

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

BEN ABDERRAHMANE Mounia
BEN ZOUAOUA Wissem

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

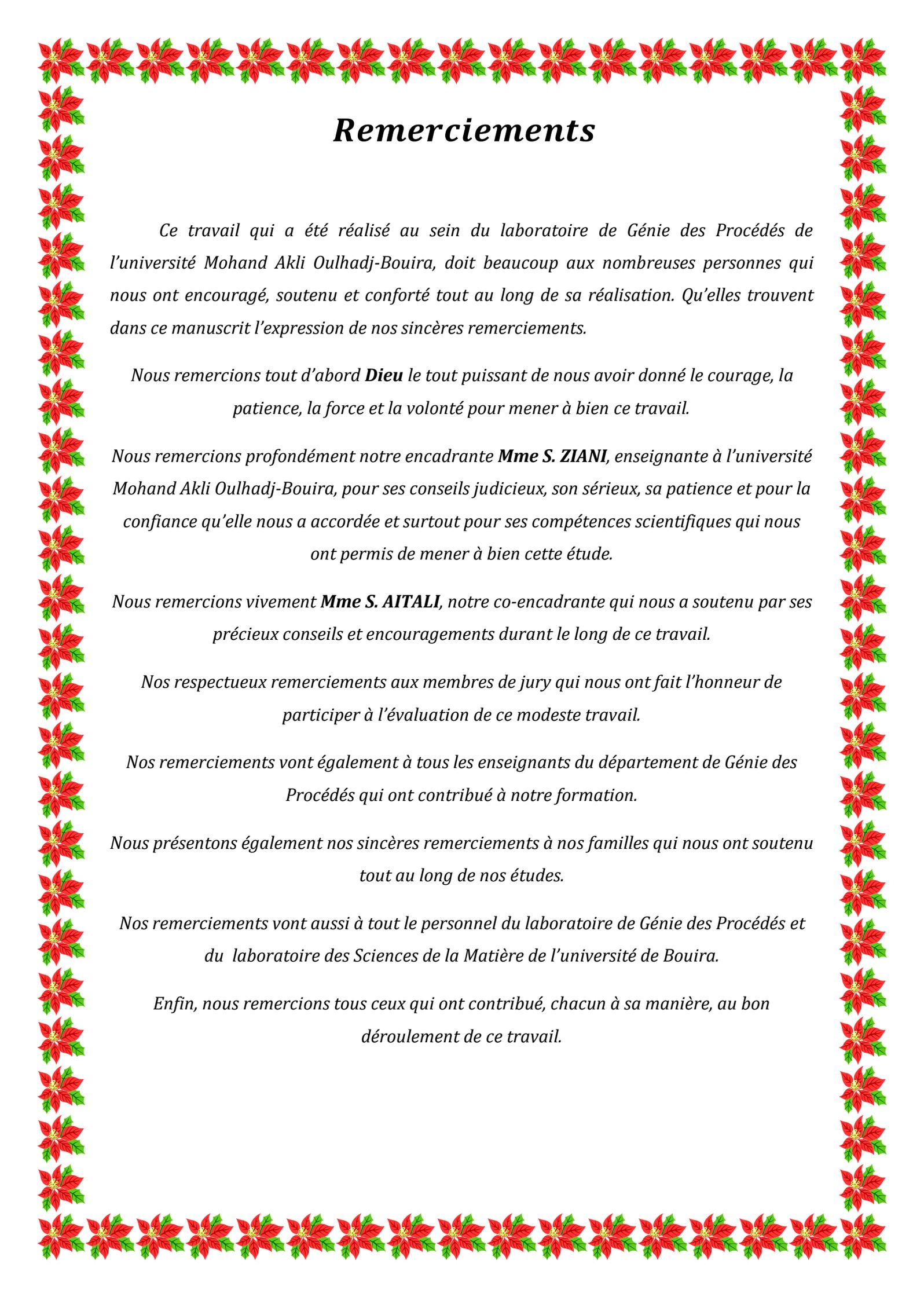
**Adsorption des ions de plomb par une
hydroxyapatite valorisée à partir du phosphate
naturel de Djbel Onk-Tebessa**

Déposé le : 30/06/2022

Jury :

Mme F. HAMMACHE	Bouira	MCB	UAMO	Examinatrice
Mme D. BELACHE	Bouira	MAA	UAMO	Examinatrice
Mme S. ZIANI	Bouira	MCA	UAMO	Encadrant
Mme S. AITALI	Bouira	MCB	UAMO	Co-encadrant

Année Universitaire : 2021/2022



Remerciements

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

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

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

*Nous remercions vivement **Mme S. AITALI**, notre co-encadrante qui nous a soutenu par ses précieux conseils et encouragements durant le long de ce travail.*

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

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

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

Nos remerciements vont aussi à tout le personnel du laboratoire de Génie des Procédés et du laboratoire des Sciences de la Matière de l'université de Bouira.

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



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

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

...Mes parents ;

A toute ma famille, sans exception ;

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

A tous mes enseignants, particulièrement mes encadrantes Mme S. ZIANI et Mme S. AITALI que je ne remercierai jamais assez ;

A ma collègue de travail Mounia et sa famille.

Wissem

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à :

♥ *Mon cher père : **Mouhand Said** ;*

*Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête et méticuleux...
Je tiens à honorer l'homme que tu es.*

Grâce à toi papa, j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi.

♥ *Ma chère mère : **Ferroudja** ;*

la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences, qui m'a entouré d'amour, d'affection et qui fait tout pour ma réussite... c'est grâce à son aide que je suis devenu ce que je suis aujourd'hui, que Dieu la garde et la protège.

♥ *Mon mari : **Younes** ;*

La personne que j'aime du fond du cœur, qui m'a soutenu et qui a été patient et compréhensif tous au long de mes études et à qui je voudrais exprimer mes affections et ma gratitude.

♥ *Mes beaux-parents : **Dada Boualem et Nana Fahima***

Je veux vous dire que je vous aime beaucoup et que j'ai de la chance d'être tombée sur des beaux-parents comme vous. Merci pour toutes les petites attentions à mon égard.

♥ *Mes sœurs et belles sœurs*

Qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de ce projet. Que Dieu les protège et leur offre la chance et le bonheur.

♥ *Mes frères*

Qui ont été toujours mon bras droit et savent comment procurer la joie et le bonheur pour moi.

♥ *Tous les cousins, les voisins et les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant.*

♥ *Mon binôme **Wissam**, pour son soutien moral et son aide pour terminer ce travail.*

♥ *Les familles **BEN ABDERRAHMANE, ZEGGANE, BEN ZOUAOUA.***

♥ *Sans oublier mes encadrantes **Mme S. Ziani et Mme S. Ait Ali** et tous les ingénieurs de laboratoire.*

*A tous ceux qui m'aiment, **Merci** !*

Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	II

I-Introduction générale.....	01
Références bibliographiques.....	03

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Pollution des eaux par les métaux lourds.....	04
I.2 Nécessité de traitement des eaux contaminées.....	04
I.3 Adsorption.....	05
I.3.1 Facteurs influençant l'adsorption.....	05
I.3.1.1 Conditions opératoires.....	05
I.3.2 Nature de l'adsorbat.....	05
I.3.3 Nature de l'adsorbant.....	06
I.4 Equilibre d'adsorption - Isothermes d'adsorption.....	06
I.4.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	06
I.5 Modèles d'adsorption.....	07
I.5.1. Modèle de Langmuir.....	07
I.5.2 . Modèle de Freundlich.....	08
I.6. Cinétique d'adsorption	09
I.6.1 . Cinétique de premier ordre.....	09
I.6.2 Cinétique de second ordre.....	10
I.7 Modèle de diffusion intra particulaire.....	10
I.8 Adsorption par les apatites.....	10
I.8.1 Apatites-hydroxyapatite.....	11
I.8.2 Structure de l'hydroxyapatite.....	11
I.8.3. Méthodes de synthèses de l'hydroxyapatite.....	12
Références bibliographiques.....	13

Chapitre II : Méthodes et dispositif expérimental

II.1	Elaboration de la poudre d'hydroxapatite.....	16
II.2	Méthodes de caractérisation.....	18
II.2.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	18
II.2.2	Diffraction des rayons X	18
II.2.2	Analyse textural	19
II.2.2.1	Masse volumique réelle.....	19
II.2.2.2	Masse volumique apparente.....	19
II.2.2.3	Volume poreux total.....	19
II.2.2.4	Porosité.....	20
II.2.2.5	Détermination du point de charge nulle PH_{PZC}	20
II.3	Adsorption des ions de plomb (Pb^{2+}) par HAP	20
II.3.1	Procédure expérimentale	20
II.3.2	Méthode d'analyse : spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	21
II.3.3	Analyse des échantillons par SAA.....	21
	Références bibliographiques.....	26

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1	Caractérisation des poudres d'hydroxyapatite et de phosphate.....	28
III.1.1	Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR.....	29
III.1.2	Analyse DRX.....	29
III.1.3	Caractérisation texturale.....	30
III.2	Etude du processus d'adsorption.....	31
III.2.1	Calcul de la quantité adsorbée.....	31
III.2.2	Influence des paramètres opératoires sur l'adsorption.....	31
III.2.2.1	Effet de la concentration initiale du plomb et du temps de contact.....	31
III.2.2.2	Effet du PH de la solution.....	35
III.2.2.3	Effet de la masse de l'adsorbant.....	39
III.2.3	Cinétique d'adsorption.....	40

III.2.3.1 Modèle de pseudo-premier ordre.....	40
III.2.3.2 Cinétique de pseudo-second ordre.....	40
III.2.3.3 Diffusion intra-particulaire de Weber et Morris.....	42
III.2.4 Isothermes d'adsorption.....	44
III.2.4.1 Modèle de Langmuir.....	45
III.2.4.2 Modèle de Freundlich.....	46
Références bibliographiques.....	47
Conclusion générale.....	50

Listes des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Classes des isotherm d'après Gilles et al.....06

Figure I-2 : Représentation de la structure cristalline de l'hydroxyapatite (HAP).....11

Chapitre II

Figure II-1 : Schéma représentatif de la voie de synthèse de HAP à partir du phosphate naturel.....17

Figure II-2: Spectrophotomètre d'adsorption atomique Thermo Scientific ; ICE 3000 Serie.....22

Figure II-3 : Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration de plomb à la longueur d'onde $\lambda = 284 \text{ nm}$22

Chapitre III

Figure III-1 : Spectres infrarouge des poudres d'hydroxyapatite et de phosphate naturel.....28

Figures III-2: Diffractogrammes des poudres HAP et phosphate naturel.....29

Figure III-3 : Evolution de la quantité de plomb adsorbée par HAP à différentes concentrations en fonction du temps pour $PH = 3$32

Figure III-4 : Evolution de la quantité de plomb adsorbée par HAP à différentes concentrations en fonction du temps pour $PH = 4$32

Figure III-5 : Evolution de la quantité de plomb adsorbée par HAP à différentes concentrations en fonction du temps pour $PH = 5$33

Figure III-6 : Evolution de la quantité de plomb adsorbée par HAP à différentes concentrations en fonction du temps pour $PH = 6$33

Figure III-7 : Evolution de la quantité de plomb adsorbée par HAP à différentes concentrations en fonction du temps pour $PH = 7$34

Figure III-8: Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH.....35

Figure III-9 : Effet du pH de la solution d plomb sur sa quantité adsorbée par HAP Pour $[Pb^{+2}] = 10ppm$36

Figure III-10 : Effet du pH de la solution d plomb sur sa quantité adsorbée par HAP Pour $[Pb^{+2}] = 20ppm$36

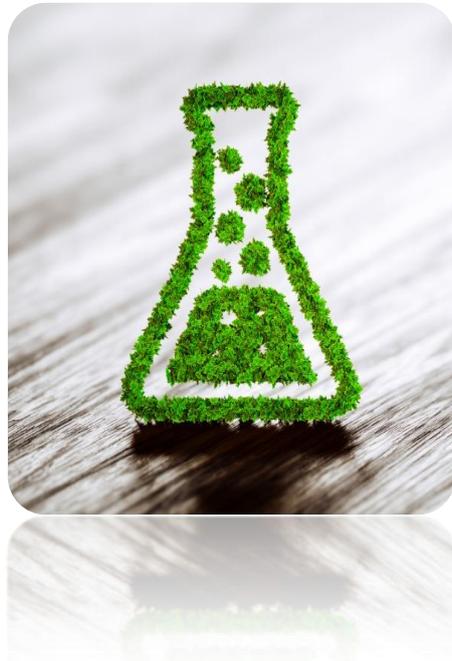
Figure III-11 : Effet du pH de la solution d plomb sur sa quantité adsorbée par HAP pour $[Pb^{+2}] = 40ppm$	37
Figure III-12 : Effet du pH de la solution d plomb sur sa quantité adsorbée par HAP pour $[Pb^{+2}] = 60ppm$	37
Figure III-13 : Effet du pH de la solution d plomb sur sa quantité adsorbée par HAP pour $[Pb^{+2}] = 80ppm$	38
Figure III-14 : Effet du pH de la solution d plomb sur sa quantité adsorbée par HAP pour $[Pb^{+2}] = 100ppm$	38
Figure III-15 : Diagramme de spéciation du plomb en fonction du pH.....	39
Figure III-16 : Effet de la masse de HAP sur l'adsorption du plomb à $PH = 3$	40
Figure III-17 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption du Plomb sur la poudre HAP.....	41
Figures III-18 : Représentation du modèle de diffusion intra-particulaire.....	42
Figure III-19 : Isotherme expérimentale de l'élimination des ions du plomb par la poudre HAP.....	45
Figure III-20 : Isothermes linéaires de Langmuir relative à l'adsorption du plomb sur la poudre HA.....	45
Figure III-21 : Isothermes linéaires de Freundlich relative à l'adsorption du Plomb sur la poudre HAP.....	46

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de la poudre HAP.....	30
Tableau III.2 : Constantes calculées à partir du modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....	31
Tableau III.3 : Constante calculée à partir du modèle cinétique de pseudo-second ordre.....	43
Tableau III-4 : Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives à l'adsorption du plomb sur HAP.....	45
Tableau III.5 : Constante de Freundlich relative à l'adsorption du Plomb sur HAP à différentes masses d'adsorbant.....	46

Introduction générale



Aujourd'hui, la pollution concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air, et le sol. Par ailleurs, la pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants [1].

Parmi les problèmes majeurs de la pollution des eaux, on cite les métaux lourds qui sont des substances inorganiques toxiques et non biodégradables tels que le chrome, le plomb, le zinc, le cuivre, le cadmium et le nickel, etc.. Ils ont des effets toxiques même à de faibles concentrations et peuvent s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire, ce qui entraîne de graves risques écologique et sanitaire en raison de leur solubilité et leur mobilité [2, 3].

