

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA
FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE ET DES SCIENCES DE LA TERRE
DEPARTEMENT DE BIOLOGIE



Réf :/UAMOB/F.SNV.ST/DEP.BIO/2018

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : SNV Filière : Sciences Biologiques

Spécialité : Biodiversité et Environnement

Présenté par :

NOUARI Kahina /OULBANI Zohra

Thème

Elimination du l'acide phtalique par adsorption sur une hydroxyapatite préparée à partir d'os bovin.

Soutenu le : 30/06/2018

Devant le jury composé de :

Président : M r. TAFAR. M

MAA

Univ. de Bouira

Promoteur : Mr . MOUNI . L

PROF

Univ. de Bouira

Co-promotrice : Melle, CHIKH .S

DOCT

Univ. de Bouira

Examineur : Mr. RAI . A

MAB

Univ. de Bouira

Année Universitaire : 2017/2018

Remerciements

*Tout d'abord, nous remercions Dieu, notre créateur de
Nous avoir donné la forces, la volonté et le courage afin
d'accomplir ce modeste travail.*

*Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur :
Professeur **MOUNI.L** qui a proposée le thème de ce mémoire,
Pour ses précieux conseils et remarques*

*Notre Co-promotrice Melle. **CHIKH SABRINA**
Merci pour votre aide, patience et pour ta disponibilité.*

*Nous tenons également à remercier les membres de jury pour
l'honneur qu'ils*

*Nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance, tout
particulièrement :*

***Mr. TAFER** pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury
de ce mémoire.*

Nous souhaitons exprimer notre gratitude à

***Mr. RAI** pour avoir d'examiner ce mémoire.*

*Nous vous remercions pour l'intérêt que vous avez porté à ce
travail.*

*Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude
à nos familles qui nous ont toujours soutenus*

Dédicaces

Après de longues années ce modeste manuscrit voit enfin le jour.

Je le dédie à

*Mes parents qui m'ont soutenu avec leurs encouragements et qui m'ont mené à cet
aboutissement, en hommage affectueux*

à la personne qui mes très cher ;

*Mon autre moitié ; mon mari Aziz qui est toujours à mes côtés qui a su enrichir ce qui
était en moi et qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi
profond.*

Mes sœurs et frères en particulier LAMIA.

Et je ne pourrai oublier Imen et walid

A toute ma belle famille

A ma copine kahina et sa famille

Zohra

Dédicaces

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

...Mes parents,

A ma grand- mère

A ma chère grande sœur Hayat,

A mes Frères Karim, Fayçal et Rida,

A toute ma famille, mes cousin(e)s, mes tantes et mes oncles en particulier

Ahmed,

A ma copine Zohra et sa famille,

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

A ma copine Zohra et sa famille

Kahina

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale.....1

Partie bibliographie

Chapitre I : Pollution des eaux et phtalates

I.1. La pollution de l'eau3

I.2. Origine de la pollution3

I.3. Les polluants présents dans l'eau.....4

I.4. Paramètres mesurés pour caractériser une eau5

I.4.1. Caractéristiques physiques.....5

I.4.2. Caractéristiques chimiques.....6

I.4.3. Caractéristiques microbiologiques7

I.5. Les techniques de traitement des eaux7

I.5.1. Le traitement physique7

I.5.2. Le traitement chimique et physico-chimique.....8

I.5.3. Le traitement biologique9

I.6. Les phtalates10

I.6.1. Utilisation des phtalates11

I.6.2. Les voies d'expositions11

I.6.3. Toxicité des phtalates12

I.6.4. Acide phtalique12

Chapitre II : procédé d'adsorption

Introduction	13
II.1. Définition et intérêt de l'adsorption	13
II.2. Les type d'adsorption.....	13
II.3. Critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption.....	14
II.4. Principaux adsorbants industriels	15
II.5. Principe de l'adsorption	15
II.6. Les paramètres influençant l'adsorption	16
II.7. Capacité d'adsorption	16
II.8. Cinétique d'adsorption.....	17
II.9. Isothermes d'adsorption	19
II.10. Elimination des phtalates par adsorption.....	21

Chapitre III : Généralités sur l'hydroxyapatite

III. Généralités sur l'hydroxyapatite.....	23
III.1. Structures.....	23
III.2. Méthode d'élaboration.....	24
III.3. Propriétés de L'hydroxyapatite.....	25
III.4. Utilisations de l'hydroxyapatite.....	26
III.4.1. Domaine biomédical	26
III.4.2. Domaine industriel	26
III.4.3. Domaine environnemental	26

Partie expérimentale

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV : Matériels et méthodes	28
IV.1. Les produits utilisés.....	28
IV.2. Le matériel	28
IV.3. Elaboration de l'hydroxyapatite	28
IV.4. Caractérisation de l'hydroxyapatite	30
IV.5. Le protocole opératoire des expériences de l'adsorption de l'acide phtalique	32
IV.6. Etude de l'adsorption du l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite	33
IV.6.1. Etalonnage de solution	33
IV.6.2. Influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption.....	33

Chapitre V : résultats et discussions

V.1. Préparation de la matière première.....	37
V.2. Caractérisation des HAP	39
V.3. Etalonnage de solution	42
V.4. Résultats des essais d'adsorption	43
V.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption	52
V.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre	52
V.5.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	53
V.6. Isotherme d'adsorption.....	55
V.6.1. La modélisation des isothermes d'adsorption	56
Références bibliographique	

Liste des abréviations

DRX	Diffraction des Rayons X.
HAP	Hydroxyapatite Phosphocalcique.
IRTF	Spectres Infrarouges par Transformée de Fourier.
MEB	Microscopie Électronique à Balayage.
BET	Méthode de Brunauer, Emmett et Teller.
pH_{pzc}	potentiel d'hydrogène au point de charge zéro.
PVC	Chlorure de polyvinyle

Tableau des figures

N° de page	Figures
11	Figure 1: Structure de base des phtaltes
16	Figure 2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux
20	Figure 3 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et <i>al.</i>
24	Figure 4: Modèle structurel de l'HAp Pure
29	Figure 5 : Os du bovin
29	Figure 6 : Four à moufle pour la calcination
30	Figure 7 : HAP avant la calcination
30	Figure 8 : HAP après la calcination
30	Figure 9 : Tamisage de la poudre de l'hydroxyapatite
32	Figure 10 : Dispositif expérimental
35	Figure 11 : Effet de la concentration de l'adsorbant (HAP)
36	Figure 12 : Effet de la température
38	Figure 13 : Processus de calcination des os de vache
39	Figure 14 : Diagramme de diffraction des rayons X d' HAP avant l'adsorption.
40	Figure 15 : Spectre infrarouge d'HAP
42	Figure 16 : Détermination du pH charge nulle de HAP.
42	Figure 17 : Courbe d'étalonnage du l'acide phtalique à 280nm (pH =3 ,5)
43	Figure 18 : Spectres IR d'HAPs en fonction de la température de calcination.

Tableau des figures

44	Figure 19 : Effet de la température de calcination d'HAP sur la capacité d'adsorption
45	Figure 20 : Morphologie par MEB des granules d'HAP en fonction de la température de calcination
46	Figure 21 : Cinétique d'adsorption d'acide phtalique en fonction de la concentration sur l'hydroxyapatite
46	Figure 22 : Effet de masse d'hydroxyapatite sur la quantité d'adsorption d'acide phtalique
47	Figure 23 : Effet de masse d'hydroxyapatite sur taux d'élimination d'acide phtalique
48	Figure 24 : Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption
48	Figure 25 : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption du l'acide phtalique
49	Figure 26 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption de l'acide phtalique
50	Figure 27 : Schéma de Mécanisme proposé d'adsorption en fonction de la variation de pH
51	Figure 28 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption d'acide phtalique
51	Figure 29 : Effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption de l'acide phtalique
52	Figure 30 : Modèle pseudo 1ere ordre
54	Figure 31 : Modèle pseudo 2éme ordre
55	Figure 32 : Isotherme d'adsorption d'acide phtalique sur l' hydroxyapatite
56	Figure 33 : Effet de la concentration initiale d'acide phtalique sur le taux d'élimination

Tableau des figures

57	Figure 34 : Application du modèle de Langmuir 01 à l'adsorption d'acide phtalique
58	Figure 35 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption d'acide phtalique

Liste des tableaux

N° de page	Tableaux
14	Tableau 1 : Récapitulatif des caractéristiques typiques des processus d'adsorption
41	Tableau 2 : Positions et intensités des bandes infrarouges de l'hydroxyapatite
53	Tableau 3 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo premier ordre et celles déterminées expérimentalement pour l'acide phtalique –HAP.
54	Tableau 4 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo 2ème ordre et celles déterminées expérimentalement pour l'acide phtalique –HAP.
57	Tableau 5 : Résultats de la modélisation d'isotherme d'adsorption de l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite par le modèle de Langmuir 01.
58	Tableau 6 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite par modèle de Freundlich.

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités générant une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre.

La pollution des eaux, accidentellement et volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (phénols, hydrocarbures, colorants,) ou agricole (pesticides, engrais,) constitue une source de dégradation de l'environnement et peuvent devenir une menace pour la santé humaine. Par conséquent, pour limiter la pollution, les lois doivent être respectées en fixant des normes pour les substances nocives rejetées dans l'eau. (M.I. CARRETERO et al., 2002)

Les phtalates sont des composés chimiques peu biodégradables, destinés à un usage industriel. Ils sont de remarquables plastifiants du chlorure de polyvinyle (PVC), auquel ils confèrent toute sa flexibilité. Les phtalates sont présents dans plusieurs produits de consommation courante, tels que les adhésifs, la vaisselle plastique, les emballages alimentaires et les produits cosmétiques. De récentes études ont mis en évidence la toxicité des phtalates même à l'état de traces : ces composés font partie des perturbateurs endocriniens et/ou peuvent avoir un caractère cancérigène (M.I. CARRETERO et al., 2002). Des objectifs concernant la diminution de leur concentration dans les eaux de surface ont été imposés à court terme. D'ici 2021, une réduction de 30 % des rejets de phtalates dans les effluents aqueux industriels doit être obtenue. Les différents travaux réalisés sur l'élimination des phtalates en phase aqueuse ont montré que ces micropolluants ne sont pas facilement éliminés.

De nombreux scientifiques de différentes disciplines s'intéressent, de plus en plus, à l'identification et à l'élimination de ces micropolluants de l'environnement. A cet effet, on recourt souvent à l'adsorption (N. NAIT MERZOUG, 2014). Notre travail s'inscrit dans cette optique. Il porte sur la valorisation de l'hydroxyapatite comme adsorbant pour l'élimination d'acide phtalique comme polluant.

L'objet de ce travail est, dans un premier temps, de caractériser l'adsorbant(hydroxyapatite). Dans un deuxième temps, d'étudier l'adsorption de l'acide phtalique tout en focalisant notre intérêt sur les facteurs qui ont une grande influence sur le phénomène en question pour élucider son mécanisme.

Introduction générale

Le développement de ce mémoire est articulé autour de deux grandes parties :

Une première partie intitulée (étude bibliographique), subdivisée en 3 chapitres :

- 1- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la pollution des eaux et phtalates.
- 2- Le deuxième chapitre est consacré aussi à l'étude bibliographique sur les généralités sur l'hydroxyapatite.
- 3- Dans le troisième chapitre, nous avons décrit le processus d'adsorption, Ses différents types, son mécanisme et sa cinétique ; les paramètres intervenant dans ce processus ont également été cités.

La deuxième grande partie intitulée (étude expérimentale), dans laquelle sont présentés les résultats relatifs à :

- ✓ La caractérisation de matériau utilisé.
- ✓ Les essais d'adsorption de l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite

Enfin le travail se termine par une conclusion générale.

I.1. La pollution de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants la consommant .en d'autres termes, c'est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore aquatique, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation normale des eaux. (D. GAUJOUS ,1995)

I.2.Origine de la pollution

Selon Eckrifelder (1982), les eaux usées proviennent de trois sources principales

I.2.1. Origine naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures peuvent aussi être à l'origine de pollutions. (MG.MIQUEL, 2001) .

I .2.2. Origine domestique

Les eaux usées domestiques comprennent les eaux ménagères (eau de salle de bain, lessive, de cuisine) et les eaux vannes (WC...etc.), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces etc. (VAILLANT, 1974)

I.2.3. Origine agricole et industrielle

Elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures etc. (EDLINE, 1979).

I.3. Les polluants présents dans l'eau

On distingue plusieurs catégories de polluants :

I.3.1. Les matières organiques fermentescibles (MOF)

Constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en particulier). La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune. (MAYET.J, 1994).

I.3.2. Les éléments minéraux nutritifs

Provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques, qui est à l'origine du phénomène d'eutrophisation c'est –à-dire la prolifération excessive d'algues et de plancton dans les milieux aquatiques. (MAYET.J, 1994) .

I.3.3. Les métaux lourds

Constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine. (EDLINE, 1993)

I.3.4. les composés organiques de synthèse (produits phytosanitaires)

Ils sont accrus au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire. (EDLINE, 1993)

I.3.5. Les hydrocarbures

Peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités : rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques (MAYET.J, 1994).

I.4. Paramètres mesurés pour caractériser une eau

I.4.1. Caractéristiques physiques

a. Température

La température est un facteur écologique important du milieu. Elle permet de corriger les paramètres d'analyse dont les valeurs sont liées à la température (conductivité notamment). Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision, en effet, celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la dissociation des sels dissous donc sur la conductivité électrique, dans la détermination du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels. agit aussi comme un facteur physiologique agissant sur le métabolisme de croissance des micro-organismes vivant dans l'eau. (Rodier *et al.* ; 1996)

b. Conductivité

Elle sert à mesurer la quantité de sels dissous. La conductivité électrique. Le poids de sel est représenté par le produit de cette conductivité avec le volume d'eau rejetée. Elle est mesurée par la norme NF-T-90-031. (Rejsek., 2005)

c. Turbidité

La turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matière non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence des matières en suspension (MES) fines, comme les argiles, les grains de silice et les micro-organismes. Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence des matières colloïdales d'origine organiques ou minérale. (Rejsek., 2005)

d. La matière en suspension (MES)

Il s'agit ici de la matière qui est sous forme de particulaire et la matière colloïdale et qui reste en suspension dans l'eau (de taille 10^{-2} à 10^{-8} mm). Ce peut être de la matière minérale ou de la matière organique, c'est souvent un mélange des deux. Elle est mesurée par pesée. Un volume connu d'eau usée est filtré ou centrifugé. On met la matière à sécher à 105°C (XANTHOULIS., 1993).

I.4.2. Caractéristiques chimiques

A. pH

Le pH est un paramètre qui permet de mesurer l'acidité, l'alcalinité ou la basicité d'une eau.

B. Oxygène dissous

La concentration en oxygène dissous est un paramètre essentiel dans le maintien de la vie, et donc dans les phénomènes de dégradation de la matière organique et de la photosynthèse. Une eau très aérée est généralement sursaturée en oxygène (torrent), alors qu'une eau chargée en matières organiques dégradables par des micro-organismes est sous-saturée. En effet, la forte présence de matière organique, dans un plan d'eau par exemple, permet aux microorganismes de se développer tout en consommant de l'oxygène (XANTHOULIS., 1993).

C. Demande Chimique en Oxygène ou (DCO)

C'est une méthode qui consiste à mesurer la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement et totalement les matières de l'effluent. La matière organique sera transformée en gaz carbonique (CO₂) et en eau (H₂O) (XANTHOULIS., 1993).

D. Demande Biologique en Oxygène ou (DBO)

Exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction ou à la dégradation des matières organiques présentes dans les eaux usées par les microorganismes du milieu. Mesurée par la consommation d'oxygène à 20°C à l'obscurité pendant 5 jours d'incubation d'un échantillon préalablementensemencé, temps qui assure l'oxydation biologique des matières organiques carbonées. (XANTHOULIS., 1993).

E. Le carbone organique total COT

Le COT permet de mesurer le carbone sous forme inorganique (CI), qui n'est que du CO₂, et le carbone organique (CO). Pour mesurer le CI, on acidifie l'échantillon et on l'élimine par stripping, c'est à dire entraînement par injection d'un gaz. Pour mesurer le CO on oxyde la matière organique par oxydation thermique catalytique à 800-1000 °C, ou par une oxydation aux rayons ultraviolets, ou encore par une oxydation chimique à froid (action conjointe de persulfate et d'un rayonnement UV). C'est une mesure rapide que l'on peut corrélérer de manière satisfaisante souvent aux valeurs de DCO. (GAUJOUS. 1995)

f. Azote

Dans les eaux usées domestiques, l'azote est sous forme organique et ammoniacale, on le dose par mesure du N-NTK (Azote Totale Kjeldahl) et la mesure du N-NH₄. Azote Kjeldahl = Azote ammoniacal + Azote organique (GAUJOUS. 1995) L'azote organique, composant majeur des protéines, est recyclé en continu par les plantes et les animaux. L'azote ammoniacal est présent sous deux formes en solution, l'ammoniac NH₃ et l'ammonium NH₄⁺, dont les proportions relatives dépendent du pH et de la température. L'ammonium est souvent dominant ; c'est pourquoi, ce terme est employé pour désigner l'azote ammoniacal ; en milieu oxydant, l'ammonium se transforme en nitrites puis en nitrates ; ce qui induit une consommation d'oxygène (TARMOUL, 2007).

I.4.3. Caractéristiques microbiologique

La détermination de la flore aérobie mésophile totale, des coliformes totaux, coliformes fécaux, staphylocoque, streptocoque, salmonelles et les shigelles, ainsi que certains pathogènes peuvent donner une indication sur les risques liés à l'utilisation de certains types d'eaux. (BAUMONT ET AL, 2004)

I.5. Les techniques de traitement des eaux**I.5.1. Le traitement physique**

Dans le domaine de traitement des eaux ou d'élimination des polluants, plusieurs procédés physiques sont largement employés. Ces procédés sont basés sur la séparation d'un ou plusieurs composés de l'effluent et sont le plus souvent utilisés en tant que pré ou post-traitement. Il est à noter que dans cette séparation, le polluant passe d'une phase à une autre phase. Ces procédés incluent : l'adsorption la filtration sur membrane. (EMILIAN KOLLER ,2002).

I.5.1.1. L'adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules de façon plus ou moins réversible. Les médias utilisés ont une structure poreuse leur procurant une grande surface spécifique. Les éléments indésirables sont alors liés de façon chimique et physique aux pores du média de filtration. Une fois le média saturé, il faut le régénérer. Cette régénération du média permet sa réutilisation et réduit ainsi les coûts de ou de synthèse peuvent être utilisé pour le traitement par adsorption. (EMILIAN KOLLER ,2002).

I.5.1.2. La technique membranaire

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés. Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, et l'osmose inverse. L'osmose inverse est le procédé membranaire le plus efficace, en ce sens qu'elle permet d'enlever quasiment tous les composés de l'eau mais, en raison du coût relativement élevé des membranes, ce procédé est surtout réservé à la potabilisation (EMILIAN KOLLER, 2002).

