

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



Mémoire

Présenté par

Sadki Mohand Ameziane

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

**Etude du procédé d'adsorption de la tétracycline
par une hydroxyapatite valorisée à partir des os
de poulet**

Soutenu le : septembre 2018

Devant le jury composé de :

Mr H. LOUNICI
Mr F. AOUDJIT
Mme N. ELHANAFI
Mme S. ZIANI
Mme S. AIT ALI

Professeur, UAMO, Bouira
MAA, UAMO, Bouira
MCB, UAMO, Bouira
MCB, UAMO, Bouira
MCB, UAMO, Bouira

Président
Examineur
Examinatrice
Rapporteur
Co-rapporteur

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

Ce présent travail a été réalisé au sein du laboratoire de Génie des procédés de l'université Mohand Akli Oulhadj - Bouira et du laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) de l'université Abderrahmane Mira-Bejaia. Ce mémoire doit beaucoup aux nombreuses personnes qui m'ont encouragé, soutenu et conforté au long de sa réalisation. Qu'elles trouvent dans ce travail l'expression de mes plus sincères remerciements.

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

*Je remercie profondément mon encadreur Mme **S. ZIANI** enseignante à l'université Mohand Akli Oulhadj - Bouira qui m'a accueilli au sein de laboratoire LGE au niveau de l'université de Bejaia et qui m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Je la remercie aussi pour la confiance qu'elle m'a accordée et surtout pour ses compétences scientifiques et sa rigueur qui m'a permis de mener à bien cette étude.*

*Je remercie vivement Mme **S. AIT ALI** mon co-encadreur, qui a fourni beaucoup d'efforts et qui m'a vraiment soutenu par ces précieux conseils et encouragements durant le long de ce travail. Je tiens à lui exprimer mes profondes gratitude pour son aide et pour sa disponibilité.*

*J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude sincère et profonde aux membres de jury (Mr **H.LOUNICI** en qualité de président, Mme **N.LHANAFI** et Mr **F.AOUDJIT** en qualité examinateurs) qui ont acceptés d'examiner ce modeste travail avec enthousiasme et de faire partie de mon jury.*

J'adresse mes meilleurs remerciements pour ma famille qui m'a soutenu tout au long de mes études.

Mes meilleurs sentiments de respect s'adressent à tous les membres du Laboratoire de Génie de l'Environnement de l'université de Bejaia et les membres du Laboratoire de Génie de procédés de l'Université de Bouira (étudiants, enseignants, chercheurs).

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

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

 *Mes très chers parents qui m'ont toujours Soutenu.*

 *Toute ma famille.*

 *Tous mes amis (es).*

Sommaire

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Introduction générale.....	1

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Produits pharmaceutiques : Sources et contaminations	5
I.2 Pollution par les antibiotiques.....	5
I.2.1 Tétracyclines	6
I.2.2 Propriétés physico-chimiques des tétracyclines	7
I.2.3 Devenir des antibiotiques tétracyclines dans l'environnement	7
I.3 Traitement des eaux contaminées par la tétracycline	7
I.4 Adsorption	9
I.4.1 Définition de l'adsorption	9
I.4.1.1 Adsorption physique ou physisorption	10
I.4.1.2 Adsorption chimique ou chimisorption	10
I.4.2 Description du mécanisme d'adsorption	10
I.4.3 Facteurs influents sur l'adsorption	11
I.4.3.1 Conditions opératoires	11
I.4.3.2 Nature de l'adsorbant	12
I.4.3.3 Nature de l'adsorbât	12
I.4.4 Isothermes d'adsorption	13
I.4.4.1 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide	13
I.4.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption	15
I.4.4.2.1 Modèle de Langmuir	15
I.4.5.1.2 Modèle de Freundlich	16
I.4.5 Cinétique d'adsorption	17
I.4.5.1 Modèles basés sur la réaction	17
I.4.5.1.1 Modèle de pseudo - premier ordre	17
I.4.5.1.2 Modèle de pseudo - seconde ordre	18
I.4.5.2 Modèles basés sur la diffusion	18

I.4.5.1.1 Modèle de diffusion externe	18
I.4.5.1.2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire	18
I.5 Les adsorbants	19
I.6 Apatites – Phosphates de calcium– Hydroxyapatites	19
I.6.1 Sources des apatites	19
I.6.1.1 Source naturelle	20
I.6.1.2 Source biologique	20
I.6.2 Hydroxyapatites	20
I.6.2.1 Structure cristalline	20
I.6.2.2 Stœchiométrie	21
I.6.2.3 Propriétés de l’hydroxyapatite	22
I.6.2.3.1 Stabilité thermique.	22
I.6.2.3.2 Solubilité de l’HAP	23
I.6.2.3.3 Substitution dans le réseau apatite	23
I.6.2.3.4 Surface d’hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface)	24
I.6.3 Méthode de synthèse et d’élaboration	25
I.6.4 Caractérisation	25
I.6.4.1 Spectre infra rouge de l’hydroxyapatite	25
I.6.4.2 Spectre de diffraction des rayons X de l’hydroxyapatite	26
I.6.5 Utilisations de l’hydroxyapatite	26
I.6.5.1 Domaine biomédical	27
I. 6.5.2 Domaine industriel	27
I.6.5.3 Domaine environnemental	27
Références Bibliographiques	28

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1 Préparation de l’adsorbant	36
II.2 Techniques de caractérisations physico-chimiques	38
II.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	38
II.2.2 Analyse par spectrophotométrie Infrarouge (IRTF)	38
II.2.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	38
II.2.4 Texture de l’hydroxyapatite	39
II.2.4.1 Masse volumique réelle	39

II.2.4.2 Masse volumique apparente	39
II.2.4.3 Volume poreux total et porosité	40
II.2.4.4 Détermination du point de charge zéro (pH_{PZC})	40
II.3 Application de HAPn2 dans l'adsorption de la tétracycline (TC)	40
II.3.1 Préparation des solutions	40
II.3.2 Procédure expérimentale	41
II.3.3 Analyse par spectrophotométrie UV/Visible	42
Références Bibliographiques.....	44

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Caractérisation et analyse des poudres d'hydroxyapatite	46
III.1.1 Caractérisation structurale	46
III.1.1.1 Analyse thermique (ATG)	46
III.1.1.2 Analyse spectroscopique FTIR	47
III.1.1.3 Analyse par DRX.....	48
III.1.2 Caractérisation texturale	50
III.2 Etude du processus d'adsorption	51
III.2.1 Calcul des quantités adsorbées	51
III.2.2 Mise en évidence des différents paramètres qui influent sur l'adsorption	51
III.2.2.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale en tétracycline.....	51
III.2.2.2. Effet de la concentration de la suspension.....	53
III.2.2.3 Effet du pH de la solution	54
III.2.2.4 Effet de la température.....	57
III.2.3 Cinétique d'adsorption	58
III.2.3.1 Cinétique de pseudo-premier ordre.....	59
III.2.3.2 Cinétique de pseudo-second ordre	60
III.2.3.3 Diffusion intra-particulaire de Weber et Morris	61
III.2.4 Isothermes d'adsorption.....	63
III.2.4.1 Modélisation des isothermes d'adsorption	63
III.2.4.1.1 Modèle de Freundlich	64
III.2.4.1.2 Modèle de Langmuir	64
Références Bibliographiques.....	67
Conclusion générale	70

Liste des figures
Liste des tableaux

Liste des figures

Figure I-1 : Structure moléculaire des tétracyclines	6
Figure I-2 : Représentation des forces intermoléculaires	9
Figure I-3 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain. 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- adsorption.....	11
Figure I-4 : Classes des isothermes d'après Giles et al.....	14
Figure I-5 : Projection de la structure de HAP sur les plans (001) et (010)	21
Figure I-6 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH	24
Figure I-7 : Spectre IR de l'hydroxyapatite	26
Figure I-8 : Diffractogramme DRX de l'hydroxyapatite	26
Figure II-1 : Schéma récapitulatif de l'élaboration de poudre hydroxyapatite naturelle HAPn	37
Figure II-2 : Formule développée de la tétracycline (TC)	41
Figure II-3 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption	42
Figure II-4 : Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration en tétracycline à $\lambda=356,6\text{nm}$	42
Figure III-1 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de la poudre HAPn1	46
Figure III-2 : Spectres FTIR des poudres d'hydroxyapatite naturelle crue (HAPn1) et calcinée à 900 °C pendant 3 h (HAPn2)	48
Figure III-3 : Diffractogramme des poudres HAPn1 crue et HAPn2 calcinée à 900 °C pendant 3h	49
Figure III-4 : Evolution de la quantité de TC adsorbée par HAPn2 à différentes concentrations en fonction du temps à $T = 25\text{ °C}$, $[\text{HAPn2}] = 2\text{ g/L}$, $\text{pH} = 6$ et $\text{vagit} = 300\text{ tr/min}$	52
Figure III-5 : Effet de la concentration de la suspension de HAPn2 sur l'adsorption de la TC à $\text{pH} = 6$, $[\text{TC}]_0 = 50\text{ ppm}$, $T = 25\text{ °C}$ et $\text{vagit} = 300\text{ tr/min}$	53
Figure III-6 : Effet du pH de la solution de TC sur sa quantité adsorbée par HAPn2 à $T=25\text{ °C}$, $[\text{TC}]_0 = 50\text{ ppm}$, $[\text{HAPn2}] = 2\text{ g/L}$ et $\text{vagit} = 300\text{ tr/min}$	55
Figure III-7 : Diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH	56
Figure III-8 : Différentes formes de la tétracycline à différents domaines de pH	56
Figure III-9 : Effet de la température de la solution de TC sur sa quantité adsorbée par HAPn2 à $\text{pH} = 6$, $[\text{TC}]_0 = 50\text{ ppm}$, $[\text{HAPn2}] = 2\text{ g/L}$ et $\text{vagit} = 300\text{ tr/min}$	58

Figure III-10 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-premier ordre de l'adsorption de la TC par HAPn2 à T =25 °C, pH=6, $m_{\text{HAPn2}}= 2\text{g/L}$, $V_{\text{agit}}= 300\text{tr/min}$	59
Figure III-11 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption de la TC sur la poudre HAPn2 à T = °C, pH=6, $m_{\text{HAPn2}}= 2\text{g/L}$ $V_{\text{agit}}= 300\text{tr/min}$	60
Figure III-12 : Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de la TC sur la poudre HAPn2 à T = 25°C, pH=6, $m_{\text{HAPn2}}= 2\text{g/L}$, $V_{\text{agit}}= 300\text{tr/min}$	62
Figure III-13 : Isothermes d'adsorption de la TC sur la poudre HAPn2 à T = 25°C, pH=6, $V_{\text{agit}}= 300\text{tr/min}$	63
Figure III-14 : Isothermes linéaires de Freundlich relative à l'adsorption de la TC sur la poudre HAPn2 à différentes masses d'adsorbant.....	64
Figure III-15 : Isothermes linéaires de Langmuir relative à l'adsorption de TC sur la poudre HAPn2 à différentes masses d'adsorbant.....	65

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Radicaux des types des tétracyclines	6
Tableau I.2 : Quelques substitutions dans la structure apatitique.....	24
Tableau II.1 : Caractéristiques physico- chimiques de la tétracycline (TC)	41
Tableau III.1 : Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de la poudre HAPn2 ...	50
Tableau III.2 : Constantes calculées à partir du modèle cinétique de pseudo-premier ordre....	59
Tableau III.3 : Constantes calculées à partir du modèle cinétique de pseudo-second ordre..	61
Tableau III.4 : Constantes de diffusion calculées à partir du modèle intra-particulaire	62
Tableau III.5 : Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives à l'adsorption de la TC sur HAPn2 à différentes masses d'adsorbant	65

Introduction générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières décennies, la pollution de l'environnement et la dégradation des ressources en eaux souterraines a pris une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes. Les pollutions de l'environnement sont fortement liées à l'activité humaine, elles sont constituées de rejets industriels (métaux, colorants, produits chimiques), de phytosanitaires (tensioactifs, produits de traitements agricoles) et de produits pharmaceutiques (produits vétérinaires et molécules thérapeutiques comme les antibiotiques, anticancéreux et hormones de synthèse). Ces derniers font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation majeure du fait que leur présence peut occasionner des impacts et des effets nocifs chez des organismes terrestres et aquatiques même à des concentrations de nanogramme (ng) [1, 2].

Comme nous le savons tous, les médicaments jouent un rôle dominant dans la hausse de la qualité et de l'espérance de vie des populations. Chaque année, des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire pour traiter des symptômes, des maladies, des infections bactériennes ainsi que pour prévenir des grossesses et stimuler la croissance d'élevages agricoles et aquacoles [2]. En contre partie, leur utilisation abusive et sans préoccupation ainsi que leur disposition inadéquate engendrent sans aucun doute leur présence abondante et alarmante dans les écosystèmes (plus de 150 produits pharmaceutiques sont présents dans les eaux usées) [2].

Dans la gamme de cette grande famille de médicaments, les antibiotiques représentent une part importante dans la consommation pharmaceutique dans le monde, particulièrement en Algérie. L'Algérie a été citée parmi le top cinq des pays dans le monde consommateur d'antibiotiques selon une étude publiée en 2018 dans la revue américaine : Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS) [3]. Bien qu'ils soient des bactéricides, certains antibiotiques sont facilement dégradés, le cas de la pénicilline, tandis que d'autres sont beaucoup plus persistants (tels que les tétracyclines). En effet, la dégradation et la disparition de ces derniers est très lente dans l'environnement, chose qui augmente la possibilité de leurs propagations et accumulations pour procréer des concentrations plus élevées [4]. La persistance des antibiotiques dans l'environnement dépend de leurs dégradations qui résultent des caractéristiques physico-chimiques des molécules et des conditions environnementales [5]. Ainsi, les tétracyclines, largement utilisées dans les thérapies de l'homme, les infections

animales et dans les aliments pour animaux en tant que précurseurs de croissance, ne sont métabolisées ou absorbées par les humains et les animaux qu'en petites quantités. De ce fait, leurs résidus s'accumulent dans les eaux et les sols de l'environnement et peuvent même entraîner l'apparition d'espèces résistantes (L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande une valeur indicative inférieure à 1 ppb d'antibiotiques résidus dans l'environnement aquatique et inférieur à 100 ppb dans le sol) [6, 7].

Face à ces polluants très nombreux et présents à l'état de traces, il est donc nécessaire de développer des méthodes de plus en plus fines de purification de l'eau. Le développement technologique du traitement des eaux usées et la valorisation d'effluents industriels ont permis de mettre en œuvre certains procédés tels que l'extraction liquide-liquide, l'échange d'ions, l'électrolyse, la précipitation et l'adsorption. Cette dernière, constitue l'une des techniques les plus utilisées vue les divers avantages qu'elle présente à savoir : la possibilité d'utilisation de divers matériaux adsorbants pour la fixation des polluants, la possibilité de leur régénération et surtout la facilité de mise en œuvre. Le traitement par adsorption implique souvent l'utilisation des matériaux comme charbon activé, cellulose, pyrite, ciment, ferrocyanures, lignite, biomasse et dernièrement apatites [8].

