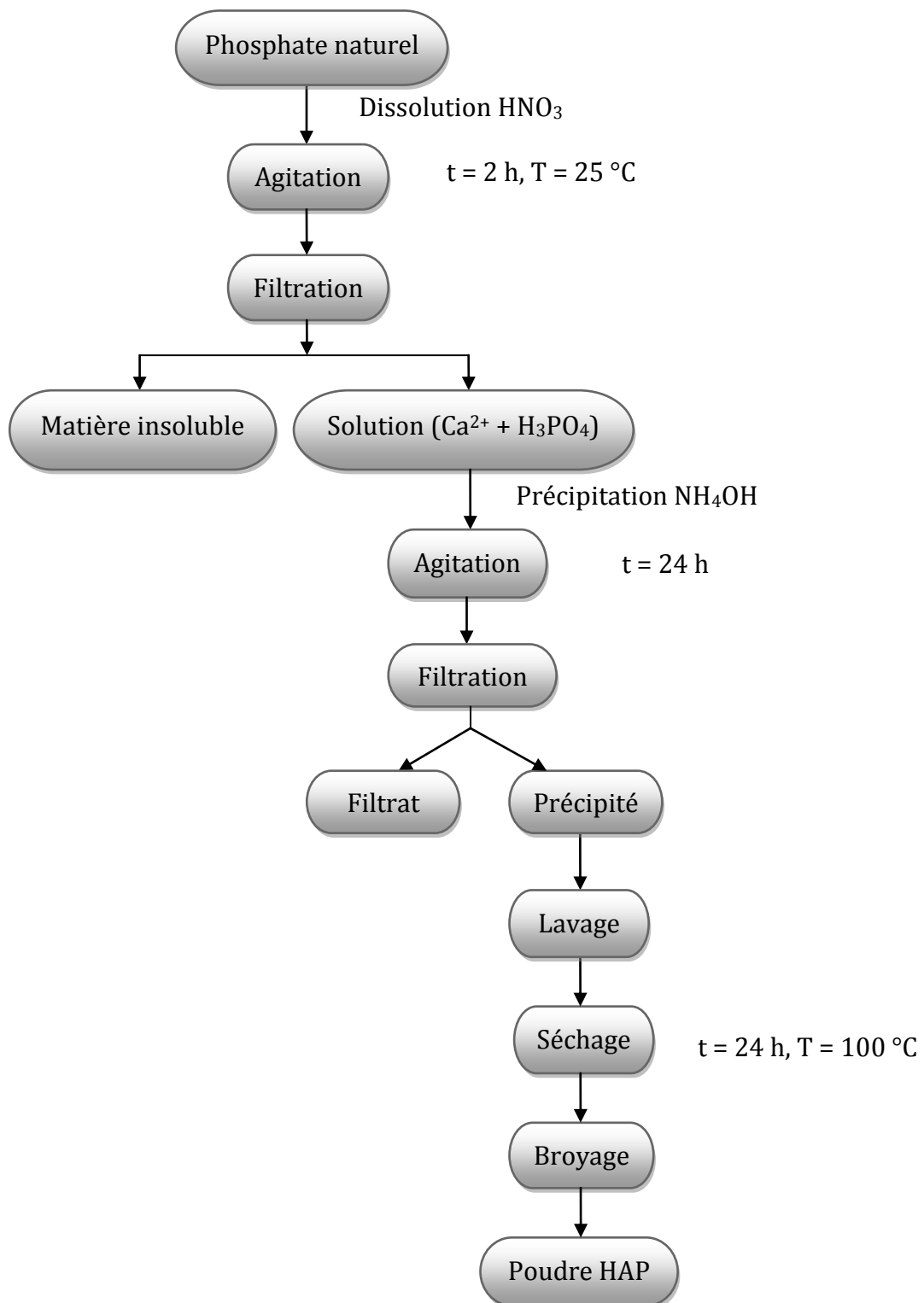


Figure II-1 : Schéma récapitulatif de l'élaboration de la poudre HAP.

II. 2. Techniques de caractérisations

Les différentes techniques de caractérisation utilisées renseignent sur les caractéristiques structurales, chimiques et physicochimiques de HAP et de phosphate beige.

II. 2. 1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour identifier les molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques des liaisons chimiques de la molécule. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon [3].

La caractérisation de nos échantillons par spectroscopie infrarouge est menée sur un spectromètre type IRAffinity-1, Shimadzu-8300 IR-TF. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les pastilles analysées sont préparées dans du bromure de potassium KBr à 97 %.

II. 2. 2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques de l'échantillon analysé [4].

L'analyse des phases cristallines présentes au sein de nos échantillons est effectuée sur un diffractomètre model PHILLIPS X pert (Analytical, System MPD). Les différents diffractogrammes sont collectés dans les conditions d'utilisation $U= 40 \text{ kV}$, $I= 30 \text{ mA}$ et des angles (2θ) compris entre 20° et 60° , avec un pas de 0,01 et un temps de comptage de 6 s par pas. Les différents composés présents sont identifiés grâce à la base de données ICDD-PDF (International Center for Diffraction Data-Powder Diffraction Files) qui recense la position et l'intensité relative de chacun des pics émis par un composé.

II. 2. 3. Analyse texturale

La masse volumique réelle, la masse volumique apparente, le volume poreux total sont déterminés via le protocole appelé : déplacement de liquide. En revanche, le pH point zéro est mesuré en suivant le protocole proposé par Morrison [5].

II. 2. 3. 1. Masse volumique réelle

Après avoir étuvé l'échantillon HAP à 100 °C pendant 24 h afin de le débarrasser de toute son humidité, une masse connue de cet échantillon est mise dans un pycnomètre qui est rempli jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée de masse (m_{eau}). La connaissance du volume du pycnomètre (V_{pyc}), de la masse de HAP utilisée (m_{HAP}) et de la masse totale du pycnomètre rempli (m_T) permet de calculer la masse volumique réelle ($\rho_{réelle}$) de HAP à partir de l'équation suivante :

$$\rho_{réelle} (g \cdot cm^{-3}) = \frac{m_{HAP}}{V_{réel\ de\ HAP}} \quad (Eq. II - 3)$$

Avec :

$$m_T = m_{HAP} + m_{eau} \quad ; \quad V_{réel\ de\ HAP} = V_{pyc} - V_{eau} \quad ; \quad V_{eau} = \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}$$

II. 2. 3. 2. Masse volumique apparente

La méthode utilisée consiste à introduire dans une éprouvette préalablement lavée et séchée, une quantité de HAP correspondant à un volume apparent quelconque. Pour éviter l'adhésion de la poudre sur les parois de l'éprouvette, il est nécessaire de secouer l'ensemble afin d'obtenir un bon tassement de la poudre. La connaissance de la masse de l'échantillon (m_{HAP}) et de son volume apparent (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente (ρ_{app}) de HAP via l'équation ci-dessous :

$$\rho_{app} (g \cdot cm^{-3}) = \frac{m_{HAP}}{V_{app}} \quad (Eq. II - 4)$$

II. 2. 3. 3. Volume poreux total

Le volume poreux total de HAP que nous avons exprimé par V.P.T ($cm^3 \cdot g^{-1}$) est calculé à partir de la formule ci-dessous :

$$V.P.T (cm^3 \cdot g^{-1}) = \left(\frac{1}{\rho_{app}} \right) - \left(\frac{1}{\rho_{réelle}} \right) \quad (Eq. II - 5)$$

II. 2. 3. 4. Porosité

La porosité ε (%) de HAP est calculée à partir des masses volumiques apparente et réelle comme suit :

$$\varepsilon(\%) = 100 - \left(\frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}} \right) \quad (\text{Eq. II - 6})$$

II. 2. 3. 5. Détermination du point de charge zéro (pH_{PZC})

Par définition, le pH_{PZC} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide immergé dans cette dernière est nulle surface nette. Ainsi, la procédure suivie pour la détermination du pH_{PZC} de notre HAP est celle proposée par Rivera-Utrilla et al. [6]. Pour ce faire, des solutions de 50 ml de NaCl à 0,01M sont préparées dans plusieurs erlens. Leurs pH sont ajustés au moyen des solutions de NaOH ou de HCl à 0,01M. Une fois, le pH est constant, une masse $m_{HAP} = 0,15 \text{ g}$ de HAP est rajoutée dans chaque erlen. Ces derniers sont scellés et agités pendant 24 h. Les filtrats ont été récupérés et leurs pH sont mesurés. Le pH_{PZC} correspond au point où : $\text{pH}_i = \text{pH}_f$.