Il existe plusieurs procédés chimiques qui sont appliqués dans le traitement des eaux usées. Ces procédés peuvent à priori être classés en deux catégories :

- Les procédés basés sur des réactions physicochimiques telles que la coagulation, la précipitation
- Les procédés basés sur des réactions chimiques notamment la chloration l'ozonation et l'incinération

I.5.2. Le traitement chimique et physico-chimique

L'addition d'un réactif chimique peut transformer une substance indésirable en un composé inoffensif, ou la piéger dans une composition chimique qui précipitera facilement. Le réactif chimique risque parfois d'apporter une pollution spécifique. Ce type de traitement n'a que peu d'action sur la pollution spécifique (EMILIAN KOLLER, 2002).

I.5.2.1. Coagulation-floculation

La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues aux présences de particules de très faible diamètre : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. (CLAUDE CARDOT, 2002)

I.5.2.2. Précipitation

Action chimique par laquelle un corps en solution se sépare de son solvant et se dépose au fond, la précipitation est une méthode très largement utilisée pour éliminer les composés soluble contenus dans les rejets. Elle consiste à ajouter à l'eau résiduaire un réactif appelé

précipitant de manière à ce que le produit de la réaction présente une solubilité. Suivie d'une autre opération physique ayant pour but la séparation de la phase solide précipitée (KOLLER EMILIAN, 2002)

I.5.2.3. Décantation

La décantation est la méthode la plus fréquente de séparation des MES et des colloïdes, un procédé qu'on utilise dans, pratiquement, toutes les usines d'épuration et de traitement des eaux. Son objectif est d'éliminer les particules dont la densité est supérieure à celle de l'eau par gravité (CLAUDE CARDOT, 2002)

I.5.2.4. Filtration

La filtration est un procédé de séparation dans lequel on fait percoler un mélange solide-liquide à travers un milieu poreux (filtre) qui idéalement retient les particules solides et laisse passer le liquide (filtrat) (CLAUDE CARDOT, 2002)

I.5.2.5. Oxydoréduction

L'oxydoréduction est une opération par laquelle on ajoute à une eau contenant une substance polluante à caractère oxydant ou réducteur une quantité suffisante soit d'un réducteur soit d'un oxydant, de manière à réaliser un échange électronique complet entre les deux constituants. (KOLLER EMILIAN, 2002)

I.5.2.6. Ozonisation

L'ozone est un gaz pouvoir oxydant extrêmement grand et convient parfaitement au traitement de l'eau, car il peut entrer en réaction avec un grand nombre de substances. L'agressivité de l'ozone dépend du pH. Dans un milieu alcalin, l'ozone se décompose catalytiquement par les ions d'hydroxydes en divers radicaux (KOLLER EMILIAN, 2002)

I.5.3. Le traitement biologique

Ces procédés mettent à profit l'activité de certaines bactéries afin d'éliminer les polluants des eaux. Ces microorganismes ne seront capables de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou de les minéraliser que lorsque ces molécules présentent un minimum de biodégradabilité et une faible toxicité. Les procédés biologiques diffèrent en fonction de la présence (aérobie) ou de l'absence (anaérobie) de l'oxygène. (DEGREMONT., 1978).

I.5.3.1. Boues activés

Les traitements réalisés en station d'épuration consistent à dégrader et séparer les polluants de l'eau par des procédés physiques, chimiques et biologiques pour ne restituer au milieu aquatique qu'une eau de qualité suffisante au regard du milieu récepteur. Le résultat de ces opérations est la production de boues qui est le principal sous-produit du cycle de traitement de l'eau. Donc les boues d'épuration urbaines résultent du traitement des eaux usées domestiques qui proviennent de l'activité des particuliers et éventuellement des rejets industriels dans les réseaux des collectivités après avoir suivi un prétraitement obligatoire (CLAUDE CARDOT, 2002)

I.5.3.2. Lit bactérien

Le principe de fonctionnement d'un lit bactérien consiste à faire ruisseler les eaux usées, préalablement décantées sur une masse de matériaux poreux ou caverneux qui sert de support aux micro-organismes épurateurs.

Une aération est pratiquée soit par tirage naturel soit par ventilation forcée. Il s'agit d'apporter l'oxygène nécessaire au maintien des bactéries aérobies en bon état de fonctionnement. Les matières polluantes contenues dans l'eau et l'oxygène de l'air diffusent, à contre-courant, à travers le film biologique jusqu'aux micro-organismes assimilateurs. Le film biologique comporte des bactéries aérobies à la surface et des bactéries anaérobies près du fond. Les sous-produits et le gaz carbonique produits par l'épuration s'évacuent dans les fluides liquides et gazeux. (CLAUDE CARDOT, 2002)

I.5.3.3. Lagunage

Le lagunage est une technique biologique d'épuration des eaux usées, où le traitement est assuré par une combinaison de procédés aérobies et anaérobies, impliquant un large éventail de micro-organismes. Les mécanismes épuratoires et les micro-organismes qui y participent sont, fondamentalement, les mêmes que ceux responsables du phénomène d'autoépuration des lacs et des rivières (EMILLIAN KOLLER, 2002).

I.6. Les phtalates :

Les phtalates se présentent généralement sous forme de liquides organiques visqueux et transparents. Leur volatilité est très faible (WEZEL A.P. ET AL., 2000). En outre, les phtalates sont très peu solubles dans l'eau et ont une forte affinité pour les graisses ou les alcools supérieurs (INRS, 2004), ainsi que pour certains solvants usuels (éther, chloroforme, acétone,

benzène, esters) (DARGNANT C. *et al.*, 2004). Le nombre d'atomes de carbone et la structure des substituants ont une influence sur les principales propriétés des phtalates (ZALMANSKI A., 1985). En général, les phtalates ne sont pas chimiquement liés aux polymères mais dispersés dans leur masse afin de modifier les propriétés physiques de la matière plastique. (STAPLES C.A. *et al.*, 1997). Certaines études montrent que les phtalates sont ainsi présents, en quantités parfois importantes, dans les eaux de surface et les sédiments dans lesquels ils s'accumulent et d'où ils peuvent être progressivement relargués (STAPLES C.A. *et al.*, 1997).

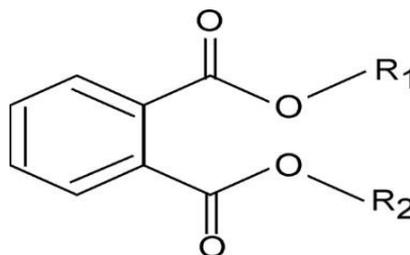


Figure n°1: Structure de base des phtalates

I.6.1. Utilisation :

Les Phtalates font partis de notre quotidien, ces composés sont présents dans plusieurs produits de consommation courante tels que les adhésifs, la vaisselle plastique, les sacs plastiques, les emballages alimentaires, les revêtements de sol, les huiles, les condensateurs électriques, les détergents, les solvants, les produits pharmaceutiques, les fils, les câbles électriques et les produits cosmétiques (parfums, déodorants, lotions après rasage, shampooings, vernis à ongles) (GOMEZ-HENS A. *et al.*, 2003). (SEKIZAVA J. *et al.*, 2003). Ce composé est aussi employé dans la confection de tubulures médicales. Les composés de masse moléculaire plus important, sont utilisés comme plastifiants dans la fabrication du PVC (polychlorure de vinyle) et de résines (GOMEZ-HENS A. *et al.*, 2003). (KIMBER I. *et al.*, 2010).

I.6.2. Les voies d'expositions :

En présence de matières grasses ou sous l'effet de la chaleur, les phtalates passent du plastique aux aliments. De plus, les articles de vinyle laissent les phtalates s'échapper dans l'air et se déposer sur les autres surfaces ainsi que dans la poussière. Enfin, ils peuvent pénétrer par la peau lorsqu'on y applique un produit en contenant, par exemple. L'exposition aux phtalates et leur absorption peut avoir lieu par inhalation, ingestion ou par voie cutanée. (INRS, 2007)

I.6.3. Toxicité des phtalates :

Les phtalates ont longtemps été considérés comme inoffensifs pour la santé humaine (INRS, 2007) Les principales préoccupations liées à l'exposition des phtalates chez les humains sont les effets sur la reproduction, notamment les problèmes de fertilité, le développement des nouveaux nés et le caractère cancérigène de ces composés (LATINI G., 2003 ; WEZEL A.P. *ET AL.*, 2000).

Les phtalates induisent un mécanisme oncogénique non génomique dans l'étiologie du cancer du sein dont le mécanisme est indépendant de leur activité oestrogénique. (HSIEH TH.ET AL, 2011)

La présence accrue de phtalate de benzylbutyle (BBzP) ou de phtalate de dibutyle (DBP) dans les poussières domestiques est associée à des cas d'allergie et à des troubles respiratoires chez les enfants. (HSU NY.et al, 2011)

Certains phtalates pourraient jouer un rôle dans la genèse du diabète. (SVENSSON K ET AL, 2011)

Chez les animaux. Les principaux effets de ces molécules chez les rats sont l'atrophie testiculaire, une atteinte hépatique, une baisse de la fertilité, une diminution du poids foetal, une augmentation de la masse des reins et une activité anti-androgène. (AGENCE DE L'EAU SEINE NORMANDIE, 2008).

I.6.4. Acide phtalique :

Nom donné aux molécules constituées d'un noyau phénylique ayant deux fonctions acides carboxyliques (CO_2H) comme substituant. est un diacide saturé Nocif en cas d'ingestion, Irritant pour les voies respiratoires et la peau.

Ses fonctions peuvent être positionnées en 1,2 (ortho), en 1,3 (méta) ou en 1,4 (para). Les autres atomes d'hydrogène autour du cycle peuvent être substitués par d'autres atomes, des chaînes ou des cycles. (DION, SYLVAI N, 2007)

I.6.4.1. Les dérivés d'acide phtalique :

Sont les sels, les esters, les amides et les anhydrides. Ce groupe comprend aussi les dérivés de l'acide phtalique dont le cycle à 6 membres possède une ou deux doubles liaisons (DION, SYLVAI N, 2007)

II. Introduction

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure faible pour l'enlèvement des substances toxiques, comme les acides (H .AKSAS, 2013)

II.1. Définition et intérêt de l'adsorption :

L'adsorption est l'un des traitements voire le traitement le plus répandu dans la dépollution des eaux. L'adsorption liquide/solide est un phénomène physique de séparation par lequel des molécules polluantes présentes dans un liquide se fixent à la surface d'un matériau solide, de manière plus ou moins réversible. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, c'est-à-dire surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un matériau poreux, la surface interne des pores, accessibles aux molécules (CRINI, 2010).

Le polluant peut s'adsorber, non seulement parce qu'il est attiré par le solide, mais aussi parce que la solution peut le « rejeter » en raison de son hydrophobicité (BERTRAND SANCEY ,2011).

Les procédés d'adsorption sont employés généralement dans divers domaines comme :

- La séparation de composés chimiques.
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux.
- La dessiccation de produits organiques industriels. (KHAMLA.N, 2015)

II.2. Les types d'adsorption

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

II.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (OUBAGHA, 2012). Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les

molécules directement liées au solide. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées (BARKA, 2008). La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption (BENAISSA, 2008).

II.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) ; elle résulte des forces de Van Der Waals (OUBAGHA, 2012). La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées (BENAISSA, 2008).

II.3. Critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant (CHITOUR C, 2004).

Tableau 1 : Récapitulatif des caractéristiques typiques des processus d'adsorption

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
prise de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouches
Énergie d'activation	Aucune énergie d'activation mise en jeu.	Peut-être impliquée
Température ambiante	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbant.	L'adsorption a lieu même à une plus haute température
Nature du support	Le rendement dépend de l'adsorbant plus que l'adsorbat.	Dépend du support et de l'adsorbat (affinité spécifique).
Chaleur d'adsorption	De l'ordre de 1Kcal/mole.	50-100 kcal/mole

II.4. Principaux adsorbants industriels

Les principaux adsorbants industriels sont :

- Les Argiles et terre décolorantes
- Les Gels de silice
- L'alumine et bauxite activées
- Les tamis moléculaires
- Les Charbon actifs
- Le Noir animal (obtenu par la carbonisation d'os) (W. ECKERIFELDER, 1982)

II.5. Principe de l'adsorption

Le phénomène se déroule en quatre étapes (WEEBER ET SMITH, 1987)

1^{ère} étape : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers de la couche limite du film liquide lié à la particule solide (par convection ou diffusion). étape très rapide.

2^{ème} étape : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. étape rapide.

3^{ème} étape Diffusion à l'intérieure de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence de gradient de concentration étape lente

3a : sous l'état adsorbé par, diffusion de surface.

3b : à l'état libre par diffusion de pore.

4^{ème} étape : adsorption dans un micropore (étape très rapide)

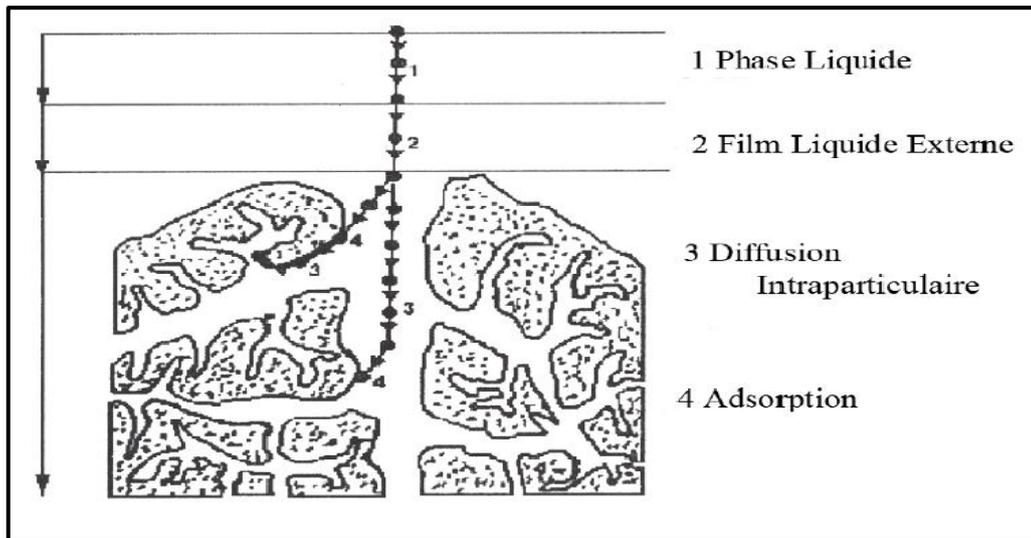


Figure 2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux
(WEEBER ET SMITH, 1987)

II.6. Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...). (ABOUZAID , 2001).

En résumé, la capacité d'adsorption augmente lorsque (W .ECKERIFELDER , 1982) :

- La concentration du soluté adsorbable augmente.
- La surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- Le poids moléculaire du soluté augmente.
- Le pH diminue, pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une diminution de la solubilité des solutés.

II.7. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure

et type des particules constitutives...). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante $q = \frac{x}{M}$

Où :

x : masse de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg).

m : masse de l'adsorbant (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption (WERNER STUMMJOHN WILEY, 1987).

II.8. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption. Elle permet aussi d'établir les conditions d'équilibre avant de réaliser les isothermes d'adsorption. La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec le matériau. Et est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. (TATIANNE FERREIRA, 2011)

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phase l'adsorbant.

La cinétique d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption qt (mol g⁻¹) en fonction du temps. La capacité d'adsorption au temps t est calculée selon l'équation suivante : $qt = \frac{(C_0 - C_t).V}{m}$ (mol g - 1)

Où : C_0 et C_t (mol L⁻¹) représentent les concentrations de l'adsorbat, respectivement à l'état initial et à l'instant t (min) V est le volume de la solution (L), m représente la masse de CA (g). (TATIANNE FERREIRA, 2011)

II.8.1. Modèles d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

II.8.1.1. Modèle de La cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Dans le cas de réaction d'ordre pseudo premier, la constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergren.

Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants (KHAMLA.N, 2015)

La vitesse d'adsorption est proportionnellement à $(q_e - q_t)$ et peut donc être décrite Par la relation suivante : $\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)$

Où :

q_t : quantité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

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

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

L'intégration de l'équation précédente entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t Pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren :

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

Le tracé la courbe $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante k_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (H.AKSAS, 2013)

II.8.1.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimio sorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante : $\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$

Où :

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation précédente entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_e pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} + \frac{1}{q_e} t$$

Le tracé la courbe $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (H.AKSAS, 2013)

II.8.1.3. Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante : $q_t = k_{int} t^{1/2}$

Où:

K_d : la constante de diffusion intra particulaire en $(\text{mg/g min}^{1/2})$.

La constante k_d est déduite de la pente de la partie linéaire de la courbe donnant la quantité adsorbée à l'instant t en fonction de $t^{1/2}$.

II.9. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat. On obtient une courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à température constante.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat –adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption de soluté à solubilité limitée ont été classées par Giles (GILES, C.H., D.SMITH, ET AL. (1974) en quatre principales classes

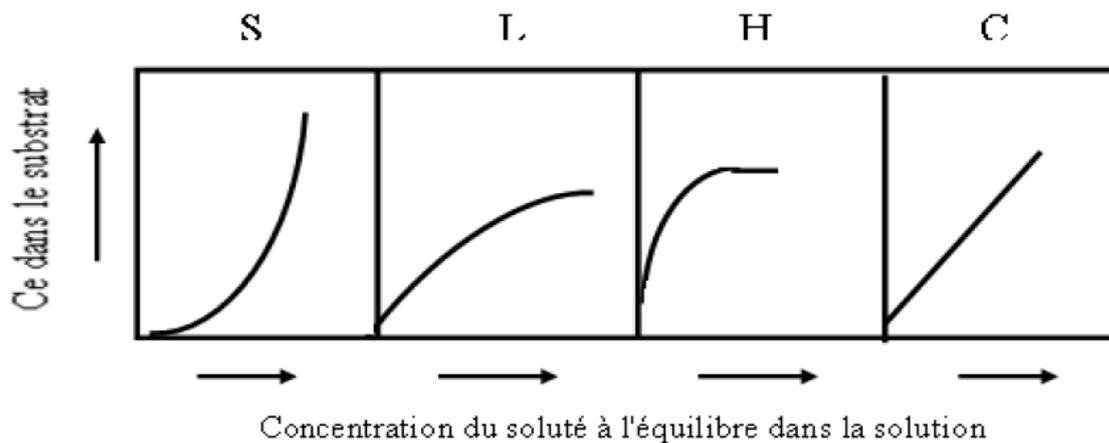


Figure 3 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.*

La classe S (Sigmoïde) : 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) (F. MESSEMECHE. ,2014)

La classe L (langmuir) : les isothermes de classe L se rencontrent lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbât et en adsorption chimique. ce type d'isotherme présente, a 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 (F. MESSEMECHE. ,2014)

La classe H (haute affinité) : la partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à, concentration quasiment nulle du soluté dans la solution, ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes (F. MESSEMECHE. ,2014)

La classe C (partition constante) : les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre des sites libres reste constant au cours de l'adsorption (F. MESSEMECHE ,2014)

Parmi les modèles d'adsorption les plus répandus en distinguent

II.9.1. Relation de Langmuir

L'utilisation du modèle d'isotherme selon Langmuir nécessite quelques restrictions :

- L'adsorption en sites localisés à lieu pour l'un ou l'autre des solutés (co-adsorbats) et n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé.