Les apatites (ou hydroxyapatites (HAP)) sont des phosphates de calcium qui existent dans certaines roches dites phosphatées et elles forment le principal constituant minéral des tissus calcifiés des dents et des tissus osseux des êtres vivants. En raison de sa capacité d'adsorption élevée et de sa faible solubilité dans l'eau, l'hydroxyapatite est considérée comme un bon adsorbant pour les métaux lourds, colorants et autres contaminants dans les eaux usées [8-9].

Concentré sur cette gamme d'adsorbants apatitiques, nous nous sommes intéressés dans le présent travail à valoriser un déchet agro-alimentaire (os de poulet) pour élaborer un adsorbant apatitique (HAP), destiné à l'adsorption de la tétracycline (TC) présente en solution aqueuse à différentes concentrations, à pH et températures variés et cela dans un réacteur agité fermé. L'hydroxyapatite (HAP) a été choisie comme adsorbant en raison de ses propriétés d'adsorption, de son manque de toxicité et de son faible cout. Cependant, le choix de la tétracycline (TC) comme molécule pharmaceutique revient au fait que cette molécule appartient à une classe de produits de grande consommation, à sa présence dans l'environnement ainsi qu'à son action spécifique sur les micro-organismes.

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

Dans le premier chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les polluants pharmaceutiques tels que la tétracycline, l'adsorption, l'hydroxyapatite et un aperçu sur quelques travaux de la littérature relatifs à l'élimination de la tétracycline par les procédés d'adsorption.

Le second chapitre est consacré à la présentation du dispositif d'adsorption de la tétracycline, des protocoles expérimentaux suivis pour l'élaboration de l'adsorbant à partir des os de poulet, du mode de préparation de différentes solutions à traiter ainsi que les techniques de caractérisation et d'analyse utilisées.

Le troisième chapitre, quant à lui, est composé de deux parties dont la première est consacrée aux résultats de la caractérisation de la poudre d'hydroxyapatite valorisée. La seconde partie traite son application dans le phénomène d'adsorption de la tétracycline en solutions aqueuses. L'étude paramétrique (le pH, la concentration de la solution en polluant, la concentration en suspension et la température), la cinétique et les isothermes d'adsorption y sont présentées et discutées dans le but de comprendre le mécanisme d'adsorption de la tétracycline sur l'hydroxyapatite préparée.

Une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et la présentation de quelques perspectives clôture cette étude.

Références bibliographiques

- [1] **M. Arezoug, I. Ait Ouali**, Valorisation de déchets textiles (coton et viscose) en charbons actifs en vue de l'élimination par adsorption de l'acide clofibrique, la tétracycline et le paracétamol, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, (2015).
- [2] **J.M. Pepin**, Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement, Maître en environnement (M.Env), Université de Sherbrooke, Canada, (2006).
- [3] **E.Y. Klein, P. Thomas, V. Boeckel, M. E. Martinez, S. Pant, S. Gandra, A. S. Levin, H. Goossens, R. Laxminarayana**, Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015, Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS), 115, pp 3463-3470, (2018).
- [4] **M. Harja, G. Ciobanu**, Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite, Science of the Total Environment, 628–629, pp 36–43, (2018).
- [5] **E. Algros**, antibiotiques dans l'environnement: sources, concentrations, persistance, effets et risques potentiels, thèse doctorat, Université de Nancy 1, France, (2005).
- [6] **P. Gao., M. Munir, I. Xagorarakis**, Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant, Science of the Total Environment, 22, pp 173-83, (2012).
- [7] **R. Ocampo, J. Rivera-Utrilla, V. C. Gómez, J. Pacheco Show, J. López-Peñalver**, Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase, Chemical Engineering Journal, 213, pp 88-96, (2012).
- [8] **G. Ciobanu, D. Ignat, G. Carja, C. Luca**, Hydroxyapatite/polyurethane composite membranes for lead ions removal, Environmental Engineering and Management Journal, 8, pp 1347-135, (2009).
- [9] **W. S. Liu, H. Liu, W. Zuo, Qingqing**, Effect of low-molecular-weight organic acids on nano-hydroxyapatite adsorption of cadmium and lead, Journal of Biomaterials and Tissue Engineering, 7, pp 433-439, (2016).

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 Produits pharmaceutiques : Sources et contaminations

Des études récentes font état de présence d'une grande variété de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Les eaux usées des agglomérations (rejets domestiques et rejets hospitaliers), l'industrie pharmaceutique, les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement ainsi que les déchets provenant de l'agriculture et de l'aquaculture sont les principales sources de ces composés organiques [1]. Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations en nanogramme (ng) et en microgramme (μg) dans diverses matrices environnementales [2].

Les produits pharmaceutiques sont plus ou moins éliminés par les stations de traitement des eaux et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires, voire plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable. L'épandage de boues d'épuration contaminées peut également entraîner la pollution des sols et des eaux de surface par ruissellement. En outre, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent entrer dans les systèmes aquatiques à travers l'utilisation de fumier dans les champs, mais aussi directement en aquaculture. Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures comme la reproduction) [1].

I.2 Pollution par les antibiotiques

Parmi les nombreuses substances toxiques rejetées par l'industrie pharmaceutique, les rejets d'antibiotiques sont particulièrement préoccupants [3]. Au fait, les antibiotiques sont des médicaments à usage humain et vétérinaire. Après leur ingestion, la plupart ne sont pas complètement assimilés dans l'organisme, ils peuvent ainsi se retrouver dans les urines ou les selles en molécule-mère ou sous une forme métabolisée. Les antibiotiques utilisés pour les animaux sont rejetés directement dans le sol, par suite, les eaux de ruissellement font office de source de propagation et de contamination. La quantité d'antibiotique excrétée par les animaux dépend de la nature de l'antibiotique, de la dose administrée, de l'animal et de la fréquence d'utilisation de l'antibiotique [4].

Du fait de leur grande utilisation, quatre familles d'antibiotiques sont majoritairement retrouvées : les tétracyclines, les sulfamides, les bêta-lactamines et les macrolides. Elles représentent environ 80% du tonnage vendu [5-6]. Dans notre travail, nous nous intéressons à la famille des tétracyclines.

I.2.1 Tétracyclines

Les tétracyclines sont des antibiotiques bactériostatiques qui pénètrent bien dans les cellules [7]. Leur structure générale est présentée sur la **Figure I-1**.

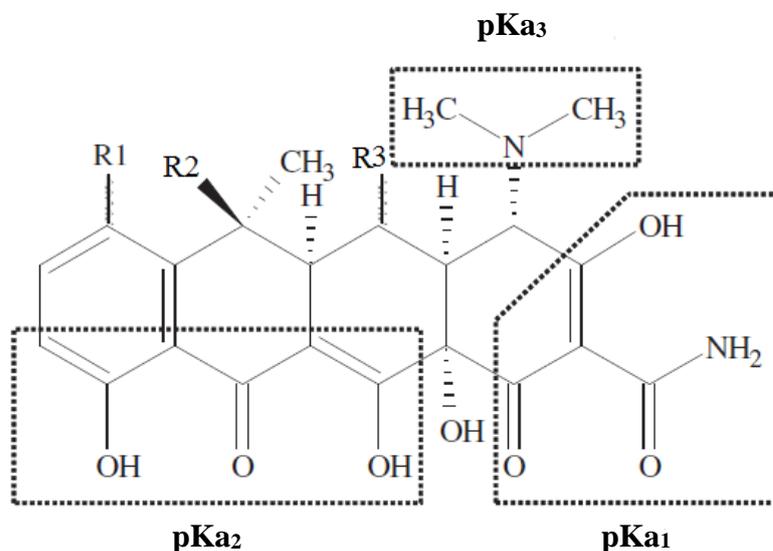


Figure I-1 : Structure moléculaire des tétracyclines [8].

Selon la nature des radicaux (R_1 , R_2 et R_3), quatre types de molécules tétracyclines sont distinguées : la chlortétracycline (CTC), la tétracycline (TC), l'oxytétracycline (OTC) et la doxycycline (DC). Le **Tableau I.1** détaille leur structure.

Tableau I.1 Radicaux des types des tétracyclines [8].

Radicaux	R_1	R_2	R_3
Tétracyclines			
Tétracycline	H	OH	H
Chlortétracycline	Cl	OH	H
Oxytétracycline	H	OH	OH
Doxycycline	H	H	H

En médecine humaine, les tétracyclines sont utilisées pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires [9]. Quant à la médecine vétérinaire, l'oxytétracycline et la chlortétracycline sont administrées aux élevages pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies

osseuses, respiratoires et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails [9].

I.2.2 Propriétés physico-chimiques des tétracyclines

Les antibiotiques de la famille des tétracyclines sont des produits hydrophiles du fait qu'ils sont facilement solubilisés dans l'eau (230 à 630 mg/L) [10]. Ces produits sont présents dans les eaux naturelles sous forme dissoute aussi bien en milieu aérobie qu'anaérobie [9]. En milieu neutre ou basique, les tétracyclines sont principalement présentes sous forme anionique avec différents pKa : $pK_{a1} \in [3,22 - 3,33]$, $pK_{a2} \in [7,46 - 7,78]$, $pK_{a3} \in [8,94 - 9,58]$ [11].

Malgré leur caractère lipophile, les antibiotiques tétracyclines ont des coefficients d'adsorption plutôt élevés. De plus, les tétracyclines forment facilement des complexes avec les cations métalliques Calcium (Ca^{2+}), Magnésium (Mg^{2+}), Zinc (Zn^{2+}), Fer (Fe^{3+}) et Aluminium (Al^{3+}) présents dans le milieu [12].

I.2.3 Devenir des antibiotiques tétracyclines dans l'environnement

Selon l'étude effectuée en 2004 par l'agence suédoise SMPA (Swedish Medical Products Agency) sur l'impact environnemental des médicaments et produits cosmétiques et d'hygiène, neuf substances ont été classées comme dangereuses pour l'environnement aquatique : Diclofénac, Ethinylestradiol, Ibuprofène, Ivermectin, Métoprolol, Noréthistérone, Paracétamol, Tylosine et Oxytétracycline. Ces substances ne sont pas considérées à risque aigu, mais leurs effets sont inquiétants à long terme et peuvent engendrer une toxicité chronique (affectent la croissance et la reproduction de différents organismes, bactéries terrestres et aquatiques et algues) à cause de leur persistance dans les sols et les sédiments [9].

En ce qui concerne la famille des tétracyclines, ces dernières sont considérées comme très mobiles dans les sols et les sédiments, du fait qu'elles sont très solubles. Les tétracyclines sont reconnues comme persistantes et le temps de leur résidence varie en fonction des conditions physico-chimiques locales des milieux. De manière générale, les demi-vies estimées ou mesurées des tétracyclines dans les sols sont inférieures à 360 jours et varient entre 9 et 1620 jours dans les sédiments [13,6].

I.3 Traitement des eaux contaminées par la tétracycline

Plusieurs chercheurs se sont focalisés sur l'élimination de la TC dans les milieux aqueux via le procédé d'adsorption en utilisant différents adsorbants. Ainsi, les travaux de

Hsiang et al. [14] effectués sur l'adsorption de la tétracycline (TC) par une argile minérale (l'illite) en fonction du pH, rapportent que les quantités de TC éliminées au bout de 8 h à partir de deux solutions de concentrations 200 et 500 mg/L sont de 14 et 21 mg/g à pH=5 et de 16 et 25 mg/g à pH=6, respectivement. En effet, il ressort de cette étude qu'à pH neutre, la tétracycline, sous sa forme non dissociée, présente une adsorption maximale. En revanche, Pérez et al. [15] ont préparé deux charbons actifs par activation directe à la vapeur d'eau de pulpes de betteraves (BP-H₂O) et de coques d'arachides (PH-H₂O) en vue d'éliminer la tétracycline par adsorption. L'étude s'est focalisée sur la détermination des principales caractéristiques des charbons ainsi préparés (surface spécifique, porosité, groupements fonctionnels de surface...) afin de mieux comprendre la relation qui existe entre la structure poreuse de l'adsorbant et les polluants. Une diminution de concentration très rapide pendant les 12 premières heures, suivie d'une lente adsorption. Un temps de contact optimal de 120 h est également déduit. Ils ont constaté que l'adsorption diminue avec l'augmentation du pH, indiquant que la forme préférentiellement adsorbée est probablement la forme zwitterionique de la tétracycline, la capacité d'adsorption maximale de BP-H₂O est 309 mg/g alors que celle de cas GAC₂ (commercial granular activated carbons) est 550 mg/g.

Utrilla et al. [11], ont étudié l'adsorption de trois tétracyclines (TC) (tétracycline, oxytétracycline et chlorotétracycline) sur le charbon actif et sur un adsorbant dérivé des boues et aussi l'utilisation combinée de micro-organisme et charbon actif pour l'élimination de ces molécules (bioadsorption). La capacité de l'adsorbant dérive des boues pour adsorber la TC est très élevé (512,1 – 672,0 mg/g) et beaucoup plus grande que celle des charbons actifs commerciales (65 - 471 mg/g). Cette capacité d'adsorption élevée est expliquée par la forte tendance de TC à former des ions complexes avec certains des ions métalliques présents dans ces matériaux (boues). La présence de bactéries pendant le processus d'adsorption des TC diminue leur adsorption / bio adsorption sur le charbon actif commercial.

Dans le même axe de recherche, Li et al. [16], ont étudiés l'adsorption de la tétracycline sur une hydroxyapatite incorporée par différentes teneurs en fer (Fe-HAP). Les résultats obtenus ont indiqués que Fe-HAP a une plus grande stabilité de dispersion et une plus grande capacité d'adsorption pour la TC comparé à HAP vierge (17 mg/g pour les Fe-HAP et 11 mg/g pour HAP vierge dans les conditions de T=25°C, [HAP]=1g/L, [TC]=60 mg/L et t=6h. Ils ont constaté que l'adsorption de la TC augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation du pH. De plus, ils ont

remarqué que l'addition d'ions Na^+ et Ca^{2+} à la solution de TC ne favorise en aucun cas l'adsorption.

Par ailleurs, Harja et al. [17] ont étudié l'adsorption de l'oxytétracycline (OTC) sur des poudres nanométriques d'hydroxyapatites synthétiques. Leurs résultats ont enregistré une capacité d'adsorption maximale de 291,32 mg/g pour les poudres calcinées et de 278,27 mg/g pour celles non calcinées à pH =8 et à température ambiante.

I.4 Adsorption

L'adsorption est une méthode efficace pour le traitement des déchets. Elle s'est avérée mieux que d'autres techniques pour sa flexibilité, simplicité de conception et facilité de mise en œuvre [18]. En effet la performance et l'efficacité de cette technique dépend d'une façon magistrale de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, ...etc. [19,18].

I.4.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui résulte d'une accumulation nette des substances à l'interface d'un solide. Elle regroupe un ensemble d'étapes (complexation à la surface du solide, diffusion et échange ionique) qui permet à des molécules ou atomes (adsorbâts) présents dans un liquide ou un gaz de se fixer à la surface d'un solide (adsorbant) [20, 21, 22].