II. 3. Application de HAP dans l'adsorption des ions de cuivre

Pour évaluer les performances de HAP valorisée à partir du phosphate beige, nous l'avons testé comme adsorbant pour éliminer les ions de cuivre (Cu^{2+}).

II. 3. 1. Procédure expérimentale

Le dispositif expérimental que nous avons conçu pour effectuer cette étude est constitué d'un bécher de capacité de 500 ml, dans lequel nous versons un volume de 250 ml de solution de cuivre à traiter, de pH donné et de concentrations connues $[\text{Cu}^{2+}]_0$. Nous déclenchons l'agitation mécanique et le chronomètre à l'instant même où nous rajoutons la masse exigée de HAP dans le réacteur. Au cours du déroulement de la réaction, des échantillons du mélange réactionnel sont prélevés à des intervalles de temps bien défini jusqu'à 90 min. La séparation de la phase liquide (adsorbât) de la phase solide (adsorbant) est réalisée par filtration.

Afin de déterminer les quantités de cuivre adsorbées par HAP en fonction du temps, la solution traitée et filtrée est analysée par mesure d'absorbance via un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) (**Annexe A**) 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-2**.

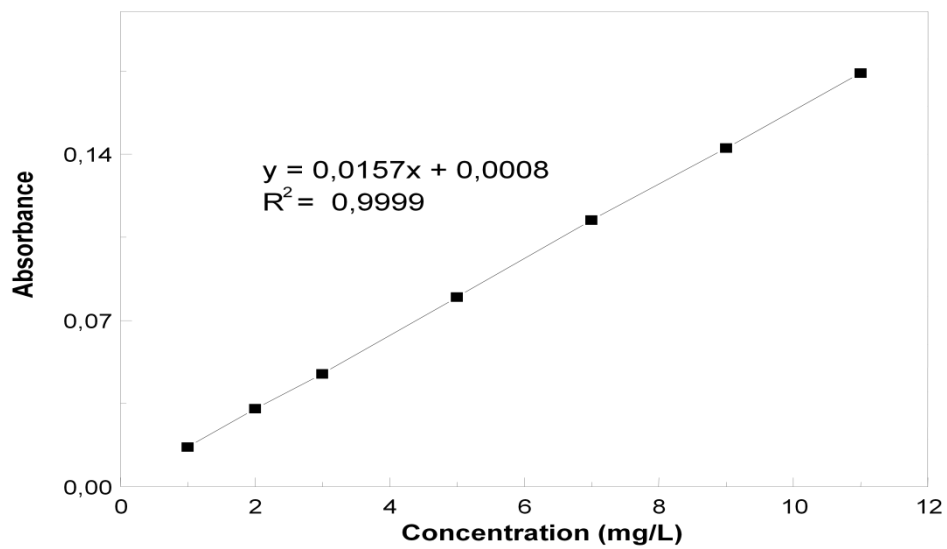


Figure II-2 : Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration de cuivre à la longueur d'onde $\lambda = 324,8$ nm.

Références bibliographiques

- [1] S. El Asri, A. Laghzizil, T. Coradin, A. Saoiabi, A. Alaoui et R. M'hamedi, Conversion of natural phosphate rock into mesoporous hydroxyapatite for heavy metals removal from aqueous solution, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 362 (26), pp 33-38, 2010.
- [2] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Nice, France, 2016.
- [3] E. Martinez, M. Farré, D, Barcelo, Techniques de détermination de composés organiques dans l'environnement, *Techniques de l'ingénieur*, P 3820, 2008.
- [4] C. Verwilghen, Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse III, France, 2006.
- [5] W. H. Morrison, Aqueous adsorption of anions onto oxides at pH levels above the point of zero charge, *Journal of Colloid and Interface Science* 1 (100), pp 121-127, 1984.
- [6] J. R. Utrilla, C. V. G. Pacheco, M. S. Polo, J. J. López, P. Peñalver, O. Pérez, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents, *Journal of Environmental Management* (131), pp 16-24, 2013.

Chapitre III

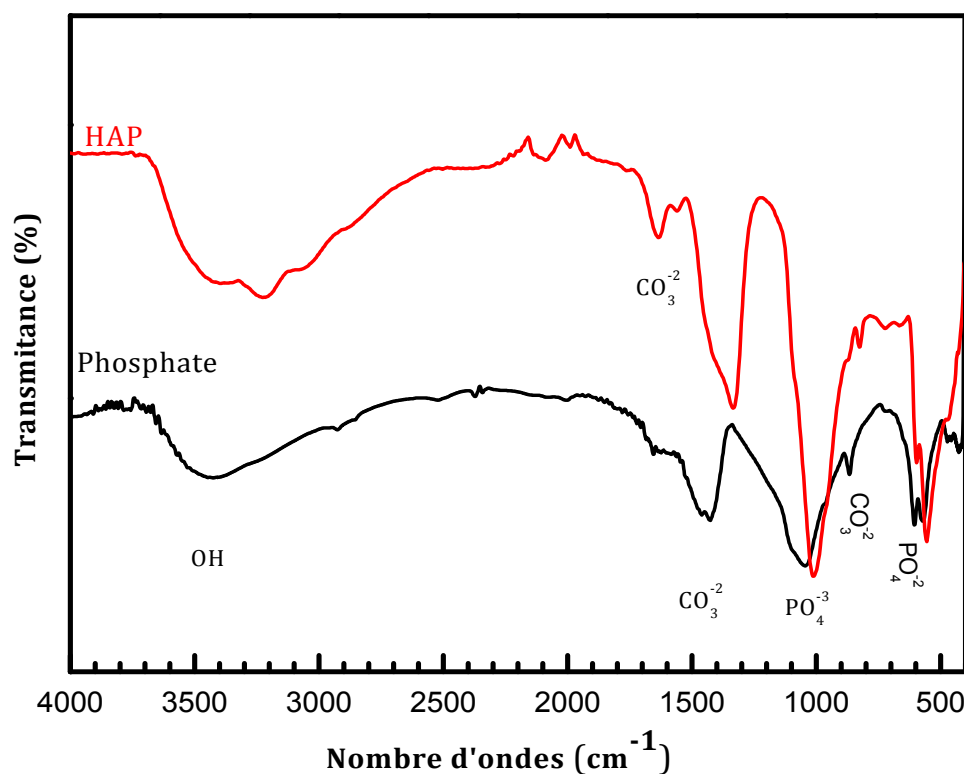
Résultats et discussion

Ce présent chapitre est subdivisé en deux parties, la première regroupe l'ensemble des résultats de la caractérisation de l'hydroxyapatite et du phosphate naturel. La deuxième décrit les différentes étapes suivies pour l'élaboration des modèles mathématiques de simulation du taux d'adsorption de cuivre (II) par l'hydroxyapatite synthétisée via du phosphate naturel beige de Djebel Onk-Tebessa (HAP). Les équations de modèle sont déterminées sur la base d'un programme séquentiel composé d'un plan composite centré.

III. 1. Caractérisation de la poudre d'hydroxyapatite

III. 1. 1. Analyse spectroscopie FTIR

Les spectres d'adsorption infrarouge des poudres HAP et phosphate, illustrés sur la **Figure III-1**, révèlent la présence de bandes d'absorption relatives aux groupements PO_4^{3-} et OH^- caractéristiques de la structure apatitique.



Figures III-1 : Spectres infrarouge des poudres d'hydroxyapatite et de phosphate naturel.