- L'adsorption est monocouche.

- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{a b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots (1)$$

a, b : constantes déterminées expérimentalement ; C_e : concentration à l'équilibre (mg /l) ; X : quantité d'impuretés fixée (mg ou mmole /l) ; m : masse du matériau adsorbant

Linéarisation : en inversant l'équation (1) on trouve :

$$\frac{m}{X} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a b C_e} \dots\dots\dots(2)$$

L'équation (2) est celle d'une droite d'ordonnée (m/X) et d'abscisse (1/ C_e) (R. DESJARDINS, 1997)

II.9.2. Relation de Freundlich :

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équation linéaire est donnée par :

$$\ln \frac{X}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots (1) \text{ (J.AVOM ET AL ,2001)}$$

Cette équation est celle d'une droite d'ordonnée : $\ln (X/m)$ et d'abscisse $\ln C_e$. La valeur de $1/n$ est habituellement comprise entre 0,3 et 0,5.

II.10. Elimination des phtalates par adsorption

Les procédés d'adsorption présentent l'avantage de ne pas générer de sous-produits. (CHOI K.J. *et al.*, 2006) ont étudié l'élimination de plusieurs substances suspectées d'être des perturbateurs endocriniens (bisphenol A, nonylphenol DEHP, DBP et DEP), par le procédé d'adsorption. Selon les résultats obtenus, l'élimination de ces polluants a été incomplète, puisque des taux d'abattement pour le DEHP, DBP et DEP de respectivement de 53 %, 49 % et 46 % ont été obtenus. Comme il a été vu précédemment, l'efficacité de ce procédé est liée aux propriétés du l'adsorbant (*pHPZC*) et de la solution à traiter. Des effets d'attraction ou de répulsion électrostatique, dépendant de la nature de l'adsorbat et du *pH* de la solution, peuvent intervenir (MOHAN S.V. *et al.* 2006). Les différents travaux réalisés sur l'élimination des phtalates en

phase aqueuse ont montré que ces micropolluants ne sont pas facilement éliminés. Seuls les procédés d'oxydation avancée semblent présenter des résultats intéressants avec un taux de minéralisation avancé. Cependant, très peu de résultats concernant les sous-produits d'oxydation et leur toxicité sont disponibles.

III. Généralités sur l'hydroxyapatite

Les phosphates de calcium évoluent en milieu naturel vers la structure apatitique. L'apatite est donc le minéral phosphaté le plus abondant sur terre et se forme dans un grand nombre d'environnement (WEI GAO, 2008).

Les apatites se sont imposées depuis une vingtaine d'années dans le domaine de traitement des eaux et ont montré des propriétés intéressantes de stabilité thermique et chimique. Parmi ces apatites, l'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP), présente des propriétés physico-chimiques importantes qui lui permettent d'envisager son utilisation comme décontaminant des effluents liquides pollués par les métaux lourds (F. KHETAL ET AL, 2007).

III.1. Structures

L'hydroxyapatite est de la famille des apatites de formule chimique $(Me)_{10}(XO_4)_6Y_2$, où Me représente un cation bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ...) distribué dans deux sites cristallographiques, XO_4 et Y sont respectivement des anions trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , ...) et monovalent (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , ...) (F. KHETAL ET AL, 2007). Une particularité de cette structure réside dans sa capacité de former des solutions solides et à accepter un grand nombre d'éléments substituant. Les cations bivalents peuvent être remplacés par des cations monovalents (Na^+ , K^+ , ...) ou trivalents (La^{3+} , Eu^{3+} , Ga^{3+} , ...). Les groupements $(XO_4^{3-})_3$ peuvent être substitué par des anions bivalents (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...) ou tétravalents (SiO_4^{4-}). Même, les groupements Y⁻ peuvent être substitués par des ions bivalents (CO_3^{2-} , O^{2-} , S^{2-} , ...) et/ ou par des lacunes. Les mécanismes de compensation de charges mis en jeu lorsque des ions de valence différente coexistent sur le 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^{3-} n'a cependant été décrite (F. KHETAL ET AL, 2007).

L'hydroxyapatite de formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ est un phosphate de calcium dont l'anion monovalent est un « OH^- ». Il est abrégé soit : HA ou HAP. La dernière abréviation (HAP) est retenue dans ce mémoire. En général, l'HAP cristallise dans le système hexagonal P63/m, ses paramètres de la maille sont : $a=b= 9.432 \text{ \AA}$ et $c = 6.881 \text{ \AA}$. Sa structure cristallographique consiste en un empilement de groupements phosphate qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c. Le premier coïncide avec l'axe ternaire de la structure.

Ces tunnels sont occupés par des ions calcium notés Ca(I). Le second type de tunnel, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, est bordé par des atomes d'oxygène et les autres ions calcium, notés Ca(II), et est occupé par les ions OH⁻(fig.) (F. YATAGHENE ET AL, 2009). HAP stœchiométrique est caractérisée par le rapport molaire (Ca/P= 1.67), dont le Ca représente 40.3% et 18.4% P (en masse) (R. G. V. HANCOCK ET AL, 1987). Des études théoriques récentes ont montré que les deux structures (monoclinique et hexagonale) sont énergétiquement acceptées pour HAP (R. G. V. Hancock et al, 1987).

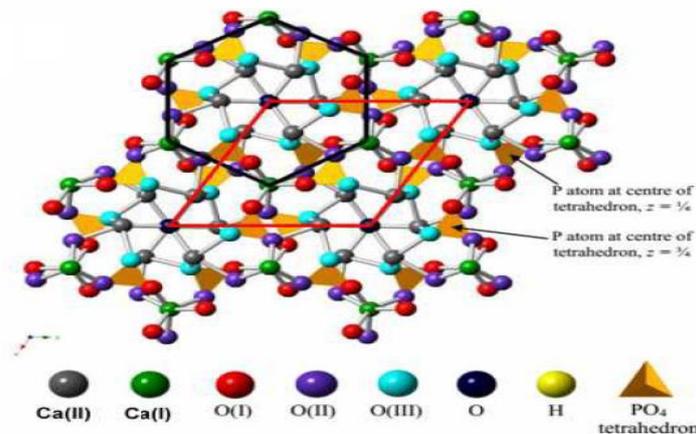


Figure 4: Modèle structurel de l'HAp Pure.(G. MONTEL ET AL, 1980)

III.2. Méthode d'élaboration

L'hydroxyapatite peut être d'origine naturelle ou synthétique. Elle est préparée par plusieurs méthodes.

III.2.1. Hydroxyapatite Naturelle

Il existe deux types de source d'apatites : une biologique comme l'os, les dents, les coquilles d'œufs, les coquillages et une autre obtenue à partir de dépôts minéraux comme les roches de phosphate tel que le phosphate noir

III.2.2. Hydroxyapatite Synthétique

De nombreuses méthodes de préparation des apatites sont proposées dans la littérature. Toutefois, les différentes synthèses peuvent être classées en deux grandes catégories ; la voie sèche qui fait intervenir des réactions en phase solide qui requiert des températures relativement élevées et des traitements thermiques assez longs. Ce mode de synthèse permet en revanche

d'obtenir des poudres stœchiométriques bien cristallisées. Par contre, la voie humide fait intervenir des réactions de précipitation en phase aqueuse (F. YATAGHENE ET AL, 2009).

III.3. Propriétés de L'hydroxyapatite

Les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration. Leurs caractéristiques physico-chimiques déterminantes sont en particulier leur surface spécifique et leur composition chimique (S. EL ASRI, 2009)

Parmi les facteurs qui influent sur la stabilité des apatites, nous citons en particulier la température, la pression et la composition chimique. (S. EL ASRI, 2009)

III.3.1. Stabilité chimique :

L'hydroxyapatite possède une stabilité chimique très importante, en milieux de PH neutres et basiques, qui est liée à sa faible solubilité rétrograde : elle diminue quand la température augmente et aux groupes fonctionnels de sa surface. Ces deux derniers sont considérés comme les principaux facteurs de rétention des métaux lourds. De plus, le réseau apatitique se restaure naturellement par accumulation d'énergie (B. BOURVELLEC, 2003)

III.3.2. Stabilité thermique

L'hydroxyapatite est thermodynamiquement stable. Elle peut se décomposer en phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et phosphate tétracalcique $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ à température très élevée, fonction de la pression de vapeur d'eau (O. BRITEL, 2007).

III.3.3. Surface d'hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface)

III.3.4. La substitution

Une des particularités de la structure de l'HAP réside dans sa capacité à accepter un grand nombre de substituant.

Deux types de substitution dans le réseau apatitique sont possibles :

- Soit par des ions de même valence que ceux de l'apatite classique (fluorapatite ou hydroxyapatite) : les différences des rayons ioniques engendrent dans ce cas des distorsions de maille.

- Soit par des ions de valence différente : on a dans ce cas non seulement des distorsions de maille, mais aussi création de défauts ponctuels (lacunes) afin de compenser les charges. Il est à noter que ces défauts ponctuels n'apparaissent que sur les sites Me ou sur les sites Y. (O. BRITEL, 2007)

III.4. Utilisations de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite trouve des applications dans divers domaines :

III.4.1. Domaine biomédical

De nombreux travaux fondamentaux et cliniques ont montré l'intérêt de l'HAP dans le domaine de la reconstruction osseuse. Elle présente d'excellentes propriétés de biocompatibilité et de bio activité, et n'expose pas à la transmission infectieuse (Z.HATIM ET AL, 2006) Elle est utilisée comme substituts osseux, dentaires, ou encore dans le recouvrement des prothèses (MIHAIBANU, 2005)

III.4.2. Domaine industriel

L'hydroxyapatite est employée comme catalyseur pour des réactions de déshydrogénation des alcools, elle constitue la source principale des engrais phosphatés et sert à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés. A moindre échelle, elle est également utilisée en pharmacie (excipient) et en chromatographie (colonne). (D. MARCHAT, 2005)

III.4.3. Domaine environnemental

La surface de l'hydroxyapatite présente une grande capacité d'adsorption. Cette propriété est exploitée dans le domaine de la purification des eaux et des sols, ainsi l'HAP est utilisée comme adsorbant minéral des métaux lourds (Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Ni,) (J.D.SMICKLAS et al, 2000) ont étudié la rétention du plomb sur l'hydroxyapatite à partir des eaux contaminées. Ils ont réussi à obtenir une concentration finale de 5 mg/L des ions Pb^{2+} partant d'une teneur initiale de 1000 mg/L, à température ambiante, avec un temps de contact de 30 minutes, à pH=2 et une concentration de 5g/L de l'adsorbant. Cette réduction de concentration des ions Pb^{2+} de 1000 mg/L jusqu'à 5 mg/L (ordre de ppm), soit une rétention de plus de 99% des cations du métal, est très impressionnante et intéressante.

D'autres investigations ont été menées sur d'autres métaux lourds : Cd^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , qui démontrent ainsi le pouvoir de rétention de l'HAP de ces éléments (J.D. SMICIKLAS ET AL, 2000).

L'étude expérimentale de ce travail a été menée dans le laboratoire de Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et assurance Qualité de l'université de Akli Mohand Oulhadj BOUIRA.

Dans ce chapitre ,nous décrivons les appareils , dispositifs utilisés et les méthodes suivies Lors des procédés expérimentaux.

IV : Matériel et méthodes

IV.1. Les produits utilisés

- HAP en poudre préparés préalablement au laboratoire avec la granulométrie
Diamètre $\leq 200 \mu\text{m}$
- Solution de l'acide phtalique (200mg/l)
- Des solutions de NaOH (0.01 M) et HCL (0.01 M) pour ajuster le pH

IV.2. Le matériel

- Les tamis de diamètre $\leq 100 \mu\text{m}$, et $\leq 200 \mu\text{m}$
- Un agitateur magnétique qui a été utilisé afin d'uniformiser le mélange.
- Un pH mètre dont l'utilité était importante de l'ajustement de PH des solutions.
- Spectromètre du marque (optizen opl)
- Centrifugeuse du marque (EZ,Swing 3 K)
- La balance du marque (Oltrus)
- L'étuve du marque (memmert et du modèle 100 .800)
- Le four a moufle de la marque (wisetherm et model FHP-05)
- DRX (Diffraction des rayons X)

IV.3. Elaboration de l'hydroxyapatite

Malgré toutes ces méthodes existantes de préparation de la matière première, nous avons opté pour une source naturelle d'origine bovine.

Hydroxyapatite Naturelle :

Nous avons collecté une quantité suffisante des fémurs de vache dont l'intention est d'assurer l'homogénéité de la matière première utilisée dans notre étude, nous avons entamé la préparation à l'aide d'un tube de chalumeau (Flamme bleue) dont la température est d'environ 600°C nous combustion ces fémurs de vache (figure 5), puis nous allons à une étape de calcination.



Figure 5 : Os du bovin

Calcination : Est un cas particulier de thermolyse, consistant en une décarbonation. Étymologiquement, la calcination est en effet la transformation du calcaire en chaux par chauffage dans un four à chaux (réaction de décarbonatation).

Coupez-les en petits morceaux et placez-les dans un four à moufle (Figure n°6), La calcination a été effectuée à des températures différentes (800, 1000 et 1200 ° C) pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage de 5°C/min afin d'étudier l'effet de cette dernière sur les propriétés physicochimique d'hydroxyapatite calcinée.



Figure 6 : Four à moufle pour la calcination

Nous avons laissé notre échantillon dans le four se refroidir lentement. Après 24 heures, nous avons obtenu nos échantillons (figure 7).



Figure 7 : HAP avant la calcination



Figure 8 : HAP après la calcination

Les morceaux d'os ont été broyés à l'aide d'un mortier et un pilon pour casser les gros os, La poudre blanche finale a été tamisée par l'utilisation d'une série de tamis ayant différents diamètres d'ouverture (1mm, 500 μm , 200 μm - 100 μm)



Figure 9 : Tamisage de la poudre de l'hydroxyapatite

IV.4. Caractérisation de l'hydroxyapatite

IV.4.1. Caractérisation physiques

IV.4.1.1. Technique et principe de la DRX

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

les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace du réseau cristallin observé.

Les rayons X de longueur d'onde λ peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle θ (C. VERWILGHEN, 2006)

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

Avec :

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

λ : longueur d'onde du rayon X ;

d : distance entre plans réticulaires ;

θ : angle entre le rayon X et le plan réflecteur

IV.4.1.2. Technique et principe de la spectroscopie infrarouge

L'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier à l'aide d'un appareil de marque FTIR-8400-SHIMADZU dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 Cm^{-1} , permet de mettre en évidence les groupements chimiques présents dans nos poudres d'hydroxyapatitiques. La technique consiste à préparer des pastilles par compression d'un mélange de l'hydroxyapatitique avec le bromure de potassium (2 mg de la poudre avec 300 mg de KBr). La pastille ainsi obtenue est fixée délicatement sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge, dont l'interaction avec la substance conduit à des états vibrationnels excités des molécules traduites par l'apparition des bandes d'absorptions. (S. MESKI, 2006).

IV.4.2. Caractérisation chimique

IV.4.2.1. Détermination du PH charge nulle (pH_{pzc})

On utilisant la méthode de dérivé de pH qui consiste à placer 50ml des solutions de NaCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le PH de chacun à des valeurs comprises entre 2 et 12 par addition de solution de NaOH ou HCL (0,1M), on ajuste ensuite à chaque flacon 0,15g d'adsorbant à caractérisé, les suspensions doivent être maintenues en agitation à température ambiante pendant 48h et le pH finale est alors déterminé. Le pH final en fonction de pH initiale intercepte la ligne du pH finale = pH initiale (H. EL BOUJAADY 2017). pH de solution NaCl = 6,53 (M.V. LOPES-RAMON et al., 1999)

IV.5. Le protocole opératoire des expériences de l'adsorption de l'acide phtalique

La démarche utilisée pour mettre en évidence les interactions entre l'acide phtalique et la poudre hydroxyapatite, repose sur l'analyse des solutions issues des essais en batch. Les protocoles opératoires et les techniques d'analyses adoptées pour l'exploitation des résultats sont décrites dans les paragraphes suivants.

IV.5.1. Préparation de la solution d'acide phtalique

La solution mère de l'acide phtalique de 200mg /l a été préparée en dissolvant 0,2g de l'acide phtalique ($C_8H_6O_4$) dans un litre d'eau distillée.

IV.5.2. Montage des essais de l'adsorption

Le travail a été abordé par des expériences en condition statique, sous forme des tests en batch en mettant en œuvre une suspension maintenue sous agitation dans un réacteur fermé, suivant le schéma ci-dessous. Les essais en batch ont été réalisés dans des erlenmeyers de 100ml fermés et agités, en mettant une masse connue d'hydroxyapatite de granulométrie inférieure ou égale à 200 μ m dans un volume de 100ml de la solution du l'acide phtalique à 100mg/l. le contacte adsorbant adsorbat est maintenu sous agitation magnétique continue par un barreau, à une vitesse de 200tr /min pendant un temps fixe.

Les prélèvements effectués toute au long de l'expérience, permettent de suivre l'évolution de la concentration en acide phtalique. Cette dernière est déterminée en mesurant l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible.

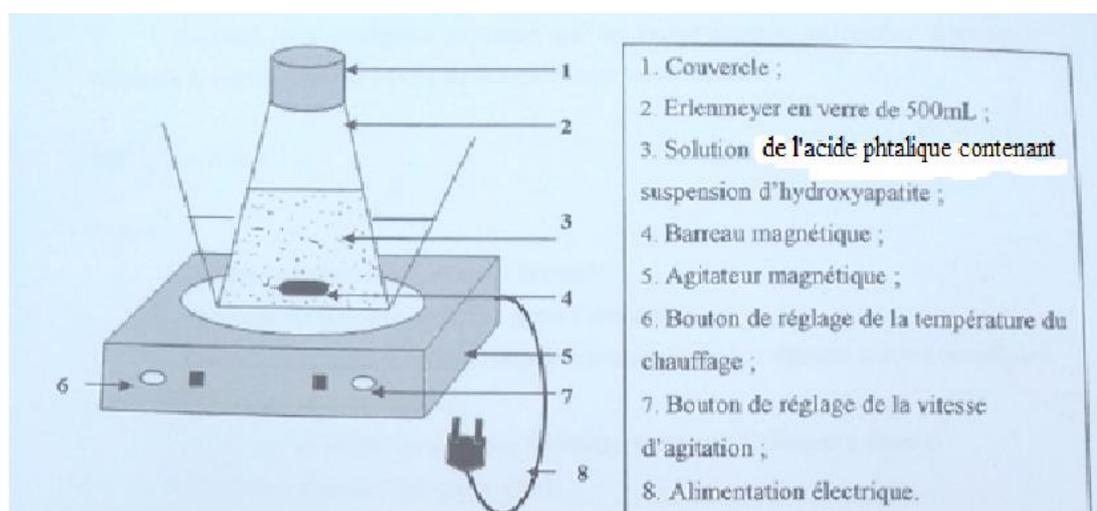


Figure 10 : Dispositif expérimental

IV.6. Etude de l'adsorption de l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite

UV-Visible

La spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible consiste à mesurer l'atténuation de la lumière traversant un milieu pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes. Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre. Cette loi est valable pour des solutions diluées. Cette technique est utilisée dans notre étude pour la quantification d'acide phtalique à une longueur d'onde de 280 nm avant et après adsorption.