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées de nature physique ou chimique, qui correspondent à des interactions électrostatiques ou à des réactions chimiques [23]. Ces forces qui sont à l'origine du phénomène d'adsorption, se traduisent par la formation d'un champ attractif capable d'attirer les molécules situées à l'interface des deux phases (Figure I-2) [24].

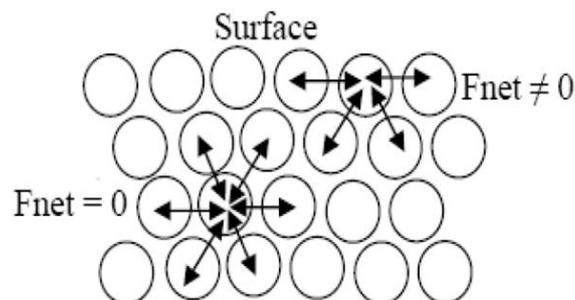


Figure I-2 : Représentation des forces intermoléculaires [24].

La nature de ces forces conduit respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [23].

I.4.1.1 Adsorption physique ou physisorption

La physisorption est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant). Il peut s'agir soit de force d'attraction-répulsion dites de Van der Waals, soit des forces d'interaction électronique dues à la polarité des surfaces et à la polarisation des molécules. La physisorption peut être caractérisée par sa rapidité, son énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol, sa basse température et sa réversibilité (molécules adsorbées non modifiées et désorption totale) [25].

I.4.1.2 Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est un processus impliquant des liaisons covalentes et parfois ioniques entre les atomes de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbât [26]. Ces liaisons de courte longueur ($< 30 \text{ \AA}$), sont fortement énergétiques [21]. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption (40 à 400 kJ/mol) et est favorisée par les températures élevées [27].

L'adsorption chimique est un processus sélectif généralement irréversible produisant une modification dans la structure des molécules adsorbées et engendre uniquement une couche monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbât et l'adsorbant exclut la possibilité de la formation de couches multimoléculaires [21].

I.4.2 Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant [28]. L'adsorption du soluté sur la surface d'un adsorbant se produit principalement en trois étapes placées en série (**Figure I-3**) :

- La première étape est le transfert de matière externe (couche limite) : Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant et ensuite le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains (diffusion extragranulaire de la matière) [23];
- La deuxième est le transfert de matière interne (dans la structure poreuse du solide) : les particules de fluide pénètrent à l'intérieure des pores [29], c'est le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites

actifs (transfert intragranulaire de la matière) [23]. Elle dépend du gradient de concentration du soluté [29];

- La dernière représente le processus d'adsorption, celle-ci est limitée par la vitesse de la réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [23].

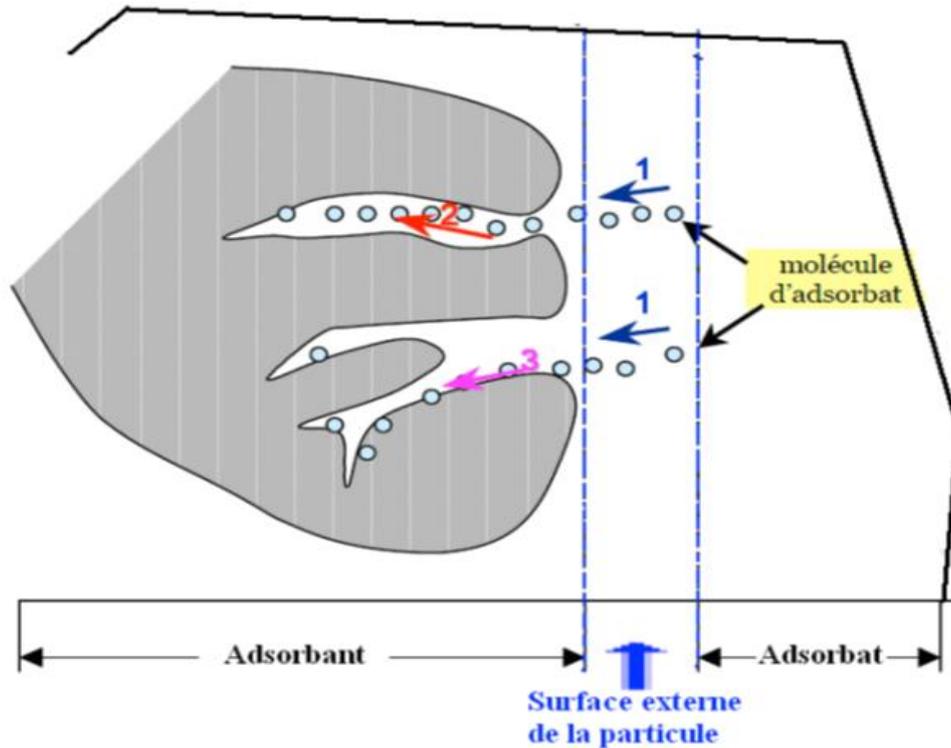


Figure I-3 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain.

1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- adsorption [30].

I.4.3 Facteurs influents sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [31,32]. Il s'agit des facteurs suivants :

I.4.3.1 Conditions opératoires

- **Température** : l'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomènes endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ [33];

- **pH** : le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. De ce fait, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [29];
- **Présence d'espèces compétitives** : en général, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce à s'adsorber sur l'adsorbant [29]. Yiming Li et al [16], ont trouvés que l'addition d'ions exogènes (Na^+ et Ca^{2+}) à une solution de Tétracycline entraîne une diminution de l'adsorption de celle-ci (tétracycline) sur des poudres d'hydroxyapatite incorporée au fer (Fe-HAP).

I.4.3.2 Nature de l'adsorbant

- **Surface spécifique**
La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. Plus la surface spécifique est grande, plus l'adsorption est meilleure, ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif [34].
- **Masse de l'adsorbant** : la capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante jusqu'à atteindre une limite. De fait du coût élevé de certains adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [35] ;
- **Nature des groupements fonctionnels** : bien que les propriétés précédemment situées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci. A titre d'exemple, la surface des charbons activés contient principalement des sites oxygénés et des sites aminés. Lors de l'étude de l'adsorption du phénol sur charbon actif, Ania et al. [36] ont constaté que l'adsorption du phénol sur des charbons de nature basique est plus importante que sur des charbons de nature acide ;
- **Porosité de l'adsorbant** : La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption. Le charbon macroporeux à une meilleure capacité d'adsorption que le charbon méso-poreux [37] ;

I.4.3.3 Nature de l'adsorbât

- **Solubilité** : la solubilité d'un adsorbât joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption [29] ;

- **Polarité** : un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbât soient de polarité voisine [29] ;
- **Structure moléculaire de l'adsorbât** : plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Chose qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules [29] ;
- **Masse moléculaire de l'adsorbât** : les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande [29].

I.4.4 Isothermes d'adsorption

I.4.4.1 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

Il est essentiel d'étudier les propriétés d'équilibre adsorbât/adsorbant. Les équilibres sont généralement représentés par les isothermes d'adsorption [38], donnant la relation entre la quantité adsorbée q_e et la concentration en soluté C_e à l'équilibre dans un solvant donné à une température constante, Il s'agit d'une relation non cinétique :

$$q_e = f(C_e) \quad (\text{Eq I.1})$$

Où :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide (mg/g),

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

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât/adsorbant étudié. Giles et al. [39], ont proposé un modèle général des isothermes d'adsorption qui comprend quatre classes nommées par convention S, L, H et C (**Figure I-4**).

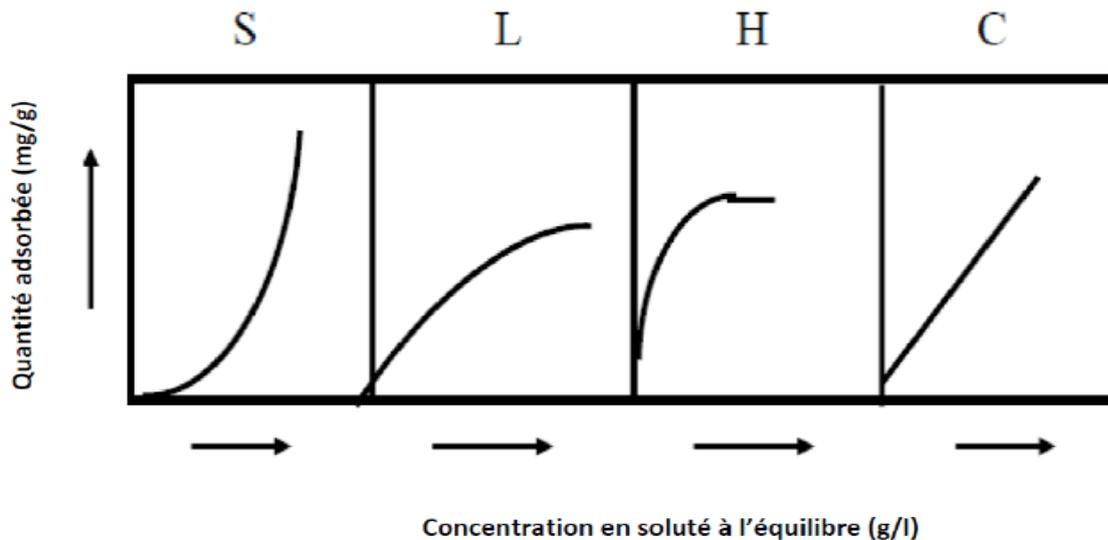


Figure I-4: Classes des différents isothermes d'adsorption d'après Giles et al. [39].

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

a) Isotherme de type L

Les isothermes de type L, à faible concentration de l'adsorbât en solution, présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elles sont souvent observées quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elles peuvent également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable l'interaction latérales [40].

b) Isotherme de type H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. La quantité adsorbée est 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 [41].

c) Isotherme de type S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce

comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement (cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel) et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [23].

d) Isotherme de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ce qui signifie que des sites sont créés au cours de l'adsorption. Ces isothermes sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'étaient pas préalablement ouverts [40]. Ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [41].

I.4.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles (Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T), Elovitch, Temkin, Kislev, Langmuir et Freundlich). Dans la littérature les modèles les plus utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

I.4.4.2.1 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est l'une des isothermes la plus utilisée parce qu'elle est simple et a la capacité de représenter les résultats expérimentaux à l'échelle des gammes de concentrations. Elle s'applique à l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes en négligeant les interactions entre les molécules adsorbées [42]. Cette isotherme repose sur les hypothèses suivantes :

- Tous les sites actifs sont identiques ;
- Adsorption en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface via la relation suivante :

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

Où :

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

$\frac{x}{m}$: taux de recouvrement (mg/g) ;

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

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

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

Aux faibles concentrations, c'est-à-dire quand $K_L C_e \ll 1$, la quantité adsorbée (q_e) augmente linéairement avec (C_e) et l'équation de Langmuir (**Eq I.2**) se réduit à : $q_e = q_m K_L C_e$. Cependant, aux fortes concentrations, c'est-à-dire quand $K_L C_e \gg 1$, la surface du solide est complètement saturée et l'équation (**Eq I.2**) est réduite à : $q_e = q_m$.

La forme linéaire de l'équation de Langmuir (**Eq I.2**) peut s'écrire comme suit :

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

En portant $\left(\frac{1}{q_e}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{C_e}\right)$, on obtient une droite de pente $\left(\frac{1}{q_m K_L}\right)$ et d'ordonnée à l'origine $\left(\frac{1}{q_m}\right)$. Ces deux données permettent la détermination de deux paramètres d'équilibre q_m et K_L .

I.4.4.2.2 Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [43]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq I.4})$$

Où :

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

K_f : constante de Freundlich ;

$\frac{1}{n}$: intensité d'adsorption.

La valeur de n détermine la nature de l'adsorption [44], si :

- n entre 2 à 10, l'adsorption est facile ;
- n entre 1 et 2, l'adsorption moyennement difficile ;
- n inférieur à 1, l'adsorption est plus faible

Les constantes de Freundlich K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme (**Eq I.4**) :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq I.5})$$

Le graphe décrivant $(\log q_e)$ en fonction de $(\log C_e)$ donne une droite de pente $\frac{1}{n}$, dont l'ordonnée à l'origine est $(\log K_f)$.

I.4.5 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [45]. En effet, la vitesse de réaction aboutissant à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide, dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants de ce dernier se fixent sur le matériau mais aussi de l'interaction adsorbât/adsorbant [46]. De ce fait, les modèles cinétiques d'adsorption sont divisés principalement en deux types : les modèles basés sur la réaction et les modèles fondés sur la diffusion.

I.4.5.1 Modèles basés sur la réaction

I.4.5.1.1 Modèle de pseudo - premier ordre

Lagergren [28] a supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité adsorbée (q_t) à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq I.6})$$

Où k_1 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

L'équation (**Eq I.6**) permet la détermination de la constante de vitesse d'adsorption des solutés. La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant t .

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

I.4.5.1.2 Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant compte à la fois de la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et de la fixation lente sur les sites d'énergie faible. Il est représenté par la formule suivante [47] :

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

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

L'intégration de cette équation entre l'instant initial et l'instant t conduit à :

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

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

I.4.5.2 Modèles basés sur la diffusion

I.4.5.2.1 Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [48] :

$$-\frac{dq_t}{dt} = k_D S_P (C_t - C_e) \quad (\text{Eq I. 10})$$

Où :

C_t : concentration à l'instant t du soluté en solution (mg/L) ;

k_D : coefficient de diffusion externe (cm.s^{-1}) ;

S_P : surface spécifique de la particule (m^2/g).

I.4.5.2.2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle suivant [49] :

$$q_t = k_d t^{1/2} + \theta \quad (\text{Eq I. 11})$$

Où :

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

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

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

I.5 Les adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les matériaux ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques [50]. Ils doivent avoir une porosité importante, un prix bas, une sélectivité élevée et une aptitude à être facilement régénérés [40]. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter leur porosité et leur pouvoir d'adsorption [51].

Beaucoup d'études ont été réalisées pour voir et comprendre le pouvoir de rétention des apatites (hydroxyapatite, phosphate de calcium, phosphate tricalcique...etc) naturels et synthétiques vis-à-vis des métaux lourds, colorants et molécules organiques contenus dans les sols et les eaux [17, 52-55]. Ce processus de rétention varie d'une famille d'apatite à une autre et dépend largement de leurs caractéristiques physicochimiques.

I.6 Apatites – Phosphates de calcium– Hydroxyapatites

L'apatite est un nom générique désignant des phosphates de chaux naturels. Ce sont des minéraux accessoires des roches éruptives et métamorphiques, fréquents en outre dans les gîtes phosphatés sédimentaires, appartient à la famille des phosphates de calcium, fluorés ou chlorés, très abondante dans la nature [56]. Le terme apatite, créé en 1808 par Werner, vient du grec « apataein » qui veut dire « tromper » [57]. Ce terme a été donné à une famille de minéraux répondant à la formule générique : $M_{10}(XO_4)Y_2$ où M représente généralement un cation bivalent (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , . . .), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{-3} , AsO_4^{-3} , VO_4^{-3} , MnO_4^{-3} , . . .) et Y un anion monovalent (OH , F^- , Cl^- , Br^- , . . .) [58].