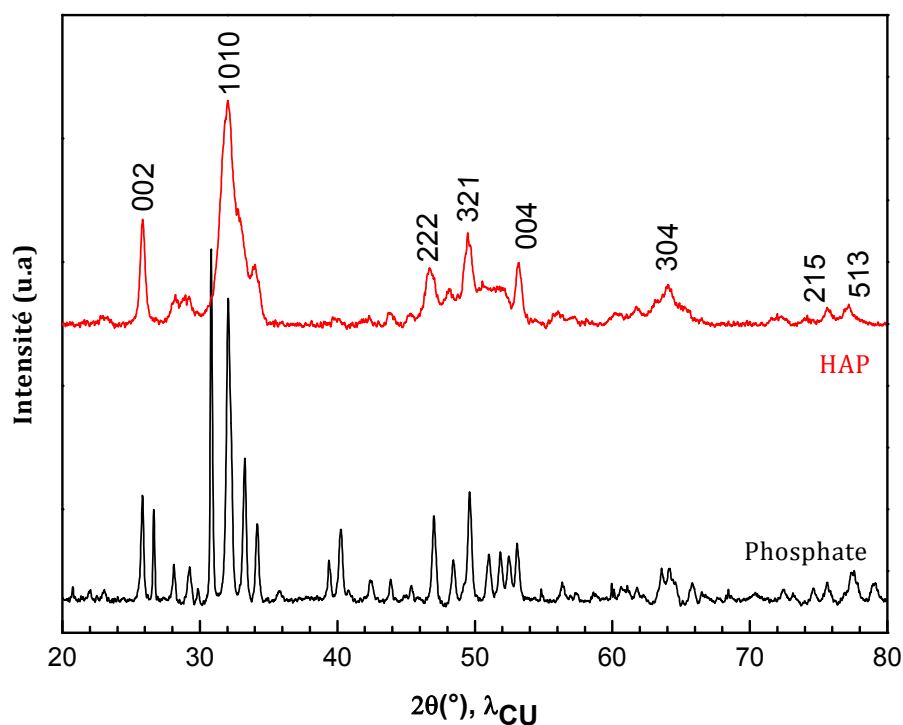
Le spectre de phosphate (**Figure III-1**) révèle une bande de vibrations dans le domaine entre 2700 et 3700 cm^{-1} , attribuée aux groupes OH, tandis que les pics intenses et pointus à 1035 cm^{-1} , 605 cm^{-1} et 570 cm^{-1} sont attribués aux groupements

phosphates PO_4 . Les bandes à 872 cm^{-1} et 1432 cm^{-1} indiquent la présence de groupes CO_3 dans la matrice d'apatite [1]. Par ailleurs, le spectre de la poudre HAP décèle une bonne résolution structurale des bandes et une diminution relative d'intensité de certaines. Ce spectre de HAP se distingue via les bandes caractéristiques aux fréquences de vibration des ions OH^- et PO_4^{3-} de la structure apatitique, qui apparaissent clairement à 3204 cm^{-1} pour les ions OH^- [3] et à $1011, 605$ et 558 cm^{-1} pour les ions PO_4^{3-} [4].

III. 1. 2. Analyse par DRX

Afin de confirmer les informations soutirées de la résolution FTIR et de vérifier que la structure cristalline de l'hydroxyapatite et de phosphate est bien obtenue, une analyse par diffraction des rayons X des poudres HAP et phosphate a été réalisée pour des valeurs 2θ comprises entre 20° et 80° . Les diffractogrammes obtenus (Figure III-2) dévoilent :

- pour le phosphate : un profil d'une phase bien cristallisée, traduit par des raies de diffraction bien résolues et intenses, de structure purement apatitique, ce qui concorde avec les résultats trouvés par le FTIR. Son analyse indique la présence de tous les pics, qui correspondent à des éléments phosphatés et aux carbonates apatitiques.



Figures III-2 : Diffractogrammes des poudres HAP et phosphate naturel.

- pour HAP : un profil d'une phase male cristallisée, traduit par des rais de diffraction larges et mal résolues. Son analyse indique la présence de tous les pics inscrits dans les fiches de références JCPDS N° 00-009-0432, JCPDS N° 00-055-0898 et JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) correspondants à l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) et au β -tricalcium phosphate (β -TCP : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [5, 6].

La taille moyenne des cristallites de HAP ont été estimés via la formule de Scherrer suivante [5] :

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. III - 1})$$

Avec :

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.

Les résultats obtenus révèlent que la poudre d'hydroxyapatite synthétisée à partir du phosphate naturel beige de Djebel Onk-Tebessa (HAP) est de taille nanométrique ; soit $D_{hkl}(\text{HAP}) = 27,22 \text{ nm}$.

III. 1. 3. Analyse texturale

Les valeurs calculées de la masse volumique réelle, Masse volumique apparente, Volume total poreux, porosité et pH_{pzc} de la poudre hydroxyapatite sont consignées dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de la poudre HAP.

Paramètres	Valeurs
Masse volumique réelle (g/cm^3)	1,248
Masse volumique apparente (g/cm^3)	0,505
Volume total poreux (g/cm^3)	1,1789
Porosité (%)	59,53
Point de charge zéro pH _{pzc}	7,50

D'après les résultats de ce tableau, la poudre d'hydroxyapatite (HAP) représente une porosité moyenne ce qui nous confirme la possibilité d'utilisée ce matériau comme un adsorbant pour l'étude du phénomène de l'adsorption de cuivre. Cependant, concernant le point de charge zéro (pHpzc), la valeur trouvée est pratiquement proche de celle présentée par Meski [7]. Ainsi, en dessous de cette valeur de pHpzc = 7,50, la surface de notre poudre HAP est globalement positive, et au-dessus, elle est négative.

III. 2. Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du cuivre par HAP

III. 2. 1. Modélisation du processus d'adsorption du cuivre par HAP

III. 2. 1. 1. Plan d'expérimentation

Afin de pouvoir établir les équations représentatives des modèles des plans d'expériences adaptées pour l'étude de l'élimination de cuivre par HAP, il est recommandé de définir les paramètres expérimentaux constants et ceux qui varient au cours des expériences. Ainsi, le temps de contact, le volume de la solution (V_R) et la vitesse d'agitation sont gardés constantes alors que la concentration initial en cuivre, la masse de HAP et le pH de la solution prennent alternativement les valeurs indiquées dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Variables réelles	Variables centrées réduites	Niveau bas		Point centrale	Niveau haut	
		$\alpha = -1,68$	-1	0	+1	$\alpha = +1,68$
Z_1 : pH	x_1	2	3,22	5	6,78	8
Z_2 : $[Cu^{2+}]_0$ (mg/L)	x_2	10	28,21	55	81,78	100
Z_3 : $[HAP]_0$ (g/L)	x_3	1	1,36	2,5	3,14	4

Les variables centrées réduites x_1 , x_2 et x_3 correspondent respectivement aux variables réelles z_1 , z_2 et z_3 . Elles sont déterminées par l'application de la formule de passage suivant :

$$x_j = \left(\frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \right), j = 1, 2, \dots, k \quad (\text{Eq. III - 2})$$

Avec

$$Z_j^0 = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2}$$

Où :

x_j : variable réduite ou codée ;

Z_j : variable réelle ;

Z^0 : variable réelle correspondante au centre du domaine ;

ΔZ_j : l'unité de l'intervalle de la variation ;

Z_{jmin} : valeur minimale de la variable réelle ;

Z_{jmax} : valeur maximale de la variable réelle.

Par ailleurs, la réponse (y) à modéliser est le taux d'absorption de cuivre sur HAP qui est défini par :

$$y(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. III - 3})$$

Avec :

C_0 : concentration initiale en polluant (cuivre) ;

C_t : concentration en polluant (cuivre) à l'instant t .

III. 2. 1. 2. Elaboration du modèle de second degré

Le modèle mathématique postulé représentant la variation du taux d'adsorption du cuivre en fonction des paramètres opératoires considérés (x_1, x_2, x_3) est basé sur le plan composite centré (PCC). Dans notre cas, le modèle postulé est un modèle à 10 coefficients qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_{12} + b_{13}x_{13} + b_{23}x_{23} + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (\text{Eq. III - 4})$$

Où :

\hat{y} : réponse estimée (taux d'adsorption de cuivre sur HAP) ;

x_1, x_2, x_3 : variables centrées réduites ;

b_0 : valeur moyenne de la réponse ;

b_1, b_2, b_3 : effets linéaires ;

b_{12}, b_{13}, b_{23} : effets d'interactions doubles ;

b_{11}, b_{22}, b_{33} : effets quadratiques.

Pour élaborer le modèle de second degré, nous devons conserver les résultats des 8 essais du plan factoriel complet, y compris ceux des six essais effectués au centre du

domaine d'étude. Ces derniers sont nécessaires pour déterminer la propriété d'isovariance par rotation. A l'ensemble ainsi construit, nous rajoutons six expériences complémentaires du plan en étoile (α) (**voire Annexe B**). Les valeurs des paramètres correspondants aux essais en étoile sont consignées dans le **Tableau III.1** tandis que la matrice des expériences adaptées pour déterminer les valeurs des coefficients de l'équation (**Eq. III – 4**) est représentée sur le **Tableau III.3**.

Tableau III.3 : Matrice des expériences correspondant à un modèle de second degré.