Pour cela, de nombreuses méthodes ont été proposées pour éliminer les métaux lourds toxiques des eaux usées tels que : la précipitation chimique, la filtration, la complexation, l'extraction par solvants, les techniques électrochimiques et l'adsorption. Parmi ces méthodes, les chercheurs s'intéressent beaucoup plus à l'adsorption qui est considérée comme une technique efficace et économiquement viable, surtout si un adsorbant à faible coût est utilisé. Plusieurs auteurs ont étudié la viabilité de différents matériaux pour l'élimination des métaux en solution aqueuse. Ainsi, de nombreuses études se sont concentrées sur l'utilisation d'adsorbants minéraux pour traiter l'eau usée [3] comme le charbon actif [4], les argiles, les zéolites, et les phosphate de calcium apatitiques [3]. Ces derniers 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), ce qui leur offre un potentiel d'adsorption important et les classe parmi les adsorbants de haute gamme.

Dans ce présent travail, nous nous sommes basés sur l'étude des différents paramètres qui influent sur l'adsorption du plomb (Pb^{2+}) sur l'hydroxyapatite (HAP) synthétisée à partir des phosphates beiges de Djebel-Onk de la région de Tbessa, Algérie, à savoir : le pH et la concentration de la solution du plomb, la masse de l'adsorbant et le temps de contact. Il présente le travail effectué pour évaluer et comprendre les interactions de ce matériau adsorbant avec les ions métalliques du plomb (Pb^{2+}), dans la

Introduction générale

perspective de l'utiliser pour le traitement des eaux usées. De ce fait, nous avons structuré l'ensemble de notre travail en trois chapitres :

Le premier chapitre présent une synthèse bibliographique rassemblant les données essentielles qui définissent le contexte de l'étude.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériels et le protocole à suivre à fin d'élaborer l'adsorbant HAP à partir de phosphate beige et les différentes méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre de se manuscrit regroupe dans sa première partie l'ensemble des résultats et discussion sur la caractérisation des poudre de HAP et de phosphate. La deuxième partie décrit le processus d'adsorption du plomb en solution aqueuse par l'étude de l'influence des différentes paramètres tels que : PH, la concentration de la solution du plomb, la masse de l'adsorbant et le temps de contact. L'isotherme et la cinétique d'adsorption sont aussi présentées et discutées afin de bien comprendre le processus d'adsorption du plomb sur l'hydroxyapatite synthétisée à partir du phosphate naturel.

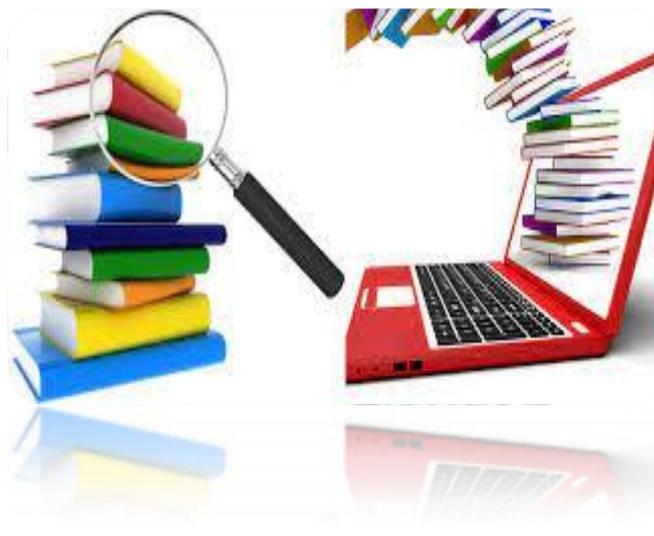
Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et les perspectives.

Références bibliographiques

- [1] : S. El Asri , Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Maroc, 2009.
- [2] : K. Achelhi, Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France, 2012.
- [3] : S. Meski, N. Tazibt, H. Khireddine , S. Ziani , W. Biba, S. Yala, D. Sidane, F. Boudjouan and N. Moussaoui, Synthesis of hydroxyapatite from mussel shells for effective adsorption of aqueous Cd(II), *Water Science & Technology*, 80 (7), pp 1226–1237, 2019.
- [4] : S. Masson, Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé, Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, France, 2015.

Chapitre I

Synthèse bibliographique



Ce chapitre constitue une synthèse bibliographique des différentes notions abordées tout au long de cette étude. Nous exposerons des généralités sur la pollution des eaux, le phénomène d'adsorption et l'hydroxyapatite utilisée actuellement comme adsorbant de grand potentiel d'adsorption des métaux lourds.

I.1. Pollution des eaux par les métaux lourds

De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques. La protection de l'environnement impose que les métaux contenus dans les effluents industriels soient éliminés jusqu'aux teneurs admises par les normes internationales [1].

Les métaux lourds sont naturellement présents dans les roches et les sols. Leur présence dans les milieux aquatiques résulte généralement des processus naturels, mais sont aussi dus aux activités humaines. Ils proviennent généralement des unités industrielles (traitement de surface et métallurgie, industrie chimique, etc...), de l'activité minière et de certains usages agricoles. Certains métaux, dits oligoéléments, sont indispensables (Fe, Cu, Zn,...) ; mais en très faible quantité ; ils permettent le fonctionnement de certains métabolismes aussi bien chez les végétaux, les animaux que chez l'homme. En quantité importante, ils peuvent engendrer des effets indésirables voire toxiques. D'autres métaux lourds tels que Pb, Hg, Cr et Cd sont, en revanche, très toxiques même à l'état de traces [2, 3].

I.2. Nécessité de traitement des eaux contaminées

L'intérêt porté à la contamination des eaux souterraines, des nappes phréatiques et des sols par les métaux lourds et les molécules nocives provenant des déchets industriels est de plus en plus accru, à cause de l'effet indésirable de ces entités chimiques sur la santé des êtres vivants, et sur le déséquilibre des écosystèmes. C'est pourquoi leur élimination s'avère de plus en plus primordiale afin de préserver notre environnement. Pour pallier ce problème, différentes méthodes de traitement ont été proposées à savoir : 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.3. Adsorption

D'une manière générale, l'adsorption se définit comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases, selon un arrangement en deux dimensions. Selon les liaisons chimiques mises en jeu, deux types d'adsorptions peuvent être distingués : l'adsorption spécifique et non spécifique [4].

I.3.1. Facteurs influençant l'adsorption

I.3.1.1. 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 [5] ;
- **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'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [6] ;
- **Présence d'espèces compétitives** : en général, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce à s'adsorber sur l'adsorbant [6] ;
- **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 [7].

I.3.1.2. Nature de l'adsorbat

- **Solubilité** : la solubilité d'un adsorbat 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 [8] ;
- **Polarité** : un soluté polaire aura plus d'affinité pour un adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [8] ;
- **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 [9].

I.3.1.3. 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 [10] ;
- **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 [11] ;
- **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 [12].

I.4. Equilibre d'adsorption - Isothermes d'adsorption

L'adsorption est un processus qui est caractérisé par un équilibre thermodynamique conditionné par la nature de l'adsorbant et l'adsorbé. La concentration de l'adsorbé ainsi que les conditions opératoires. La présentation de l'isotherme d'adsorption donne la quantité de substance adsorbée par le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre [13].

I.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

La classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse la plus utilisée est celle proposée par Giles et al. [14]. Cette dernière présente quatre classes nommées par convention S, L, H et C (**Figure I-1**).

- **La classe S** : les courbes de type S, dites sigmoïdale, présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. 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 [15] ;
- **La classe L** : les courbes de type L, dites de Langmuir, présentent à faible concentration de l'adsorbé, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption [16] ;

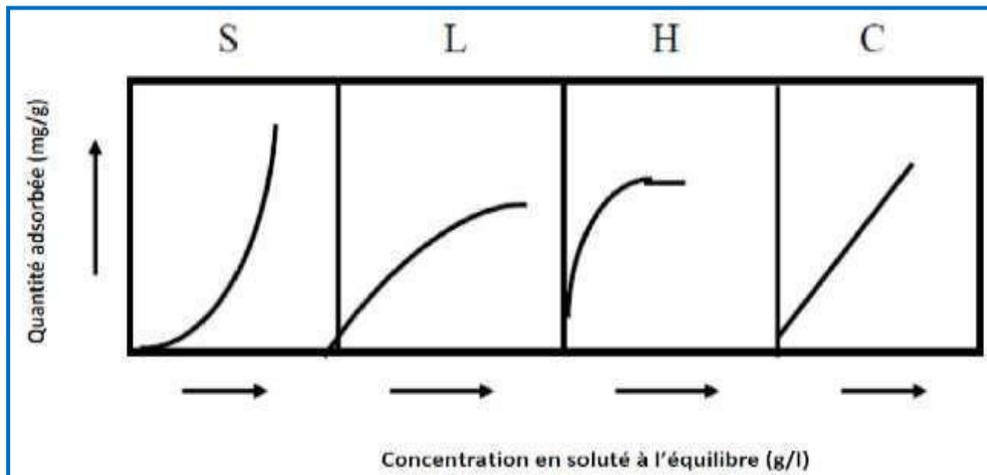


Figure I-1: Classes des isothermes d'après Gilles et al. [15].

- **La classe H** : les isothermes de type H, dites de haute affinité, sont obtenues lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées [17] ;
- **La classe C** : les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ce qui signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption [18].

I.5. Modèles d'adsorption

I.5.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir représente bien les isothermes d'adsorption de type I. Il est appliqué pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes et est basé sur les hypothèses suivantes [19] :

- La surface du solide est uniforme ;
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Cette isotherme est représentée par la relation [20, 21] :

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

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l) ;

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g) ;

q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g) ;

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme $K_L C_e$ tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1, ce qui implique que q tend vers q_m . La linéarisation de l'équation (Eq. I – 1) donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (\text{Eq. I – 2})$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(K_L \cdot q_m)$, ce qui nous permet de déduire la constante de Langmuir K_L et la capacité d'adsorption q_m .

I.5.2. Modèle de Freundlich

Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz. Ce modèle permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et il est appliqué plutôt en adsorption multicouches. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Il repose sur l'équation empirique suivante [19, 21, 22] :

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. I – 3})$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l) ;

q_e : quantité du produit adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g) ;

K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement. ;

L'isotherme de Freundlich est linéaire en coordonnées logarithmique sous la forme suivante :

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. I - 4})$$

Graphiquement la relation $\log q_e = f(\log C_e)$ nous permet de déduire les constantes de Freundlich K_F et n [23].

I.6. Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

I.6.1. Cinétique de premier ordre

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo- premier ordre. L'équation différentielle du modèle s'exprime comme suit [24] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. I - 5})$$

q_t : quantité de soluté adsorbé à un instant t (mg/g) ;

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

La valeur de q_t à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (\text{Eq. I - 6})$$

Où :

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

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

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

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbât-adsorbant et entre 0 et q_t pour les quantités adsorbées conduit à :

$$(q_e - q_t) = (q_e - k_1 t) \quad (\text{Eq. I - 7})$$

Les valeurs de k_1 et q_e peuvent être calculées en portant graphiquement $(q_e - q_t)$ en fonction de t .

I.6.2. Cinétique de second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit [25] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. I - 8})$$

Où : k_2 est la constante de vitesse de second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de cette équation entre 0 et t et entre 0 et q_t pour le temps de contact adsorbât-adsorbant et la quantité adsorbée respectivement conduit à :

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

La droite obtenue en portant $(\frac{t}{q_t})$ en fonction de t permet de déterminer q_e et k_2 .

I.7. Modèle de diffusion intra particulaire

L'équation de ce modèle est [26] :

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

Où :

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

θ : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ;

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

I.8. Adsorption par les apatites

L'intérêt porté ces dernières décennies aux adsorbants apatitiques 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.

I.8.1. Apatites-hydroxyapatite

Les apatites 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 ($Mg^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2} \dots$), XO_4 un anion trivalent ($PO_4^{-3}, ASO_4^{-3}, VO_4^{-3} \dots$) et Y un anion monovalent ($F^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^- \dots$). Les apatites cristallisent généralement dans le système hexagonal [27, 28]. Une particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substituants anioniques et cationiques [29, 30]. Ainsi, les cations bivalents (Me^{+2}) peuvent être remplacés par d'autres cations bivalents, mais également par des cations monovalents (Na^+, K^+) ou trivalents ($La^{+3}, Eu^{+3}, Ga^{+3}$) [31, 32]. Les anions XO_4^{-3} peuvent également être substitués par des anions bivalents ($CO_3^{-2}, SO_4^{-2}, HPO_4^{-2}$) ou tétravalents (SiO_4^{-4}) [30, 33, 34]. Enfin, les groupements Y-, peuvent aussi être substitués par des ions bivalents ($CO_3^{-2}, O^{2-}, S^{2-}$) et / ou par des lacunes [34, 35]. Les mécanismes de compensation de charges mis en jeu lorsque des ions de valences différentes coexistent sur un même site, impliquent des modifications structurales et la création de lacunes cationiques (sites Me) et / ou anioniques (sites Y). Aucune apatite possédant des lacunes sur les sites XO_4 n'a cependant été observée.

I.8.2. Structure de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HAP), de formule $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ et de rapport atomique $Ca/P=1,67$, appartient à la famille cristallographique des apatites de structure hexagonale (groupe spatial =P63/m), avec les paramètres cristallographiques suivants : $a = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$. La structure cristalline de l'hydroxyapatite, représentée sur la **Figure I-2**, consiste en un empilement de tétraèdres d'ions phosphate qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c . Le premier type de tunnels de diamètre égal $2,5 \text{ \AA}$, correspond à l'axe ternaire du cristal, il est occupé par des ions calcium, notés CaI. Au nombre de quatre par maille, ils sont entourés de neuf atomes d'oxygène issus des groupements phosphate. Les 6 autres cations calcium, notés Ca(II) forment par ailleurs des triangles équilatéraux bordant le second type de tunnels dits «tunnels apatitiques» de diamètre compris entre 3 et $4,5 \text{ \AA}$. Les ions calcium CaII sont entourés de six atomes d'oxygène provenant des tétraèdres de phosphate et du groupement hydroxyd. Les ions OH^- , quant à eux, sont localisés au centre de ces tunnels en position légèrement décalée du barycentre de chaque triangle équilatéral formé par

les cations Ca(II) . Cet arrangement dans la structure cristallographique de l'HA lui attribue la formule détaillée suivante [86] : $\text{Ca(I)}_4\text{Ca(II)}_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [36-37].

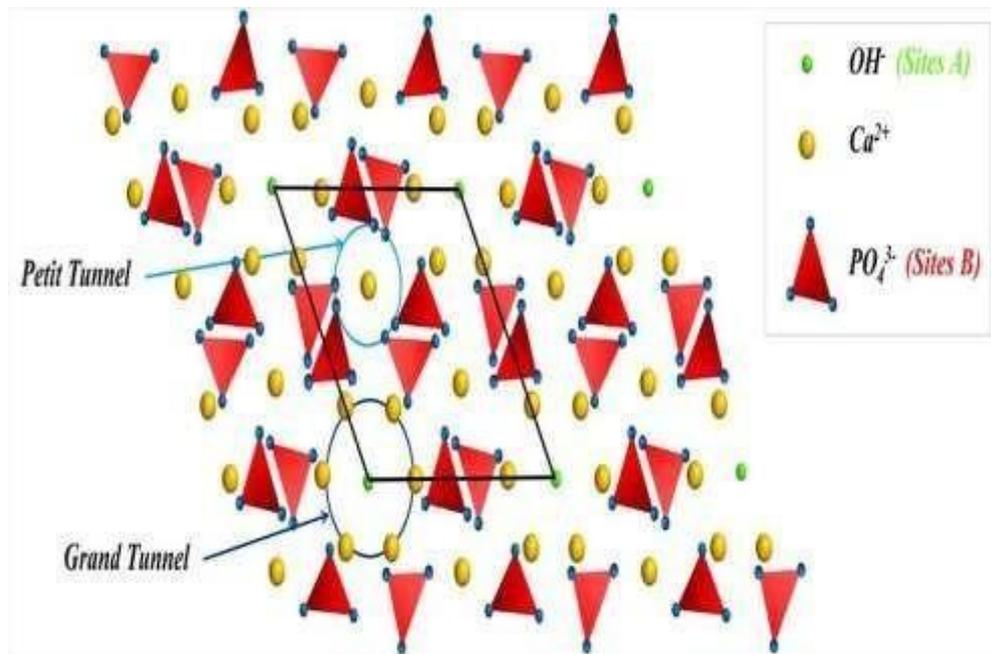


Figure I-2: Représentation de la structure cristalline de l'hydroxyapatite HAP [36].