I.6.1 Sources des apatites

Il existe deux sources d'apatites : la source naturelle et la source biologique.

I.6.1.1 Source naturelle

L'apatite naturelle se rencontre surtout dans les dépôts secondaires et dans les roches métamorphiques (roches sédimentaires et magmatiques) [29].

I.6.1.2 Source biologique

Les tissus osseux naturels sont assimilables à un matériau composite constitué de fibres organiques (le collagène) inscrites dans une matrice minérale qui a été identifiée comme étant un phosphate de calcium apatitique poly-substitué [57]. La répartition massique des deux phases dans le tissu varie selon la partie du corps considéré, ce qui amène à distinguer deux types de tissus osseux [59]:

L'os naturel a une composition massique moyenne de 60% de phase minérale, 15% de phase organique et 25% d'eau.

La dent se compose de la dentine et de l'email, c'est le deuxième tissu le plus dur de l'organisme.

I.6.2 Hydroxyapatites

Les hydroxyapatites (HAP), de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et de rapport atomique théorique $\frac{\text{Ca}}{\text{P}} = \frac{10}{6}$, sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie [60,61]. Les HAP biologiques sont les phosphates de calcium cristallins les plus fréquents et le premier constituant minéral des os, de l'email dentaire et de la dentine. Elles sont très modulables en termes de composition et morphologie, du moment qu'elles acceptent un nombre important de substitutions, qui engendrent des lacunes et des défauts dans leurs structures et qui les qualifient de déficitaires [62, 63]. Ainsi, cette possibilité de substitution, permet l'existence d'hydroxyapatite qui se traduit par [62] :

- La présence de lacunes en site cationique (Ca^{2+}) et anionique (OH^-) ;
- Un état de cristallinité d'autant plus médiocre et une solubilité d'autant plus grande que l'hydroxyapatite est éloignée de la stœchiométrie.

I.6.2.1 Structure cristalline

En général, l'HAP phosphocalcique stœchiométrique cristallise dans un système hexagonal, avec le groupe d'espace de symétrie $\text{P6}_3/\text{m}$ et les paramètres cristallographiques suivants [64, 65, 66] :

$$\underline{a} = \underline{b} = 9,418 \text{ \AA}, \quad \underline{c} = 6,884 \text{ \AA}, \quad \underline{\beta} = 120^\circ$$

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

La structure cristallographique de l'HAP illustrée sur la **Figure I-5** consiste en un empilement de tétraèdres d'ions phosphate qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c . Le premier type de tunnels de diamètre égal $2,5 \text{ \AA}$, correspond à l'axe ternaire du cristal, il est occupé par des ions calcium, notés Ca(I). Au nombre de quatre par maille, ils sont entourés de neuf atomes d'oxygène issus des groupements phosphate. Les 6 autres cations calcium, notés Ca(II) forment par ailleurs des triangles équilatéraux bordant le second type de tunnels dits « tunnels apatitiques » de diamètre compris entre 3 et $4,5 \text{ \AA}$. Les ions calcium Ca(II) sont entourés de six atomes d'oxygène provenant des tétraèdres de phosphate et du groupement hydroxyd. Les ions OH^- , quant à eux, sont localisés au centre de ces tunnels en position légèrement décalée du barycentre de chaque triangle équilatéral formé par les cations Ca(II) [66]. Cet arrangement dans la structure cristallographique de l'HAP lui attribue la formule détaillée suivante : $\text{Ca(I)}_4\text{Ca(II)}_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [67, 68].

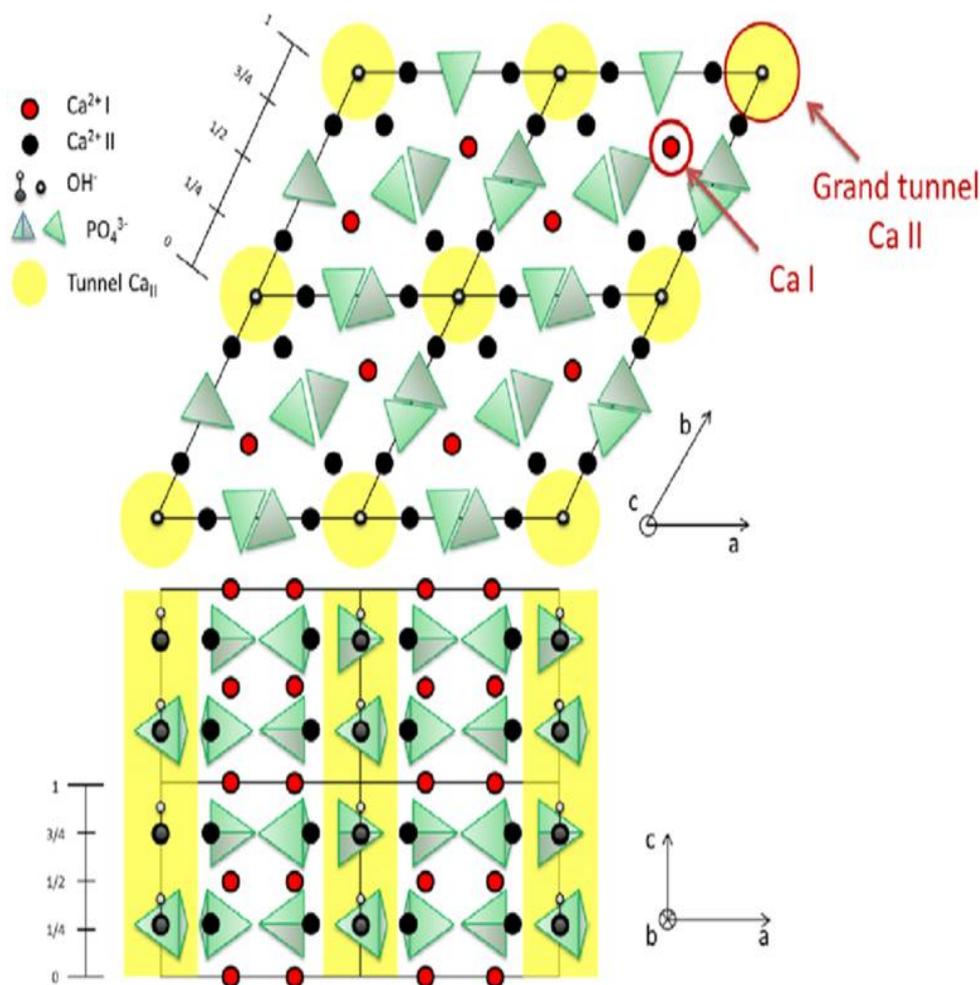


Figure I-5 : Projection de la structure de HAP sur les plans (001) et (010) [69].

I.6.2.2 Stœchiométrie

La stœchiométrie des hydroxyapatites est définie par le rapport $\frac{Ca}{P}$ et peut varier de 1,50 à 1,67. Cette dernière valeur correspond au matériau dit stœchiométrique de formulation $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

La substitution par des ions de charges différentes peut conduire à une variation du rapport entre les espèces, ce qui peut également se traduire par une variation du rapport $\frac{Ca}{P}$. Cependant, il existe d'autres causes à cet écart à la stœchiométrie qui peuvent se traduire par des systèmes globalement sous stœchiométriques, $\frac{Ca}{P} < 1,67$, mais aussi sur stœchiométrique avec $\frac{Ca}{P} > 1,67$ [70] :

- La sur-stœchiométrie découle de l'absence de prise en compte de la carbonatation du composé, pour lequel la stœchiométrie est définie par le rapport $\frac{Ca}{P+ion}$;
- La sous-stœchiométrie est un phénomène plus complexe, mais très courant, le plus souvent interprété par une déficience en calcium, associée à des lacunes en sites anioniques monovalents et à un changement de spéciation PO_4^{3-}/HPO_4^{2-} en sites phosphates.

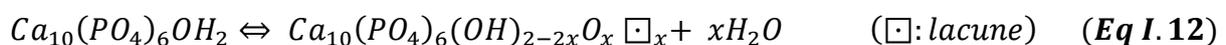
I.6.2.3 Propriétés de l'hydroxyapatite

Les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent essentiellement de leur processus de synthèse. L'hydroxyapatite présente des propriétés remarquables tels que :

I.6.2.3.1 Stabilité thermique

En raison de sa structure stable, l'HAP ne se décompose pas, en l'absence de l'eau, qu'à des températures très élevées [1300°C - 1400°C] [71]. La stabilité thermique des apatites dépend fortement de leur composition, de l'environnement et de la température de frittage [72].

L'apatite stœchiométrique peut contenir 2 à 3% d'eau, qui peut être facilement éliminée par chauffage à 600°C. Néanmoins, une perte supplémentaire d'eau au sein des tunnels du réseau cristallographique peut se produire à partir de 850°C sous air par la réaction :

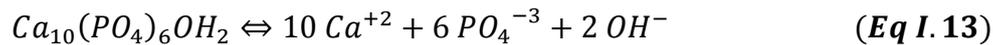


Cet équilibre indique qu'un chauffage :

- Sous vide en atmosphère sèche, favorise l'élimination d'eau et déplace l'équilibre à droite. Il y a donc une dégradation de HAP et formation d'une apatite ne contenant pas de OH⁻, appelée oxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆O ;
- En milieu humide, déplace l'équilibre à gauche et stabilise l'HAP.

I.6.2.3.2 Solubilité de l'HAP

L'équilibre de solubilité de l'HAP s'écrit sous forme :



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation K_{dp} , appelée produit de solubilité, défini comme suit :

$$K_{dp} = [Ca^{+2}]^{10}[PO_4^{-3}]^6[OH]^{-2} \quad (Eq I. 14)$$

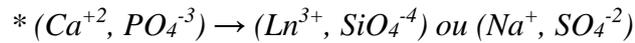
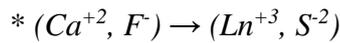
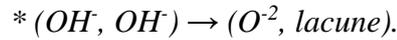
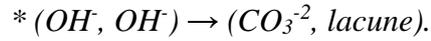
La solubilité de l'HAP dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité...). Notons par exemple que la présence de carbonates dans l'HAP augmente sa solubilité tandis que la présence de fluorures la diminue [64]. La solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque le pH ou la température de précipitation augmente [73].

I.6.2.3.3 Substitution dans le réseau apatite

Le réseau apatite est très flexible, il peut admettre à la fois des substitutions anioniques et cationiques. Ces différentes substitutions se traduisent sur le plan physico-chimique par des modifications de la structure apatitique, de manière générale : une baisse de cristallinité, une diminution de la stabilité thermique, ainsi qu'une augmentation de la solubilité [74].

Selon les règles de substitution de la Diadochie [64], plusieurs types de substitution sont possibles :

- Substitution d'un ion par un autre ion de même taille, mais de charge différente. Cette substitution ne change pas les paramètres cristallins ;
- Substitution d'un ion par un autre ion de même charge, mais de taille différente. Cette substitution entraîne une distorsion du réseau cristallin et par conséquent une variation des paramètres de la maille ;
- Substitution d'un ion par un ion de taille et de charges différentes. Ce type de substitution nécessite une compensation de charges qui peut être réalisée par :

Substitution couplée :**Création de lacunes :**

Le **Tableau I.2** répertorie, de manière non exhaustive, des exemples de substitutions d'ions de nature différente dans la matrice apatitique.

Tableau I.2 : Quelques substitutions dans la structure apatitique [75].

Me	XO ₄	Y
Ca ⁺² Sr ⁺² Cd ⁺²	PO ₄ ⁻³ SiO ₄ ⁻³ AsO ₄ ⁻³	OH ⁻ F ⁻ Cl ⁻
Mg ⁺² Ba ⁺² Pb ⁺²	SO ₄ ⁻³ MnO ₄ ⁻³ VO ₄ ⁻³	Br ⁻ I ⁻ □
Cu ⁺² Zn ⁺² □	CrO ₄ ⁻³ CO ₃ ⁻² HPO ₄ ⁻²	S ⁻² O ⁻² CO ₃ ⁻²
Na ⁺ K ⁺ U ⁺⁴	SiO ₄ ⁻⁴	

I.6.2.3.4 Surface d'hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface)

La réactivité chimique des minéraux est liée aux propriétés de leur surface [60]. L'hydroxyapatite présente en sa surface des sites réactionnels de natures différentes : des groupements fonctionnels phosphates et des groupements fonctionnels hydroxyles. Le diagramme de spéciation des apatites, qui résume les différents groupements actifs superficiels, est représenté sur la **Figure I.6**.

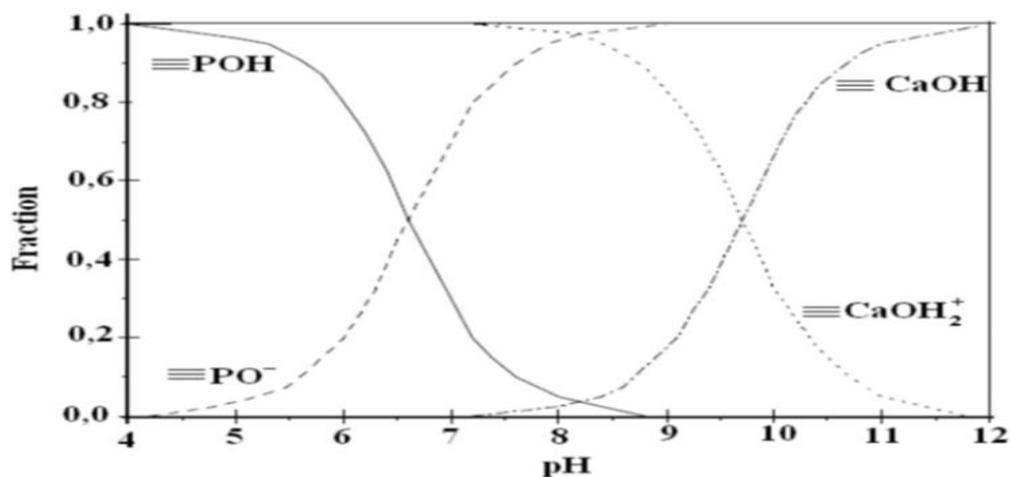


Figure I-6 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH [76].

Le diagramme indique la présence de plusieurs groupements à la surface des apatites : $=\text{PO}^-$, $=\text{CaOH}^{+2}$, $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{CaOH}$. La prédominance de ces derniers dépend essentiellement du pH de la solution. Ainsi, les groupements $=\text{PO}^-$ et $=\text{CaOH}^{2+}$ sont les sites prépondérants pour une valeur de $\text{pH}=\text{pH}_{\text{PCZ}}$ (charge nulle de la surface). Les sites $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{CaOH}$ deviennent quant à eux significatifs, respectivement pour une valeur de pH inférieure et supérieure à cette valeur [40]. Il est à noter que les groupements PO-H superficiels des apatites sont susceptibles d'intervenir dans les propriétés de surface en tant que sites acides de Bronsted [77].