N	z_1	z_2	z_3	x_0	x_1	x_2	x_3	y (%)
1	3,22	28,21	1,36	+1	-1	-1	-1	98,13
2	6,78	28,21	1,36	+1	+1	-1	-1	58,02
3	3,22	81,78	1,36	+1	-1	+1	-1	97,42
4	6,78	81,78	1,36	+1	+1	+1	-1	65,3
5	3,22	28,21	3,14	+1	-1	-1	+1	99,4
6	6,78	28,21	3,14	+1	+1	-1	+1	62,25
7	3,22	81,78	3,14	+1	-1	+1	+1	96,35
8	6,78	81,78	3,14	+1	+1	+1	+1	66,15
9	5	55	2,5	+1	0	0	0	88,96
10	5	55	2,5	+1	0	0	0	89,1
11	5	55	2,5	+1	0	0	0	89
12	5	55	2,5	+1	0	0	0	88,9
13	5	55	2,5	+1	0	0	0	89,2
14	5	55	2,5	+1	0	0	0	88,89
15	2	55	2,5	+1	-1,68	0	0	93,5
16	8	55	2,5	+1	+1,68	0	0	34,46
17	5	10	2,5	+1	0	-1,68	0	88,19
18	5	100	2,5	+1	0	+1,68	0	90,9
19	5	55	1	+1	0	0	-1,68	88,16
20	5	55	4	+1	0	0	+1,68	90,78

III. 2. 1. 3. Calcul des coefficients du modèle

Le calcul des coefficients des effets linéaires et d'interaction de l'équation de régression (*Eq. III – 4*) s'effectue via la formule (*Eq. B – 2*) de l'annexe A. Leurs valeurs sont regroupées dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4 : Valeurs des coefficients du modèle de second degré.

Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interactions et quadratiques					
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{11}	b_{22}
89,012	-17,498	0,877	0,709	1,867	0,61	-0,715	-8,892	0,165	0,138

III. 2. 3. Analyse statistique de l'équation de régression

III. 2. 3. 1. Vérification de la signification des coefficients

Le test de Student (*Eq. B – 3*) de l'annexe A permet de déterminer si parmi les coefficients du modèle, il existe des coefficients non significatifs, lesquels seront éliminés de l'équation car leurs influences sur le taux d'adsorption sont négligeables. Pour cela, nous déterminons:

1. la variance de reproductibilité $S_{rep}^2 = 0.014$;
2. l'écart type moyen Sb_j pour chaque effet.

Puis nous calculons les t_j correspondants à chaque effet. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau III.5**.

Tableau III.5 : Valeurs de t_j du test de Student.

Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interactions et quadratiques					
	t_0	t_1	t_2	t_3	t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{11}	t_{22}
1802,87	533,917	26,772	21,649	43,630	14,251	16,704	278,398	5,178	4,346

Pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degré de liberté $f = n_0 - 1 = 5$, la valeur tabulée du test de Student relative à un test bilatéral est égale à $t_{0,05}(5) = 2,57$ (**Annexe C**). Comme toutes les valeurs calculées de t_j sont supérieures à la valeur tabulée, alors tous les coefficients b_j correspondant sont significatifs.

III. 2. 3. 2. Vérification de la validation du modèle

A. Recherche de biais

Avant de valider le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence du biais à l'aide du test de Fisher-Snedecor représenté par (**Eq. B – 4**) de l'annexe B.

Comme la valeur calculée du test de Fisher- Snedecor : $F = 2,719$ est inférieure à la valeur tabulée pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$, soit $F_{0,95}(n - \lambda, n_0 - 1) = F_{0,95}(10,5) = 4,74$ (**Annexe D**), nous pouvons confirmer que le modèle de second degré représentant le taux d'adsorption du cuivre sur HAP n'est pas biaisé.

B. Test de signification de la régression

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression par le test de Fisher représenté par l'équation (**Eq. B – 5**) de l'annexe A. La valeur calculée du test de Fisher est égale à $F = 15035,4$ tandis que la valeur tabulée $F_{0,95}(\lambda - 1, N - \lambda) = F_{0,95}(9,10) = 3,02$ (**Annexe D**). Cette dernière étant inférieure à celle calculée, nous pouvons donc conclure que l'équation de régression adaptée pour traduire le taux d'adsorption de cuivre sur HAP peut être considérée comme adéquate et valide à 95 %. L'équation de ce modèle s'écrit alors :

$$\hat{y} = 89,012 - 17,498x_1 + 0,877x_2 + 0,709x_3 + 1,867x_{12} + 0,61x_{13} - 0,715x_{23} - 8,892x_1^2 + 0,165x_2^2 + 0,138x_3^2 \quad (\text{Eq. III – 5})$$

III. 2. 3. 3. Evaluation de la qualité des modèles

A. Plan d'expérimentation

Cette évaluation se fait en comparant les réponses mesurées expérimentalement aux frontières du domaine d'étude à celles obtenues à partir du modèle prédictif via le calcul des erreurs relatives données par l'expression suivante :

$$\text{Erreurs (\%)} = \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \times 100 \quad (\text{Eq. III – 6})$$

Avec :

y_i : réponse mesurée expérimentalement ;

\hat{y}_i : réponse calculée à partir du modèle prédit.

Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le **Tableau III.6**.

Tableau III.6 : Valeurs des erreurs relatives aux frontières et au centre du domaine d'étude.

N	y (%)	\hat{y} (%)	Erreurs (%)
1	98,13	98,098	0,032
2	58,02	58,145	0,216
3	97,42	97,548	0,131
4	65,3	65,065	0,358
5	99,4	99,727	0,329
6	62,25	62,214	0,056
7	96,35	96,317	0,033
8	66,15	66,274	0,188
9	93,5	93,312	0,200
10	34,46	34,516	0,162
11	88,19	88,004	0,209
12	90,9	90,953	0,058
13	88,16	88,212	0,059
14	90,78	90,596	0,202

L'observation des erreurs relatives répertoriées dans ce Tableau, montre que l'écart maximal entre les taux d'adsorption de cuivre (y_i) et ceux donnés par le modèle mathématique prédit (\hat{y}_i) n'atteignent pas 1 %, ce qui permet d'avancer que l'équation de second degré retenue pour expliquer l'adsorption du cuivre par le HAP simule très bien l'expérience aux frontières du domaine d'étude.

B. Point au centre

Le test de validation au centre du domaine d'étude nous permet de détecter d'éventuels écarts de linéarité et qui ne peuvent être détectés par les erreurs aux bornes des intervalles étudiés. Ainsi, l'écart relatif entre la valeur moyenne du taux d'adsorption de cuivre des quatre essais répétés au centre $\bar{y}_0 = 89,008$ et celle estimée par le modèle au centre du domaine d'étude $\hat{y}(0, 0, 0, 0, 0, 0) = 88,96$, est approximativement de 5 %. Cette valeur étant la limite de l'erreur tolérée, ce qui indique que notre modèle postulé est conforme à l'expérience même au centre du domaine d'étude et simule bien le

procédé d'adsorption de cuivre sur HAP pour le niveau de signification choisi.

C. Calcul de coefficient de détermination

Pour évaluer le degré d'explication de notre modèle par rapport aux réponses mesurées, nous avons fait appel au coefficient de détermination (**Eq. B – 6**); soit $R^2 = 0,999$. Sa valeur est pratiquement proche de 1, ce qui signifie que toutes les variations de la réponse (y), dans le domaine d'étude choisi, sont expliquées convenablement par l'équation de régression postulée.