I.8.3. Méthodes de synthèses de l'hydroxyapatite

Plusieurs grandes voies de synthèse sont utilisées pour la préparation de l'hydroxyapatite. Elles peuvent être subdivisées en deux grands groupes selon leur protocole : il s'agit de la voie sèche et de la voie humide. La voie humide est caractérisée par l'emploi des solvants alors que la voie sèche n'emploie que le traitement thermique des poudres. La pureté, la morphologie et le degré de cristallinité des produits obtenus diffèrent selon la méthode employée et les conditions expérimentales imposées [1].

Références bibliographiques

- [1] : S. Elasri, Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Maroc, 2009.
- [2]: D.Nibou, H. Fatima , A. Samira, B. Mahfoud. Modelling and adsorption studies of removal uranium (VI) ions on synthesised zeolite NA, Desalination and Water Treatment 51(28-30), pp 5583-5591, 2013.
- [3]: F. Houhoune, D. Nibou, S. Chegrouche, F. Menacer, behaviour of modified hexadecyltrimethylammonium bromide bromide toward uranium species, journal of Environmental Chemical Engineering, pp 3459-3467, 2016.
- [4] : S. Soiabi, Matériaux fonctionnels à base de phosphate de calcium à applications environnementales, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Maroc, 2011.
- [5]: C. Cardot, Les traitements de l'eau par les procédés physico-chimiques et biologiques, Livre le traitement de l'eau pour l'Ingénieur, Edition Ellips, 1996.
- [6] : 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.
- [7]: 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.
- [8]: U. Koesukwiwat, S. Jayanta, Solid-phase extraction for multiresidue determination of sulfonamides, tetracyclines and pyrimethamine in Bovine's milk, Journal of Chromatography A, 1149, pp 102-111, 2007.
- [9] : 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 de Tizi-Ouzou, Algérie, 2012.
- [10] : F. Bouchemal, S. Achour, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain, Journal Larhyss, 6, pp 81-89, 2007.
- [11] : Q. Riaz, R. Abdul Hameed, A study of Adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions, Journal of Chemistry , 26, pp 357-361, 2002.
- [12] : 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.

[13]: S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Journal of Water Resource and Protection, 8, pp 1-39, 1898.

[14]: S. Mouaziz, Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bisimidazolium : Application à l'adsorption du bleu télon, Mémoire Magister Université de Tlemcen, Algérie, 2012.

[15]: J. A. Mead, A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soil, Australian Journal of Soil Research, 19, pp 333-342, 1981.

[16]: N. Akou, Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillage de la cote de Bejaia, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie, 2010.

[17]: A. Hammouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse du doctorat, université de M'hamed Bougara- Boumerdas, 2012.

[18]: D. Ait Sidhoum, Rétention des pesticides et études physico-chimique d'adsorbant, Thèse du Doctorat, Université d'Oran, Algérie, 2014.

[19]: N. Narimane, K. Kadirvelu et C. Namasivayam, Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution, Thèse de Doctorat, Université Sidi Bel Abbas, Algérie, 2003.

[20]: K. Anoop Krishan T. S. Anirudhan, Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon Prepared from sugar-cane bagassepith: kinetics and equilibrium studies, Water Science and Technology, 29, pp 147-156, 2003.

[21]: R. Naseem, S. S. Tahir. Removal of Pb(II) from aqueous / acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, Water Research, 35, pp 3982- 3986, 2001.

[22]: R. Gong, Y. Du, C. Li, S. Zhu, Y. Qiu et J. Jiang. Thioglycolic Acid Esterified into Rice Straw for Removing Lead from Aqueous Solution, Journal of Environmental Health Science and Engineering, pp 219-226, 2011.

[23]: J. Marin, J. Ayele, Removal of some heavy metal cations from aqueous solutions by spruce sawdust, Study of the binding mechanism through batch experiments, Journal of Environmental Technology, 23, pp 1157-1171, 2002.

[24]: A. Elabed, Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier : Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, Thèse de Doctorat, Université d'Agdal, Maroc, 2007.

- [25]: Y.S. Ho et G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, Vol. 34 (5), pp 451-465, 1999.
- [26]: J. R. Weber, J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of Sanitary Engineering Division*, 89, pp 31-59, 1963.
- [27]: S.Naray-Szabo, The structure of apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, *Journal Zeitschrift Für Cristallographie*, pp 387-398, 1930.
- [28]: O.Britel, Modelisation 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 carbonate, Thèse De Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Maroc, 2007.
- [29]: G.Bonel, Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites, *Annale de Chimie et Thermochemica Acta*, pp 127, 1972.
- [30]: J.C. Trombe et G. Montel. Sur le spectre d'absorption infrarouge des apatites dont les tunnels contiennent des ions bivalents et des lacunes, *Livre Structure and chemistry of apatite*, 276, pp. 1271-1274, 1973.
- [31]: M. Gandolfi, Structure modification of hydroxyapatite induced by lead substitution for calcium, *Journal the Chemical Society*, 11, pp2883-6, 19910.
- [32]: M.Okazaki; J.Takahashi ;H. Kimura , Comparition of crystallographic properties Mg, Fe, Na, CO_3 , F and Cl^- containing apatites, *Journal of Osaka University Dental School*, 26, pp79-89, 1986.
- [33]: J. Trombe; G.Montel, Some features of incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic, *Journal of Inorganic and Chemistry*, pp 23-26, 1978.
- [34]: S. Nadir ; L. Lacout, Sulfuration des apatites phosphovanadocalciques, *Journal Phosphorus, Sulfur and Silicon and Rlated elements* 46, pp 105-112, 1989.
- [35]: SA.Bouali, Etude de la fluoration gazeuse et aqueuse de l'hydroxyapatite, Thèse De Doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse, France, 1993.
- [36]: L. EL Hammari, Synthèse et étude physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption, Thèse De Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Maroc, 2007.
- [37]: S. V. Dorozhkin, A review on the dissolution models of calcium apatites, *Prog. Crysral Growth and Charact.* 44, pp 45-61. 2002.

Chapitre II

Méthodes et dispositifs expérimentales

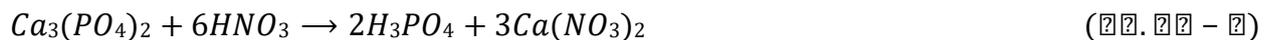


Dans ce chapitre nous allons présenter les différents aspects de notre étude à savoir : la méthode adaptée pour l'élaboration de l'adsorbant, les techniques de caractérisation utilisées et le mode opératoire suivi pour réaliser l'adsorption des ions de plomb (Pb^{2+}) sur l'adsorbant synthétisé.

II.1 Elaboration de la poudre d'hydroxapatite

Dans notre travail, nous avons synthétisé l'hydroxapatite (HAP : $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$) à partir des minerais de phosphates de Djebel-Onk de la région de Tébessa ; Algérie, par la méthode de dissolution-précipitation rapportée dans le protocole de El Asri et al. [1].

Pour réaliser la réaction de dissolution, une quantité de 30 g de phosphate beige de Djebel-Onk, est introduite dans un réacteur batch de 1L avec une solution d'acide nitrique (HNO_3 , P= 65%) de concentration 1,5M. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 2h à la température ambiante afin d'obtenir les produits de la réaction suivante :



Après dissolution totale, le mélange est filtré sous vide. Le filtrat obtenu est traité avec l'hydroxyde d'ammonium pur (NH_4OH , P=25%) afin de maintenir son pH à 10. Une fois le pH du mélange est établi, ce dernier est laissé sous agitation magnétique pendant 24 h à la température ambiante. L'équation suivante décrit la réaction mise en jeu au cours de cette étape :



Après 24 h, le mélange réactionnel est filtré. Le précipité est lavé plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un pH neutre puis séché dans l'étuve à $T= 80^\circ C$ pendant 24h et enfin broyé pour avoir des particules de même tailles.

La voie de synthèse pour la production de HAP à partir du phosphate naturel beige de Djebel-Onk est représentée dans la **Figure II-1**.

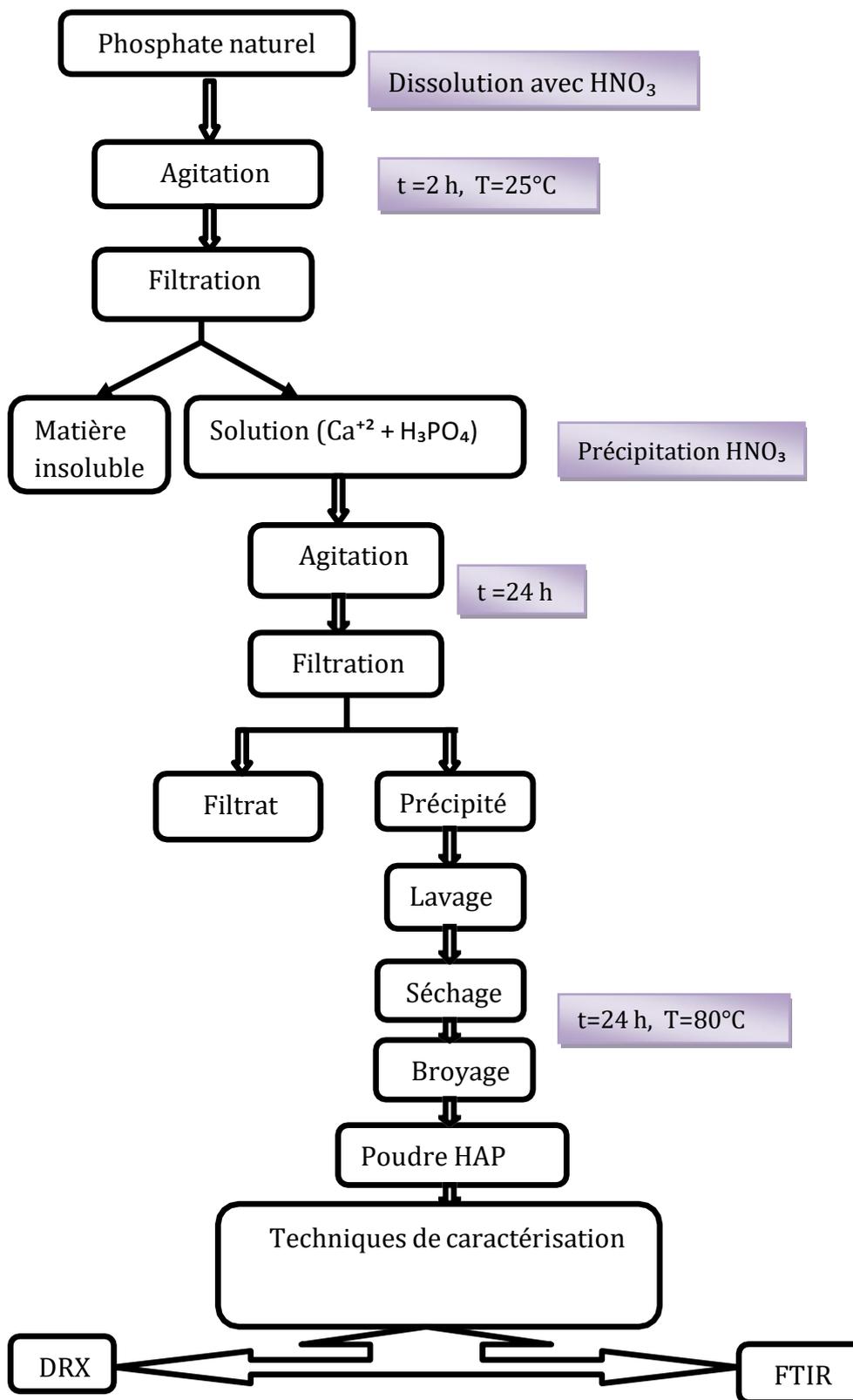


Figure II-1 : Schéma représentatif de la voie de synthèse de HAP à partir du phosphate naturel.

II.2 Méthodes de caractérisation

II.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Son principe repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule [2].

La caractérisation par spectroscopie infrarouge des échantillons de phosphate naturel et de HAP synthétisée par la méthode de dissolution-précipitation 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'analyse chimique performante et non destructive des matériaux. Elle permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Ainsi, l'irradiation de la matière par les rayons X permet de connaître sa structure cristallographique. La diffraction des rayons X est principalement utilisée pour des substances de structure cristalline et spécialement minérale. Elle peut parfois être utilisée pour des produits organiques organisés spatialement, tels que les polymères naturels et synthétiques [3].

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 80° , 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.2.2 Analyse textural

II.2.2.1 Masse volumique réelle

Une masse connue de HAP est mise dans un pycnomètre qui est rempli jusqu'au trait de jauge avec une masse d'eau distillée (m_{eau}). La connaissance du volume du pycnomètre (V_{pyc}), la masse de HAP (m_{HAP}), la masse totale du pycnomètre rempli (m_T) permet de calculer la masse volumique réelle ($\rho_{réelle}$) de HAP selon l'équation suivante [4] :

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

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.2.2.2 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 [5].

La connaissance de la masse de l'échantillon () et de son volume apparent (V_{app}) nous permet d'accéder à la masse volumique apparente (ρ_{app}) de HAP selon l'équation ci-dessous :

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

II.2.2.3 Volume poreux total

Le volume poreux total de HAP, exprimé par V.P.T (cm^3/g), est calculé à partir de la relation ci-dessous [6] :

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

II.2.2.3 Porosité

La porosité ε (%) de HAP est calculée à partir des masses volumiques apparente et réelle comme suit [7] :

$$\varepsilon (\%) = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{réel}} \quad (\text{Eq. II - 6})$$

II.2.2.4 Détermination du point de charge nulle PH_{PZC}

Le point de charge nulle (PZC) est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son acido-basicité. Il est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre, c'est à dire le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant [8].

Le point de charge nulle (PH_{PZC}) de HAP synthétisée est déterminé par la méthode électrochimique citée par Altenor et al. [9]. Pour cela, des solutions de 50 mL de NaCl (0,01 M) ont été préparées dans plusieurs béchers ; leur pH ont été ajusté au moyen de solutions de NaOH et HCl (0,01 M). Une fois le pH est constant, une masse $m_{HAP} = 0,15 \text{ g}$ a été rajoutée dans chaque béchers. Ces derniers ont été scellés et maintenus sous agitation à température ambiante pendant 24 h. après filtration, les filtrats ont été récupérés et leurs pH ont été mesurés. Le PH_{PZC} est obtenue en traçant $PH_f = f(PH_i)$.