IV.6.1. Etalonnage de solution :

En adsorption, on n'a qu'un composé à doser, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution (A. ALA, 2009)

Pour calculer la concentration de l'acide phtalique restante après l'adsorption, on utilise la courbe d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (absorbance) à partir de solution de concentration connue du composé à doser obtenues par des dilutions successives.

Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration.

IV.6.2. Influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption

L'étude de l'adsorption de l'acide phtalique sur HAP, implique de toute évidence la détermination de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques.

Dans ce travail, l'adsorption de l'acide phtalique a été réalisée en batch, le programme expérimental dans l'étude de ces paramètres a été organisé en 9 parties comprenant l'effet :

- De la température de calcination de l'hydroxyapatite
- Du temps de contact
- De la concentration initiale de l'adsorbat (acide phtalique)
- De la concentration de l'adsorbant (HAP)
- De la taille des particules de l'adsorbant
- De la vitesse d'agitation

- De La température
- Du pH initial de la solution
- De la force ionique

IV.6.2.1. Effet de la concentration initiale de l'adsorbat

Les essais ont été réalisés en agitant 0,012g de l'adsorbant pendant 24h dans des erlenmeyers de 100ml, contient de l'acide phtalique dont la concentration varie de 25 à 200 mg/l, les tests ont été réalisés à pH de solution (pH=3,5) sous une agitation de 200tr /min à température ambiante. Les suspensions sont filtrées et la concentration de l'acide phtalique restante en solution est dosée par la spectrophotomètre UV-visible à $\lambda_{\max}=280$ nm.

IV.6.2.2. Effet de la concentration de l'adsorbant

Afin d'étudier l'effet de la masse de l'hydroxyapatite sur l'élimination de l'acide phtalique, on fait varier la masse de l'hydroxyapatite de (0,012 ,0.25, 0.05, 0.1, 0 .2 g) pour une concentration de l'acide phtalique de 100mg/l à une température ambiante, après chaque 30 min d'agitation on procède des prélèvements d'échantillons pour analyser par spectrophotomètres UV- Visible.

La quantité d'acide phtalique adsorbée sur l'hydroxyapatite est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Où:

Q_e:Quantité d'acide phtalique à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg.g⁻¹).

C₀ : Concentration initiale d'acide phtalique (mg. L⁻¹))

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre d'acide phtalique (mg.L⁻¹)

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)



Figure 11 : Effet de la concentration de l'adsorbant (HAP)

IV.6.2.3. Effet de la taille des particules de l'adsorbant

L'effet de diamètre d'hydroxyapatite sur l'élimination de l'acide phtalique a été étudiée. On fait varier la taille des particules de l'hydroxyapatite (100, 200, 500 et 1000 μ m) pour une concentration de l'acide phtalique de 100mg/l dans les conditions opératoires suivantes : temps du contact =300 min, masse d'HAP=0.012g, volume=100 ml, vitesse d'agitation de 200tr /min, pH=3.5 et T=23 \pm 2°C.

IV.6.2.4. Effet de la vitesse d'agitation

Dans le cas d'un système solide-liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion des particules. Ainsi, il s'avère utile de déterminer la vitesse optimale d'agitation. Pour ce faire, on a effectué l'adsorption pour des vitesses d'agitation allant de 100 à 400 tr/min, dans les conditions opératoires suivantes : temps du contact =300 min, C_0 =100 mg/l, masse d'HAP=0.012g, V=100 ml, pH=3.5 et T=23 \pm 2°C

IV.6.2.5. Effet de la température

Un volume de 100 ml de solution d'acide phtalique a une concentration initiale de 100 mg/l est introduit dans les réacteurs. L'expérience débute lorsqu'une masse de 0.012g d'hydroxyapatite est introduite dans les réacteurs. Ces derniers sont maintenus sous agitation à l'aide d'un système multi-agitation, à différentes températures (20,40 et 60 °C) pendant 300 min, afin que l'état d'équilibre soit obtenu.

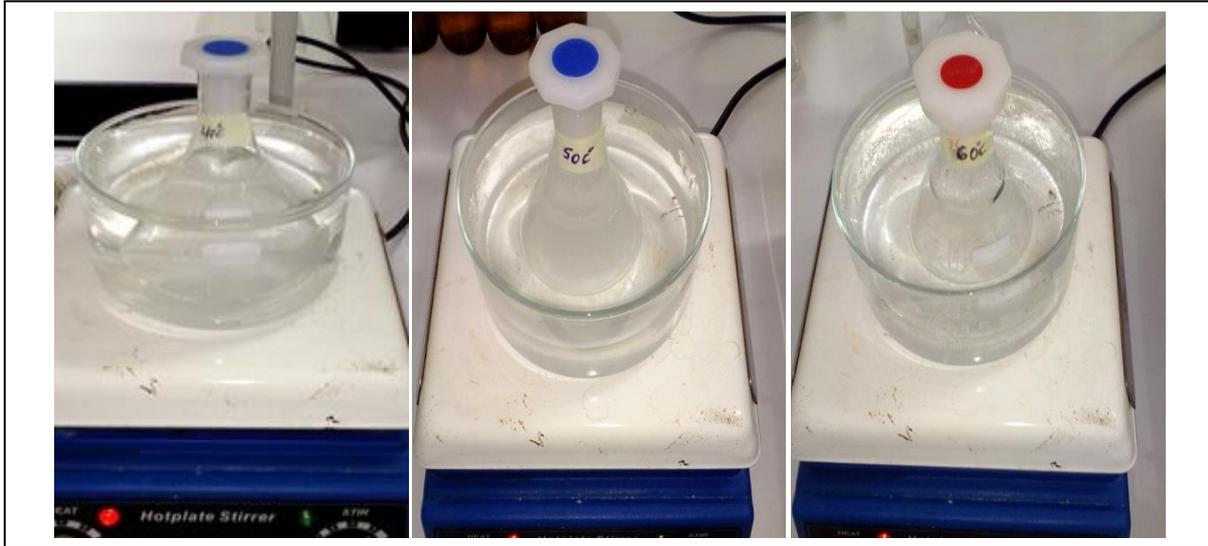


Figure 12 : Effet de la température

IV.6.2.6. Effet du pH initial de la solution

Puisque le pH agit aussi bien sur la charge de surface d'adsorbant, il influence alors de manière considérable l'adsorption de l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite.

Le pH de la solution d'acide phtalique a été varié de 2 à 12 et ajusté par addition de NaOH ou HCl 0,1 mol/L, la concentration initiale d'adsorbat est de 100 mg/l. une quantité de 0.012g d'HAP a été ajouté à 100 ml de solution. Chaque suspension est soumise à agitation (200 tr/min) pendant 300 min à température ambiante, les suspensions sont filtrées puis le pH final est mesuré à l'aide d'un pH mètre et la concentration de l'acide phtalique restante en solution est dosée par la spectrophotomètre UV-visible à $\lambda_{\max}=280$ nm.

IV.6.2.7. L'effet de la force ionique

Les eaux naturelles et industrielles contiennent beaucoup des sels qui ont un effet sur l'adsorption, donc il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption.

Des solutions de 50mg/l et 100mg/l de l'adsorbat (acide phtalique) ont été étudiées, auxquelles on leur à ajouter des concentrations croissantes en NaCl (0,02mol/l, 0,05mol/l, 0,1mol/l, 0,2mol /l, 0,3mol/l, 0,5mol/l) dans les conditions opératoires suivantes : temps du contact =180 min, masse d'HAP=0.012g, volume=100 ml, vitesse d'agitation de 200tr /min, pH=3.5 et T=23±2°C.

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés.

En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption d'acide phtalique comme micropolluant, sur une hydroxyapatite comme adsorbant naturel. Pour notre polluant, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption d'HAP extraite, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité d'adsorbant solide préparé.

V.1.Préparation de la matière première

La préparation à l'aide d'un tube de chalumeau (Flamme bleue) dont la température est d'environ 600°C ; cela c'est pour éviter toutes mauvaises odeurs émises par le processus de la combustion. Cette étape a pour objectif de se débarrasser de la matière organique et de la graisse située à l'intérieur aussi bien qu'à l'extérieur de l'os.

D'après notre recherche bibliographique, l'hydroxyapatite se caractérise par une nette couleur blanche. Cela veut dire que la matière obtenue par combustion, dont la nuance tend vers le gris, à la température du chalumeau 600°C ne représente pas vraiment la matière voulue (Voir la figure). Cette couleur grise peut être expliquée par l'existence d'une quantité importante du mono et de dioxyde de carbone emprisonnée dans notre matière. En conséquence, un traitement thermique (Calcination) à l'aide d'un four conventionnel à des températures supérieures à 600°C s'impose (BAHLALI IBTISSEM, 2013). La figure13 montre les deux étapes de traitement thermique à savoir :

- 1 - Procédé de combustion par un tube de chalumeau à une température d'environ 600°C.
- 2 - Procédé de calcination dans un four à une température qui fluctue autour de 800°C.

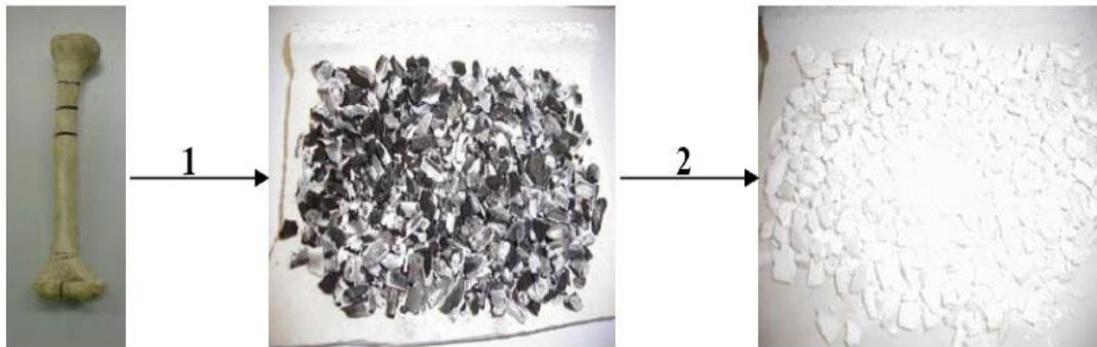


Figure 13 : Processus de calcination des os de vache (BAHLALI IBTISSEM, 2013)

V.1.1. La calcination

La température

Nous avons opté pour une seule température de calcination à l'intérieur du four qui est relativement élevée 800°C. Cette décision peut être justifiée par le volume de la chambre intérieure du four qui est assez important. Car, les dimensions de la chambre peut influencer directement la température réelle imposée sur l'échantillon qui diffère peut-être énormément de la température affichée sur l'écran (Défaut d'étalonnage : un probable gradient de température entre la source de chaleur « résistances » et l'emplacement de l'échantillon « centre de la chambre du four »). Ceci est pris en compte suite à d'autres expériences effectuées auparavant sur ce genre des fours.

Vu l'emplacement du thermocouple qui est tout près des résistances, l'estimation de cette différence peut atteindre jusqu'à $\pm 50^\circ\text{C}$. En conséquence, pour s'assurer que la température de traitement du four ne soit pas d'une part la même que celle de la combustion par tube de chalumeau, et d'autre part, éviter une éventuelle décomposition de notre échantillon à une température supérieure ; nous avons opté pour une température intermédiaire telle que 800°C. (I BAHALALI, 2013)

V.1.2. Forme en poudre

Cette forme est obtenue par un simple broyage à la main juste pour faire augmenter les surfaces libres qui servent à mieux dégager la quantité emprisonnée de carbone. Cette opération se limite par la séparation des gros grains qui emprisonnent entre elles des poches héritées principalement de la structure mère qui est la structure osseuse. Par contre, nous avons évité le type de broyage poussé, celui effectué avec des billes en alumines ou d'autres méthodes semblables, dont le produit final sera très fin. Car, l'impact de ce type de broyage peut même

rompre des liaisons structurales et faire augmenter, en conséquence, l'effet de la décomposition structurale prématurée. (I BAHALALI, 2013)

V.2. Caractérisation de l'hydroxyapatite étudiée

V.2.1. Caractérisation physique d'HAP

➤ Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

- La figure 14 représente le diagramme de diffraction de rayons X de la poudre calcinée à 800°C pendant 2 heures. Le spectre montre que la poudre est composée d'une seule phase « hydroxyapatite » de formule chimique : $(Ca_{10}(PO_4)_6OH_2)$.
- Dont la structure est Hexagonale (groupe spatial P63/m) (KAY M.I, 1964) avec les paramètres de maille suivants : $(a=b =9.432 \text{ \AA}, c = 6,88\text{\AA})$ (H. MORGAN ET AL ,2000) chaque maille contient $10Ca^{2+}$, $6PO_4^{3-}$ et $2OH^-$.
- Les pics sont beaucoup plus intenses et cristallins du fait de la calcination, ils sont situés à : $2\theta=32.41^\circ, 33.58^\circ, 26.79^\circ, 50.25^\circ, 47.32^\circ, 34.71^\circ, 40.57^\circ \dots$

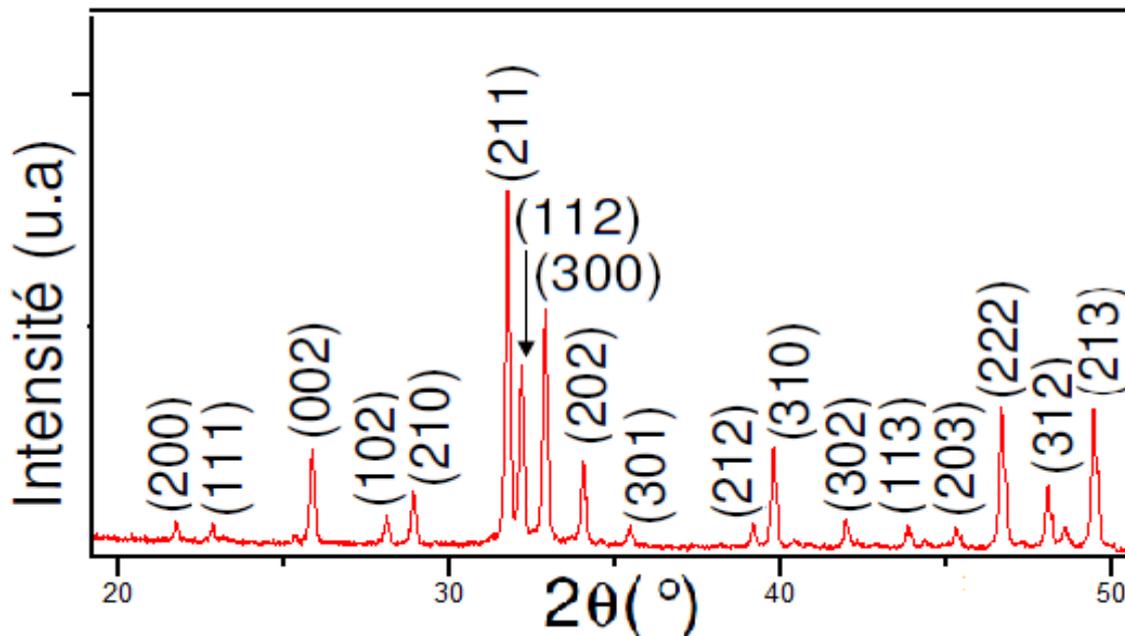


Figure 14 : Diagramme de diffraction des rayons X d'HAP avant l'adsorption.

Analyse par spectroscopie infra rouge (IR)

- La technique IR est indispensable pour l'identification des constituants d'hydroxyapatite,
- Le spectre enregistré de l'hydroxyapatite (Figures 15) présente une absorption IR qui est due aux vibrations des ions PO_4^{3-} et OH^- (M.P. MAHABOLE ET AL ,2005)

- Le spectre IR de l'hydroxyapatite est caractérisé par deux pics pour OH^- à 632 cm^{-1} et 3570 cm^{-1} et un groupe de pics pour PO_4^{3-} à 473 cm^{-1} , 571 cm^{-1} , 603 cm^{-1} , 105 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} . Ainsi des pics qui sont attribués à l'incorporation des ions CO_3^{2-} en hydroxyapatite.

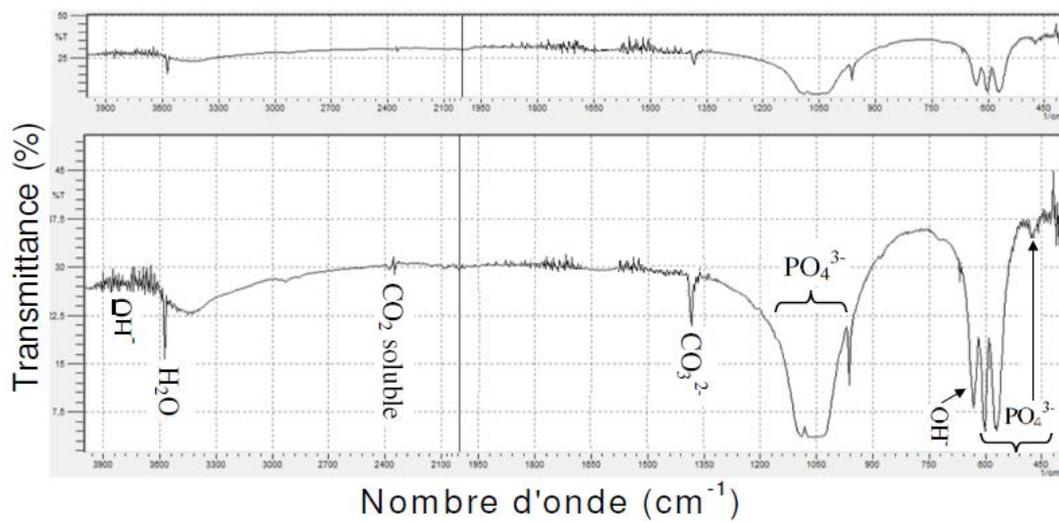


Figure 15 : Spectre infrarouge d'HAP

Les bandes caractéristiques de l'hydroxyapatite préparée, leurs attributions et leurs intensités sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Positions et intensités des bandes infrarouges de l'hydroxyapatite

Attribution	Fréquences (cm ⁻¹)	Assignement
PO ₄ ⁻³	472.8	Vibrations de déformation dégénérée doublée (ν ₂) de groupe de phosphate. (S. KOUTSOPOULOS, 2002)
	571.2, 603.2	vibrations de déformation dégénérée triplée (ν ₄) de la bande O-P-O (S. KOUTSOPOULOS, 2002).
	1057.7, 1090.6	Vibrations d'élongation asymétrique dégénérée triplée (ν ₃) de bandes P-O (I. REHMAN ET AL, 1997).
OH ⁻	632.6	Mode libérationle (ν _L) de groupe hydroxyle, OH ⁻ (Y. SARGIN ET AL, 1997).
	3570.4	Vibration d'élongation (ν _S) de groupe hydroxyle, OH ⁻ (S. KOUTSOPOULOS, 2002)
CO ₃ ⁻²	1415.6,	Due à la présence of CO ₃ ⁻² dans les sites PO ₄ ⁻² (site B) (M. VIGNOLES ET AL, 1989).
H ₂ O	3429.3	l'eau absorbée (S. KOUTSOPOULOS, 2002).
CO ₂ Soluble	2364.2	CO ₂ Soluble (S. KOUTSOPOULOS, 2002)

V.2.2. Caractérisation chimique d'HAP

➤ Détermination du pH charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'hydroxyapatite est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption,

Notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (ce qui est souvent le cas avec les adsorbants en adsorption en phase liquide). Le pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique d'adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, lorsque le pH_{pzc} > pH, la surface d'adsorbant est chargée positivement, et lorsque pH_{pzc} < pH la surface d'adsorbant est chargée négativement (P. C. C FARIA et al., 2004)

Notre adsorbant (HAP) est caractérisé par un PH_{pzc} basique $\text{pH}_{\text{pzc}} = 10,5$. En dessous du pH 10,5 l'adsorbant est chargé positivement, tandis qu'au-delà de ce pH, sa surface est chargée négativement.