I.6.3 Méthode de synthèse et d'élaboration

L'hydroxyapatite peut être extraite directement des sources naturelles (os, dents, phosphate noir...etc) ou synthétisée via :

- 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 ;
- La voie humide qui fait intervenir des réactions de précipitation en phase aqueuse [78]. Cette voie renferme les méthodes de synthèse par précipitation, sol-gel, hydrothermale...etc.

I.6.4 Caractérisation

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Ce travail n'abordera que les deux principales méthodes rencontrées couramment dans la littérature, les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) ainsi que les diffractogrammes des rayons X (DRX).

I.6.4.1 Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite

Le spectre IR d'une poudre d'hydroxyapatite montre des bandes caractéristiques des groupements (OH^-) et (PO_3^{4-}) [79,80]. Ce spectre et ces bandes sont représentés sur la **Figure I-7**.

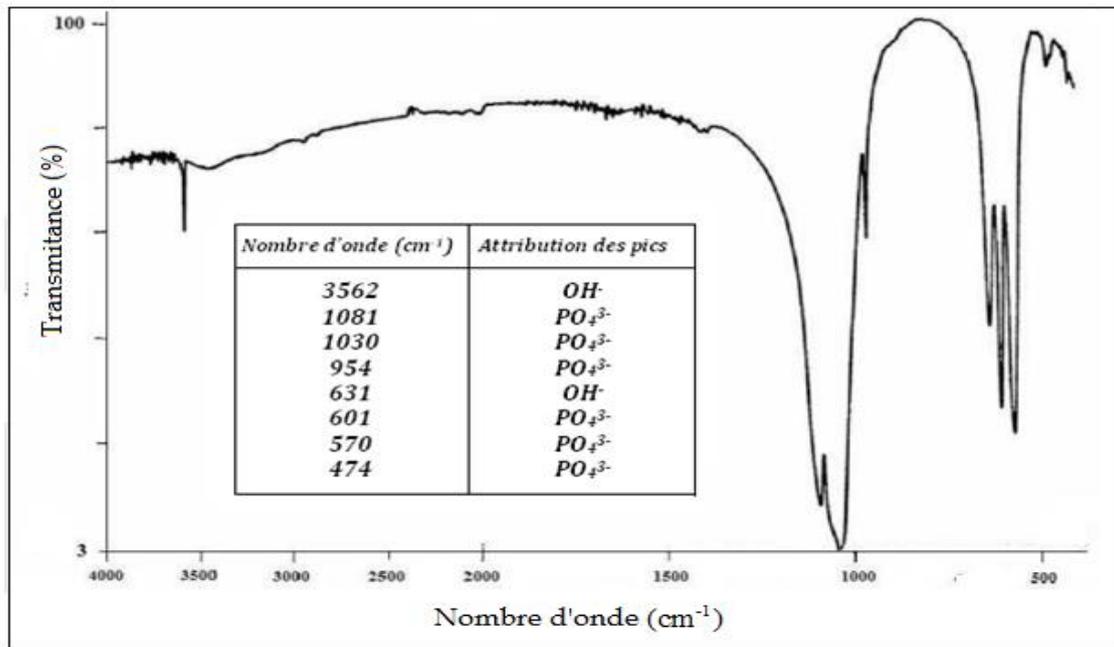


Figure I-7 : Spectre IR de l'hydroxyapatite [81].

I.6.4.2 Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite

Le diffractogramme DRX d'une hydroxyapatite commerciale préparée par la méthode de précipitation en solution aqueuse est reporté sur la **Figure I-8**. L'indexation des raies ainsi que leur intensité sont regroupées dans le tableau de la figure [60].

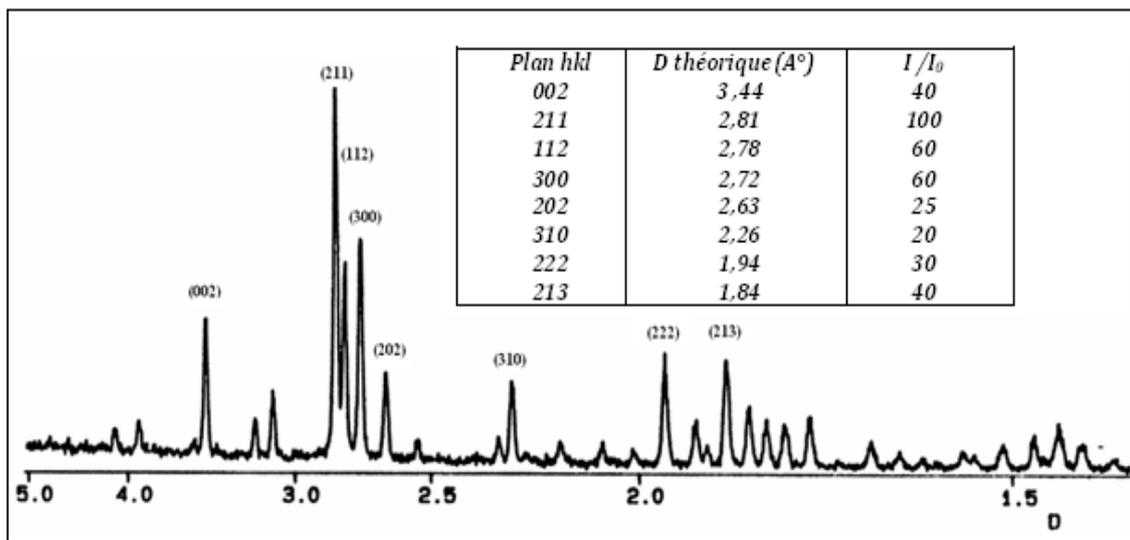


Figure I-8 : Diffractogramme DRX de l'hydroxyapatite [93].

I.6.5 Utilisations de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite trouve des applications dans divers domaines :

I.6.5.1 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 bioactivité [82]. Elle est utilisée comme substituts osseux, dentaires, ou encore dans le recouvrement des prothèses [83].

I.6.5.2 Domaine industriel

L'hydroxyapatite est employée comme catalyseur pour des réactions de déshydrogénation des alcools [84]. 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 [60].

I.6.5.3 Domaine environnemental

L'hydroxyapatite est largement utilisée comme adsorbant des molécules organiques et des métaux lourds [16, 52-54]. Cette propriété est exploitée dans le domaine de la purification des eaux et des sols. Les résultats publiés dans la littérature confirment leur efficacité.

Références bibliographiques

- [1] **M. Arezoug, I. Ait-Ouali**, Valorisation de déchets textiles (coton et viscose) en charbons actifs en vue de l'élimination par adsorption de l'acide clofibrique, la tétracycline et le paracétamol, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, (2015).
- [2] **T. Heberer**, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, pp 5-17, (2002).
- [3] **C. Boillot, C. Bazin, F. Tissot-Guerras, J. Droguet, M. Perraud, J.C. Cetre**, Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities. *Science of the Total Environment*, 403, pp 113-129, (2008).
- [4] **F. Akkouche, K. Aloui**, Synthèse de catalyseurs Bentonite-Cuivre pour l'élimination de la Tétracycline par le procédé Fenton : Modélisation et optimisation par les plans d'expériences, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, (2013).
- [5] **S. Yahiat**, Traitement des perturbateurs endocriniens par un procédé intégré: Photocatalyse-Biodégradation. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, (2010).
- [6] **N. Prado**, Gestion globale du lisier frais par bioréacteur a membranes immergées –impact et devenir des antibiotiques vétérinaires au sein du réacteur. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, (2008).
- [7] **D. Yala, A.S. Merad D. Mohamedi, M.N. Ouar Korich**, Classification et mode d'action des antibiotiques, Médecine de Maghreb, (2001).
- [8] **J. S. Jeong, W. Song, W.J. Cooper, J. Jung, J. Greaves**, Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes, *Chemosphere*, 78, pp 533–540, (2010).
- [9] **J. M. Pepin**, Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement, Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Canada, (2006).
- [10] Estimation Program Interface (EPI). Suite, V3.12. USEPA (United States Environmental Protection Agency), Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington DC, (2000).

- [11] **J. R. Utrilla, C.V. G. Pacheco, M. S. Polo, J. J. López, P. Peñalver, O. Pérez**, Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 131, pp 16-24, (2013).
- [12] **C. G. Daughton, T. A. Ternes**, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of Subtle Change, *Environmental Health Perspectives*, 107, pp 907-938, (1999).
- [13] **I. Yahiaoui**, Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, (2013).
- [14] **P.H. Chang, Z. Li, J.S. Jean, W.T. Jiang, C.J. Wang, K.H. Lin**, Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite, *Applied Clay Science*, 67–68, pp 158–163, (2012).
- [15] **J. T. Pérez, C. Gérente, Y. Sustainable**, Activated Carbons from Agricultural Residues Dedicated to Antibiotic Removal by Adsorption, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20, pp 524-529, (2012).
- [16] **Y. Li, S. Wang, Y. Zhang, R. Han, W. Wei**, Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation, *Journal of Molecular Liquids*, 247, pp 171–181, (2017).
- [17] **M. Harja, G. Ciobanu**, Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite, *Science of the Total Environment*, 628–629, pp 36–43, (2018).
- [18] **A. Kellfaoui**, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie, (2012).
- [19] **L.V. Constantin, S. Iconaru, S. Ciobanu**, Europium doped hydroxyapatite for applications in environmental field, *Romanian Reports in Physics*, 64, pp 788–794, (2012).
- [20] **S. El Asri**, Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse de Doctorat, Université de Agdal, Maroc, (2009).

- [21] **C. Verwilghen**, Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France, (2006).
- [22] **N. Barka**, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro—polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire de fin d'étude Diplôme d'Etudes Supérieures Approfondies (DESA), Université de Akadir, Maroc, (2004).
- [23] **N. Barka**, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, Université agadir, Maroc, (2008).
- [24] **M. P. CAL**, Caractérisation de la capacité d'adsorption de tissus de charbons actifs non traité et traité chimiquement pour l'adsorption d'une phase gazeuse, Thèse de Doctorat, Université de Urbana-Champaign, USA, (1994).
- [25] **C. M. Créanga**, Procédé AD-OX d'élimination de polluant catalytique, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, (2010).
- [26] **M. R. Huxstep**, Inorganic contaminant removal from potable water by reverse osmosis, (Task 49AS, Treatment of small community water supplies by reverse osmosis), Progress Community Water Association, U.S. Environmental Protection Agency, (1982).
- [27] **E. Benaïssa**, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, Algérie, (2012).
- [28] **S. Lagergren**, About the theory of so-called adsorption of soluble substance, K. Svenska vetenskapsakad handlingar, 24, pp 1-39, (1898).
- [29] **S. MESKI**, Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, (2012).
- [30] **S.J. Huang, Y.L. Tsai, Y.L. Lee, C.P. Lin, J.C.C. Chan**, Structural Model of Rat Dentin Revisited, *Chemistry of Materials.*, 21, pp 2583-2585, (2009).
- [31] **C. Perrat**, Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption, Mémoire de DEA, INSA Lyon, France, (2001).

- [32] **M. Mekaoui**, Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo dégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau, Thèse de Doctorat, Université de Rabat, Maroc, (2001).
- [33] **C. Cardot**, Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus, Edition Ellipses, (1999).
- [34] **F. Bouchemal, S. Achour**, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain, Larhyss Journal, 6, pp 81-89, (2007).
- [35] **Q. Riaz, R. Abdul Hameed**, A study of Adsorption of phénol by activated carbon from aqueous solutions, Turkish Journal of Chemistry, 26, pp 357-361, (2002).
- [36] **C.O Ania, J.B Para, J.J Pis**, Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal, Fuel Processing Technology, 77-78, pp 337-343, 2002.
- [37] **R. Moletta**, Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires, 2^{ème} Edition, Lavoisier, pp 587-591, (2006).
- [38] **M. Bennajah**, Traitement des rejets industriels liquide électrocoagulation /électroflotation en réacteur airlift, Thèse de Doctorat, INP de Toulouse, France, (2007).
- [39] **C. H. Giles, D. Smith**, A general treatment and classification of the solute adsorption, Journal of Colloid and Interface Science, 47, pp 755-765, (1974).
- [40] **N. Yahyaoui**, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbaonate de calcuim, hydroxuaapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi ouzou, Algérie, (2012).
- [41] **G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenkenet, V. Barthese, M.Krimissa**, Sorption isotherme: a reviw on physical bases Modelling and measurement, Applied Geochemistry, 22, pp 249-275, (2011).
- [42] **P.W. Atkins**, Physical Chemistry, 5th Edition, Freeman, New York, USA, (1994).
- [43] **H. Lata, V.K. Garg, R.K. Gupta**, Adsorptive removal of basic dye by chemically activated parthenium biomass: equilibrium and kinetic modelling. Desalination, 219, pp 250–26, (2008).

- [44] **R.E. Treybal.**, Mass transfert operation, 3rd Edition, Mcgraw – Hill Book Company, (1984).
- [45] **E. Errais**, Réactivité de surface d'argile naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France, (2011).
- [46] **A. Gücek, S. S. Sener, S. Bilgen, M.A. Mazmancı**, Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, pp 53–60, (2005).
- [47] **C.C. Travis, E.L. Etnier**, A survey of sorption relationships for reactive solutes, *Journal of Environmental Quality*, 10, pp 3-17, (1981).
- [48] **F. Edeline**, L'épuration physico-chimique des eaux théorie et technologie, Edition Liège Cebedoc Paris Lavoisier, (1992).
- [49] **L. Yang**, The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle, *Water Research*, 37, pp 1535-1544, (2003).
- [50] **Z. Belkacemi**, Modélisation et étude de la faisabilité d'un réfrigérateur solaire à adsorption, Mémoire de Magister, Université de Batna, Algérie, (2007).
- [51] **O. Bouras**, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université limoges, France, (2003).
- [52] **S. Meski, H. Khireddine, S. Ziani, S. Rengaraj, M. Sillanpaa**, Comparative study on the removal of zinc(II) by bovine bone, billy goat bone and synthetic hydroxyapatite, *Desalination and Water Treatment*, 16, pp 1–11, (2010).
- [53] **M.A. Pizzoccaro, O. Nikel, S. Sene, C. Philippe, P. Hubert Mutin, S. Bégu, D. Vashishth, D. Laurencin**, Adsorption of benzoxaboroles on hydroxyapatite phases, *Acta Biomaterialia*, 41, pp 342–350, (2016).
- [54] **A. Carlos, S. de Souzaa, A. Paula, V. Colombo, R.M. Souto, C. M. Silva-Boghossian, J.M. Granjeiro, G. A. Gutemberg, A.M. Rossi, M. Helena, M. R. Leão**, Adsorption of chlorhexidine on synthetic hydroxyapatite and in vitro biological activity, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 87, pp 310– 318, (2011).

[55] **F. Salhamen**, Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium : conditions, quantifications et mécanismes, Thèse de Doctorat, Université de Rabat, Maroc, (2012).

[56] **S. Stephane**, Etude des effets d'auto irradiation dans des matériaux à structure apatitique, Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay, France, (2000).

[57] **L. EL Hammari**, Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : processus d'adsorption, Thèse de Doctorat, Université Mohammed de Rabat, Maroc, (2007).

[58] **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 de Rabat, Maroc, (2007).