II.3 Adsorption des ions de plomb (Pb^{+2}) par HAP

Pour l'évaluation des performances de HAP synthétisée à partir du phosphate naturel, nous l'avons utilisé comme un adsorbant pour l'élimination des ions de plomb (Pb^{+2}).

II.3.1 Procédure expérimentale

Pour réaliser cette étude, des expériences ont été réalisées dans un réacteur batch, dans lequel une masse de l'adsorbant ($m_{HAP} = 0.5 \text{ g}$) est mise en contact avec 500 mL de solutions de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ de concentrations 10, 20, 40, 60, 80 et 100 ppm préparées à partir d'une solution mère de concentration 1g/L. Les différentes solutions sont étudiées à des pH : 3, 4, 5, 6 et 7. L'ensemble ainsi préparé est

soumis à une agitation magnétique fixée à 300 tr/min pendant 60 min. Le suivi de la concentration résiduelle de la solution en fonction du temps de contact adsorbant-adsorbant est accompli en faisant des prélèvements de mélange à des intervalles de temps bien définis. Les échantillons prélevés sont immédiatement filtrés à l'aide d'un micro-filtre avant d'être analysé par spectrométrie d'absorption atomique.

II.3.2 Méthode d'analyse : spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux) et ces applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm) [10].

Dans la spectrométrie d'absorption atomique, l'échantillon à analyser est aspiré à travers un capillaire à l'aide d'un gaz (air, acétylène). Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. L'aérosol est mélangé ensuite avec un complément d'air et combustible dans une chambre de pré-mélange. Ce mélange arrive à la base du brûleur et pénètre ensuite dans une flamme laminaire où s'effectuera l'atomisation. Lorsque la solution est pulvérisée dans la flamme, l'eau et le solvant s'évaporent, les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes. La durée de passage de l'échantillon dans la flamme est très courte ou seule une fraction de celui-ci est atomisée, ce qui limite la sensibilité de la méthode [11].

II.3.3 Analyse des échantillons par SAA

Afin de déterminer les quantités de plomb adsorbées au cours du temps, les échantillons prélevés sont analysés par la mesure de l'absorbance avec un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) de type Thermo Scientific ; ICE 3000 Série (Figure II-2).



Figure II-2: Spectrophotomètre d'adsorption atomique Thermo Scientific ; ICE 3000 Serie.

Les résultats de cette analyse, effectuée à la longueur d'onde $\lambda = 284$ nm, sont reportés à la gamme d'étalon du plomb illustrée sur la courbe d'étalonnage de la **Figure II-3**.

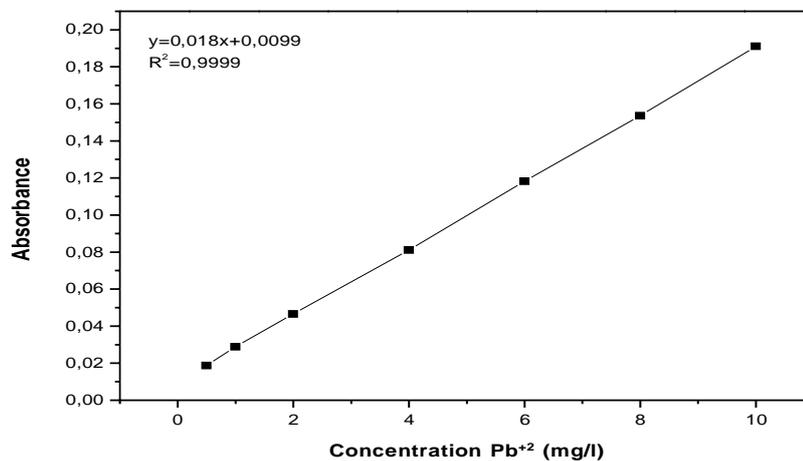


Figure II-3 : Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration de plomb à la longueur d'onde $\lambda = 284$ nm.

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 : Physicochemical and Engineering Aspects* 362 26, pp 33-38, 2010.
- [2] : M. Gueye, Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : Cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), Thèse du Doctorat, Université de Lorraine, France, 2016.
- [3] : M. Ndao. Spectroscopie et DRX de molécules d'intérêt atmosphérique et astrophysique, Thèse du Doctorat, Université de Pierre et Marrie Curie, France, 2016.
- [4] : 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.
- [5] : O. Zamoume, Etude de systèmes fixateurs à libération prolongée, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 2013.
- [6] : A. Yanovska, V. Kuznetsov, A. Stanislavov, E. Husak, M. Pogorielov, V. Starikov, S. Bolshanina, S. Danilchenko, Synthesis and characterization of hydroxyapatite-gelatine composite materials for orthopaedic application, *Materials Chemistry and Physics*, 183, pp 93- 100, 2016.
- [7] : M. K. Narbat, F. Orang, M. S. Hashtjin, A. Goudarzi, Fabrication of Porous Hydroxyapatite-Gelatin Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Iranian Biomedical, Journal*, 10(4), pp 215-223, 2006.
- [8] : A. Belhaine. Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, Algérie, 2017.
- [9] : S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, S. Gaspard, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *Journal of Hazardous Materials*, 165, pp 1029-1039, 2008.

[10] : C. Genin, Atomic absorption spectroscopy, Thèse de Doctorat, Université de Paris X, France, 2002.

[11] : J. C. D. Rosado, Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : Application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides, Thèse du doctorat, Université de Paris Sud - Paris XI, France, 2013.

Chapitre III

Résultats et discussion



Ce chapitre est subdivisé en deux parties principales. La première englobe et illustre tous les résultats trouvés lors des caractérisations physico-chimiques réalisées sur la poudre d'hydroxyapatite élaborées à partir du phosphate naturel beige. Cela, afin de recueillir le maximum d'information sur sa texture et sa structure. La deuxième, quant à elle, met l'accent sur l'étude du phénomène d'adsorption des ions de plomb (Pb^{2+}) sur l'adsorbant élaboré : HAP. Cette partie traite tous les aspects de l'adsorption en termes de cinétique et d'isotherme.

III.1 Caractérisation des poudres d'hydroxyapatite et de phosphate

III.1.1 Analyse par spectroscopie infrarouge 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-} , CO_3^{2-} et OH^- caractéristiques de la structure apatitique.

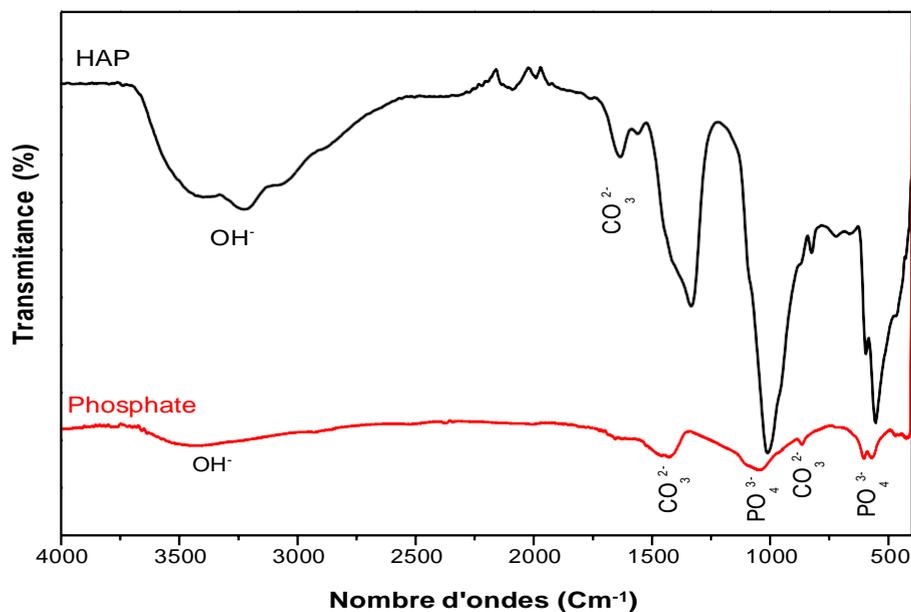


Figure III-1 : Spectres infrarouge des poudres de HAP et de phosphate naturel.

- **Spectre de phosphate**

Le spectre de phosphate révèle une bande de vibrations dans le domaine entre 2700 et 3700 cm^{-1} attribuée aux groupes OH^- . Les pics intenses et pointus à 1035, 605 et 570 cm^{-1} sont attribués aux groupements phosphates PO_4^{3-} tandis que les bandes à 872 et 1432 cm^{-1} indiquent la présence de groupes CO_3^{2-} dans la matrice d'apatite [1].

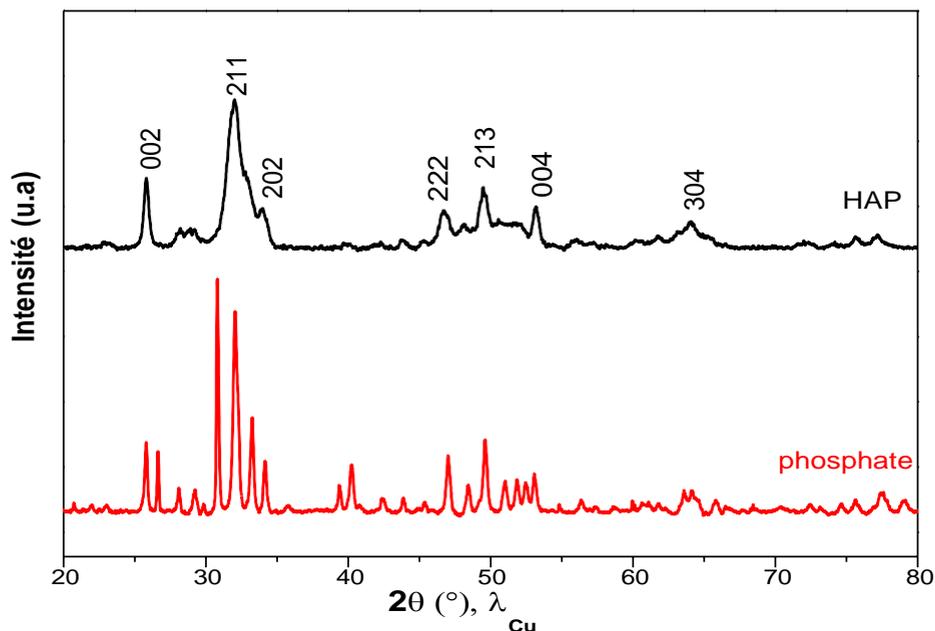
- **Spectre de HAP**

Le spectre représentatif de la poudre HAP développe des bandes caractéristiques aux fréquences de vibration des ions OH^- et PO_4^{3-} de la structure apatitique à 3570 et 633 cm^{-1} et des bandes originaires des vibrations d'élongation des ions CO_3^{2-} à 1685 , 1645 , 1553 , 1448 et 1386 cm^{-1} [2, 3]. Ces dernières indiquent la formation d'une hydroxyapatite carbonatée de type B (substitution des ions PO_4^{3-} par les ions CO_3^{2-}), comme l'ont déjà souligné Meski et al. [2], Tkalcec et al. [4] et Yang et al. [5].

Ces résultats révèlent que les poudres de HAP et de phosphate possèdent la même charpente apatitique.

III.1.2 Analyse DRX

La **Figure III-2** montre les diffractogrammes de la DRX des poudres de HAP et de phosphate naturel enregistrés pour des valeurs 2θ comprises entre 20° et 80° .



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

- **Diffractogramme de phosphate**

Le diffractogramme de phosphate exhibe des raies de diffraction bien résolues et intenses, ce qui indique une phase bien cristallisée. Son analyse indique la présence de tous les pics, qui correspondent à des éléments phosphatés et aux carbonates apatitiques.

- **Diffractogramme de HAP**

Le diffractogramme de HAP indique la présence de tous les pics inscrits dans les fiches de références (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) correspondants à

l'hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) et au β -tricalcium phosphate (β -TCP : $Ca_3(PO_4)_2$). Son analyse révèle un profil d'une phase male cristallisée, traduit par des raies de diffraction larges et mal résolues [6,7]. L'ensemble de ces résultats confirment les résultats trouvés par l'analyse FTIR.

En se basant sur les diffractogrammes de HAP et de phosphate naturel, nous avons calculé la taille moyenne des cristallites qui constituent leur phase par la formule de Scherrer suivante [2, 3] :

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

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 ($^\circ$) ;

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

Les résultats obtenus révèlent que la poudre de HAP synthétisée à partir du phosphate naturel beige de Djebel Onk-Tébessa est de taille nanométrique ; soit $D_{hkl}(HAP) = 72,56 \text{ nm}$ contrairement à la taille du phosphate naturel qui est estimée à $D_{hkl}(\text{phosphate}) = 201,32 \text{ nm}$

III.1.3 Caractérisation texturale

Les valeurs de PH_{PZC} , porosité, masses volumiques réelle et apparente et volume poreux totale de la poudre HAP sont regroupées 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)	1,218
Masse volumique apparente (g/cm^3)	0,456
Volume total poreux (g/cm^3)	1,371
Porosité (%)	62,56
Point de charge zéro pH_{PZC}	6,98

Les résultats de ce tableau indiquent que la poudre de HAP représente une porosité moyenne ce qui permet de l'utiliser comme un adsorbant pour l'étude du phénomène de l'adsorption des ions de plomb. Concernant le point de charge zéro ; $PH_{PZC} = 6,98$; il est à noter qu'en dessous de cette valeur, la surface de la poudre HAP est globalement positive, et au-dessus, elle est négative.

III.2 Etude du processus d'adsorption

III.2.1 Calcul de la quantité adsorbée

La concentration du plomb fixée sur HAP est calculée par l'équation suivante [8] :

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

Avec :

q_t : quantité adsorbée de Pb^{2+} (mg /g) ;

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

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

V : volume de la solution traitée(L) ;

m : masse de l'adsorbant ajoutée (g).

III.2.2 Influence des paramètres opératoires sur l'adsorption

III.2.2.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale du plomb

Dans le processus d'adsorption, l'étude de l'influence du temps de contact adsorbant/adsorbant et la concentration initiale du polluant (plomb) est très important. D'une part, l'étude du facteur temps de séjours permet de déterminer la durée nécessaire permettant d'atteindre l'équilibre et de mettre en évidence une éventuelle désorption des polluants éliminés [9]. D'autre part, l'étude de la concentration initiale du polluant (plomb) traduit l'effet relatif du polluant vis-à-vis de l'adsorbant utilisé (HAP) et permet, dans ce cas, de réaliser une étude d'adsorption précise [10]. L'effet de chacun de ces deux facteurs a été étudié en faisant varier la concentration et le pH de la solution à traiter. Les résultats trouvés sont illustrés sur les **Figures III-3, III-4, III-5, III-6 et III-7**.