D. Analyse des résidus

L'analyse des résidus de notre modèle prédit est illustrée sur la **Figure III-3**. Les résidus (ε) sont calculés à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i \quad (\text{Eq. III – 7})$$

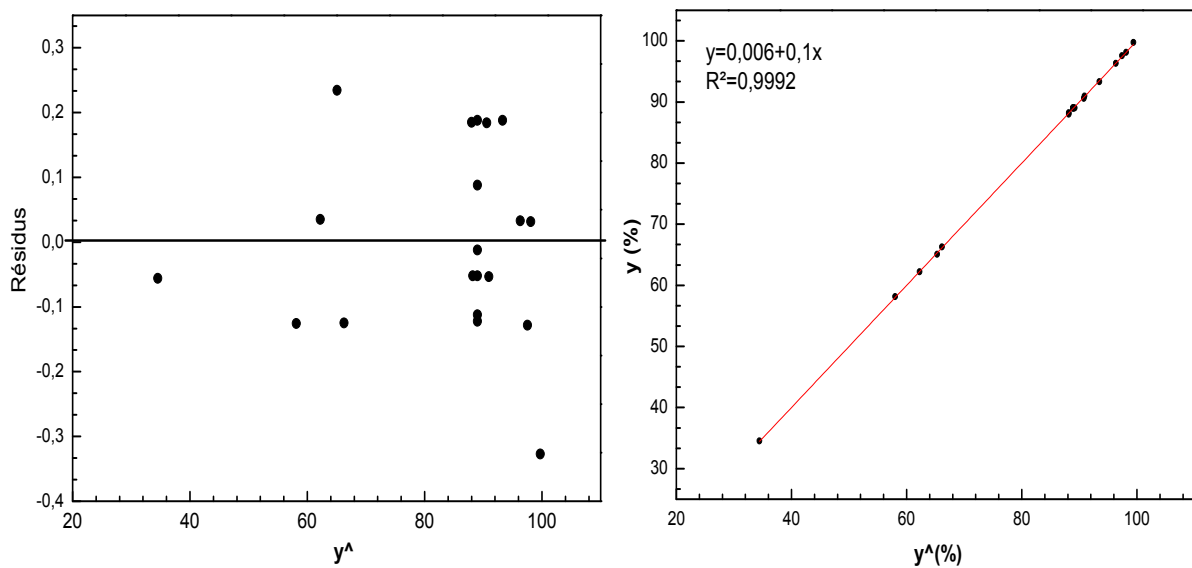


Figure III-3 : Diagramme des résidus

L'évolution du taux d'adsorption mesuré (y_i) en fonction du taux d'adsorption calculé (\hat{y}_i); révèle une cohérence parfaite qui traduit l'absence de toutes erreurs systématiques. Par ailleurs, le diagramme des résidus de la Figure III-1 à gauche, ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites \hat{y}_i et les résidus (ε), car les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit également l'absence d'informations dans les résidus ce qui nous permet d'affirmer que toutes les variations de la réponse sont expliquées par le modèle prédit (**Eq. III – 5**).

III. 2. 4. Exploitation du modèle de second degré

III. 2. 4. 1. Etude des effets principaux et d'interaction

L'étude des effets principaux et d'interaction du modèle de second degré postulé (*Eq. III – 5*) :

$$\hat{y} = 89,012 - 17,498x_1 + 0,877x_2 + 0,709x_3 + 1,867x_{12} + 0,61x_{13} - 0,715x_{23} - 8,892x_1^2 + 0,165x_2^2 + 0,138x_3^2$$

Permet de distinguer l'influence des trois paramètres opératoires étudiés sur l'adsorption de cuivre (II) par HAP. La première étude consiste à voir l'influence de chaque facteur dans l'absolu, c'est-à-dire, en abstraction des autres influences. Quant à la seconde, elle consiste à cerner l'influence combinée de deux facteurs à la fois, en abstraction du troisième.

- **Effet du pH de la solution à traiter**

La valeur négative de $b_1 = -17.498$, relatif au pH, indique que, majoritairement les milieux acides favorisent mieux l'adsorption du cuivre contrairement aux milieux basique. Les courbes expérimentales et théoriques interprétant l'évolution du taux d'adsorption de cuivre (II) en fonction du pH de la solution à traiter, pour des valeurs constantes des deux autres paramètres, sont illustrées sur la **Figure III-4**.

La concordance observée entre les points expérimentaux et ceux théoriques nous autorise d'avancer que le modèle mathématique de second degré retenu explique bien le phénomène étudié dans tout le domaine expérimental considéré. Les tracés montrent également que quelles que soient les conditions expérimentales, la diminution du pH de la solution a un effet bénéfique sur le taux d'adsorption. Chose qui est due probablement au double effet que joue la présence des ions OH vis-à-vis des surfaces de l'adsorbât et de l'adsorbant lorsqu'ils sont présents en solution à des quantités importantes et aussi à l'effet conjugué des trois paramètres étudiés à la fois. En outre, les tracés révèlent l'existence des interactions pH- $[Cu^{2+}]_0$ ($b_{12} = +1,8675$). Cependant, les tracés laissent apparaître des interactions moyennement faibles entre pH- m_{HAP} ($b_{13} = +0.61$).

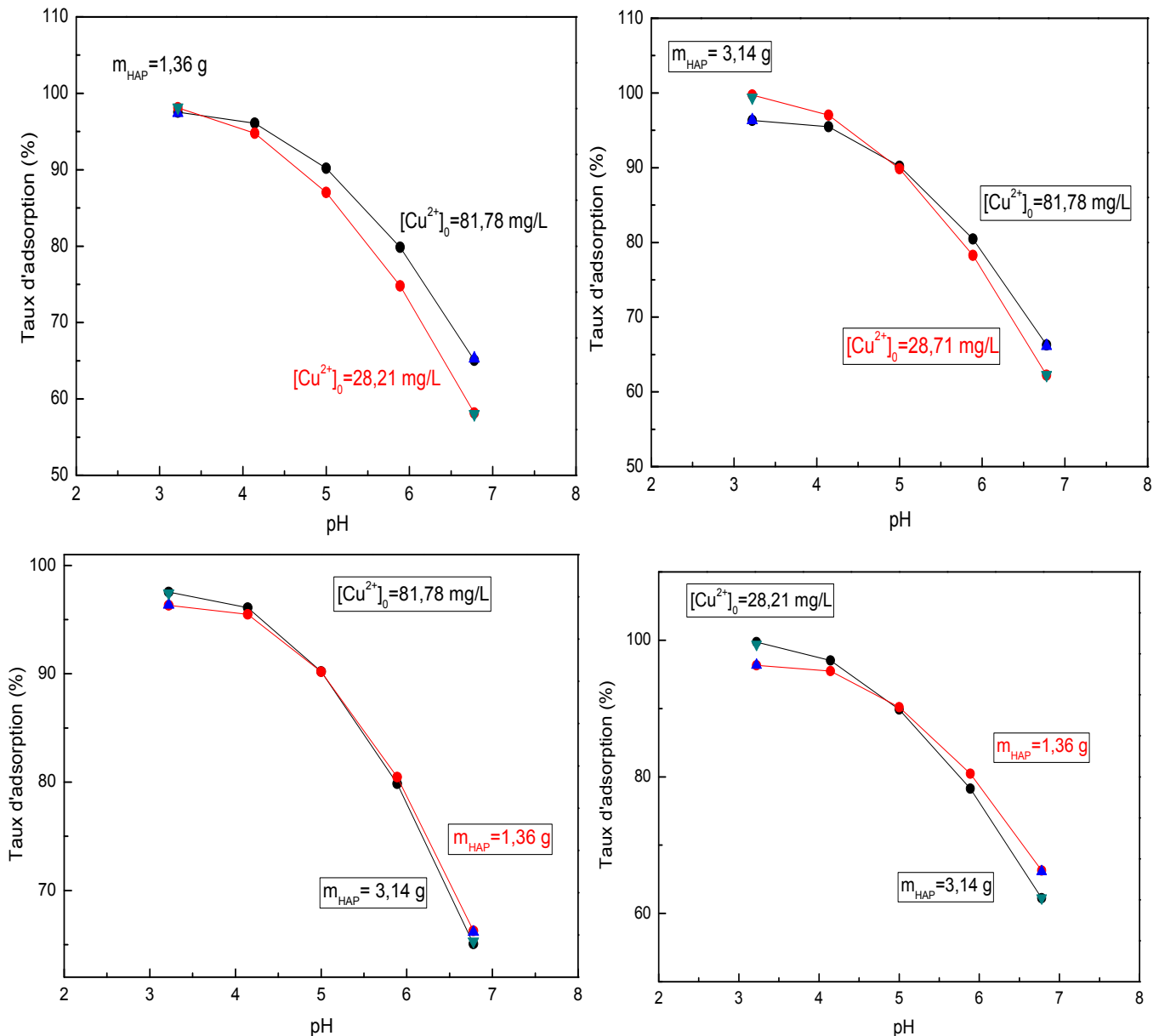


Figure III-4: Influence du pH de la solution sur le taux d'adsorption de cuivre.

Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales (Δ).