[59] **F. C. M. Driessens**, The mineral in bone, dentin and tooth enamel, Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, 89, pp 663- 689, (1980).

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

[61] **I. Demnati**, Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2011).

[62] **F. N. Sima**, Synthèse de nanostructures hybrides diélectriques (phosphates de calcium+ protéines) par techniques laser avancées : Etudes structurales, biochimiques et biologiques, Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, France, (2011).

[63] **F. Fernane, S. Boudia, Y. Lateb, H. Saouli, J. P. Sharrock**, Les apatites naturelles et leurs interactions avec les cations métalliques en milieu aqueux, UMMTO 2 LERISM – UPS - Toulouse, (2011).

[64] **J. C. Elliott**, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, studies Inorganic chemistry, 18, 1st Edition, (1994).

[65] **J. C. Elliott, R. M. Wilson, S. E. P. Dowker**, Apatite structures, JCPDS : International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis, 4, pp 172-181, (2002).

- [66] **E. M. R. Munoz**, Hydroxyapatite-based materials: Synthesis and Characterization, Biomedical Engineering – Frontiers and Challenges, pp 75-98, (2011).
- [67] **M. Hadioui**, Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2007).
- [68] **L. El Hammari, A. Laghzizil, A. Saoiabi, M.Meyer, P. Barboux**, Some factors affecting the removal of lead (II) ions from aqueous solution by porous calcium hydroxyapatite: relationships between surface and adsorption Properties, Adsorption Science and Technology, 24, pp 506-516, (2006).
- [69] **A. Boyer**, Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo silicates, Thèse de Doctorat, ENSM Saint-Etienne, France, (2014).
- [70] **S. D. Gracia**, Les hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : Vers l'identification des sites actifs, Thèse de Doctorat, Université de Paris-VI, France, (2012).
- [71] **M. Chkeir**, Synthèse de gel phosphocalciques issus de déchets industriels carbonates caractérisation physico-chimique, thermique et rhéologique, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2011).
- [72] **C. Benaqqa**, Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : Cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tri-calcique, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, France, (2003).
- [73] **F. Cabanes**, Déphosphoration des effluents : Précipitation et valorisation du phosphore, Thèse de Doctorat, INP de Toulouse, France, (2006).
- [74] **H. Morgan, R.M. Wilson, J.C. Elliott, S.E.P. Dowker, P. Anderson**, Preparation and characterisation of monoclinic hydroxyapatite and its precipitated carbonate apatite intermediate, Biomaterials, 21, pp 617-627, (2000).
- [75] **Y. Xu, F. W. Schwartz**, Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solution, Journal of Contaminant Hydrology, 115, pp 187-206, (1994).
- [76] **W. Amar**, Phosphate nanostructure à mésoporosité contrôlée préparé à l'aide d'agents structurants bas coût et phosphates hybrides organiques-inorganiques obtenus via la

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

[77] **M. Ben Osman**, Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol à la structure des hydroxyapatites : mode de fonctionnement, Thèse de Doctorat, Université de Paris-VI, France, (2014).

[78] **F. Yataghene, N. Ferguene**, Préparation de l'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs : Application pour l'adsorption du plomb, Mémoire d'Ingénieur, Université de Bejaia, Algérie, (2009).

[79] **A. Slószarczyk, C. Paluskiewicz, M. Gawlicki & Z. Paszkiewicz**, The FTIR spectroscopy and QXRD studies of calcium phosphate based materials produced from the powder precursors with different Ca/P ratios, *Ceramics International*, 23, pp 297–304, (1997).

[80] **Y. Liu, D. Hou, G. Wang**, A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods, *Materials Chemistry and Physics*, 86, pp 69–73, (2004).

[81] **M. Mourabet**, Modélisation et optimisation de l'adsorption des ions fluorure sur des phosphates de calcium, Thèse de Doctorat, Université de Kénitra, Maroc, (2014).

[82] **Z. Hatim, J. Maghnouj, M. El-Kahlaoui, F. Abida**, Préparation de biocéramiques d'hydroxyapatite à partir de poudre obtenue par précipitation en milieu aqueux, Université El-Jadida, Maroc, (2006).

[83] **M. Banu**, Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment, Thèse de Doctorat, INP de Toulouse, France, (2005).

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

Chapitre II

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre nous allons décrire le protocole expérimental ayant permis de préparer l'adsorbant (hydroxyapatite) à partir d'un déchet naturel (os de poulet), le mode de préparation des solutions ainsi que le dispositif expérimental adopté pour réaliser la mise en contact de notre HAP vis-à-vis des solutions contenant la tétracycline (TC). Les différentes techniques d'analyse et de mesure utilisées pour suivre l'évolution du procédé d'adsorption élaboré et déterminer les propriétés physicochimiques de la poudre synthétisée sont aussi présentées.

II.1 Préparation de l'adsorbant

Dans notre travail, nous avons essayé de valoriser un déchet agroalimentaire très abondant dans notre environnement dans le but d'élaborer des adsorbants moins coûteux. De ce fait, la poudre d'HAP utilisée comme adsorbant a été extraite à partir des os de poulet via la procédure rapportée par Meski et al. [1]. Ainsi, les os de poulet collectés ont été nettoyés des impuretés adhérentes et des substances grasses, composées des ligaments et des tissus, collées à leur surface puis lavés et dégraissés à ébullition pendant 8 heures dans l'eau de robinet, régénérée dans un intervalle de temps de 1 heure. Les os ainsi nettoyés sont séchés dans l'étuve à 100°C pendant 24 heures puis découpés et concassés en petits morceaux pour être ensuite broyés à l'aide d'un broyeur de marque Retsch BRM 200 dans le but de produire une poudre naturelle crue notée HAPn1. Une fois la poudre est obtenue, elle est calcinée dans un four à moufle à 900°C pendant 3 heures (paramètres optimisés par des études préliminaires). Avant d'être caractérisée, cette poudre est de nouveau broyée et tamisée afin d'obtenir une hydroxyapatite calcinée notée HAPn2, ayant une granulométrie inférieure ou égale à 50 μm ($\Phi \leq 50 \mu\text{m}$). La **Figure II-1** représente un schéma récapitulatif de l'élaboration de la poudre d'hydroxyapatite naturelle HAPn.

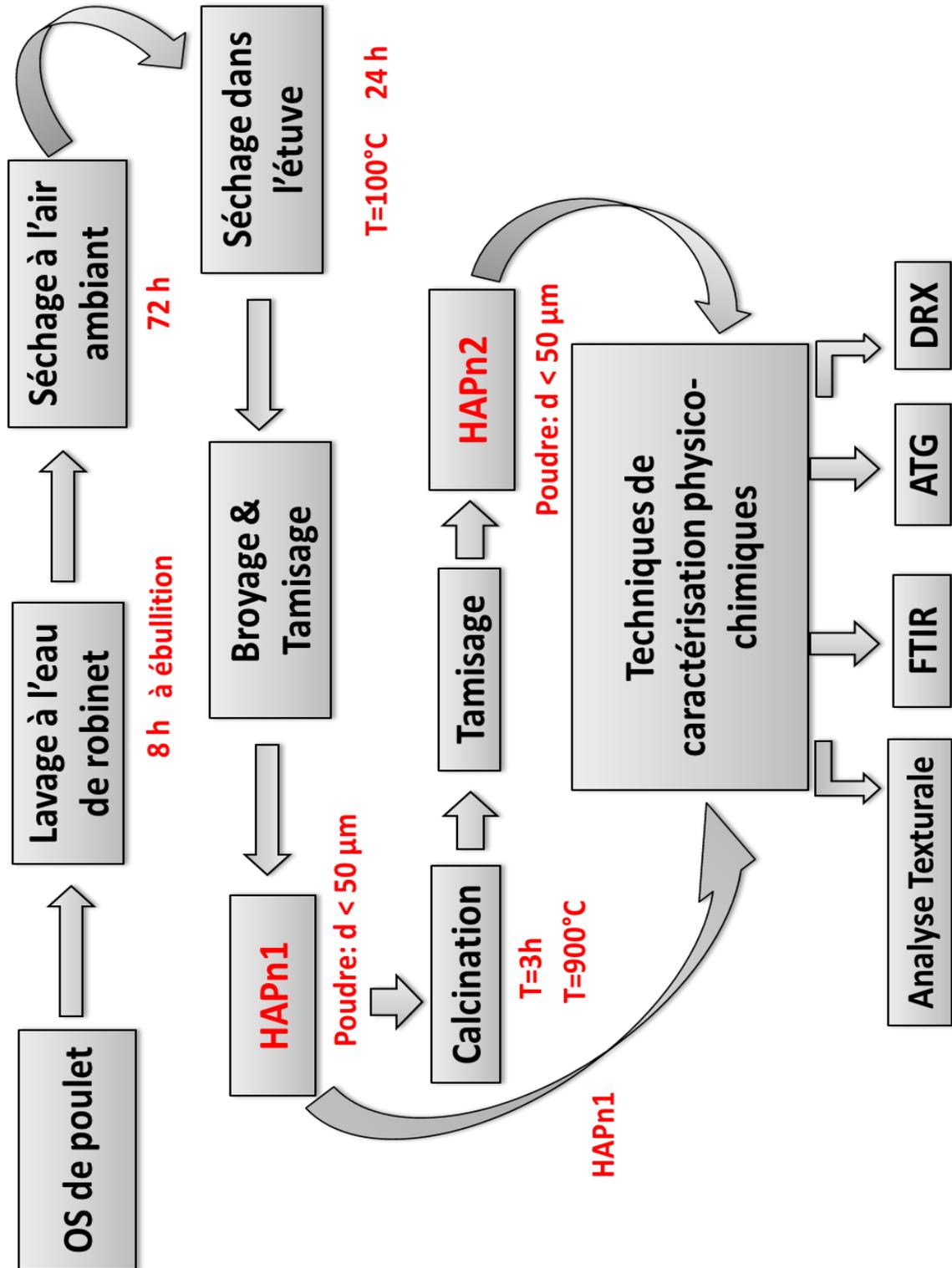


Figure II-1 : Schéma récapitulatif de l'élaboration de poudre hydroxyapatite naturelle HAPn.

II.2 Techniques de caractérisations physico-chimiques

II.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique se base sur la mesure d'une propriété particulière qui varie en fonction de la température et du temps [2]. L'ATG est une technique expérimentale qui permet la caractérisation d'un échantillon par mesure, en continu, de la variation de sa masse lorsque celui-ci est soumis à un changement de température. Ainsi, la calibration porte sur la masse, la température et le temps [3]. L'ATG permet aussi de détecter les différentes transformations thermiques susceptibles de se produire lorsque le matériau subit le processus de pyrolyse [2].

La poudre d'hydroxyapatite naturelle HAPn1 (crue) a été analysée en utilisant un appareillage thermogravimétrique de type LINESIS SPA PT 1600. L'échantillon placé dans la nacelle d'alumine de la balance en quartz de l'enceinte thermogravimétrique a été porté à 1000°C, sous un flux d'azote de 150ml/min à une vitesse de chauffe de 10°C/min.

II.2.2 Analyse par spectrophotométrie Infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus efficaces et répandues pour l'identification des groupements fonctionnels organiques et/ou inorganiques présents dans une molécule à partir de leurs propriétés vibrationnelles [4,5].

Les pastilles d'analyse de nos échantillons d'hydroxyapatite : HAPn1 (crue) et HAPn2 (calcinée) ont été préparées à partir d'un mélange d'HAPn (1% massique) et de KBr (99% massique) compressé dans une matrice en acier. Les spectres infrarouges de ces différents échantillons ont été réalisés avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type : IRAffinity-1, Shimadzu-8300 IR-TF, piloté par ordinateur. Les spectres sont enregistrés dans la région allant de 4000 - 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

II.2.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines à l'aide d'un diffractomètre de poudre. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et les paramètres cristallographiques [3,6].

L'analyse des phases cristallines présentes au sein de nos poudres a été effectuée sur un diffractomètre model Expert prof panalytical (MPD/système vertical θ/θ). Les différents diffractogrammes ont été collectés dans les conditions d'utilisation $U= 40 \text{ kV}$, $I= 30 \text{ mA}$, pour une radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ et des angles (2θ) compris entre 20 et

60°, avec un pas de 0,01 et un temps de comptage de 6s par pas. Les différents composés présents ont été identifiés grâce à la base de données ICDD-PDF (International Center for Diffraction Data-Powder Diffraction Files) qui recense la position et l'intensité relative de chacun des pics émis par un composé.

II.2.4 Texture de l'hydroxyapatite

Les caractéristiques texturales de l'hydroxyapatite (porosité, volume poreux...) jouent un rôle important au niveau de sa capacité et sa cinétique d'adsorption. Elles sont déterminées via le protocole appelé : Déplacement de liquide, rapporté par Zamoume [7], Yanovska et al. [8] et Narbat et al. [9] :

II.2.4.1 Masse volumique réelle

L'échantillon d'hydroxyapatite calcinée HAPn2 a été placé dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures afin de le débarrasser de toute son humidité. Une quantité de masse connue de HAPn2 a été mise dans un pycnomètre qui a été rempli jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée de masse (m_{eau}). La connaissance du volume du pycnomètre (V_{pyc}), de la masse de HAPn2 utilisé (m_{HAPn2}) et de la masse totale du pycnomètre rempli (m_T) permet de calculer la masse volumique réelle ($\rho_{réelle}$) de HAPn2 à partir de l'équation suivante :

$$\rho_{réelle} (g \cdot cm^{-3}) = \frac{m_{HAPn2}}{V_{réel\ de\ HAPn2}} \quad (Eq\ II.1)$$

Avec :

$$m_T = m_{HAPn2} + m_{eau} ; \quad V_{réel\ de\ HAPn2} = V_{pyc} - V_{eau} ; \quad V_{eau} = \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}$$

II.2.4.2 Masse volumique apparente

La méthode utilisée consistait à introduire dans une éprouvette préalablement lavée et séchée, une quantité de HAPn2 correspondant à un volume apparent quelconque. Pour éviter l'adhésion de la poudre sur les parois de l'éprouvette, il est nécessaire de secouer l'ensemble afin d'obtenir un bon tassement de la poudre. La connaissance de la masse de l'échantillon (m_{HAPn2}) et du volume apparent (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente (ρ_{app}) de HAPn2 via l'équation ci-dessous :

$$\rho_{app} (g \cdot cm^{-3}) = \frac{m_{HAPn2}}{V_{app}} \quad (Eq\ II.2)$$

II.2.4.3 Volume poreux total et porosité

Le volume poreux total de HAPn2 que nous avons exprimé par V.P.T ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) a été calculé à partir de la formule ci-dessous :

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

Cependant, sa porosité ε (%) a été déterminée comme suit :

$$\varepsilon(\%) = 100 - \left(\frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}} \right) \quad (\text{Eq II. 4})$$

II.2.4.4 Détermination du point de charge zéro (pH_{PZC})

Par définition, le pH_{PZC} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide immergé dans cette dernière est nulle. Ainsi, la procédure suivie pour la détermination du pH_{PZC} de notre HAPn2 est celle proposée par Rivera – Utrilla et al. [10]. Pour ce faire, des solutions de 50 ml de NaCl (0,01M) ont été préparées dans plusieurs erlens. Leurs pH ont été ajustés au moyen des solutions de NaOH ou de HCl (0,01M). Une fois le pH est constant, une masse $m_{\text{HAPn2}} = 0,15\text{g}$ de HAPn2 a été rajouté dans chaque erlen. Ces derniers ont été scellés et agités pendant 24 heures. Les filtrats ont été récupérés et leurs pH ont été mesurés. Le pH_{PZC} correspond au point où : $\text{pH}_i = \text{pH}_f$ [10].