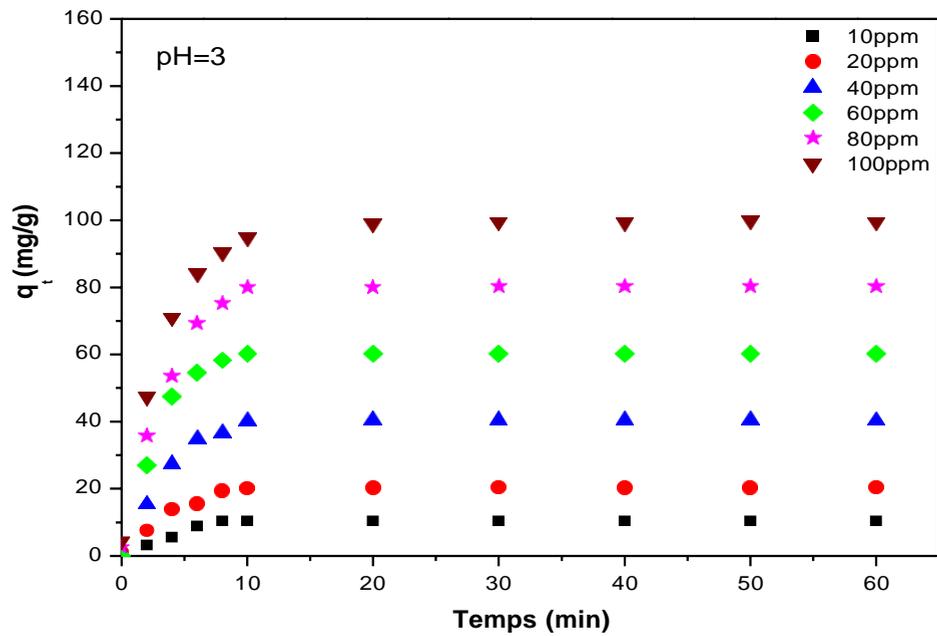


Figure III-3 : Evolution de la quantité de plomb adsorbée par HAP à différentes concentrations en fonction du temps à :
 $T = 25^{\circ}C, m_{HAP} = 0,5g, pH = 3, V_{agit} = 300 tr/min$

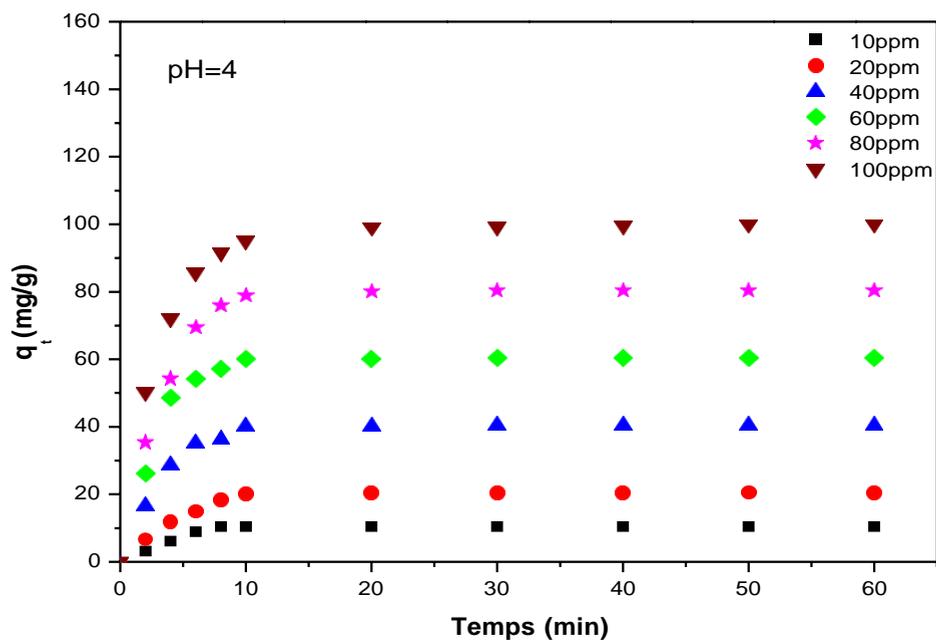


Figure III-4 : Evolution de la quantité de plomb adsorbée par HAP à différentes concentrations en fonction du temps à :
 $T = 25^{\circ}C, m_{HAP} = 0,5g, PH = 4, V_{agit} = 300 tr/min$

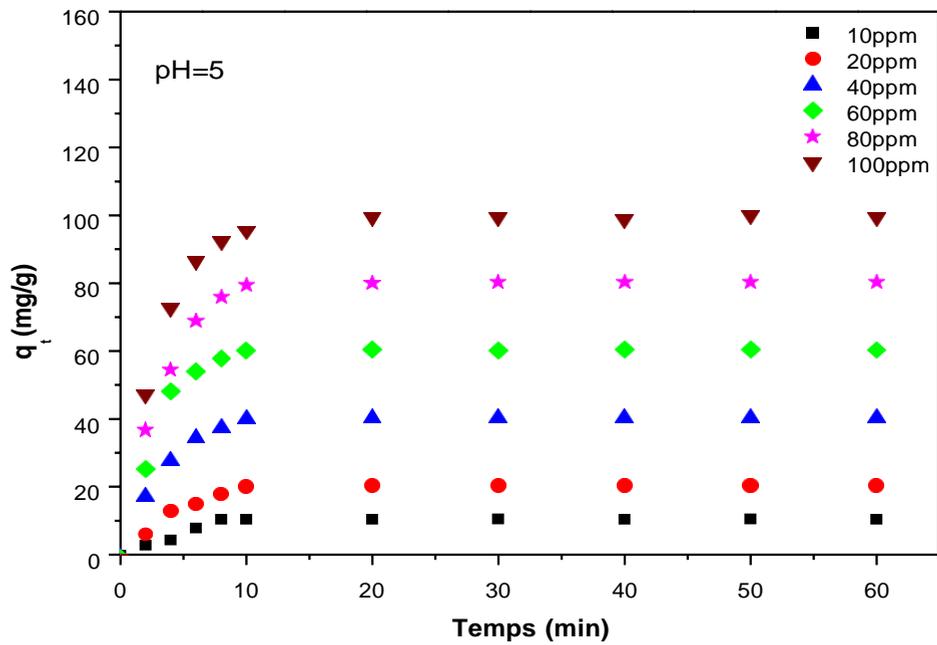


Figure III-5 : Evolution de la quantité de plomb adsorbée par HAP à différentes concentrations en fonction du temps à :

$T = 25^{\circ}C, m_{HAP} = 0,5g, PH = 5, V_{agit} = 300 tr/min$

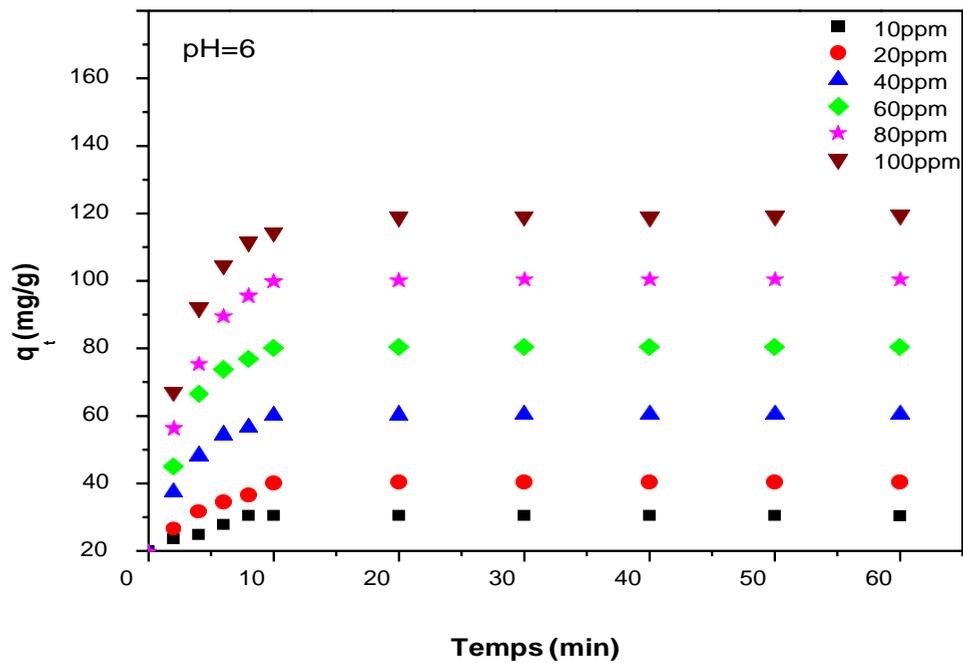


Figure III-6 : Evolution de la quantité de plomb adsorbée par HAP à différentes concentrations en fonction du temps à : $T = 25^{\circ}C, m_{HAP} = 0,5g, PH = 6, V_{agit} = 300 tr/min$

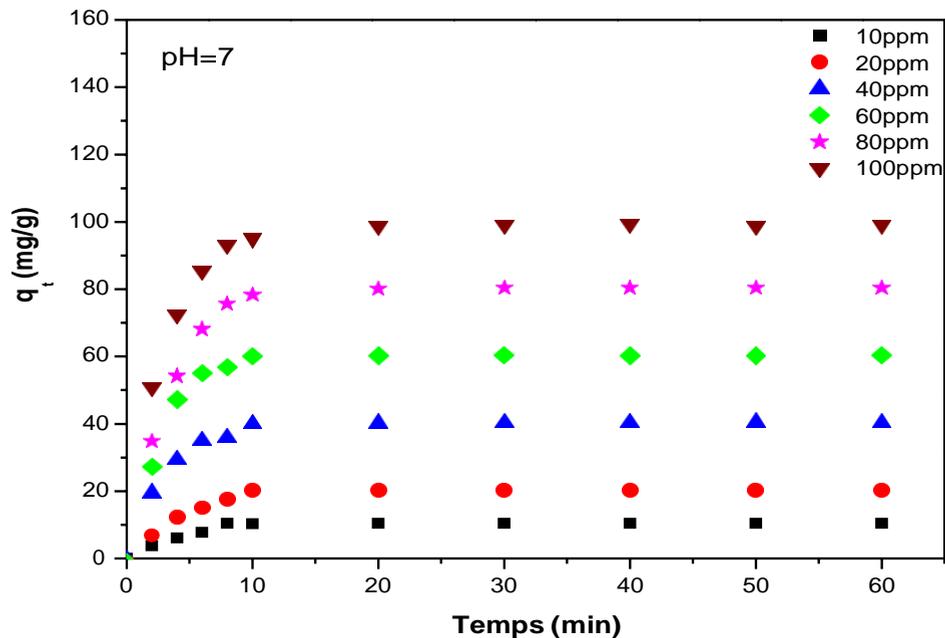


Figure III-7 : Evolution de la quantité de plomb adsorbée par HAP à différentes concentrations en fonction du temps à :

$$T = 25^{\circ}\text{C}, m_{\text{HAP}} = 0,5\text{g}, \text{PH} = 7, V_{\text{agit}} = 300 \text{ tr/min}$$

Les Figures ci-dessus laissent apparaître que la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée augmente avec la concentration initiale en solution jusqu'à l'obtention d'un équilibre où la quantité piégée ne dépend plus de la concentration initiale. Cette augmentation de la quantité adsorbée s'explique par l'existence d'un fort gradient de concentration en ions Pb^{2+} entre la solution et la surface de HAP, donc l'augmentation de la diffusion des ions Pb^{2+} en solution à travers la surface de l'adsorbant [9, 11]. De même, nous remarquons que l'adsorption des ions Pb^{2+} sur l'HAP se fait en deux étapes, quelque soit la concentration initiale en plomb. De prime abord, une adsorption rapide au cours des dix premières minutes (10min), due à la grande disponibilité des sites actifs vacants sur la surface de la poudre de HAP, suivie d'une seconde étape plus lente (de 10min jusqu'à 60 min) qui tend vers l'équilibre. Cette étape, marquée par une quantité adsorbée faible, traduit la diminution progressive du nombre de sites vacants à la surface de HAP au fur et à mesure que l'adsorption se produit [11, 12].

III.2.2.2 Effet du pH de la solution

Le pH peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption des ions Pb^{2+} par l'HAP aux différents pH choisis convenablement pour éviter la précipitation des ions Pb^{2+} sous forme hydroxyle : $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3$ et $PbOH^+$; comme indiqué dans le diagramme de phases du plomb de la **Figure III-8**, et pour avoir un milieu comparable aux effluents industriels généralement acides.

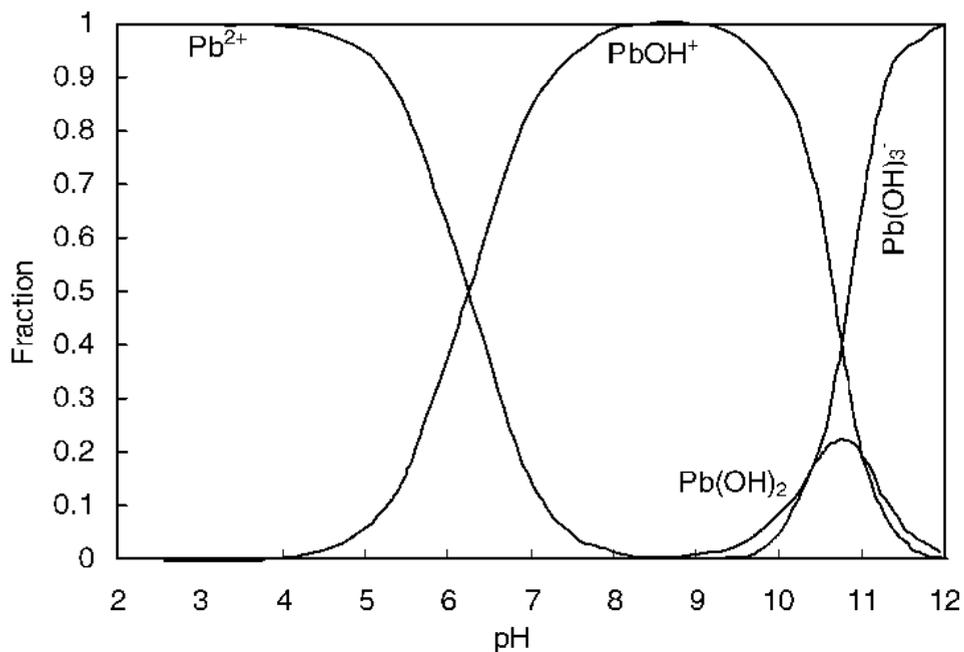


Figure III-8 : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH [15].

Les résultats de l'étude de l'effet de pH sur l'adsorption des ions Pb^{2+} sur l' HAP en fonction du temps pour des pHs des solutions compris entre 3 et 7 à 25°C et à différentes concentrations, sont représentés sur les **Figures III-9, III-10, III-11 et III-12, III-13 et III-14**.