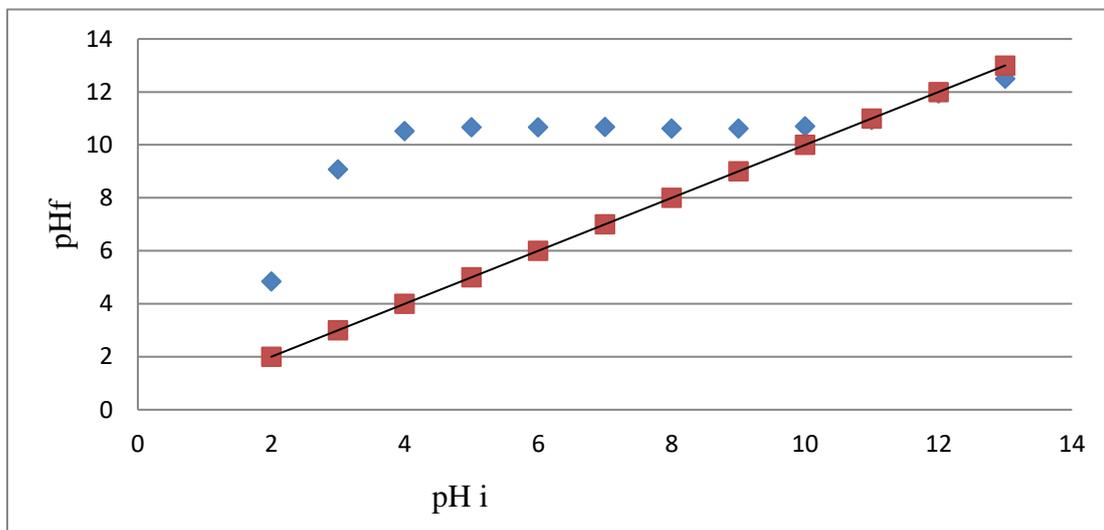


Figure 16 : Détermination du pH charge nulle de HAP.

V.3. Etalonnage de solution

Comme mentionné dans la partie méthodologie, l'analyse de l'acide phtalique étudié a été réalisée par spectrophotomètre dans UV ($\lambda_{\text{max}}=280\text{nm}$). La courbe d'étalonnage établie à partir de solution (figure 17), montre une bonne linéarité et la possibilité d'analyser cet acide par cette méthode. Ainsi que la loi de Beer –Lambert est respectée.

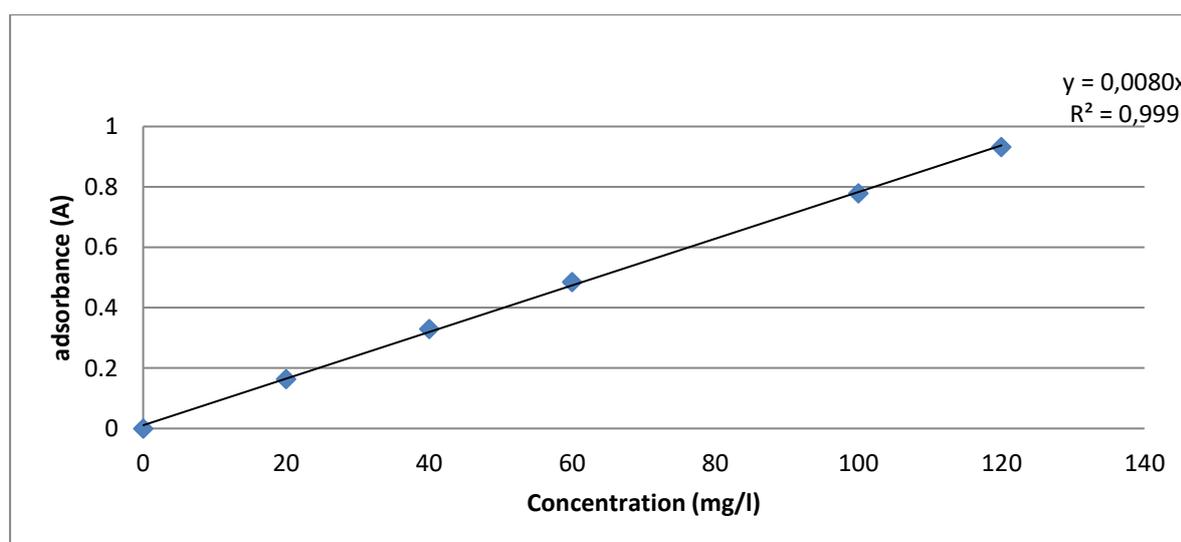


Figure 17 : Courbe d'étalonnage de l'acide phtalique à 280nm (pH =3 ,5)

Equation de la courbe : $y = 0,0080x$ avec un coefficient de régression $R^2=0,999$

V.4. Résultats des essais d'adsorption

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite, la préparation de l'échantillon et la procédure d'adsorption ont été déjà décrites précédemment. Afin d'optimiser le pouvoir adsorbant de ce matériau, différentes influences ont été étudiées

V.4.1. Effet de la température de calcination de l'hydroxyapatite sur leur capacité d'adsorption.

Les spectres d'analyse par infrarouge des échantillons d'HAPs calcinés à différentes températures sont représentés sur la figure 18.

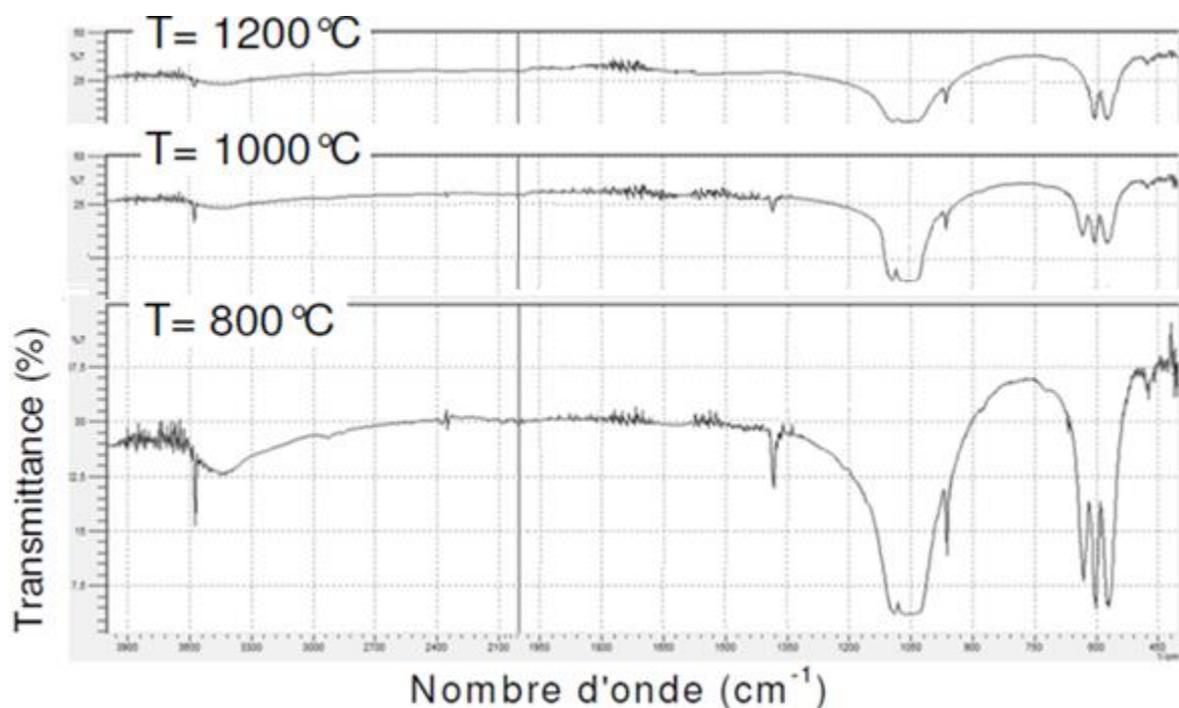


Figure 18 : Spectres IR d'HAPs en fonction de la température de calcination.

(L. EL HAMMARI. et al., 2004)

Les spectres IR d'hydroxyapatite calcinée à 1000 et 1200 °C sont semblables (figure 18) à celle calcinée à une température de 800°C.

Les différences observées sont les suivantes :

- La diminution de l'intensité des bandes de groupes carbonate et OH⁻ avec l'augmentation de la température de calcination (L. EL HAMMARI. et al., 2004), (FATIMA-ZOHRA MEZAHY ,2004).

- L'élimination des groupes carbonate de l'hydroxyapatite à 1000°C et 1200°C.

Les résultats obtenus par spectroscopie IR confirment qu'aucune formation d'une nouvelle phase n'a eu lieu pendant la calcination d'HAP. (L. EL Hammari, et al ,2004), (FATIMA-ZOHRA MEZAHY ,2004)

V.4.2. Résultats d'adsorption d'acide phtalique sur les HAPs calcinées à différentes températures

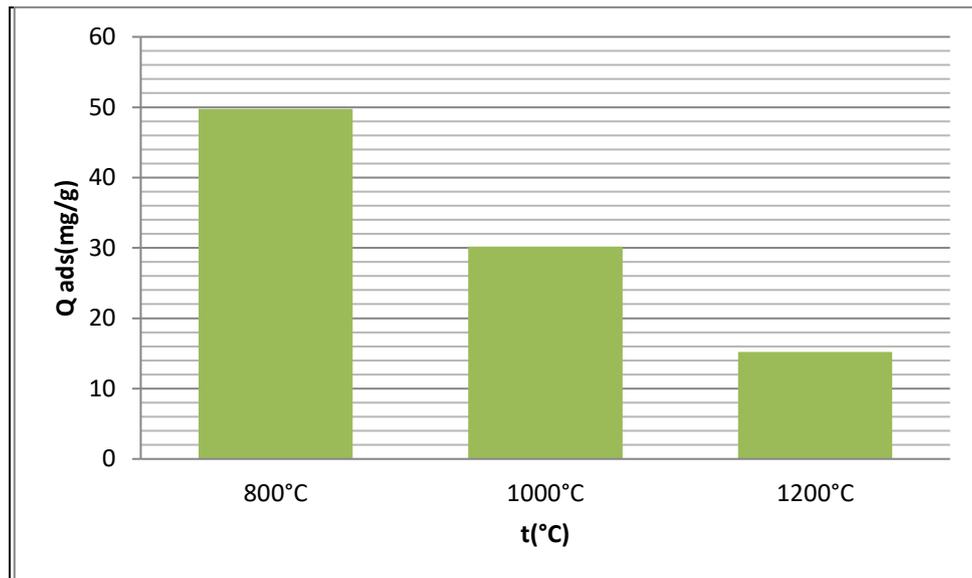


Figure 19 : Effet de la température de calcination d'HAP sur la capacité d'adsorption ($S/L=0,1$ g/l ; $T=23\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3,5$)

L'histogramme montre qu'une augmentation de la température de calcination d'HAP provoque une diminution de capacité d'adsorption, ceci peut être expliqué par la diminution de surface spécifique lorsque la température de calcination augmente. En effet, l'augmentation de la température améliore le degré de cristallinité du matériau et les particules s'agrandissent de plus en plus, ce qui limite l'existence de pores à la surface du solide en favorisant le phénomène de croissance granulaire par rapport à la nucléation (FATIMA-ZOHRA MEZAHY ,2004).

Les mêmes résultats ont été prouvés par L. EL Hammari et collaborateurs qui ont démontré que la calcination d'hydroxyapatite conduit à la consolidation de la poudre compactée sous l'effet de la température et la formation de joints de grains fins entre ces particules (L. EL Hammari, et al ,2004).

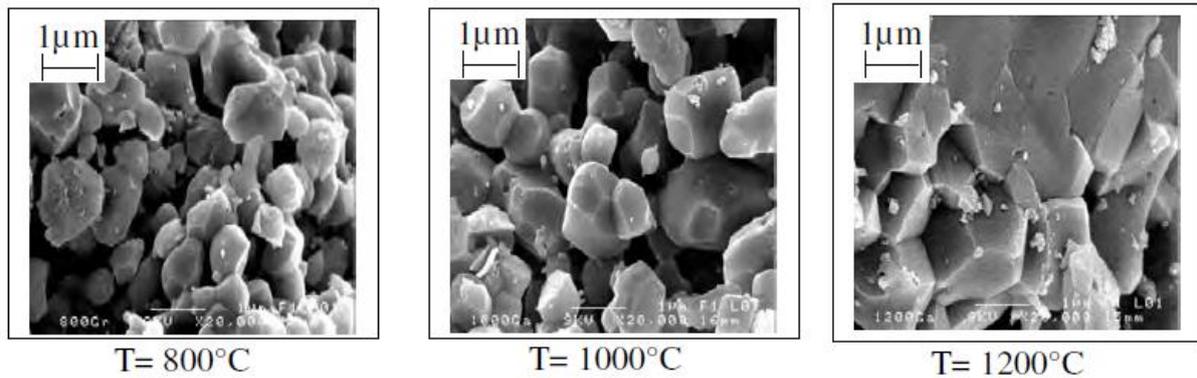


Figure 20 : Morphologie par MEB des granules d'HAP en fonction de la température de calcination (FATIMA-ZOHRA MEZAH, 2004).

V.4. 3.Effet de temps de contact sur l'adsorption de l'acide phtalique sur HAP

L'adsorption de l'acide phtalique sur HAP est conduite à différents temps de contacte (0 à 300min) et à différentes concentrations initiales en acide phtalique (25, 50,100, 150,200mg/l) L'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour notre adsorbant est présentée sur la (Figure 21). La capacité d'adsorption a été également obtenue à des temps supérieurs à 300 minutes afin d'obtenir le plateau.

L'évolution de la capacité d'adsorption d'acide phtalique en fonction du temps présente une évolution assez rapide dans la première période du contact entre l'adsorbant et l'adsorbat suite à l'existence d'un nombre important de sites libres, ce qui explique la pente importante des courbes au début du contact. Puis, cette évolution se ralentit jusqu'à obtenir un régime stationnaire (équilibre atteint) au fur et à mesure que les sites d'adsorption se remplissent.

L'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat conduit à une augmentation de la quantité adsorbée pour l'acide phtalique. La quantité maximale de l'acide phtalique adsorbée, par exemple a dépassé 80mg/g pour une concentration initiale de 200 mg/l, ceci peut être expliqué par l'augmentation du gradient de la concentration en soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant (K. BELLIR et al, 2013)

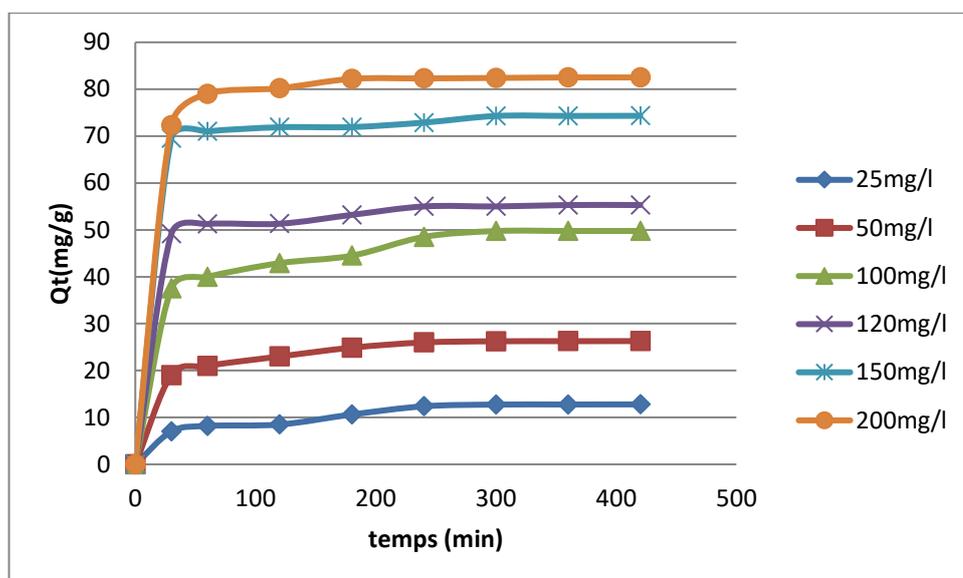


Figure 21 : Cinétique d'adsorption d'acide phtalique en fonction du temps sur l'hydroxyapatite, (S/L=0,1g/l ; T =23±2°C ; pH =3.5)

V.4.4. Effet de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle (0,12 g à 10g). La courbe de la figure 22 montre qu'une masse de 0,12 g de l'hydroxyapatite est capable de fixer un maximum de l'acide phtalique de l'ordre de 150mg/g. Les quantités de l'acide phtalique fixées doivent être en accord avec les doses d'adsorbant en solution pour assurer un nombre équivalent des sites d'adsorption. La quantité adsorbée diminue indiquant probablement la saturation des sites d'HAP progressive et la présence d'un autre type d'interaction entre l'acide phtalique et HAP. Il est donc utile de travailler avec des doses d'adsorbant est 0,12 g et d'éviter un surdosage inefficace.