- **Effet de concentration initiale en cuivre**

L'effet de la concentration traduit par les coefficients de régression $b_2 = +0,877$ dans le modèle prédit révèle d'une manière générale que le taux d'adsorption est meilleur en milieu concentré. Les concentrations initiales plus élevées sont donc recommandées pour l'adsorption de cuivre par HAP. Cette constatation est confirmée par les tracés de l'évolution du taux d'adsorption de cuivre en fonction de leurs

concentrations pour des valeurs constantes des deux autres paramètres (**Figure III-5**). En revanche, il est à noter qu'une forte interaction $[Cu^{2+}]_0$ - m_{HAP} ($b_{23} = -0,715$) est enregistrée aux alentours des concentrations élevées à pH= 3.22.

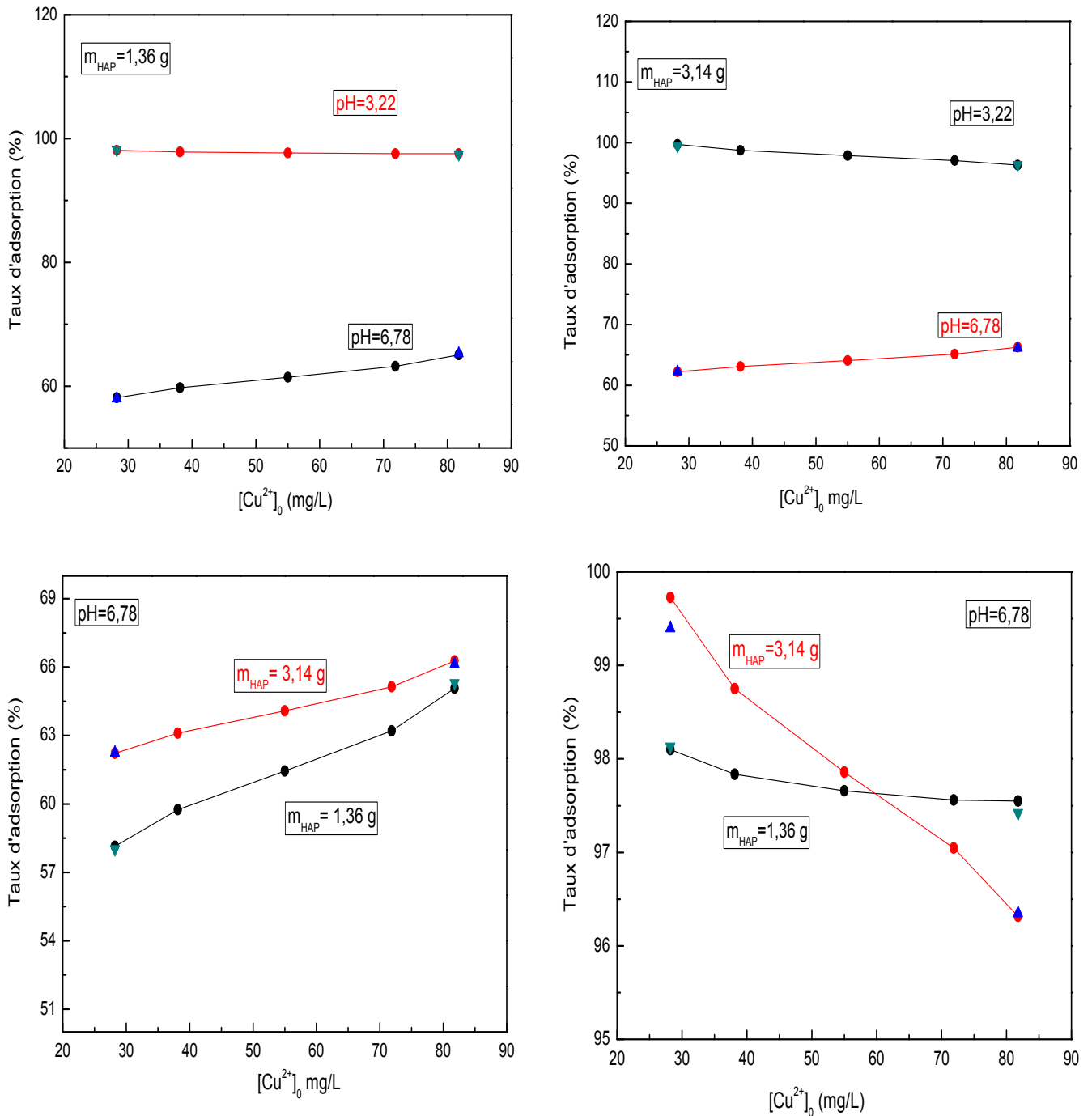


Figure III-5 : Influence de la concentration initiale de cuivre sur son taux d'adsorption. Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales (Δ).

• **Effet de la masse de HAP**

La valeur positive du coefficient de régression $b_3 = +0.709$ révèle que pour avoir une bonne adsorption de cuivre, il est préférable d'utiliser des masses importantes de HAP. Les courbes donnant l'évolution du taux d'adsorption cuivre (II) en fonction de la masse de HAP pour des valeurs constantes des deux autres et voient l'adsorption augmenté en fonction de la masse de HAP ajoutée, ce qui interprète son effet bénéfique.

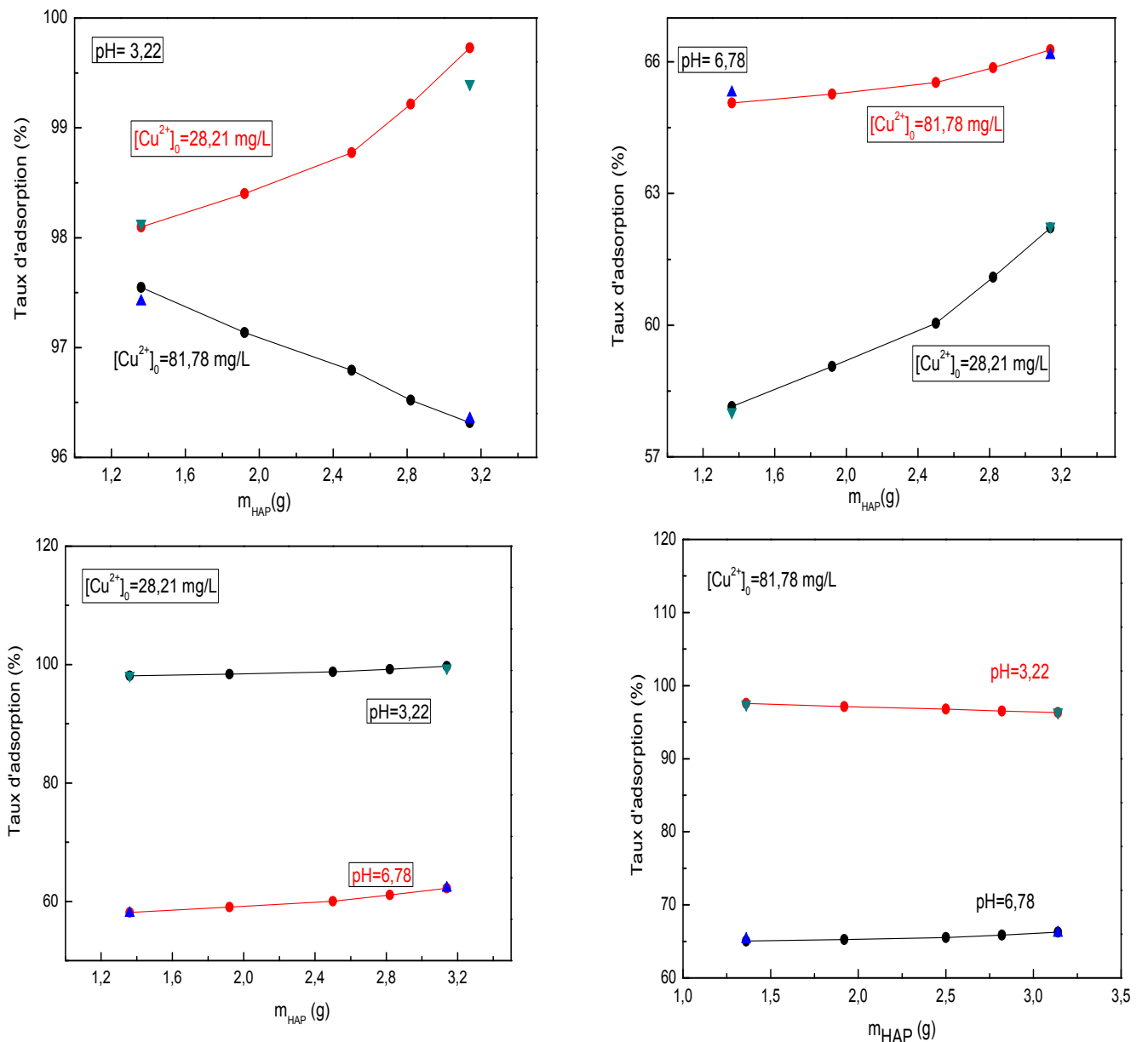


Figure III-6 : Influence de la masse de HAP sur le taux d'adsorption de cuivre.

Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales (Δ).

III. 3. Optimisation

L'utilisation du modèle mathématique de second degré basé sur le plan composite centré pour l'étude de l'adsorption de cuivre sur HAP, était dans le but de pouvoir accéder à la combinaison des trois paramètres opératoires conduisant à la meilleure réponse du taux d'adsorption. Au fait, la résolution mathématique de l'équation (**Eq. III – 5**) nous a conduits au système d'équation suivant :

$$\begin{cases} \frac{d\hat{y}}{dx_1} = -17,498 + 1,867x_2 + 0,61x_3 - 17,784x_1 = 0 \\ \frac{d\hat{y}}{dx_2} = 0,877 + 1,867x_1 - 0,715x_3 + 0,33x_2 = 0 \\ \frac{d\hat{y}}{dx_3} = 0,709 + 0,61x_1 - 0,715x_2 + 0,276x_3 = 0 \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équation ne peut se faire que numériquement. Ainsi, pour pouvoir d'accéder à la combinaison des trois paramètres opératoires conduisant à la meilleure réponse désirée. Cette recherche d'optimum se fait par une résolution graphique en utilisant le tracé des courbes de surfaces de réponses et d'isoréponses.

La surface de réponses obtenue en traçant le taux d'adsorption (y) e dans le plan $x_1 - x_2$: pH - $[Cu^{2+}]_0$ pour $x_3 = 0$, est représentée sur la **Figure III-7**. Le tracé est réalisé à l'aide du logiciel STATISTICA.

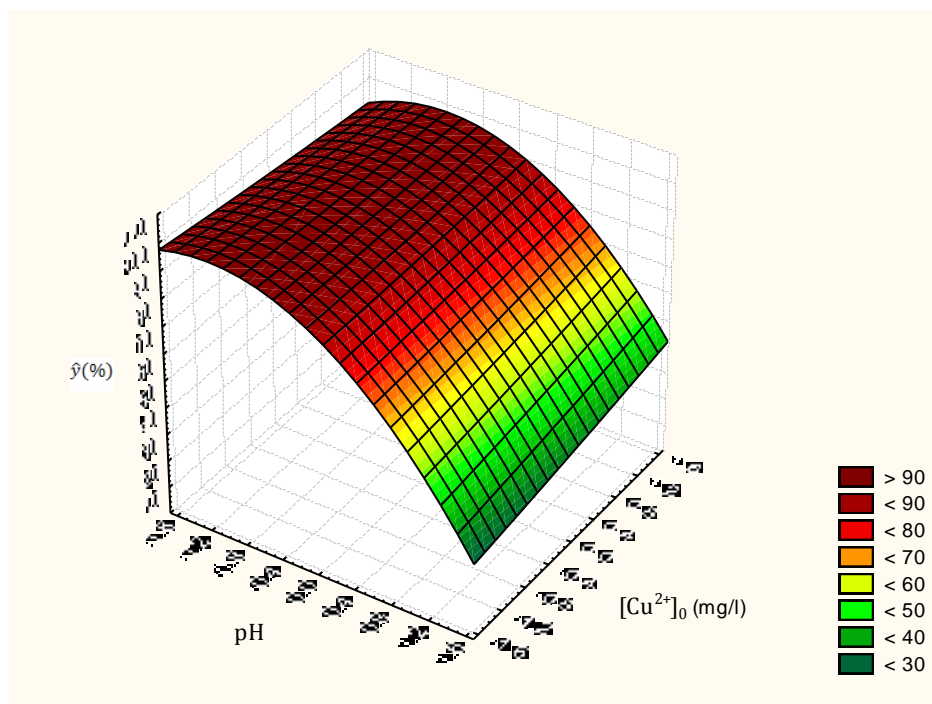


Figure III-7 : Courbe de surface de réponses du taux d'adsorption du cuivre par HAP le plan pH- $[Cu^{2+}]_0$ à : $[HAP]_0 = 2,5$ g/L.

Le tracé de la Figure III-7 n'exhibe pas la présence d'un optimum dans le domaine d'étude. Cependant, il nous permet de cerner les conditions pour lesquelles on aura le meilleur taux d'adsorption. Ainsi, pour avoir un taux d'adsorption des ions de cuivre par HAP qui dépasse 90 %, il est recommandé de fixer le pH à 2 et de varier la concentration initiale du cuivre entre 10 et 100 mg/L ou une masse d'adsorbant de 2,5 g.

Références bibliographiques

- [1] S. El Asri, A. Laghzizil, A. Saoiabi, A. Alaoui, K.El Abassi, R. M'hamdi, T. Coradin, A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock, *Colloids and Surfaces A : physicochemical and engineering aspects* (350), pp 73-78, 2009.
- [2] S. Ziani, S. Meski, H. Khireddine, Characterization of magnesium doped hydroxyapatite prepared by sol gel process, *International Journal of Applied Ceramic Technology* (11), pp 83- 91, 2014.
- [3] 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.
- [4] S. Koutsopoulos, Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals : a review study on the analytical methods, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* (62), pp 600–612, 2002.
- [5] A. Farzadia, F. Bakhshib, M. S. Hashjin, M. A. Eydivand, N. A. Osmana, Magnesium incorporated hydroxyapatite : Synthesis and structural properties characterization, *Ceramics International* (40), pp 6021-6029, 2014.
- [6] P. Y. Inamura, F. H. Kraide, W. S. Drumond, N. B. de Lima, E. A. B. Moura, N. L. del Mastro, Ionizing radiation influence on the morphological and thermal characteristics of a biocomposite prepared with gelatin and Brazil nut wastes as fiber source, *Radiation Physics and Chemistry* (84), pp 66-69, 2013.
- [7] S. Meski, Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, 2012.

Conclusion générale

Ce travail, réalisé au niveau du laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Bouira, avait pour objectifs d'élaborer un adsorbant apatitique peu coûteux, à partir d'un phosphate naturel beige de Djebel Onk-Tebessa ; Algérie, et l'appliquer pour adsorber le cuivre (II) en solution aqueuse. En adoptant les plans d'expériences basés sur le plan composite centré (PCC) pour l'étude de l'effet des paramètres opératoires.

Dans la première partie, nous avons synthétisé une poudre d'hydroxyapatite (HAP) par la méthode de précipitation en utilisant comme précurseurs l'acide phosphorique (H_3PO_4) et le phosphate beige naturel comme source de phosphore et de calcium. Il ressort des analyses FTIR et DRX, que l'hydroxyapatite synthétisée via le phosphate beige naturel est stœchiométrique, carbonatée, de taille nanométrique et mal cristallisée.

La seconde partie, quant à elle, regroupe tous les tests effectués dans le cadre de la modélisation et de l'optimisation du procédé d'adsorption de cuivre sur notre poudre HAP ainsi synthétisée. En effet, cette étude nous a permis de concevoir un modèle mathématiques de deuxième degré qui traduit l'évolution du taux d'adsorption (réponse y_i) de cuivre (II) par HAP en fonction des paramètres opératoires étudiés (facteurs), à savoir : le pH de la solution à traiter (x_1), la concentration initiale de cuivre (x_2) et la masse de HAP appliquée (x_3).

La validation par les tests statistiques, du modèle de deuxième degré prédit, obtenu après expérimentation, confirme que ce modèle basé sur le PCC interprète et simule parfaitement le phénomène d'adsorption étudié. Cependant, l'analyse et l'exploitation de ce modèle nous a permis de mettre en relief les constatations suivantes :

- l'adsorption de cuivre par l'HAP synthétisée est favorisée à des pH acide.
- le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de concentration de cuivre et la masse de HAP.
- le taux d'adsorption, selon le modèle de second ordre, est maximale à (pH = 2, $[Cu^{2+}]_0 = [10; 100]$ mg/L, $[HAP]_0 = 2,5$ g/L).

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 ;
- utilisation d'autres modèles des plans d'expériences afin de pouvoir pousser l'étude dans le sens de l'optimisation (PCC).