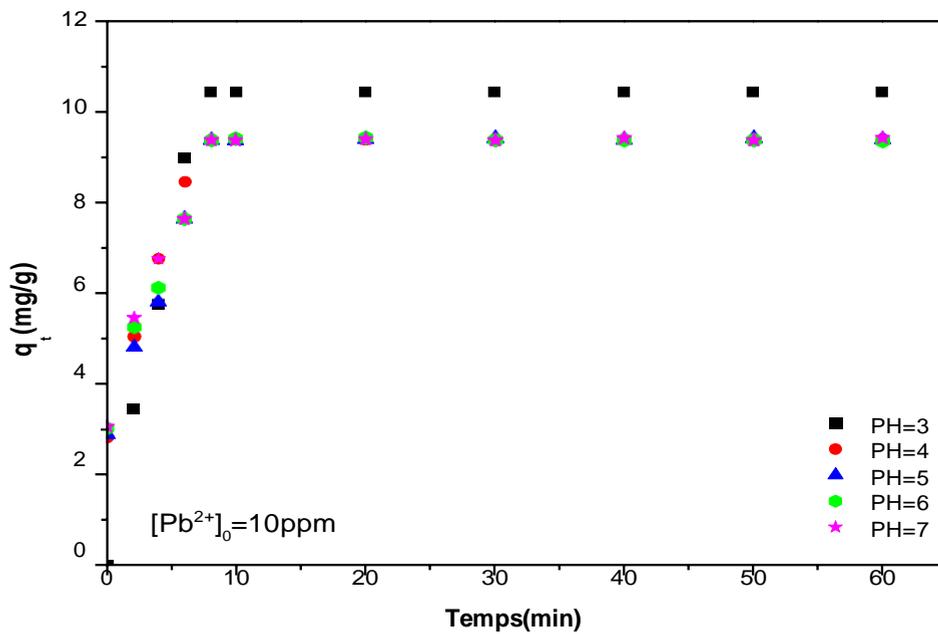


Figure III-9 :

Effet de pH de la solution du plomb sur sa quantité adsorbée par HAP à :

$$T = 25^{\circ}C, m_{HAP} = 0,5g, [Pb^{2+}]_0 = 10 \text{ m}, V_{agit} = 300 \text{ tr/min}$$

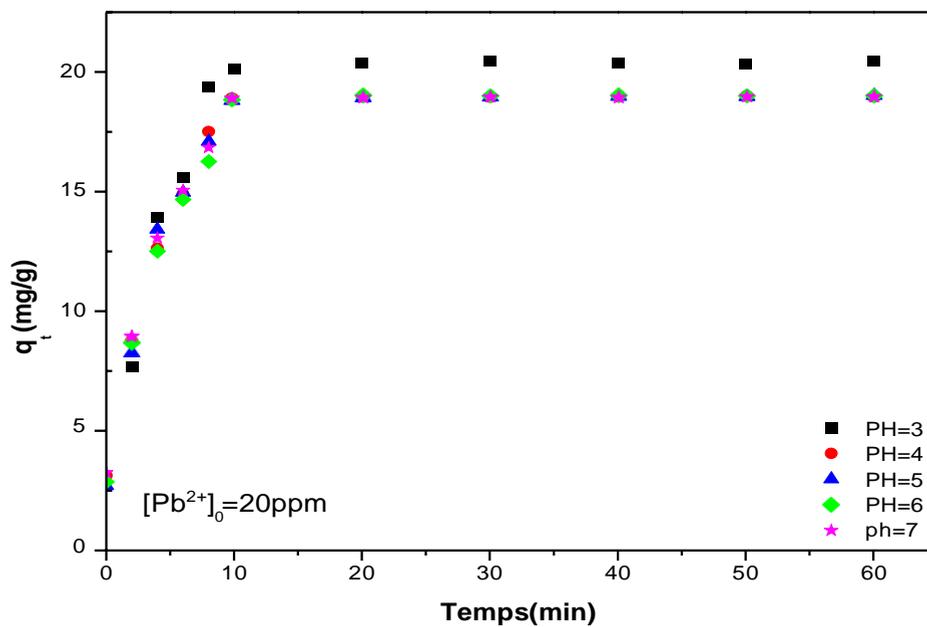


Figure III-10 : Effet de pH de la solution de plomb sur sa quantité adsorbée par HAP à :

$$T = 25^{\circ}C, m_{HAP} = 0,5g, [Pb^{2+}]_0 = 20 \text{ m}, V_{agit} = 300 \text{ tr/min}$$

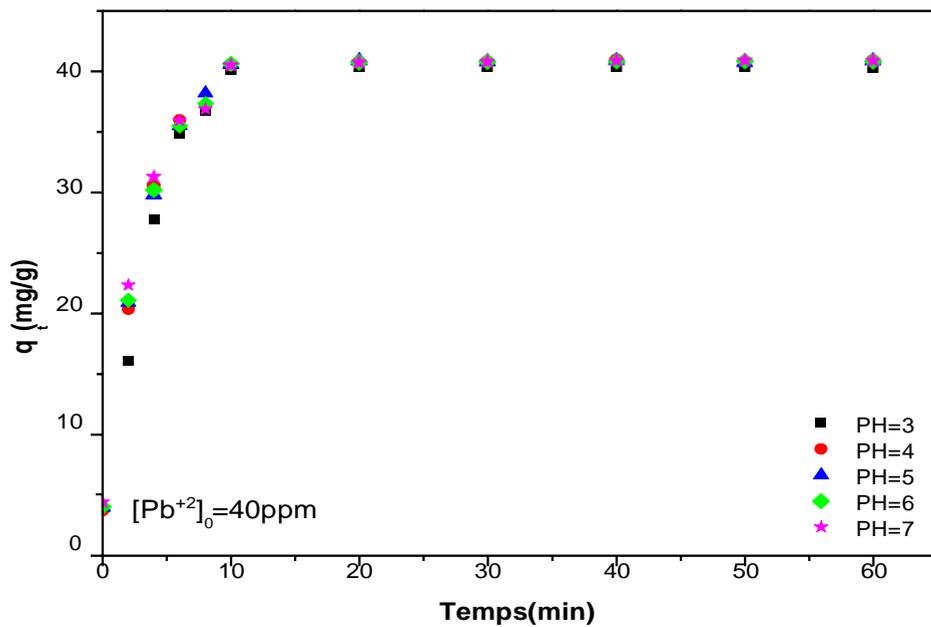


Figure III-11 : Effet de pH de la solution de plomb sur sa quantité adsorbée par HAP à :
 $T = 25^{\circ}C$, $m_{HAP} = 0,5g$, $[Pb^{+2}]_0 = 40$ m, $V_{agit} = 300$ tr/min

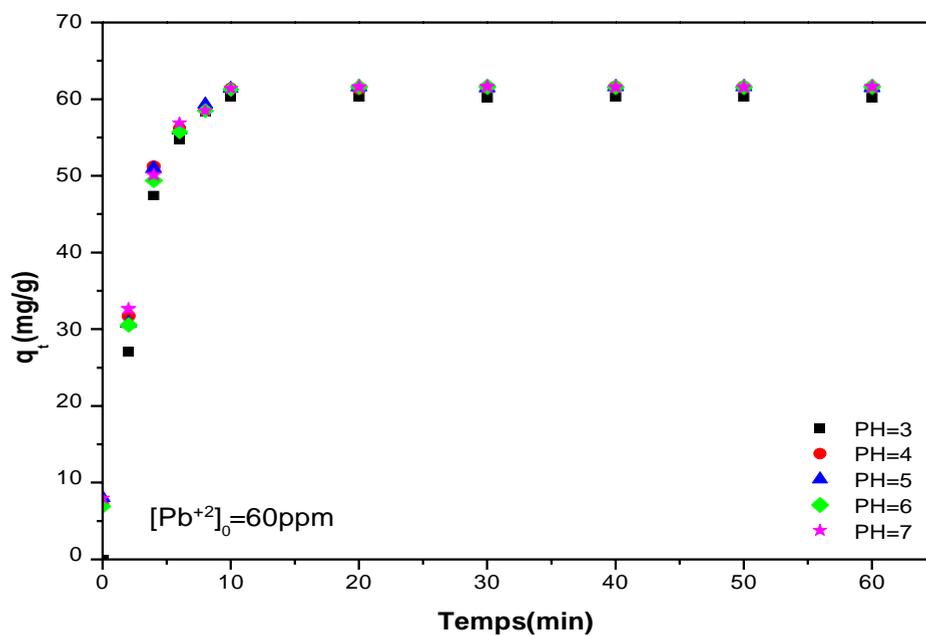


Figure III-12 : Effet de pH de la solution de plomb sur sa quantité adsorbée par HAP à :
 $T = 25^{\circ}C$, $m_{HAP} = 0,5g$, $[Pb^{+2}]_0 = 60$ m, $V_{agit} = 300$ tr/min

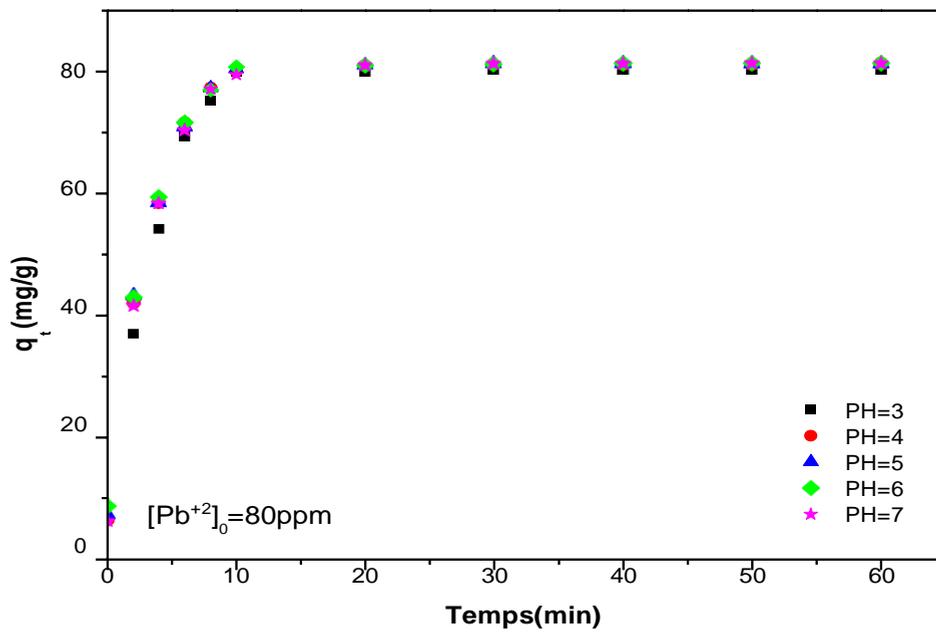


Figure III-13 : Effet de pH de la solution de plomb sur sa quantité adsorbée par HAP à :

$$T = 25^{\circ}C, m_{HAP} = 0,5g, [Pb^{+2}]_0 = 80 \text{ m}, V_{agit} = 300 \text{ tr/min}$$

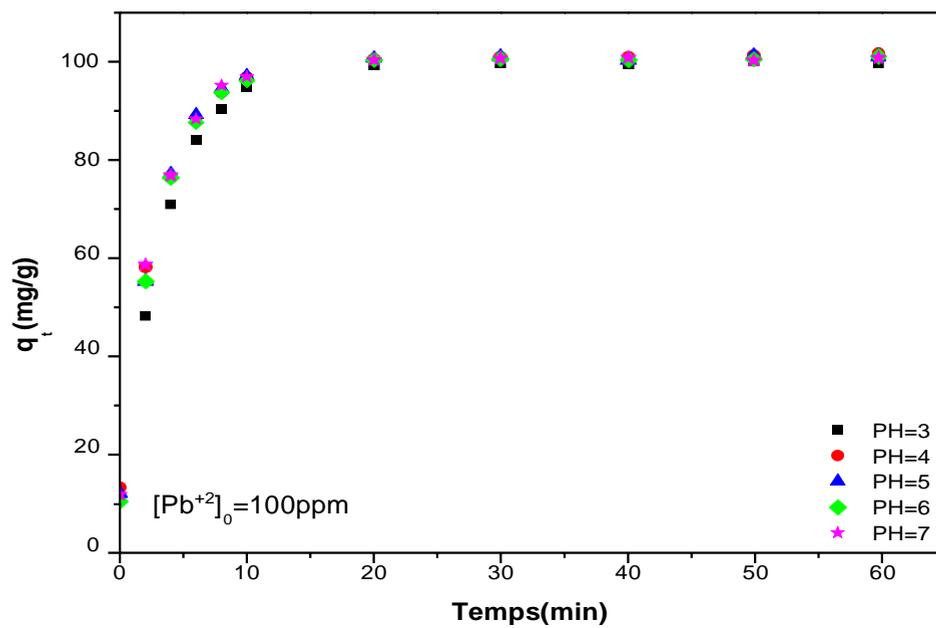


Figure III-14 : Effet de pH de la solution de plomb sur sa quantité adsorbée par HAP à :

$$T = 25^{\circ}C, m_{HAP} = 0,5g, [Pb^{+2}]_0 = 100 \text{ m}, V_{agit} = 300 \text{ tr/min}$$

L'ensemble des résultats tracés montre des courbes similaires et superposables, ce qui indique que tous les pH étudiés favorisent le processus de l'adsorption des ions Pb^{2+} sur HAP avec la même tendance. Par ailleurs, le pH=3 favorise modérément l'adsorption dans le cas des faibles concentrations ($10\text{ppm} < [Pb^{+2}] < 20\text{ppm}$), ce qui es dû probablement à l'existence d'une compétition entre les ions H^+ et les ions Pb^{2+} lorsque la concentration de la solution augmente ($40\text{ppm} < [Pb^{+2}] < 100\text{ppm}$) [9, 11].

III.2.2.3 Effet de la masse de l'adsorbant

La surface de contact adsorbât/adsorbant joue un rôle déterminant dans le phénomène de l'adsorption. Ainsi, l'effet de la masse de l'HAP sur la quantité de plomb adsorbée dans 500mL de solution a été étudié pour différentes masses à $T = 25^\circ\text{C}$, $[Pb^{+2}]_0 = 100\text{ppm}$ et $\text{PH}=3$. Les résultats de cette étude sont illustrés sur la **Figure III-15**.