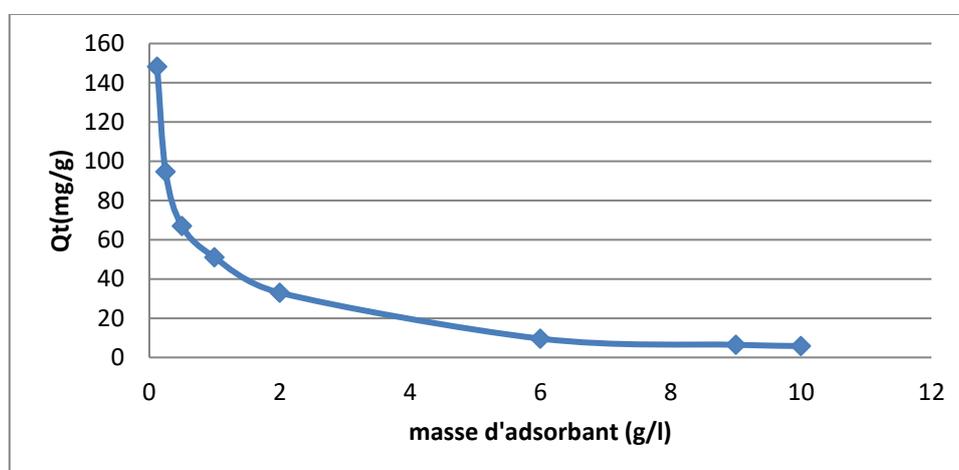


Figure 22 : Effet de la masse d'hydroxyapatite sur la quantité d'adsorption d'acide phtalique (C₀=100 mg/l; T =23±2°C, pH =3.5)

Les différents travaux réalisés sur l'élimination des phtalates en phase aqueuse ont montré que ces micropolluants ne sont pas facilement éliminés par le procédé d'adsorption.

L'étude de l'effet de la concentration d'hydroxyapatite sur le processus d'adsorption montre qu'une concentration de 6 g /l permet une élimination maximale de 58% d'acide phtalique avec une capacité d'adsorption la plus faible de 10 mg/g par contre une masse de 0,12 g/l d'HAP est capable de fixer un maximum de l'acide phtalique de l'ordre de 150mg/g. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Choi (Choi K.J. et al. 2006) qui ont étudié l'élimination de plusieurs substances telles que DEHP, DBP et DEP, par le procédé d'adsorption. Selon les résultats obtenus, l'élimination de ces polluants a été incomplète, puisque des taux d'abattement pour le DEHP, DBP et DEP de respectivement de 53 %, 49 % et 46 % ont été obtenus.

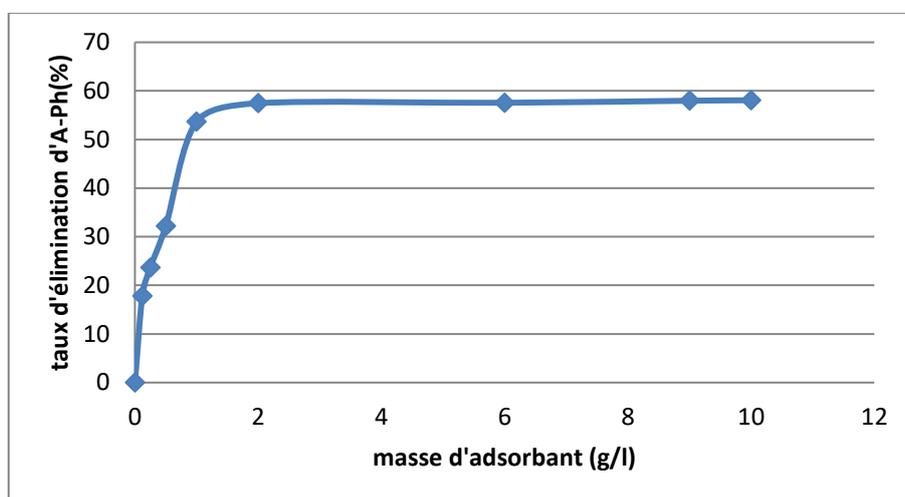


Figure 23 : Effet de masse d'hydroxyapatite sur taux d'élimination d'acide phtalique
($C_0=100$ mg/l; $T =23\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} =3.5$)

V.4.5. Effet de la taille des particules de l'adsorbant

On remarque d'après la figure que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation du diamètre des particules de l'adsorbant pour HAP et elle est meilleure pour le HAP dont le $100\mu\text{m} \leq d \leq 200 \mu\text{m}$ plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente et plus l'adsorption augmente (M.A.P.CECHINEL, 2013), l'adsorption est un phénomène de surface, donc une taille plus petite de particules d'adsorbant offre une surface relativement plus grande et plus accessible et donc une adsorption plus importante à l'équilibre (L. MOUNI et al., 2013)

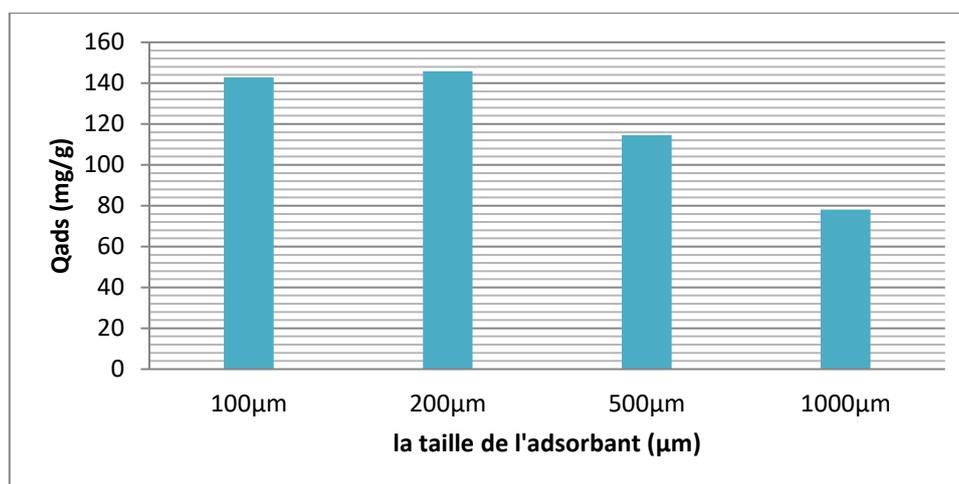


Figure 24 : Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption
($S/L=0,12 \text{ g/l}$; $T =23\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3,5$)

V.4.6. Effets de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption d'acide phtalique sur l'hydroxyapatite, nous avons choisi quatre vitesses d'agitations.

Nous observons que la plus grande capacité d'adsorption des adsorbats à l'équilibre est obtenue avec une vitesse d'agitation de 200 tr/min, qui assure une bonne diffusion d'acide phtalique vers l'hydroxyapatite.

Dans le cas des vitesses d'agitation élevées (300 tr/min et 400 tr/min), nous remarquons une diminution de la capacité d'adsorption des adsorbats. Alors que, pour une faible vitesse d'agitation, nous constatons une diminution très significative de la capacité d'adsorption des adsorbats (GÜRSES A, ET AL ,2006).

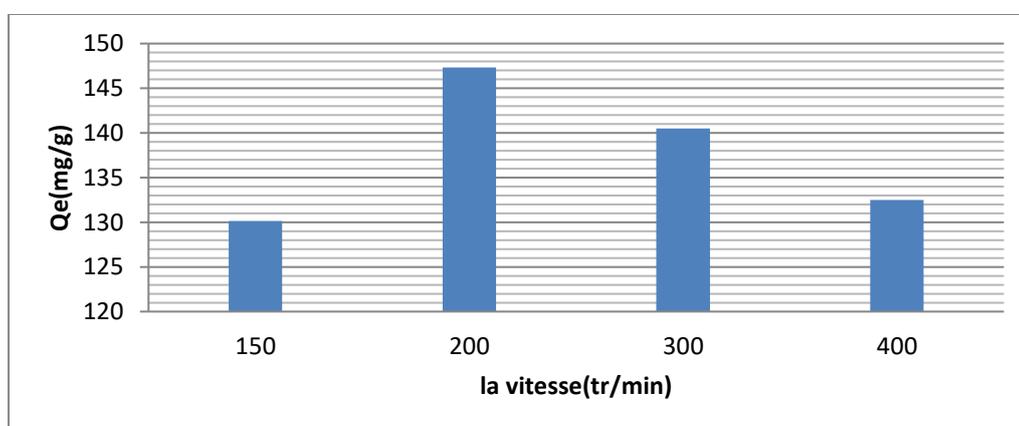


Figure 25 : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption du l'acide phtalique
($S/L=0,12 \text{ g/l}$; pH de solution=3.5 ; $T =23\pm 2^\circ\text{C}$).

V.4.7. Effet du pH initial de la solution

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant.

La figure 25 montre l'effet du pH de la solution sur l'adsorption d'acide phtalique H₂-PA (100 mg/l) à 25 ° C. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH de la solution jusqu'à atteindre un maximum à pH égal à 7, puis diminue graduellement à des valeurs de pH plus élevées. Cette tendance de l'adsorption de H₂-PA peut être expliquée par le potentiel zêta d'adsorbant HAP

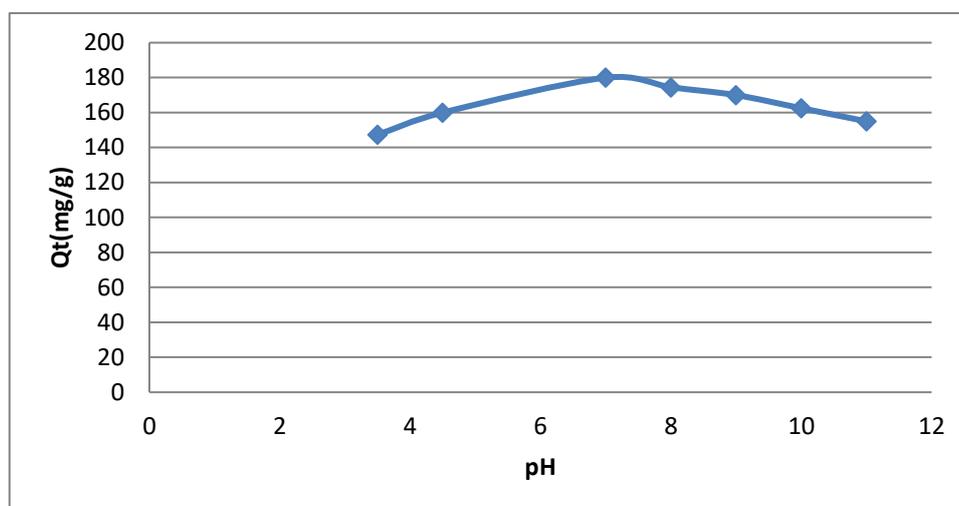


Figure 26 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption de l'acide phtalique

(S /L=0,12 g/l ; T =23±2°C).

Comme la montre la figure 16 (pH zeta), la charge de surface de HAP reste positive en dessous d'un pH de 10,5 et devient négative à des pH plus élevés (pH> 10,5). D'autre part, les valeurs de pK_a d'acide phtalique sont respectivement de 2,9 et de 5,4 de deux fonctions carboxyliques (J.D. MENDEZ ET AL, 2012). Les molécules d'acide phtalique existent principalement sous forme de H₂-PA / H-PA⁻ et de H-PA⁻ / PA⁻² à un pH de solution compris entre 2,9 et 5,4 et un pH> 5,4 respectivement. De plus, la charge négative de l'adsorbat sera sûrement augmentée avec l'augmentation du pH. Par conséquent, compte tenu de la corrélation de la charge électronique d'adsorbant / adsorbat et la valeur de pH de solution, on peut supposer qu'il pourrait y avoir une interaction électrostatique entre la surface d'HAP qui est chargée positivement et la charge négative d'acide phtalique. A des valeurs de pH de solution égale à 4 ou plus ; l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant devient plus importante avec la formation des ions de PA⁻² (seconde déprotonation), ce qui conduit à une adsorption plus élevée (Q_{ads}=180

mg/g). La capacité d'adsorption d'HAP a commencé à décroître graduellement à des $\text{pH} > 10$, ce qui était probablement dû à la répulsion électrostatique entre le HAP qui est chargée négativement et les ions de PA^{2-} . La (figure 26) montre le mécanisme supposé d'adsorption en fonction en variation du pH.

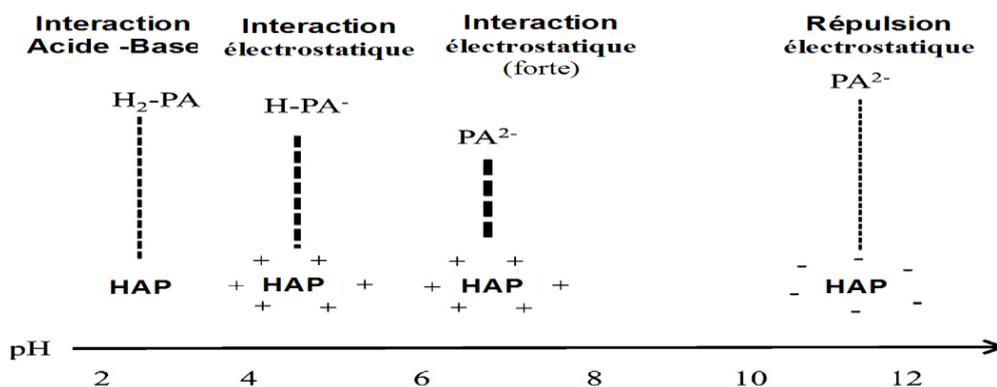


Figure 27 : Mécanisme proposé d'adsorption en fonction de la variation du pH

V.4.8. Effet de la température

Pour étudier l'influence de la température sur la capacité d'adsorption d'acide phtalique par l'hydroxyapatite, les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 25°C à 60°C , dans un bain marie. Les résultats obtenus présentés sur la figure n° 28

L'augmentation d'adsorption dans l'intervalle de température $25,40$ et 60°C , signifie que le processus d'adsorption des adsorbats sur l'hydroxyapatite est endothermique

L'augmentation de la température conduit à une élévation de la mobilité de l'acide phtalique en solution (chute de la viscosité) ce qui favorise sa diffusion dans le solide adsorbant et l'augmentation des interactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant (L.MOUNI et al ,2018).

Le travail réalisé par (Tatianne Ferreira et al,2011) concernant l'adsorption de DEP sur un charbon actif, a observé que l'augmentation de température entre 5 à 40°C induit une augmentation de la capacité d'adsorption (TATIANNE FERREIRA. et al .,2011)

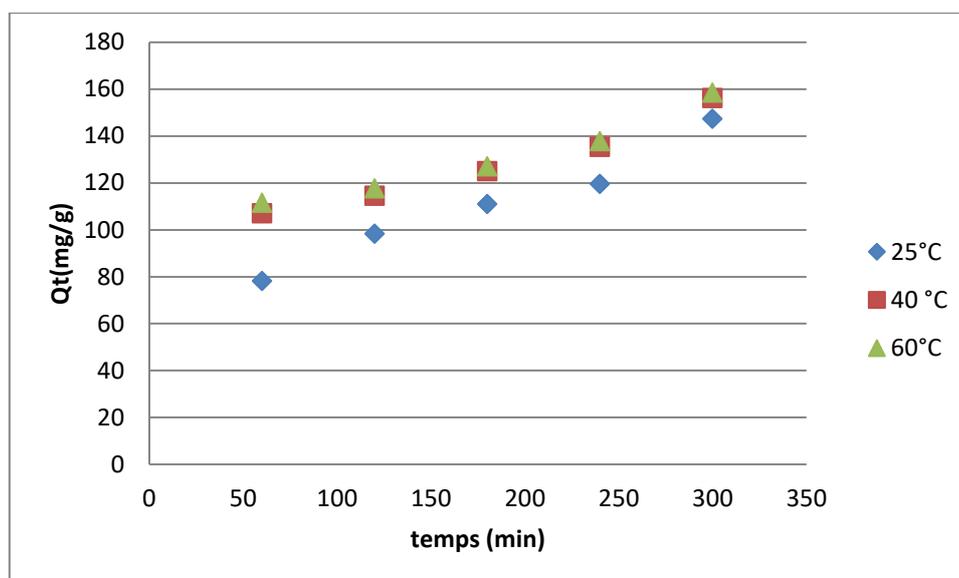


Figure 28 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption d'acide phtalique

(S /L=0,12g/l ; T =23±2°C ; pH =3.5)

V.4.9. Etude de l'effet de la force ionique

Le graphe montre que l'ajout de NaCl de 0,02 jusqu'au 0,5M a conduit à l'augmentation de l'adsorption de l'acide phtalique. On peut expliquer ces résultats par la compétition des ions de Na^+ et Cl^- avec l'acide phtalique sur les sites actifs d'adsorbant. Des résultats similaires ont été observés par Mahmoodi et al. (N.M. MAHMOODI ET AL, 2011). Que l'addition de sel favorise le processus de rapprochement –association des particules de l'hydroxyapatite. Donc la formation de porosité nouvelle et des sites de surface nouvelles ou les molécules et les agrégats de l'acide phtalique seraient piégés (ERRAIS, E. 2011)

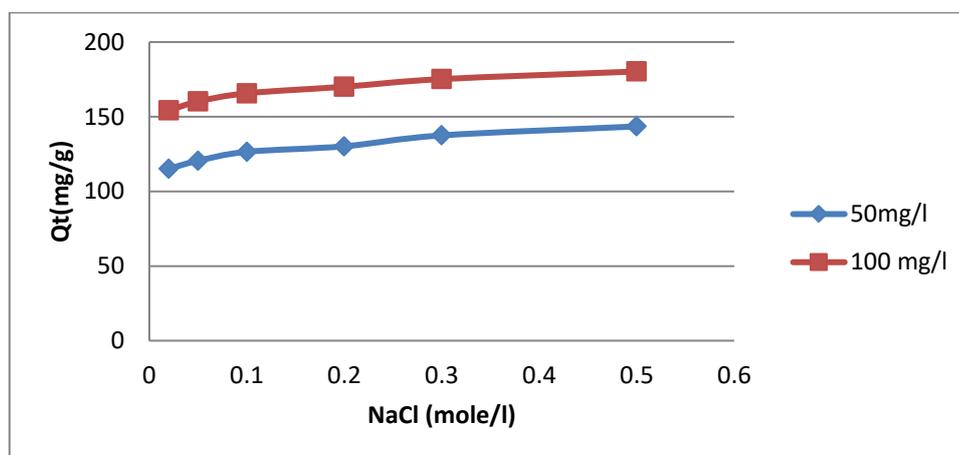


Figure 29 : Effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption de l'acide phtalique

(S /L=0,12g/l ; pH =3,5 ; T =23±2°C)

V.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'une des caractéristiques les plus importantes et déterminantes de l'efficacité d'adsorption. Le transfert de l'adsorbat à la surface du solide s'effectue suivant plusieurs étapes, une combinaison de ces étapes contrôle la vitesse d'adsorption. La vitesse de processus cinétique est déterminée par la vitesse du processus le plus lent. Pour la modélisation des données expérimentales de la : plus représentait qui décrit le mieux le phénomène étudié (BOUCHELKIA, N, 2015)

L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficients de corrélation R^2 (plus il est proche de 1 plus le modèle est convenable).