II.3 Application de HAPn2 dans l'adsorption de la tétracycline (TC)

Pour évaluer la capacité d'adsorption de notre poudre HAPn2, nous l'avons testé comme adsorbant pour récupérer les molécules de tétracycline (TC).

II.3.1 Préparation des solutions

En tant que l'une des familles d'antibiotiques les plus importantes, les tétracyclines (TC) (Figure II-2) sont le deuxième antimicrobien le plus utilisé au monde, avec des applications en thérapie humaine et dans l'industrie du bétail [11,12].

La solution mère de tétracycline a été préparée par dissolution de 1g de tétracycline dans un litre d'eau distillée. C'est à partir de cette solution mère que les solutions filles étudiées à différentes concentrations : 25, 50, 75 et 100 mg/L ont été obtenues. Les caractéristiques physico-chimiques de la tétracycline utilisée sont illustrées dans le Tableau II.1 ci-dessous :

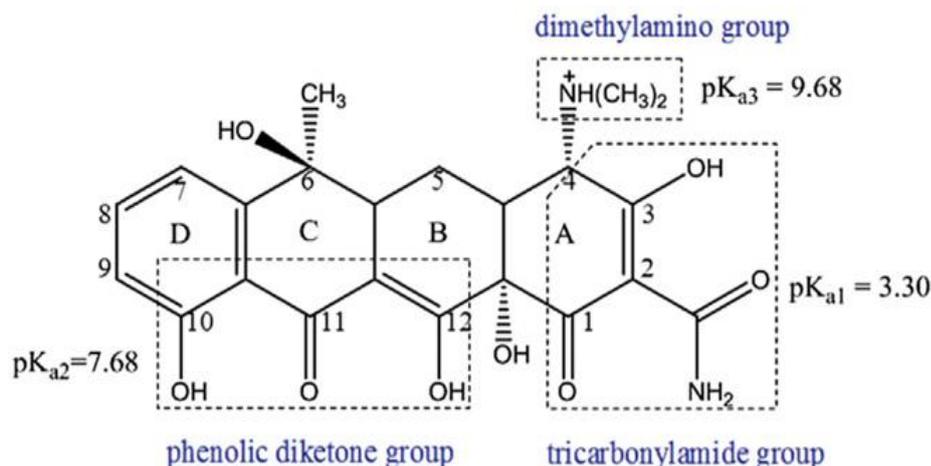


Figure II-2 : Formule développée de la tétracycline (TC) [13].

Tableau II. 1 : Caractéristiques physico- chimiques de la tétracycline (TC) [14].

Nom	Formule brute	Masse molaire	pK _a	solubilité
Tétracycline	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	444,4 g/mol	pK _{a1} = 3,3 pK _{a2} = 7,68 pK _{a3} = 9,68	231 mg·L ⁻¹ d'eau à 25 °C

II.3.2 Procédure expérimentale

Toutes les expériences de l'adsorption de la tétracycline (TC) par HAPn2, effectuées au cours de notre étude, ont été réalisées dans un réacteur batch (**FigureII-3**). Pour cela, une masse connue d'adsorbant HAPn2 (m_{HAPn2}) est mise en contact avec 250 ml d'une solution de tétracycline de concentration [TC]₀, de pH et de température désirés. L'ensemble ainsi préparé est soumis à une agitation magnétique fixée à 300 tr/min pendant 90 min. Le suivi de la concentration résiduelle de la solution en fonction du temps de contact adsorbât-adsorbant est accompli en faisant des prélèvements de mélange à des intervalles de temps bien définis. Les échantillons prélevés sont immédiatement filtrés à l'aide d'un micro-filtre de porosité 45µm, puis conservés, avant l'analyse, dans des tubes hermétiquement fermés.

Afin de déterminer la quantité de tétracycline (TC) adsorbée par la matrice HAPn2 en fonction du temps, les adsorbâts ainsi filtrés sont analysés par mesure d'absorbance via un spectrophotomètre UV-Visible de type MACHEREY-NAGEL à la longueur d'onde $\lambda = 356,6$ nm (obtenue par un balayage spectral entre 200 et 800 nm). Les résultats de cette

analyse sont reportés à la gamme d'étalon de tétracycline illustrée sur la courbe d'étalonnage de la **Figure II-4**.

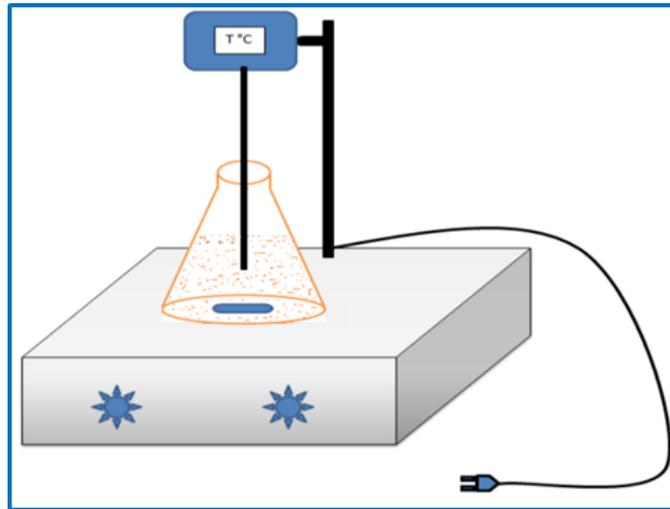


Figure II-3 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

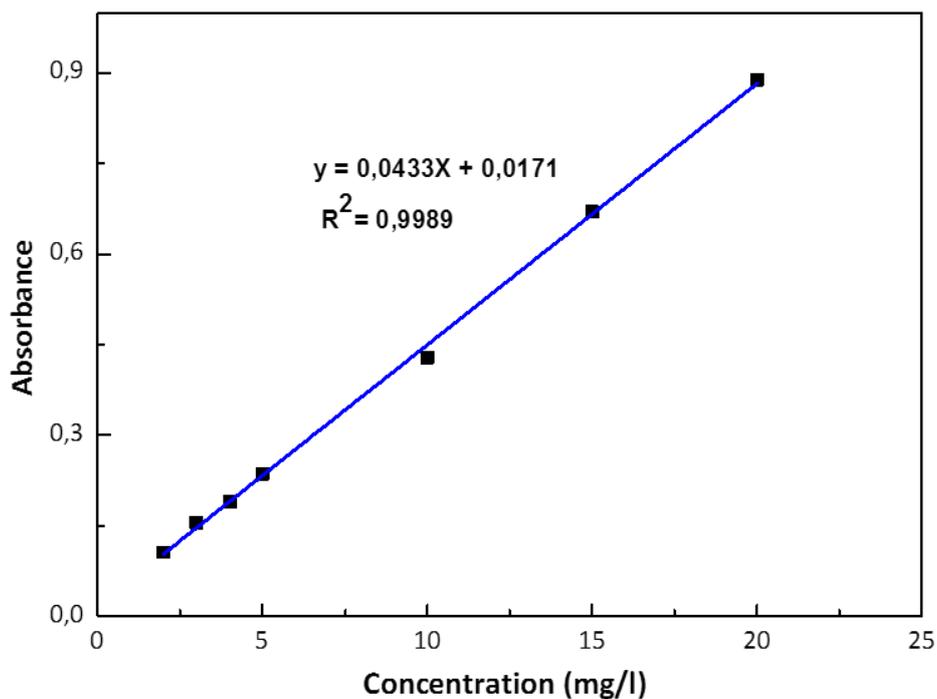


Figure II-4 : Courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration en tétracycline à $\lambda=356,6$ nm.

II.3.3 Analyse par spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophométrie d'absorption UV-Visible consiste à mesurer l'atténuation de la lumière traversant un milieu pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes. Cette technique repose sur la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \log(I_0/I) = \varepsilon(\lambda) C_i \cdot L \quad (\text{Eq II.5})$$

Où :

A : absorbance ;

I_0 : intensité du rayon incident ;

I : intensité du rayon transmis ;

L : épaisseur de la solution traversée (cm) ;

C_i : concentration molaire du composé i (mol. L⁻¹) ;

$\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (L.mol⁻¹.cm⁻¹) ;

λ : longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule à différente forme. Cette loi est valable pour des solutions diluées [15].

Références bibliographiques

- [1] **S. Meski, S. Ziani, H. Khirdine**, Comparative study on the removal of zinc (II) by bovine bone, billy goat bone and synthetic hydroxyapatite, *Desalination and Water Treatment*, 16, pp 1–11, (2010).
- [2] **L. Khenniche**, Adsorption de molécules aromatiques sur des charbons actifs, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie, (2008).
- [3] **F. Yataghane, N. Ferguene**, Préparation de l'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs : Application pour l'adsorption du plomb, Mémoire d'Ingénieur, Université de Bejaia, Algérie, (2009).
- [4] **S. Meski**, Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, (2012).
- [5] **M. Hadioui**, synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2007).
- [6] **F. Ait Merzeg**, Valorisation des rejets de minerais de phosphate naturel de Djebel Onk par flottation inverse, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie, (2010).
- [7] **O. Zamoume**, Etude de systèmes fixateurs à libération prolongée, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, (2013).
- [8] **A. Yanovska, V. Kuznetsov, A. Stanislavov, E. Husak, M. Pogorielov, V. Starikov, S. Bolshanina, S. Danilchenko**, Synthesis and characterization of hydroxyapatite-gelatine composite materials for orthopaedic application, *Materials Chemistry and Physics*, 183, pp 93-100, (2016).
- [9] **M. K. Narbat, F. Orang, M. S. Hashtjin, A. Goudarzi**, Fabrication of Porous Hydroxyapatite-Gelatin Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Iranian Biomedical Journal*, 10 (4), pp 215-223, (2006).
- [10] **F. Nananda, C. Ronald, W. O'connor**, Antibiotic Use and Antibiotic Resistance Worldwide, *Reviews of Infectious Diseases*, 9, pp 232-243, (1987).

[12] **K. Sungpyo, P. Eichhorn, J. N. Jensen, A. S. Weber, D. S. Aga**, Removal of Antibiotics in Wastewater: Effect of Hydraulic and Solid Retention Times on the Fate of Tetracycline in the Activated Sludge Process, *Environmental Science et Technology*, 39, pp 5816–5823, (2005).

[13] **Y. Zhao, Y. Tan, Y. Guo, X. Gu X. Wang, Y. Zhang**, Interactions of tetracycline with Cd (II), Cu (II) and Pb (II) and their cosorption behavior in soils, *Environmental Pollution*, 180, pp 206-213, (2013).

[14] Fiche de données de sécurité selon 1907/2006/CE, Article 31, version 2, (2016).

[15] **F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché**, *Analyse Chimique ; Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6^{ème} Edition, Dunod, Paris, (2004).

Chapitre III

Résultats & discussions

Ce chapitre est subdivisé en deux parties principales. La première englobe et illustre tous les résultats trouvés lors des caractérisations physico-chimiques réalisées sur les poudres d'hydroxyapatite élaborées à partir des os de poulet (HAPn1 et HAPn2). Cela, afin de recueillir le maximum d'information sur leur texture et leur structure. La deuxième, quant à elle, met l'accent sur l'étude du phénomène d'adsorption de la molécule de tétracycline (TC) sur l'adsorbant élaboré HAPn2. Cette partie traite tous les aspects de l'adsorption en termes de cinétique et d'isotherme.

III.1 Caractérisation et analyse des poudres d'hydroxyapatite

III.1.1 Caractérisation structurale

III.1.1.1 Analyse thermique (ATG)

Afin d'optimiser les conditions de calcination de notre HAP naturelle, il est nécessaire de faire une analyse thermogravimétrique qui consiste à suivre, en continu, la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. La courbe thermogravimétrique de la poudre d'hydroxyapatite naturelle crue (HAPn1) est représentée sur la **Figure III-1**.

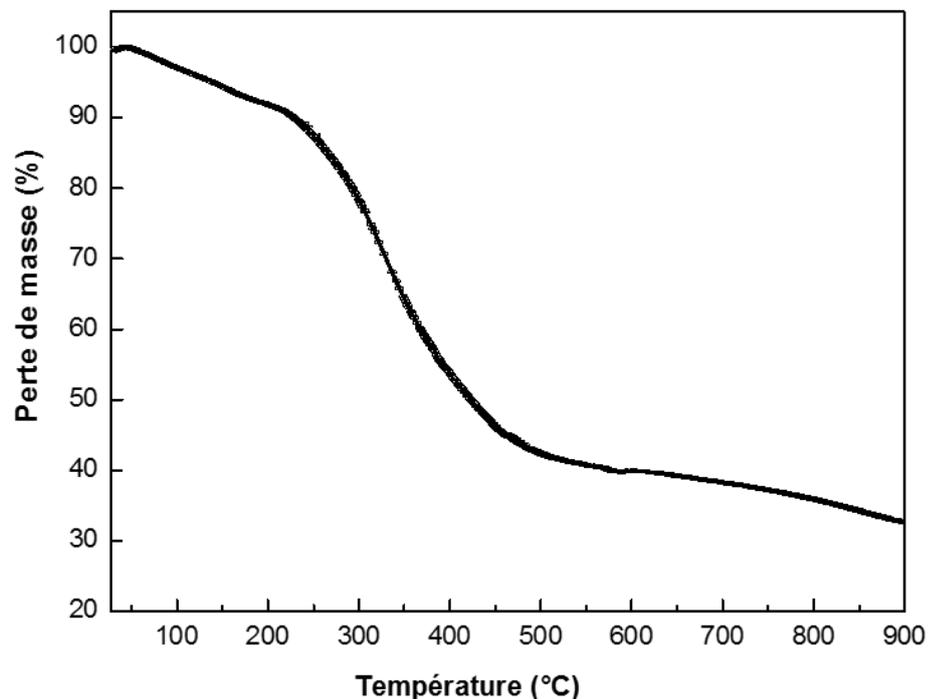
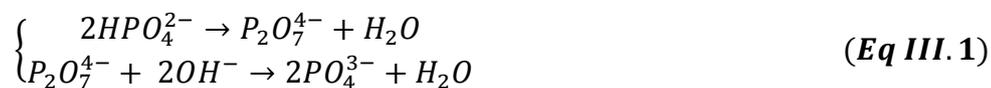


Figure III-1 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de la poudre HAPn1.