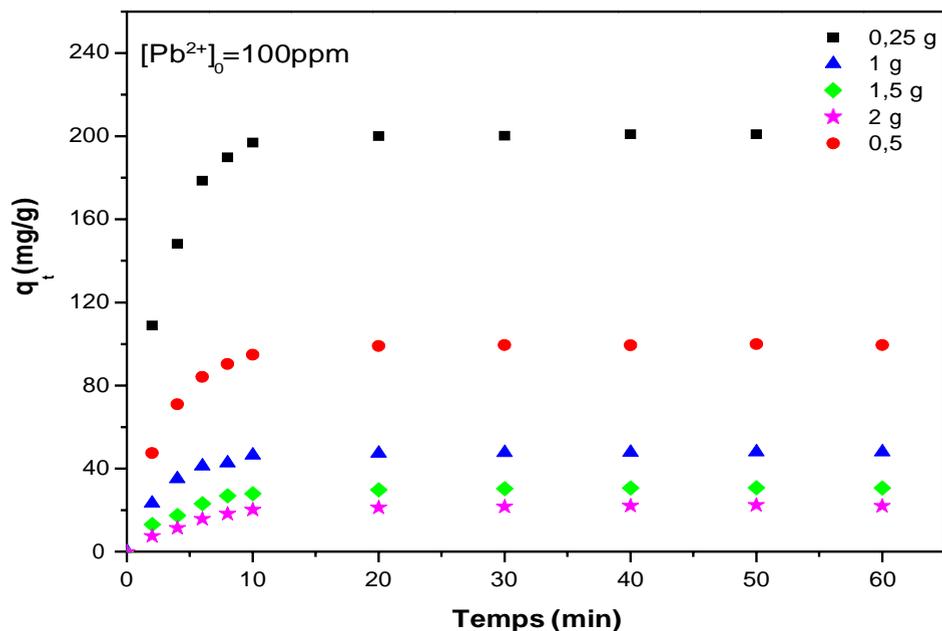


Figure III-15 : Effet de la masse de HAP sur l'adsorption d'ions du plomb à :

$$\text{PH} = 3, [Pb^{+2}]_0 = 100\text{ppm}, V_{\text{agitation}} = 300 \text{ tr/min}$$

Les courbes de la **Figure III-15** révèlent que la quantité de plomb adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse de l'HAP. Une quantité adsorbée de plomb d'environ 200mg/g est enregistrée pour une masse de HAP égale à 0,25 g, tandis que pour une masse plus élevée 1 g seulement 100mg/g est adsorbée. De plus, lorsque la suspension des particules de l'HAP passe de 1g, 1,5 à 2 g, ces quantités enregistrent une baisse qui peut s'expliquer par l'agglomération des particules de HAP qui freine l'agitation et la dispersion des particules et empêche ainsi les sites actifs de réagir [9, 11-13].

III.2.3 Cinétique d'adsorption

Pour vérifier la cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} sur HAP, nous avons développé trois modèles cinétiques.

III.2.3.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Les tracés de $(q_e - q_t)$ en fonction du temps (*Eq. I-6*, chapitre I) du système d'adsorption Pb^{2+}/HAP à $pH = 3$ (**Figure III-16**) nous ont révélé que la cinétique de pseudo-premier ordre ne décrit pas l'adsorption des ions de plomb sur HAP.

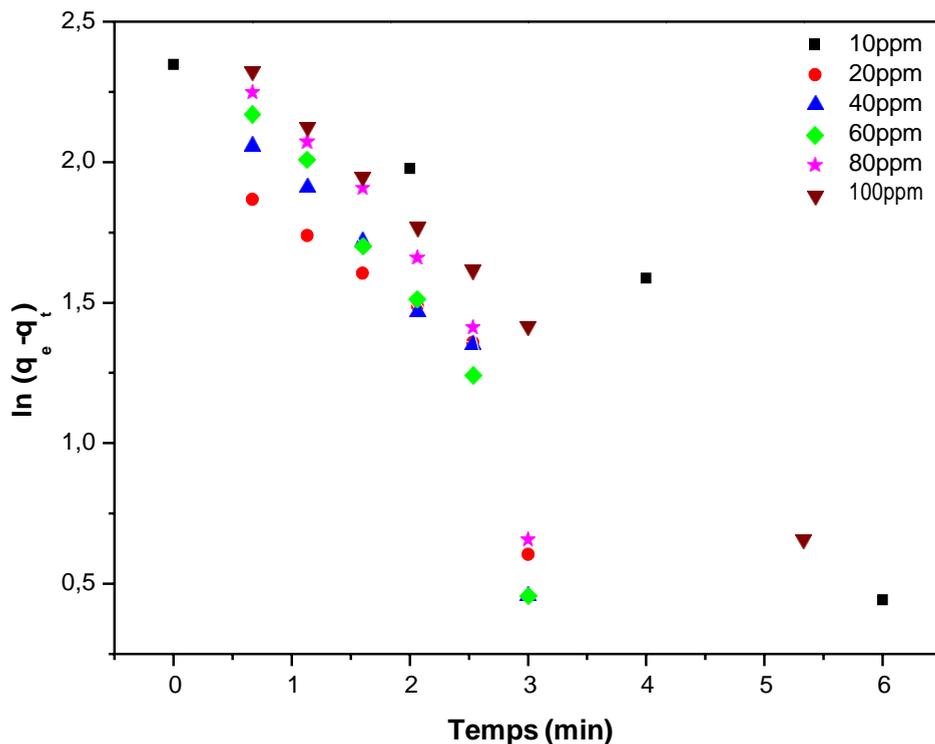


Figure III-16 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-premier ordre de l'adsorption des ions Pb^{2+} sur HAP à :

$$T = 25\text{ °C}, pH = 3, m_{HAP} = 0,5g, V_{agitation} = 300\text{ tr/min}$$

III.2.3.2 Cinétique de pseudo-second ordre

La **Figure III-17** illustre les tracés des droites $\frac{t}{qt} = f(t)$ correspondantes aux différentes concentrations des ions Pb^{2+} étudiées à $pH = 3$. Ces droites interprètent des alignements de points expérimentaux pratiquement parfaits qui se traduisent par des coefficients de corrélation très proche de 1 ($R^2 > 0,999$) (**Tableau III.2**) et un écart systématiquement faible entre $q_e(exp)$ et $q_e(th)$ ($\Delta q_e \approx [0,943 - 5,5]$). Ces constatations nous ont permis de conclure que le modèle de pseudo-second ordre décrit de manière favorable

le processus d'adsorption des ions Pb^{2+} sur l'HAP comme il a été déjà signalé par certains auteurs [9, 11, 12].

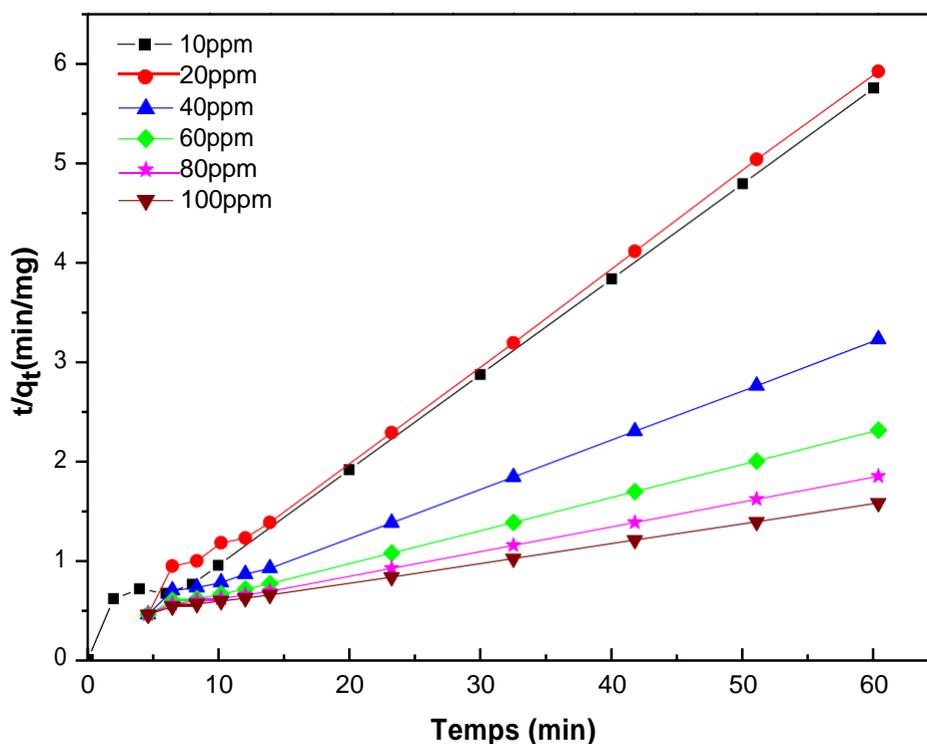


Figure III-17: Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption des ions Pb^{2+} sur HAP à :
 $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH = 3$, $m_{HAP} = 0,5\text{ g}$, $V_{agitation} = 300\text{ tr/min}$

Tableau III.2 : Constantes calculées à partir du modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Adsorbant	$[Pb^{+2}]_0$ (ppm)	k_2 (g.mg/min)	R_2	q_e (Exp) (mg/g)	q_e (théo) (mg/g)
HAP	10	0,667	0,994	9,888	10,831
	20	0,787	0,997	19,833	21,012
	40	0,086	0,997	39,888	41,47
	60	1,317	0,998	59,777	61,387
	80	0,965	0,998	79,5	82,372
	100	0,954	0,999	98,555	104,058

III.2.3.2 Diffusion intra-particulaire de Weber et Morris

Afin d'avoir une meilleure idée sur la cinétique et l'étape qui contrôle l'adsorption, le modèle intra-particulaire de Morris et Weber, a été testé en portant la quantité adsorbée à l'instant (q_t) en fonction de $t^{1/2}$ (**Figure III-18**).

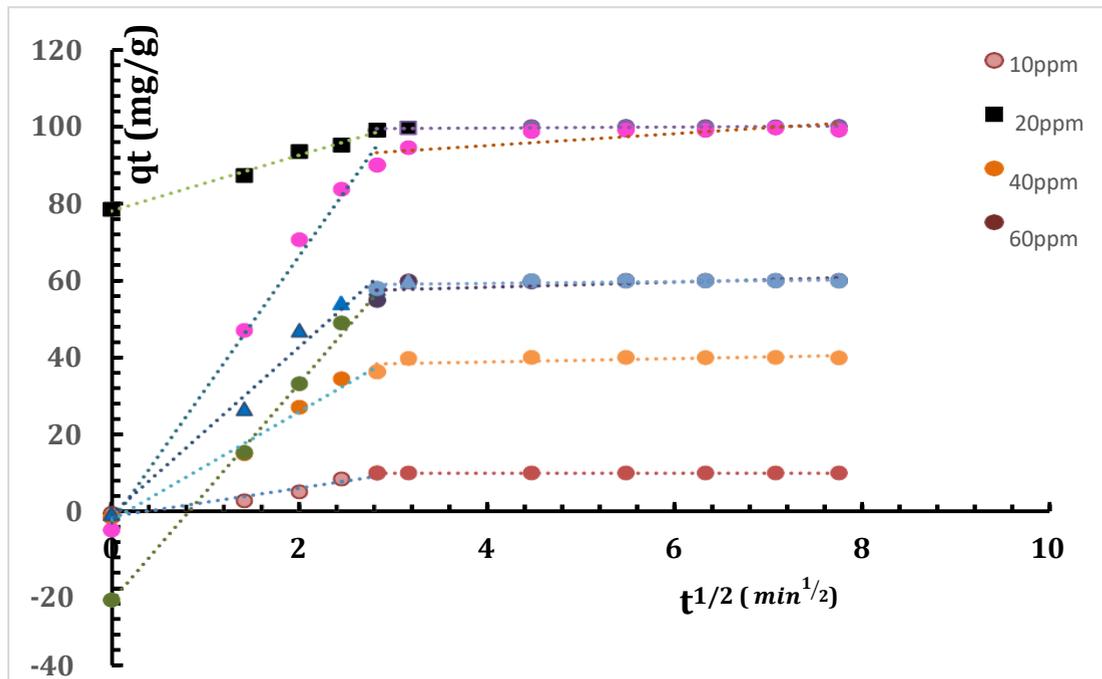


Figure III-18: Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption des ions Pb^{2+} sur HAP à : $T=25\text{ }^{\circ}C$, $pH=3$, $m_{HAP} = 0,5g$, $V_{agitation} = 300\text{ tr/min}$

D'après la Figure III-18, nous remarquons que quelque soit la concentration du plomb étudiée, tous les tracés présentent deux segments de droites. Le premier segment ($t = [0 -10] min^{1/2}$) traduit la diffusion intra-particulaire du plomb à l'intérieur des pores de l'HAP, c'est la diffusion interne. Le second ($t = [10 ; 60] min^{1/2}$), quant à lui, interprète l'étape d'équilibre après recouvrement total de la surface externe et interne de l'HAP. Par ailleurs, La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film externe entourant les particules de l'adsorbant testé (HAP). Plus la déviation est grande, plus important sera l'effet du transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus [14]

Tableaux III-3 : Constantes de diffusion calculées à partir du modèle intra-particulaire.

Adsorbant	C_0 (mg/l)	K_{d1} (g/mg/min ^{1/2})	R^2	θ_1
HAP	10	3,626	0,952	-1,296
	20	7,001	0,988	78,202
	40	13,637	0,984	-1,897
	60	20,267	0,970	-0,706
	80	27,094	0,991	-22,169
	100	32,417	0,979	-0,695

D'après les résultats de ce tableau, nous constatons que les constantes de vitesse enregistrées pour l'étape relative à la diffusion sont importantes par rapport à celles relatives lorsque l'équilibre est atteint et que les coefficients de corrélation sont légèrement loin de 1. Par conséquent, nous pouvons dire que la cinétique du processus d'adsorption d'ions du plomb par l'HAP est limitée par un ensemble d'étapes constitué de diffusion externe, diffusion intra-particulaire, dans notre cas c'est la diffusion intra-particulaire.

III.2.4 Isothermes d'adsorption

La **Figure III-20** représente l'isotherme d'adsorption de ions Pb^{2+} sur HAP à $T = 25^{\circ}C$, $pH=3$.

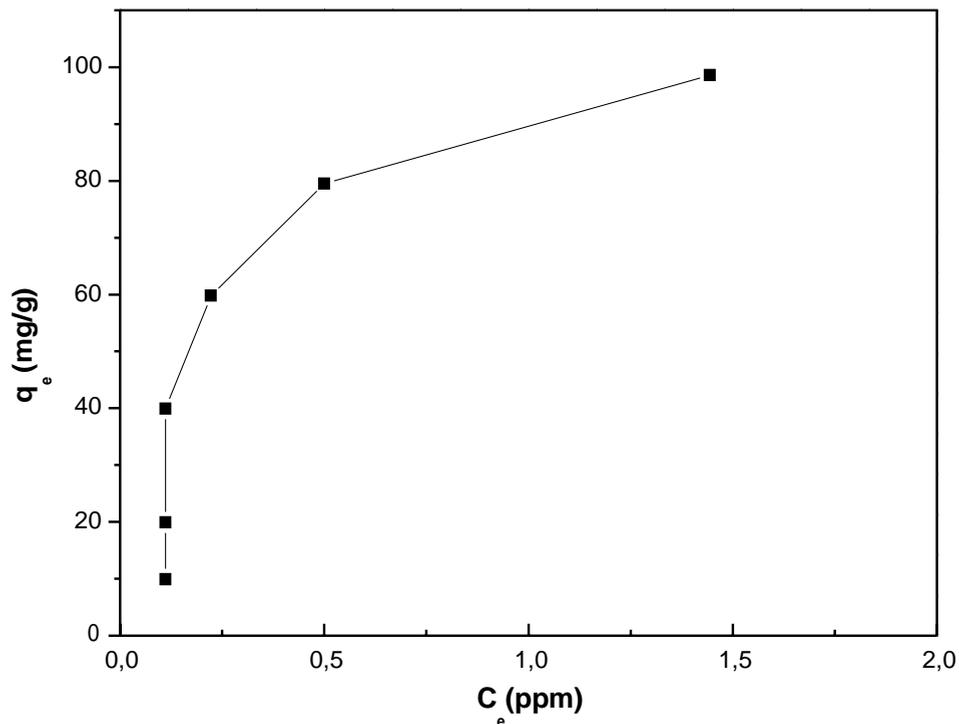


Figure III-20 : Isotherme expérimentale de l'adsorption des ions Pb^{2+} sur HAP à : $T= 25^{\circ}C$, $pH= 3$, $m_{HAP} = 0,5g$, $V_{agitation} = 300 tr/min$

L'allure de cette isotherme est de type L dans la classification de Giles et al. [15]. Cette classification indique que le plomb adsorbé se fixe sur un site bien défini de l'HAP, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les ions de plomb une fois adsorbés sur l'HAP et qu'au fur et à mesure de la progression de l'adsorption, les sites actifs libres diminuent.