V.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

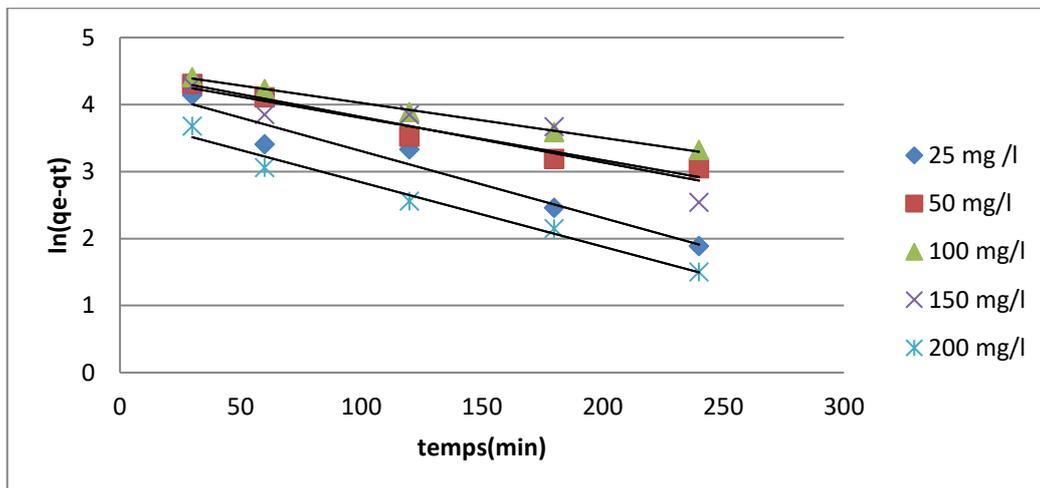


Figure 30 : Modèle pseudo 1ere ordre

Les paramètres de ce modèle pour les différents systèmes étudiés ont été rassemblés dans les tableaux ci-après.

Tableaux 3 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo premier ordre et celles déterminées expérimentalement pour l'acide phtalique –HAP.

Ce (mg/l)	$q_e \text{ exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_e \text{ calcul}$ (mg g ⁻¹)	Ecart Relatif (%)	$K1$ (min ⁻¹)	R ²
25	83,25	73.77	11.38	0.01	0.948
50	107,66	83.93	22.04	0.006	0.951
100	147,33	93.97	36.21	0.005	0.997
150	147,83	89.38	39.53	0.006	0.795
200	156,5	44.7	71.43	0.009	0.975

V.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre (PSO) est donné par l'expression

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$$

Où k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du l'acide phtalique

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e} + \frac{1}{q_e} t$$

$K_2 \cdot q_e$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg/g min).

On trace la courbe t/q_t en fonction de t on obtient une droite qui déterminer la constante K_2

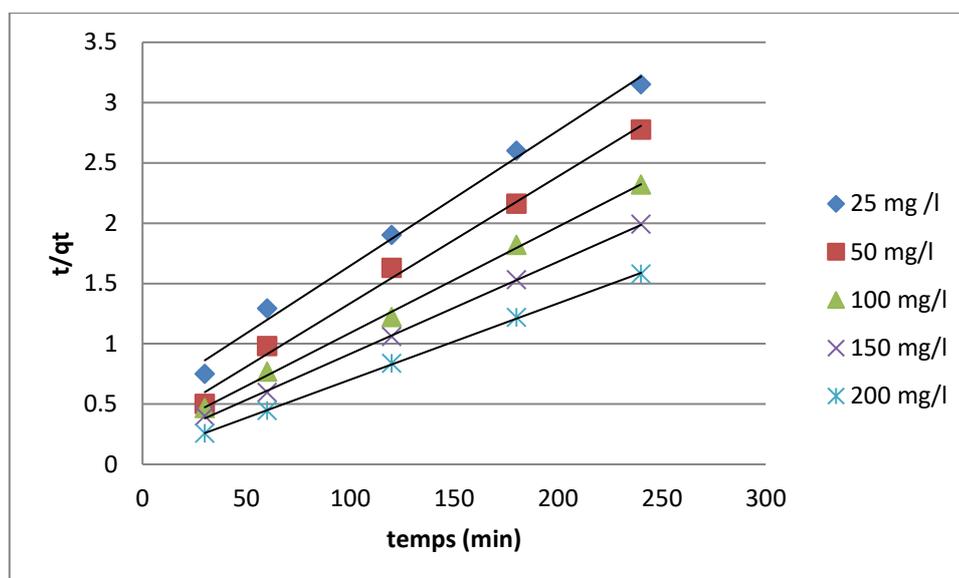


Figure 31 : Modèle pseudo 2ème ordre

Tableaux 4 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle de pseudo 2ème ordre et celles déterminées expérimentalement pour l'acide phtalique – HAP.

Ce (mg/l)	qe exp (mg g ⁻¹)	qe calcul (mg g ⁻¹)	Ecart Relatif (%)	K2 (min ⁻¹)	R ²
25	83,25	83.33	0,09	0.0006	0.988
50	107,66	111.11	3,10	0.0001	0.982
100	147,33	142.85	3,04	0.0001	0.995
150	147,83	142.85	3,03	0.0002	0.990
200	158,5	166.66	4,89	0.0005	0.999

Les coefficients de corrélation obtenus pour le modèle de pseudo-second ordre, montrent que ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption de l'acide phtalique ($R^2 > 0,98$). Ils sont supérieurs à ceux obtenus avec le modèle de pseudo-premier ordre. En outre, les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption à l'équilibre et celles calculées par le modèle du pseudo-second ordre sont faibles (< 5 %) tandis que pour le modèle pseudo-premier ordre ces écarts peuvent atteindre les 71 %. (P.C.C. FARIA et al. 2017)

V.6. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbé et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption et sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouche). Tous ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption (N .BOUCHELKIA , 2015)

L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/l).

Les résultats des isothermes d'adsorption du l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite pour le même temps d'adsorption (300 min) sont présentés sur la Figure 32.

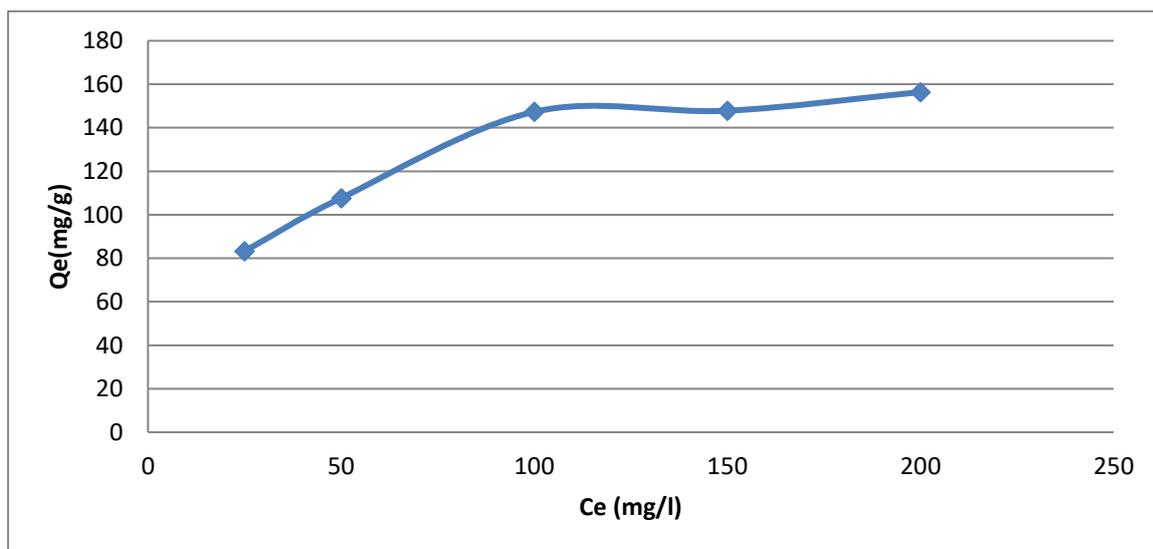


Figure 32 : Isotherme d'adsorption d'acide phtalique sur l'hydroxyapatite

(S/L=0,12g/l ; T =23±2°C ; pH=3.5)

Selon la classification des isothermes d'adsorption de GILES, les isothermes sont du Type L, isotherme de Langmuir (caractéristiques d'une adsorption en monocouche), avec une Saturation progressive du HAP.

Les capacités maximales d'adsorption (q_m exp) de HAP ont été calculées à partir du dernier

Point du plateau. Le taux d'abattement du polluant (%), a été également calculé

$$Ta_t = \frac{\text{la concentration initiale d'acidephthalique} - \text{la concentration finale}}{\text{la concentration initiale}} \cdot 100$$

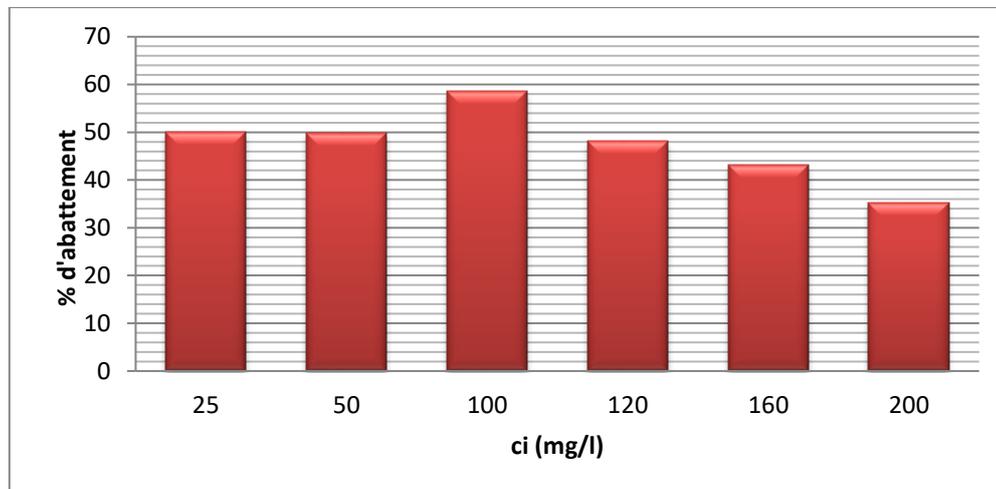


Figure 33 : Effet de la concentration initiale d'acide phtalique sur le taux d'élimination

(S/L= 1g/l ; T=23 ±2°C ; pH=3.5)

Ces résultats montrent que l'hydroxyapatite présente une capacité d'adsorption de l'ordre de 156 mg/g avec un taux d'abattement de 58,5% pour une concentration du 100mg/l d'acide phtalique.

V.6.1. La modélisation des isothermes d'adsorption

Dans le but de modéliser l'isotherme de l'adsorption de l'acide phtalique sur l'HAP nous avons exploité les modèles classiques de Langmuir et Freundlich.

V.6.1.1. Modèle de Langmuir :

La figure suivante, présente la droite de forme de la régression linéaire de Langmuir en utilisant l'hydroxyapatite et que déterminé expérimentalement ;

Sous l'équation

$$1/q_e = 1/b \cdot q_m \cdot 1/c_e + 1/q_m$$

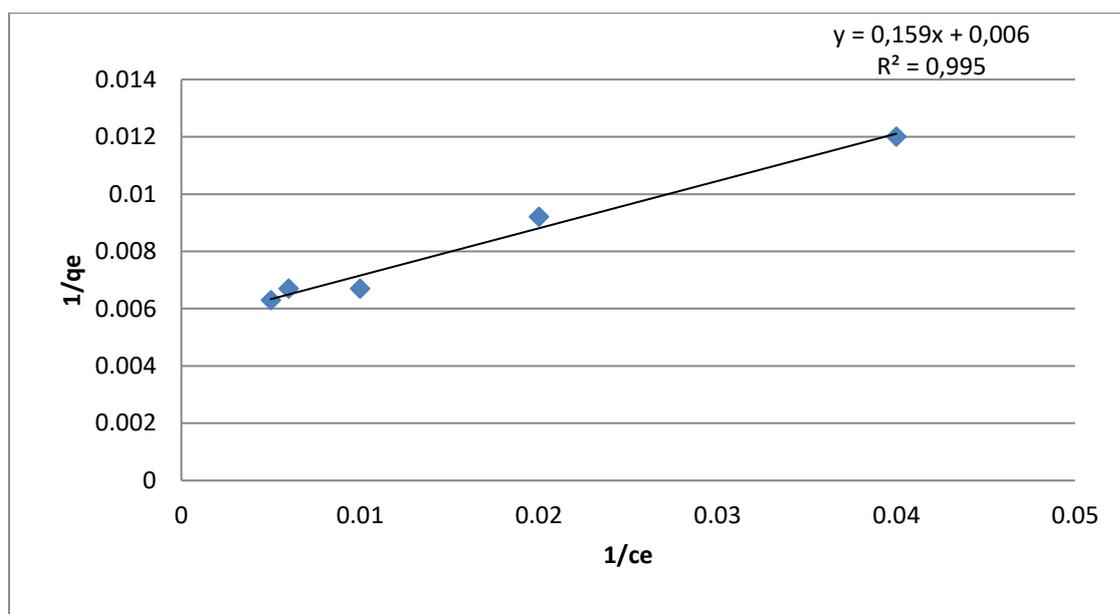


Figure 34 : Application du modèle de Langmuir 01 à l'adsorption d'acide phtalique

(S/L= 0,12g/l ; T=23 ±2°C ; pH=3.5)

Tableaux 5 : Résultats de la modélisation d'isotherme d'adsorption de l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite par le modèle de Langmuir 01.

Langmuir 01	qm exp (mg g ⁻¹)	qmL (mg g ⁻¹)	Écart relatif (%)	b (L/mg)	R ²
	158.41	166.66	4.77	0.037	0.995

Le tableau 5 montre que le coefficient de corrélation égale 0,995 ce qui indique une bonne correspondance entre les isothermes expérimentales et celles théoriques de Langmuir. En outre, la valeur de la capacité d'adsorption expérimentale (qm_{exp}) et la capacité d'adsorption calculée par le modèle (qmL) ont un écart acceptable qui correspond à la valeur 4,77%.

V.6.1.2. Le modèle de Freundlich :

La formule du modèle de Freundlich est donnée par la relation : $q_e = k_f \cdot (C_e)^{1/n}$

Tel que :

k_f et n : constante caractéristique

k_f (mg/g) : capacité relative d'adsorption

$1/n$: indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est : $\ln q_e = \ln(k_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$

La (figure35) représente le tracé de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$. Le tracé permet de déterminer k_f et $1/n$ (l'ordonnée à l'origine représente $\ln(k_f)$ et la pente ($1/n$)).

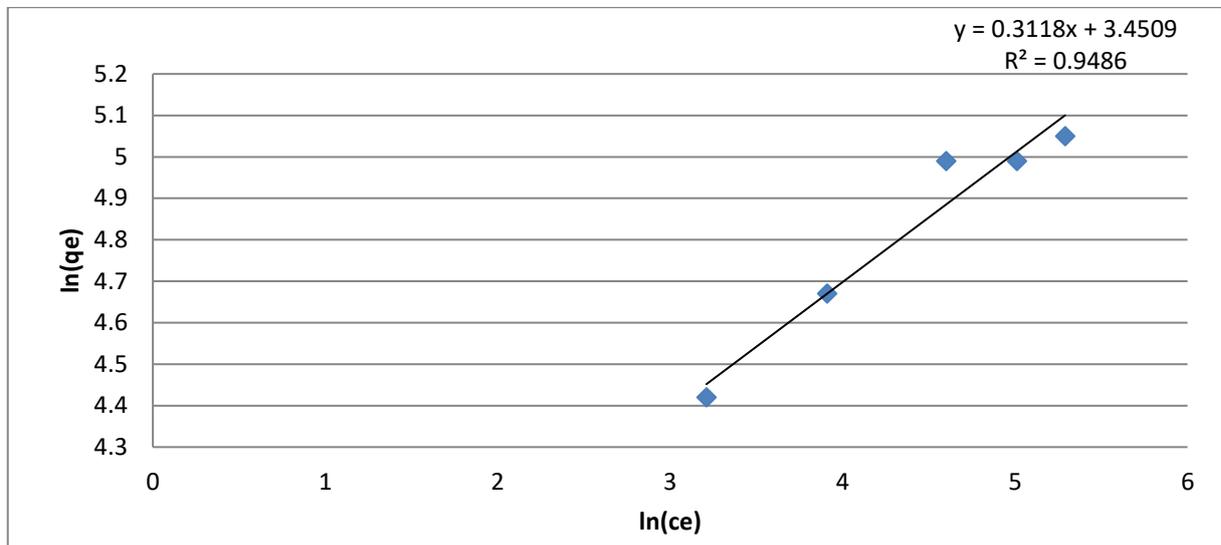


Figure 35 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption d'acide phtalique

(S/L=0,12g/l ; T=23±2°C ; pH=3.5).

Tableau 6 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite par modèle de Freundlich.

Freundlich	k_F (mg g ⁻¹)	$1/n_F$	R ²	qm exp (mg g ⁻¹)
	31.5	0.311	0,948	158.41

Les résultats du tableau n°6 et de la figure 35 montrent que le coefficient de corrélation égale à 0,948. Le modèle de Freundlich ne permet pas de représenter correctement les isothermes d'adsorption du l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite utilisée comme adsorbant.

Conclusion générale

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des matériaux, génie des procédés et environnement.

L'objectif principal de ce travail est l'étude de la possibilité de la valorisation d'une ressource abondante dans notre pays « l'os bovin » pour le traitement des effluents contenant des micropolluants, dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux.

Cette opportunité a aussi été une tentative de comprendre le mécanisme d'adsorption d'un micropolluant par ces matériaux en solution aqueuse. Le modèle de sorption d'acide phtalique, l'isotherme de sorption, les paramètres agissant sur cette sorption ont été déterminés expérimentalement.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle du laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de l'hydroxyapatite dans le domaine de traitement des eaux.

L'hydroxyapatite extraite a été préalablement caractérisée au moyen de techniques physico-chimiques afin d'obtenir des informations concernant sa composition et sa structure. En effet, nous avons considéré : l'infrarouge ainsi que la diffraction des rayons X. Il en ressort que l'hydroxyapatite a une structure cristalline et l'analyse IRTF a montré que l'adsorbant présente des bandes de vibration des groupements PO_4^{3-} et OH^- .

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en batch. Les résultats montrent que le processus d'adsorption dépend fortement des conditions expérimentales : pH de la solution, de la concentration initiale en acide phtalique, la température, et la taille des particules de l'adsorbant. Nous avons également observé que l'adsorption d'acide phtalique est fortement dépendante du pH. De plus, il est également intéressant de remarquer que le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination est situé dans l'intervalle 7 et 8.