ANNEXES

Annexe A

Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique qui étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. Elle permet de doser plus de soixante-dix éléments chimiques (métaux et non-métaux) à des concentrations inférieures au mg/L (ppm) [1]. Son principe se base sur l'absorption de radiations d'une certaine longueur d'ondes par des atomes libres à l'état fondamental. Au fait, une source de rayonnement émet des radiations spécifique correspondant à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de l'échantillon à analyser. L'analyte doit être transformé en atomes libres à l'état fondamental capables d'absorber une partie de ce rayonnement. Le rayonnement non absorbé passe par un monochromateur jusqu'à un détecteur. L'absorption est ensuite mesurée, elle dépend directement du nombre de particules à l'état fondamental qui est en fonction linéaire de la concentration de l'analyte :

$A = k c$, où k est un coefficient propre à chaque élément

Références bibliographiques

[1] : Pr. Maghchiche, « spectrométries d'absorption et d'émission atomiques », cours 3^{ème} année pharmacie, Université de Batna2.

Annexe B

A.1. Plan composite centré

Le plan composite centré (PCC) fait partie des plans pour surface de réponses qui sont utilisés pour la recherche d'optimum dans le domaine expérimental. Il est basé sur un modèle de second degré qui s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j=1}^k \sum_{u \neq j}^k b_{ju} x_j x_u + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 \quad (\text{Eq. B - 1})$$

Où : \hat{y} : réponse calculée à partir du modèle mathématique adopté ;

x_j : variables codées (variables centrées réduites) ;

b_0, b_j, b_{ju}, b_{jj} : coefficients du modèle mathématique adopté :

b_0 : terme constant ou moyenne ;

b_j : effets linéaires ;

b : effets d'interactions doubles ;

b_{jj} : effets quadratiques ;

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel ($n_f = 2^k$, k : nombre de facteur étudié), complété par des expériences au centre du domaine d'étude (n_0) et des essais en étoile ($n_\alpha = 2k$). Le nombre total d'essais (N) à réaliser est alors :

$$N = n_f + n_0 + n_\alpha$$

Les valeurs du paramètre α et du nombre n_0 de points au centre sont fonction du nombre de facteurs k du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan (Tableau B-1) [1].

Tableau B-1 : Valeurs de α et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite.

k	2	3	4	5	$2^{(5-1)}$	6	$2^{(6-1)}$
n_f 2^k ou $2^{(k-p)}$	4	8	16	32	16	64	32
n_α	4	6	8	10	10	12	12
n_0 isovariant par rotation	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
Précision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
orthogonalité	8	12	12	17	10	24	15
α	1.41	1.68	2	2.38	2.00	2.83	2.38

Annexe B

La détermination des coefficients de l'équation (**Eq. B – 1**) se fait par un calcul matriciel à partir du produit :

$$B = [X^T X]^{-1} X^T Y \quad (\text{Eq. B – 2})$$

Où : B : vecteur des coefficients du modèle ;

X^T : transposé de la matrice X des effets ;

X : matrice des effets (N, M) ;

Y : vecteur des réponses.

A.2. Analyse statistique

A.2.1. Vérification de la signification des coefficients

La vérification de la signification des coefficients de l'équation (**Eq. B – 1**) se fait par le calcul de t_j en utilisant la relation de Student suivante :

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{b_j}} \quad (\text{Eq. B – 3})$$

Où : $S_{b_j}^2 = C_{jj} S_{rep}^2$: écart quadratique moyen d'un modèle de second ordre

Pour un niveau de signification α et un nombre de degrés de liberté f (n_0-1), la table de Student relative à un test bilatéral permet d'accéder à la valeur de $t\alpha$ ($f = n_0-1$). De ce fait, si :

- $t_j > t\alpha$ (f), on rejette H_0 au risque accepté.
- $t_j < t\alpha$ (f), on accepte H_0 au risque accepté.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque α et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

A.2.2. Validation de modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais, le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs. Pour cela, nous faisons appel aux tests de Fisher :

1. Recherche de biais

L'objectif de cette analyse est de vérifier si les effets retenus comme influents sont réellement associés aux facteurs et aux interactions considérées. Pour cela, nous comparons la variance résiduelle $S_{rés}^2$ à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 par le test de Fisher-Snedecor donné par la formule suivante :

Annexe B

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} \quad (\text{Eq. B - 4})$$

$$\text{Avec : } S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} \quad ; \quad S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad ; \quad \bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0}$$

Où : $n_0 - 1, N - \ell$: degrés de liberté ;

ℓ : nombre de coefficients significatifs ;

y_i : réponse mesurée ;

\bar{y}_0 : moyenne arithmétique des mesures effectuées au centre du domaine d'étude.

Si $F_{cal} < F_{tab}(0,095, N - \ell, n_0 - 1)$, alors le modèle est considéré sans biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y non expliquée par le modèle est aléatoire.

2. Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression via l'équation suivante :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (\ell - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - \ell)} \quad (\text{Eq. B - 5})$$

Où : \bar{y} : moyenne arithmétique des résultats des essais, elle est calculer par $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$

Si le rapport de l'équation (**Eq. B - 5**) est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification choisi α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = \ell - 1$ et $f_2 = N - \ell$, alors les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.

3. Coefficient de détermination

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{Eq. B - 6})$$

Plus la valeur de ce coefficient s'approche de 1, plus le modèle est représentatif.

Annexe B

Références bibliographiques

[1] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Cours, Université de Bejaia, 2014/2015.

Annexe C

Table de Student

Unilatéral	0,01	0,05	0,025	0,01	0,005
Bilatéral	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
ν					
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

Annexe D

Table de Fisher Senedecor pour $p = 0.95$

Valeurs des 95 ièmes centiles (niveaux 0,05)

$F_{0,95}$ pour la distribution F

V_1 : degrés de liberté au numérateur

V_2 : degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Résumé

L'objectif de ce travail est la modélisation et l'optimisation, par les plans d'expérience, du procédé d'adsorption de cuivre sur une hydroxyapatite synthétisée à partir du phosphate naturel beige de Djebel Onk-Tebessa ; Algérie. Pour cela, Cette étude a été subdivisée en deux parties. Dans la première partie, HAP a été élaborée par voie de précipitation en utilisant le phosphate beige naturel puis analysée par les techniques de caractérisation : IRTF et DRX. Dans la deuxième partie, une étude approfondie du procédé d'adsorption de cuivre (II) par HAP a été réalisée en solution aqueuse dans un système batch. L'influence de certains paramètres sur le taux d'adsorption, à savoir le pH de la solution, la concentration initiale de cuivre et la masse de l'adsorbant HAP a été modélisée et optimisée via un modèle de second degré basé sur le plan composite centré.

Mots clés: Adsorption, cuivre, hydroxyapatite, phosphate naturel, plan composite centré.

Abstract

The objective of this work is the modeling and optimization, by experiments designs, of the copper adsorption process on a hydroxyapatite synthesized from the beige rock phosphate of Djebel Onk-Tebessa; Algeria. For that, this study has been subdivided into two parts. In the first part, HAP was synthesized by precipitation method using natural beige phosphate then analyzed by the characterization techniques: IRTF and DRX. In the second part, a study of the copper (II) adsorption process by HAP was carried out in aqueous solution in a batch reactor. The influence of certain parameters on the adsorption rate, namely the pH of the solution, the initial copper concentration and the mass of the HAP adsorbent was modeled and optimized via a second degree model based on the centered composite design (CCD).

Keywords: Adsorption, copper, hydroxyapatite, rock phosphate, centered composite design.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو النمذجة و التحسين من خلال التصاميم التجريبية, لعملية امتصاص النحاس على هيدروكسيباتيت تم تصنيعه من فوسفات صخور جبل العنق- تبسة؛ الجزائر . لهذا, تم تقسيم هذه الدراسة إلى جزأين. في الجزء الأول, تم تطوير HAP عن طريق الترسيب باستخدام فوسفات البيج الطبيعي ثم تم تحليله بواسطة تقنيات التوصيف: IRTF و DRX. في الجزء الثاني, تم إجراء دراسة متعمقة لعملية امتصاص النحاس (II) بواسطة الهيدروكسيباتيت في محلول مائي في نظام دفعي. تم نمذجة تأثير بعض المعاملات على معدل الامتصاص, و بالتحديد الرقم الهيدروجيني للمحلول, و تركيز النحاس الأولي و كتلة مادة الامتصاص HAP عبر نموذج من الدرجة الثانية يعتمد على مركز التصميم المركب.

الكلمات الدالة: الامتصاص, النحاس, الهيدروكسيباتيت, الفوسفات الصخري, المستوى المركب المركز.