III.2.4.1 Modèle de Langmuir

L'application du modèle de Langmuir exploité sous sa forme linéaire c'est -à-dire en portant $(\frac{1}{q_e})$ en fonction de $(\frac{1}{C_e})$ a conduit à la droite représentées sur la **Figure III-21**.

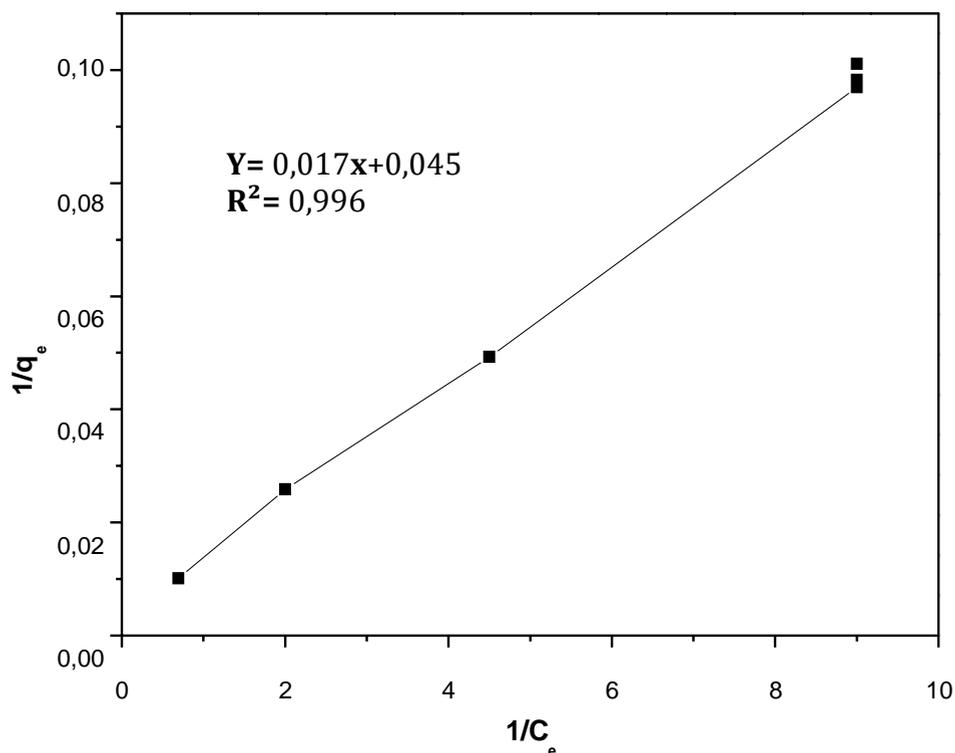


Figure III-21 : Isothermes linéaires de Langmuir relative à l'adsorption des ions Pb^{2+} sur HAP à : $T = 25\text{ }^{\circ}C$, $pH = 3$, $m_{HAP} = 0,5g$, $V_{agitation} = 300\text{ tr/min}$

Tableau III-4 : Constantes de Langmuir relatives à l'adsorption des ions Pb^{2+} sur HAP.

Adsorbant	Constantes de Langmuir		R^2
	(L/mg)	q_m (mg/g)	
HAP	2,568	22,109	0,996

D'après les résultats du modèle de Langmuir, on peut dire que l'adsorption des ions de plomb se produit en monocouche et se fixe sur un seul site bien défini de la poudre HAP, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée et que l'énergie de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins (surface énergétiquement homogène et pas d'interactions entre les espèces adsorbées).

III.2.4.1.1 Modèle de Freundlich

L'application de la forme linéaire du modèle de Freundlich, citée dans le chapitre I, a permis de calculer les deux constantes (K_f , $1/n$). Le tracé est représenté sur la

Figure III-22.

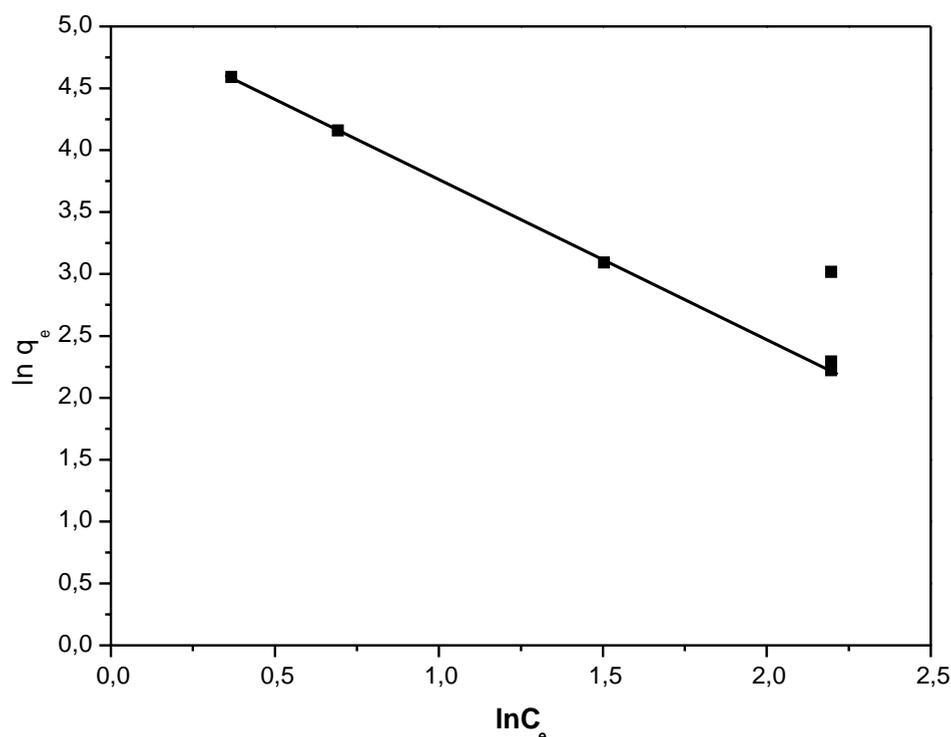


Figure III-22: Isothermes linéaires de Freundlich relative à l'adsorption des ions Pb^{2+} sur HAP à : $T=25\text{ }^{\circ}C$, $pH=3$, $m_{HAP} = 0,5g$, $V_{agitation} = 300\text{ tr}/min$

Tableau III.5 : Constante de Freundlich relative à l'adsorption des ions Pb^{2+} sur HAP.

Constantes de Freundlich			
Adsorbant	K_f	$1/n$	R^2
HAP	5,043	0,528	0,999

D'après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessous, nous constatons que le rapport $1/n$ est inférieur à 1, ce que veut dire que le processus d'adsorption du plomb sur la poudre HAP est favorable. En revanche, les valeurs des coefficients de corrélation R^2 relatifs à la linéarité de la droite de l'isotherme d'adsorption de ce modèle, est importante.

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, Thèse de doctorat physicochemical and engineering aspects (350),pp 73- 78, 2009.
- [2] : 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.
- [3] : A. Solhy, W. Amer, M. Karkouri, R. Tahir, A. El Bouari, A. Fihri , M. Bousmina, M.Zahouily, Bi-functional modified-phosphate catalyzed the synthesis of α - α' -(EE)-bis(benzylidene)-cycloalkanones, Journal of Molecular Catalysis Chemical pp8-15, 2011.
- [4] : R. Sheha, Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatite, Journal of Colloid and Interface Science, pp 18-26, 2007.
- [5] : L. Yang, The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle, pp 1535-1544, 2003.
- [6] : A. Farzadia, F. Bakhshib, M. S. Hashjin, M. A. Eydivand, N. A. Osmana, Magnesium incorporated hydroxyapatite, Synthesis and structural properties characterization, pp 6021-6029, 2014.
- [7]: P. Y. Inamura, F. H. Kraide, W. S. Drumond, N. B. de Lima, E. A. B. Moura, 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, p. 66-69.
- [8]: H. SEBEI : Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices phosphocalciques, Thèse de doctorat, université de TOULOUSE Mai 2013.
- [9]: 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.

[10]: G. Li, D. Zhang, M. Wang, J. Huang, L. Huang : Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions pp 273–282, 2013.

[11]: S. Meski, S. Ziani, and H. Khireddine : Removal of Lead Ions by Hydroxyapatite Prepared from the Egg Shell, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55,9, pp 3923-3928, 2010.

[12]: B. Messaoud : Etude comparative de l'analyse de la regression lineaire et non lineaire de l'échange d'ions métalliques sur des matériaux poreux, Thèse de doctorat Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algerie, 2021.

[13]: R. Utrilla, C.V. G. Pacheco, M. S. Polo, J. L. Peñalver, R. O. Pérez, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents, *Journal of Environmental Management*, pp 16-24, 2013.

[14]: H. Sebei : "Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite". *Water Research*, 40 (12) : 2267-2274. Université de France 2013.

[15]: Z. Zhang, Shuzhen, Zhu, LingyanZhu : "Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite, 158, Issues2 , pp 520-528, 2006.

[16]: Y.S.Ho, A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents, *Journal&Books*, 76, Issue 4, pp 332-340,1998.

Conclusion générale



Conclusion

Le travail décrit dans ce mémoire, mené au laboratoire de Génie des Procédés de l'université de Bouira, traite l'adsorption des ions de plomb (Pb^{2+}) en solution aqueuse sur une hydroxyapatite (HAP) issue de la valorisation du phosphate naturel beige de Djbel Onk-Tébessa, Algérie.

Dans la première partie de ce travail, 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 naturel comme source de phosphore et de calcium. Les analyses FTIR et DRX effectuées sur la poudre synthétisée ont révélé que cette poudre est constituée majoritairement de HAP non stœchiométrique, carbonatée et de taille nanométrique.

Dans la seconde partie, nous avons testé cette HAP synthétisée en tant qu'adsorbant pour l'adsorption des ions de plomb (Pb^{2+}). Cette partie a donc englobé l'étude paramétrique, l'étude cinétique et l'étude des isothermes. Il ressort des résultats obtenus les conclusions suivantes :

- le temps de contact nécessaire pour que le processus d'adsorption atteint l'équilibre est $t = 20$ min,
- la quantité d'ions du plomb adsorbée par HAP augmente par l'augmentation de la concentration ;
- l'augmentation de la masse de HAP n'implique pas l'augmentation de la quantité adsorbée car pour les masses de HAP égales à 1, 1,5 à 2g dans 500mL, l'adsorption des ions Pb^{2+} est faible ;
- les conditions optimales assurant la meilleure quantité adsorbée sont : $T=25^{\circ}C$, $[Pb^{+2}]_0=100ppm$, $m_{HAP}=0,25$ g/500mL et cela quelque soit le pH de la solution à traiter ;
- l'isotherme la plus adapté à l'adsorption des ions Pb^{2+} est l'isotherme de Langmuir, ce qui signifie que l'adsorption des ions de Pb^{2+} sur HAP se fait en monocouche ;
- concernant l'étude de la cinétique de l'adsorption des ions Pb^{2+} sur HAP, il a été montré que le modèle de pseudo second ordre définit mieux ce phénomène avec des corrélations de l'ordre de 0,99 et que cette cinétique est limitée par la diffusion intra-particulaire.

Conclusion

Enfin, cette étude demande une source importante d'informations sur l'hydroxyapatite, plusieurs données de caractérisation et d'application ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux à savoir :

- réalisations des essais d'adsorption en système continu ;
- étude de la régénération de la poudre d'hydroxyapatite ;
- une extrapolation de ces procédés d'adsorption par les hydroxyapatite à l'échelle industrielle.

Résumé

Le présent travail a pour objectif d'examiner l'efficacité d'adsorption des ions métalliques du plomb par un adsorbant minérale ; l'hydroxyapatite ; qui est synthétisée à partir de phosphates de Djbel onk de la région de Tebessa, Algérie. La première partie de cette étude décrit l'élaboration de l'hydroxyapatite par voie de précipitation à partir du phosphate naturel de Djebel Onk-Tebessa. Le matériau adsorbant obtenu a été caractérisé par DRX et FTIR avant d'être utilisé pour l'adsorption des ions de plomb. Dans la deuxième partie, le processus d'adsorption a été réalisé en batch à la température ambiante. L'effet des paramètres tels que le PH, le temps de contact, la concentration initiale de Pb^{+2} et la masse de l'adsorbant (HAP) ont été étudiés et afin de déterminer l'isotherme la mieux adaptée, les données expérimentales ont été analysées à l'aide des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich.

Mots clés : Adsorption, ions de plomb, Hydroxyapatite, Phosphate naturel, Isotherme d'adsorption.

Abstract

The objective of the present work is to examine the adsorption efficiency of lead metal ions by a mineral adsorbent; hydroxyapatite; which is synthesized from the phosphate of Djbel onk from the region of Tebessa, Algeria. The first part of this study describes the elaboration of hydroxyapatite by precipitation from the natural phosphate of Djebel Onk-Tebessa. The obtained adsorbent material was characterized by XRD and FTIR before being used for the adsorption of lead ions. In the second part, the adsorption process was carried out in batch reactor at room temperature. The effect of parameters such as PH, contact time, initial concentration of Pb^{+2} and mass of the adsorbent (HAP) were investigated and in order to determine the most suitable isotherm, the experimental data were analyzed using Langmuir and Freundlich adsorption models.

Key words: Adsorption, Lead ions, Hydroxyapatite, Natural phosphate, Adsorption isotherm.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو فحص كفاءة الامتصاص للأيونات الرصاص المعدنية بواسطة مادة ماصة معدنية ؛ الهيدروكسيباتيت الي تم استخلاصه من فوسفات جبل أونك من منطقة تبسة، الجزائر. الجزء الأول من هذه الدراسة يصف كيفية تحضير الهيدروكسيباتيت عن طريق الترسيب بواسطة الفوسفات الطبيعي المستخلص من جبل أونك-تبسة. قبل استخدام الهيدروكسيباتيت في عملية امتصاص أيونات الرصاص قمنا بتحليلها بواسطة : FTIR و DRX.

في الجزء الثاني تمت عملية الامتصاص في مفاعل مغلق التحريك في درجة حرارة الغرفة حيث تمت دراسة تأثير العوامل مثل درجة مثل درجة الحموضة، وقت التماس والتركيز الأولي وكتلة الممتز. من أجل تحديد لايزوتيرم الأكثر ملاءمة قمنا بتحليل التجارب باستخدام نماذج الامتصاص لونغموير وفرويندليش.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، أيونات الرصاص، هيدروكسيباتيت، فوسفات طبيعي، ايزوثرم الامتزاز