Nous avons démontré que la quantité adsorbée en acide phtalique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et que la taille des particules de l'adsorbant affecte la capacité d'adsorption et l'efficacité de l'adsorbant dépend de leur surface spécifique, qui est inversement proportionnelle à leur diamètre et à leur température de calcination.

L'étude cinétique de l'adsorption de l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite montre que le processus d'adsorption est lent où l'équilibre est atteint au bout de 200 à 300 minutes. L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet on a appliqué deux modèles cinétiques, le modèle de cinétique du Lagergren (pseudo-premier

Conclusion générale

ordre) et le modèle du Blanchard (pseudo-second ordre). Par comparaison des coefficients de régression des courbes on peut donc dire que la cinétique de la réaction d'adsorption de l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite est réellement conforme à une cinétique du second ordre.

Les résultats obtenus ont montré que l'isotherme obtenue a une allure du type L qui indique que les Q_e sont faibles à basses concentrations. Les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont donc faibles. L'isotherme d'adsorption d'acide phtalique sur l'hydroxyapatite est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.

Il est important de signaler à la fin de cette étude que la valorisation de ce genre de matériau « os bovin » est très intéressante du point de vue économique et applicable au traitement des eaux usées et/ou même à la potabilisation des eaux.

Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail et ouvre certains nombres de perspectives pour une éventuelle amélioration et continuation du travail qui porte sur la nécessité de :

- Déterminer les surfaces spécifiques BET et les volumes poreux des hydroxyapatites préparées.
- Evaluer le procédé d'adsorption par une étude thermodynamique
- Etudier la sorption d'autres micropolluants ainsi que d'autres polluants organiques tels que les pesticides, les phénols et les colorants...
- Etudier les différentes interactions entre les paramètres d'adsorption par la méthodologie des plans d'expériences pour avoir certainement de meilleurs résultats.
- Développer de procédés innovants est primordial pour atteindre des taux d'élimination élevés à titre d'exemples ; les procédés d'oxydation avancée et l'adsorption sur hydroxyapatite /ultrason
- Etudier la mise en forme pratique de ces matériaux dans le domaine de traitement des eaux.

Référence bibliographique :

- ABOUZAID A., Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62. (2001).
- AKSAS.H, étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse doctorat, université Boumerdes ,2013
- Agence de l'Eau Seine Normandie, Guide pratique des substances toxiques dans les eaux Douces et littorales du bassin Seine-Normandie, 2008.
- BARKA N, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65. (2008).
- Benaissa H., Removal of acid dyes from aqueous solutions using orange peel as a sorbent material. International Journal of Environment and Pollution 34, 71-82. 2008.
- Bourvellec, B., « Elaboration et caractérisation de céramiques hydrothermales d'apatite et de phosphate de zirconium chargé en césium -Application au conditionnement du césium radioactif », Ecole supérieur d'ingénieurs de Chambéri, (2003).
- Bouchelkia,N. Etude de l'élimination du plomb et du zinc par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube. Mémoire de magister. Université de Bejaia : Faculté de technologie département de génie de procédés, 2015, 132p.
- Bouras O, thèse de doctorat, Ecole Doctorale Sciences Technologie et Santé, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoge, (2003).
- Bertrand SANCEY. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abatement chimique et gain environnemental.Thèse de doctorat : Ecologie, Environnement .Université de Franche-Comité, 2011.322P
- Bahlali ibtisssem . extraction de l'hydroxyapatite a partire de l'os bovine, science de la matière , Mémoire de fin d'étude en Master , Université Med Khider Biskra,2013
- Chitour. C, « physico-chimie des surfaces volume 2 les interfaces gaz - solide et liquide-liquide ». OPU 2004.
- CLAUDE, Cardot. Les procédés physico-chimiques et biologique cours et problèmes résolue. france : Dunod, 2002, p247. ISBN : 2-7298-5981-0.
- Crini G., Wastewater Treatment by Sorption. In: Sorption Processes and Pollution, Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 2, 39-73. 2010.
- CarreteroM.I., A review. Applied Clay Science 21 (2002) 155.

- Dégréement/Mémento technique de l'eau, Paris 1978
- DION, Sylvain, Guide de classement des ingrédients actifs par groupes chimiques, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, 35 p. ISBN 978-2-550-50750-5. 2007.
- Dargnant C., Chevreuil M., Analyse des sources de contamination du réseau hydrographique par les phtalates, Rapport de DEA, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- ECKERIFELDER W W., (1982). Gestion des Eaux Usées Urbaines et industrielles, Technique et documentation (LA VOISIER), p503.
- Edeline. F, Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5 édition CEDEDOC, Liège 1993
- Edline F, (1979). L'épuration biologique des eaux résiduaires. Ed. CEBEDOC, Paris, 306p.
- EMILIAN, Koller .technique d'assainissement des eaux résiduaires .In : traitement des pollutions industrielles .2^{ème}edition . Paris : 2002, p.46-85
- ERRAIS, E. Réactivité de surface d'argile naturelles étude de l'adsorption de colorant anionique. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg : 2011, 197p
- F.khetal et S.khelifi, «Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique», Mémoire de fin d'études Université de Bejaia, (2007).
- FATIMA-ZOHRA MEZAH, Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-2004.
- (Faria P. C. C. Pereira M. F. R., Orfão J. J. M., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, Water Research 38, 2043-2052, 2004.
- Gaujous.D. La pollution du milieu aquatique. ed.tec & doc. Paris 1995 originale
- G. Montel, G. Bonel, J-Christian Trombe, J-Claude Heughebaert, C. Rey, Pure & Appl. Chem., Vol. 52, pp. 973-987(1980).
- Giles.C.H,D.Smith , A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm.Theoretical.Journal of colloid and interface Science 47(3) :755-765,(1974)
- Gürses A. Dogar C. Yalcin M. Acikyildiz M. Bayrak R and Karaca S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue , onto clay. Journal of Hazardous Materials B13, 217–228. . 2006.

- Gómez-Hens A., Aguilar-Caballo M. P., Social and economic interest in the control of phthalic acid esters, *Trends in Analytical Chemistry* 22, 2003.
- Hsieh TH, Tsai CF, Hsu CY, Kuo PL, Lee JN, Chai CY, Wang SC, Tsai EM. Phthalates induce proliferation and invasiveness of estrogen receptor-negative breast cancer through the AhR/HDAC6/c-Myc signaling pathway. *FASEB J.* 2011 Nov 2. [Epub ahead of print] Graduate Institute of Medicine.
- Hsu NY, Lee CC, Wang JY, Li YC, Chang HW, Chen CY, Bornehag CG, Wu PC, Sundell J, Su HJ. Predicted risk of childhood allergy, asthma and reported symptoms using measured phthalate exposure in dust and urine. *Indoor Air.* 2011 Oct 13. doi: 10.1111/j.1600-0668.2011.00753.x. [Epub ahead of print]
- HAMMAMI.S, etude de degradation des colorants de textile par les precedes d'oxydation avancée. Application a la dépollution des rejets industriels ,These Doctorat, Université paris ,2008
- H. Morgan, R.M. Wilson, J.C. Elliott, S.E.P. Dowker, and P. Anderson, "Preparation and characterisation of monoclinic hydroxyapatite and its precipitated carbonate apatite intermediate", *biomaterials* 21 (6), 617–627 (2000).
- INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Evaluation de l'exposition professionnelle du phtalate de di(2-éthylhexyle) DEHP, Fiche toxicologique 161, 2007.
- INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), Les phtalates, Le point des Connaissances, ED5010, 2004.
- I. Rehman and W. Bonfield, *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, Vol. 8 (1997), pp. 1-4
- J.D.Smičiklas, S.K.Milonjić, P.Pfendt and S.Raičević, « The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite», *Separation and Purification Technology* 18 185-194(2000).
- J.Avom,Ketcha Mbadcam,M.R.L.Matip,p.Germain , adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétales . *African Jornale of science and Technology* 2(2) :1-7, (2001)
- J.D. Méndez-Díaz, M.M. Abdel daiem, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, I.Bautista-Toledo, Adsorption/bioadsorption of phthalic acid, an organic microp-ollutant present in landfill leachates, on activated carbons, *J. Colloid InterfaceSci.* 369 (2012) 358–365.];

-KHAMLA.N, couplage coagulation –floculation suivi par l’adsorption sur charbon actif pour élimination du Zinc (II)chargée dans l’eau saumâtre ,mémoire de Master, Université biskra,2015 .

- Kimber I., Dearman J. R., An assessment of the ability of phthalates to influence immune and allergic responses, *Toxicology* 271, 73-82, 2010.

- K.Bellir , M.R.B.Lehocine , A.H .Meniai, zinc removal form aqueous solution by adsorption onto bentonite, desalination and water treatment , p5035-5048,2013

- KAY M.I.; YOUNG R.A.; POSNER A.S., Crystal structure of hydroxyapatite, nature, 1964, vol. 204, p. 1050-1052.)

-L.Mouni ,D.Merabet ,A . Bouzaza, L.Belkhiri , Removal of pb (II)form aquous solutio by adsorption using activated carbon developed from Apricot stone, desalination and water Treatment, 276,p148-153, 2013

- L. Mouni, L. Belkhiri, J-Claude Bollinger, A. Bouzaza, A. Assadi, ATirri, F. Dahmoune, Khodir Madani, H. Remini, 2018

-Latini G., De Felice C., Presta G., Del Vecchio A., Paris I., Ruggieri F., Mazzeo P., Exposure to di(2-ethylhexyl)phtalate in humans during pregnancy. A preliminary report,

-Lopes-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon* 37, 1215-1221, 1999.

- L. EL Hammari, A. Laghzizil, P. Barboux,A. Saoiabi,and K. Lahlil (Crystallinity and fluorine substitution effects on the proton conductivity of porous hydroxyapatites ; *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 134–138)

-MG, Miquel, Les effets des métaux lourds sur l’environnement et santé- rapport de l’office parlementaire d’évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 2001

-Mayet J., La pratique de l’eau, le Moniteur, Paris 2eme édition 1994

-Mahramanlioğlu, M. Kızılcıklı I .and Biçer, I.O, *J. Flour. Chem.*, 2002, 115 (1), 41– 47.

- Marchat, D. « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université de limoges, (2005).

- MihaiBanu, « Mise en forme d’apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005).

- M.P. Mahabole, R.C. Aiyer, C.V. Ramakrishna, B. Sreedhar, and R.S. Khairnar, "Synthesis, characterization and gas sensing property of hydroxyapatite ceramic", Bull. Mater. Sci. 28 (6), 535–545 (2005)
- Messemeche.F, etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, Mémoire de Master, université Biskra, 2014
- M.A.P.cechinel, S.M.Arruda.G Uison de Souza, A.A.Uison de Souza, study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone , journal of cleaner production, pp :1-8, 2013
- N.M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, C. Lan, Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, Desalination 268 (2011) 117–125.
- OUBAGHA N., 2012. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri, tizi ouzou, p22-23.
- O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, (2007)
- Rodier J. « L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer ».8ème édition. DUNOD. PARIS. (1996)
- Rejesk, F, « Analyse des eaux ; aspects réglementaires et techniques » ; centre régional de documentaires techniques pédagogique d'aquitaine , (2005).
- Rodier J, « (L'analyse de l'eau » 9ème édition, Dunond, Paris, (2009).
- R. G. V. Hancock., M. D. Grynps and B. Alpert, J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 110, pp. 283-291 (1987)
- R. Desjardins, le traitement des eaux .2 ème édition revue enrichie 1997
- S. El Asri., « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales », Thèse de Doctorat université Mohammed V-AGDAL, (2009).
- Singh ,T.S and Pant, K.K Sep. Purif. Technol. (2004), 36, 139–147

- Sekizava J., Dobson S., Touch Ralph J., Diéthyl phthalate, Concise international chemical assessment, ISSN 1020-6167, 2003.
- Svensson K, Hernández-Ramírez RU, Burguete-García A, Cebrián ME, Calafat AM, Needham LL, Claudio L, López-Carrillo L. Phthalate exposure associated with self-reported diabetes among Mexican women. Environ Res. 2011 Jun 20. [Epub ahead of print] Graduate School of Public Health, Medical Sciences Campus, University of Puerto Rico, San Juan, PR, USA; National Institute of Public Health, Universidad No. 655, Col. Santa María Ahuacatitlán, Cerrada los Pinos y Caminera, CP. 62100 Cuernavaca, Morelos, Mexico.
- Staples C. A., Peterson D. R., Parkerton T. F., Adams W. J., The environmental fate of Phthalates esters: a literature review, Chemosphere 35, 667-749, 1997.
- Tarmoul F, Sodi M Mémoire, « Détermination de la pollution résiduelle d'une Station d'épuration par lagunage naturel ». Tribune de l'eau n° :563/3. Ed. CEBEDOC, pp: 27-32. ;(2007).
- Tatianne Ferreira d'Oliveira Penalver. Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. These de doctorat : chimie .Université d'Orléans, 2011.214p.
- Vaillant J.R. Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires : eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles. Ed. Eyrolles. Paris, 413p,(1974).
- WEEBER, W.J, SMITH.EH, : Smulation and design models for adsorption processes.Environ.Sci.Technol.20, 1040. 1987
- Werner StummJohn Wiley,:Aquatic surface Chemistry, Chimical Processes at the Particle-water interface, & Sons, Inc., New York, (1987).
- Wei GAO, «Synthèse et caractérisation de revêtement de silicate de lanthane de structure apatite élaborés par projection plasma dédiés aux piles a combustibles ITSOFCs », Thèse de Doctorat, Université Belfort-Montbéliard, (2008).
- Wezel A. P., Van Vlaardinger P , Posthumus R., Crommentuijin G. H., Sijim D. T. H. M., Environmental Risk Limits for Two Phthalates, with Special Emphasis on Endocrine Disruptive Properties, Ecotoxicology and Environmental Safety 46, 305-321, 2000.
- Xanthoulis D. Valorisation agronomique des eaux usées des industries agroalimentaires.
- Y. Sargin, M. Kizilyalli, C. Telli and H. Güler, J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 17 (1997), pp. 963-970. (1993)
- F. Yatagheneet. Wu, Y.H. Lee and H.C. Chang, Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol.Syst., 29 237 (2009).

- Z.Hatim, J.Maghnojj, M.El-Kahlaoui et F. Abida, « Préparation de biocéramiques d'hydroxyapatite à partir de poudre obtenue par précipitation en milieu aqueux », Fiches publiées par l'Université El-Jadida, Maroc, (2006).

-Zalmanski A., Phtalates, Les Technique de l'Ingénieur., J 6020, 1985.

Résumé

La présente étude porte sur la valorisation d'une ressource abondante dans notre pays « l'os bovin » dans le domaine du traitement des eaux usées. Un adsorbant a été préparé par l'extraction de l'hydroxyapatite à partir de l'os bovin puis caractérisé par différentes méthodes tels que : DRX et FTIR. Une étude d'élimination d'acide phtalique par adsorption sur les adsorbants préparés a été réalisée. Le dosage des solutions est effectué par spectrophotométrie UV/Visible.

Les résultats de la caractérisation d'hydroxyapatite extraite sont identiques à ceux rapportés dans la littérature. Ils montrent que la poudre extraite est composée d'une seule phase « Hydroxyapatite » qui a une structure cristalline et une absorption IR qui est due aux vibrations des ions PO_4^{3-} et OH^- .

L'étude est suivie par l'influence des paramètres expérimentaux ; température de la calcination d'hydroxyapatite, pH, masse d'adsorbant, force ionique et température sur le pouvoir adsorbants d'HAP préparé vis-à-vis de polluant. On a réussi d'éliminer 60% du l'acide phtalique avec 200mg /L d'hydroxyapatite

Le modèle de pseudo seconde ordre décrit parfaitement la cinétique d'adsorption pour l'hydroxyapatite. L'application des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption a démontré que le modèle de Langmuir décrit mieux le processus d'adsorption de l'acide phtalique sur l'hydroxyapatite préparée.

Mots clés : adsorption, hydroxapatite, acide phtalique, os bovin

Abstract

The aim of the present study is focus on the valorization of an abundant natural resource in our country «bovine bone» in the domain of wastewater treatment. An adsorbent was prepared by extracting of a hydroxyapatite from bovine bone after that it was characterized by several methods such as: DRX and FTIR .An elimination study of phtalic acid by adsorption onto prepared adsorbent was realized. The solutions wore dosed by UV spectrophotometer.

The results of the characterization of extracted hydroxyapatite are identical to those reported in the literature. They show that the extracted powder is composed of a single phase "hydroxyapatite" which has a crystalline structure and an IR absorption which is due to the vibrations of PO_4^{3-} and OH^- ions.

The study is followed by the influence of the experimental parameters; calcinations temperature of hydroxyapatite, pH, adsorbent concentration, ionic strength and temperature on the adsorbent capacity of prepared HAP towards to pollutant. It has been possible to eliminate 60% of phtalic acid with 200 mg / L of hydroxyapatite

The pseudo-second-order model describes perfectly the adsorption kinetic for hydroxyapatite. The application of the Langmuir and Freundlich models for modeling of adsorption isotherms has shown that the Langmuir model describes better the phtalic acid adsorption process onto prepared hydroxyapatite.

Keywords: adsorption, hydroxapatite, phtalic acid, bovine bone.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو استغلال إحدى الموارد الطبيعية الوفيرة في بلادنا "عظم البقر"، في مجال معالجة مياه الصرف الصحي. الممتز أعد باستخراج هيدروكسيباتيت من العظم البقري وفحصه بأساليب مختلفة مثل XRD و FTIR. دراسة إزالة حمض الفثاليك عن طريق الامتزاز على الممتزات المعدة. يتم حل هذه المحاليل بواسطة الأشعة الطيفية للأشعة فوق البنفسجية/ المرني.

نتائج فحص هيدروكسيباتيت المستخرج متماثلة للنتائج المذكورة في الأدبيات. تبين أن المسحوق المستخلص يتكون من "هيدروكسي أباتيت" أحادي الطور والذي له بنية بلورية والامتصاص بواسطة الأشعة تحت الحمراء تبين اهتزازات PO_4^{2-} و OH^- .

الدراسة توبعت بتأثير المعلمات التجريبية. درجة حرارة تكليس الهيدروكسيباتيت، ودرجة الحموضة، كتلة الماصة، وقوة الأيونية ودرجة الحرارة على قدرة امتزاز

هيدروكسيباتيت، المعدة فيما يتعلق بالملوث. تمكنا من القضاء على 60٪ من حمض الفثاليك مع 200 ملغم / لتر من هيدروكسيباتيت أفضل لوصف. نموذج حركية ثنائي الرتبة يعبر جيدا على حركة الإمتزاز لهيدروكسيباتيت، تطبيق نموذج فراندش و لنجمير من أجل نمذجة الإمتزاز و بين لنا أن نموذج أنجمير عملية الإمتزاز حمض الفثاليك على هيدروكسيباتيت

الكلمات المفتاحية: امتزاز، هيدروكسيباتيت، حمض فثاليك، عظم بقري