Le thermogramme illustre des pertes de masses continues entre la température ambiante et 900°C. Nous distinguons trois gammes de perte de masse :

- La première perte localisée entre 25 °C et 240 °C est estimée à 11 %. Elle est due à la déshydratation de HAPn1 (l'évaporation de l'eau libre contenue dans les pores du matériau) [1].
- La deuxième, observée entre 240 °C et 460 °C, estimée à 44 % correspond à la combustion des matières grasses contenues dans cette matrice apatitique naturelle et à la désorption de l'eau chimisorbée [1].
- La troisième perte, quant à elle, enregistrée entre 460 °C et 900 °C, est estimée à 11,84 %. Elle est probablement attribuée à la désorption de l'eau de structure (intracristalline) formée par condensation des ions hydrogénophosphates (HPO_4^{2-}) en ions pyrophosphates ($P_2O_7^{4-}$) et phosphates (PO_4^{3-}) [2,3], selon les équations (**Eq III.1**) :



III.1.1.2 Analyse spectroscopique FTIR

Les spectres d'adsorption infrarouge de l'hydroxyapatite naturelle crue (HAPn1) et celle calcinée à 900 °C pendant 3 heures (HAPn2), illustrés sur la **Figure III-2**, révèlent la présence de bandes d'absorption relatives aux groupements PO_4^{3-} et OH^- caractéristiques de l'hydroxyapatite.

Contrairement au spectre de HAPn1 (**Figures III-2**) qui traduit des bandes larges et chevauchées, celui de HAPn2 décèle une bonne résolution structurale des bandes enregistrées. Ainsi, l'effet du traitement thermique sur HAPn2 se distingue via :

- Les bandes du domaine complexe enregistré entre 1800 et 1330 cm^{-1} pour HAPn1, attribuées à la phase organique, aux carbonates et à l'eau et les bandes situées à 2930, 2850 cm^{-1} caractéristiques des groupes C-H [1], qui, voient leur intensité diminuer ou pratiquement disparaître ;
- Les bandes caractéristiques aux fréquences de vibration des ions OH^- et PO_4^{3-} de la structure apatitique, qui apparaissent clairement à 3570 et 633 cm^{-1} pour les premières [4, 5] et à 1094, 1046, 977, 606, 560, 470 cm^{-1} pour les secondes [6, 7].
- Les bandes originaires des vibrations d'élongation des ions CO_3^{2-} , qui apparaissent clairement à 1685, 1645, 1553, 1448 et 1386 cm^{-1} [8]. En outre, ceci indique la formation d'une hydroxyapatite carbonatée de type B (substitution des ions PO_4^{3-} par

les ions CO_3^{2-}) comme l'ont déjà souligné Meski et al. [9], Tkalcec et al. [10] et Yang et al. [11].

Par ailleurs, les pics observés à 1046, 606, 560, 470 cm^{-1} attribués aux ions phosphates augmentent avec l'augmentation de la température de calcination. Ce changement est associé à l'élimination de toutes les matières grasses et à la formation d'une hydroxyapatite cristallisée.

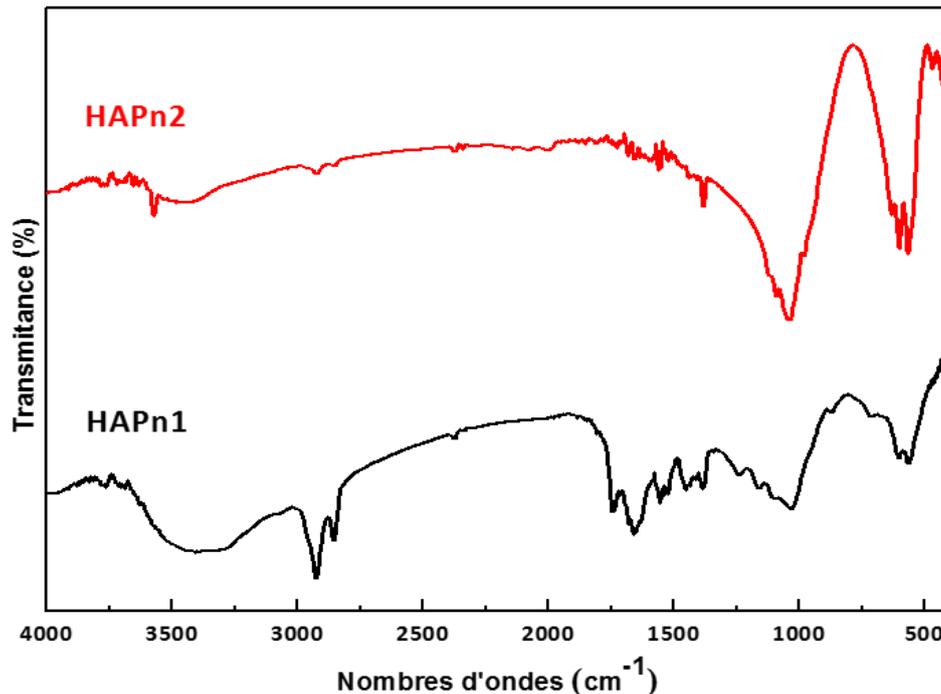


Figure III-2 : Spectres FTIR des poudres d'hydroxyapatite naturelle crue (HAPn1) et calcinée à 900 °C pendant 3 h (HAPn2).

III.1.1.3 Analyse par DRX

Les diffractogrammes de HAPn1 crue séchée à 100 °C et HAPn2 calcinée à 900 °C pendant 3 heures, acquis dans l'intervalle $2\theta \in [20^\circ - 60^\circ]$ (**Figure III-3**), dévoilent :

- Pour HAPn1 : une structure typiquement amorphe interprétée par des pics de diffraction larges et mal définis. La largeur de ces pics traduit non seulement le désordre survenu au niveau de la maille apatitique à cause de la présence de la matière grasse, mais aussi sa cristallinité médiocre. Les résultats de l'analyse DRX concordent avec ceux tirés des analyses FTIR puisqu'ils confirment l'existence inévitable de la phase organique dans la composition de HAPn1 [1] ;

- Pour HAPn2 : un profil d'une phase bien cristallisée de structure purement apatitique, ce qui concorde avec les résultats trouvés par l'ATG et le FTIR (à 900°C, la phase est pratiquement stable). Son analyse indique la présence de tous les pics inscrits dans la fiche de référence JCPDS N° 00-009-0432 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) correspondant à l'hydroxyapatite et l'absence de toute autre phase étrangère tel que les carbonates ou encore autres structures de phosphate de calcium [1].

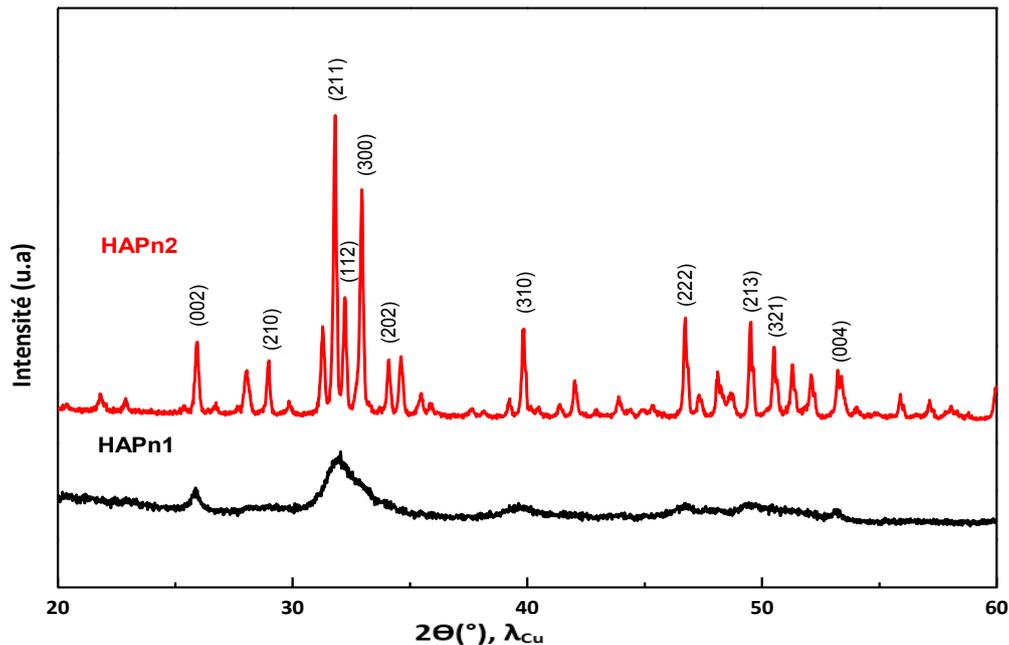


Figure III-3 : Diffractogramme des poudres HAPn1 crue et HAPn2 calcinée à 900 °C pendant 3h.

La taille moyenne des cristallites et le degré de cristallinité de HAPn2 ont été estimés via les formules de Scherrer (**Eq III.2**) et l'équation (**Eq III.3**) suivantes [12, 13] :

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

Et

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

Où :

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

k : facteur de forme 0.9;

λ : longueur d'onde utilisée (nm);

θ : angle de diffraction des rayons X ($^{\circ}$);

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

X_c : degré de cristallinité ;

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

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

Les résultats obtenus révèlent que la poudre de HAPn2 est de taille nanométrique $D_{hkl} = 58,1$ nm et développe un bon taux de cristallinité $X_c = 65,15$ % .

III.1.2 Caractérisation texturale

Les valeurs de pH_{PZC} , porosité, masse volumique réelle, masse volumique apparente et volume poreux totale de la poudre HAPn2 sont regroupées dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de la poudre HAPn2.

Adsorbant	$\rho_{\text{réelle}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{app}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	VPT ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	ε (%)	pH_{PZC}
HAPn2	2,8885	1,1111	0,5588	61,5	06,54

D'après les résultats du tableau ci-dessus, la poudre d'hydroxyapatite calcinée (HAPn2) représente une porosité importante ce qui nous confirme la possibilité d'utilisée ce matériau comme un adsorbant pour l'étude du phénomène de l'adsorption de la tétracycline en milieu aqueux. Cependant, concernant le point de charge zéro (pH_{PZC}), la valeur trouvée est pratiquement proche de celle présentée par Meski et al. [1] et Harja et al. [14]. Ainsi, en dessous de cette valeur de $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6,54$, la surface de notre poudre HAPn2 est globalement positive, et au-dessus, elle est négative.

Dans cette deuxième partie, nous avons fonctionnalisé notre poudre d'hydroxyapatite (HAPn2), élaborée au cours de la première partie de ce travail, en la testant comme adsorbant pour récupérer les molécules de tétracycline (TC) en solution aqueuse.

III.2 Etude du processus d'adsorption

III.2.1 Calcul des quantités adsorbées

Afin de calculer la quantité adsorbée de la tétracycline sur la poudre HAPn2 à un instant t , nous avons utilisé l'équation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (\text{Eq III. 4})$$

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

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant HAPn2 (g) ;

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

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

III.2.2 Mise en évidence des différents paramètres qui influent sur l'adsorption

Comme nous l'avons déjà cité auparavant dans le premier chapitre, les conditions opératoires, tels que le temps de séjour, le pH initial de la solution, la quantité d'adsorbant mise en solution, la teneur initiale en adsorbât et la température du milieu réactionnel, influent considérablement sur le mécanisme d'adsorption. Pour cela nous avons réalisé une étude inspirée des travaux déjà effectués au laboratoire et de certains résultats trouvés dans la littérature.

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

Dans le processus d'adsorption, l'étude de l'influence du temps de contact adsorbât/adsorbant et la concentration initiale du polluant (TC) est très important. D'une part, l'étude du facteur temps de contact permet de déterminer la durée nécessaire permettant d'atteindre l'équilibre et de mettre en évidence une éventuelle désorption des polluants éliminés [1]. D'autre part, l'étude de la concentration initiale du polluant (TC) traduit l'effet relatif du polluant vis-à-vis de l'adsorbant utilisé (HAPn2) et permet, dans ce cas, de réaliser une étude d'adsorption précise [15].

L'effet de chacun de ces deux facteurs a été étudié en faisant varier la concentration initiale en tétracycline de 25 à 100 ppm. Tous les autres paramètres sont maintenus constants :

pH = 6, [HAPn2] = 2 g/L, T = 25 °C, sur une durée de temps de 90min. Les résultats trouvés sont illustrés sur la **Figure III-4**.

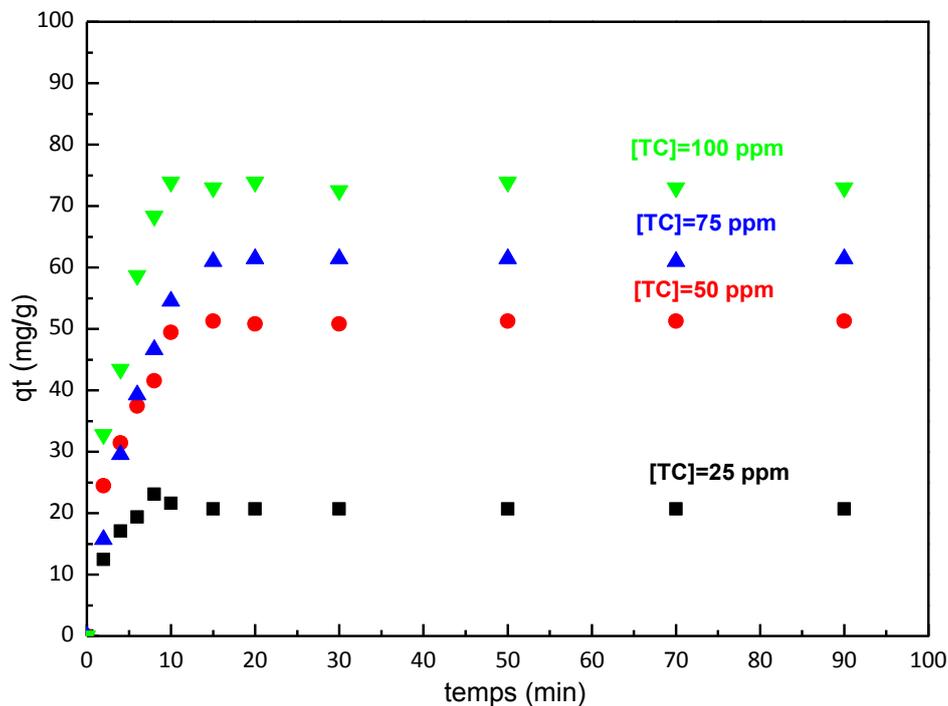


Figure III-4 : Evolution de la quantité de TC adsorbée par HAPn2 à différentes concentrations en fonction du temps à T = 25 °C, [HAPn2] = 2 g/L, pH = 6 et $v_{agit} = 300$ tr/min.

D'après la **Figure III-4**, il ressort que :

- La quantité de tétracycline adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en solution jusqu'à l'obtention d'un équilibre où la quantité piégée ne dépend plus de la concentration initiale. Cette augmentation de la quantité adsorbée s'explique par l'existence d'un fort gradient de concentration en polluant (TC) entre la solution et la surface de HAPn2, donc l'augmentation de la diffusion des molécules de TC en solution à travers la surface de l'adsorbant [16].
- L'adsorption de la TC sur la poudre HAPn2 se fait en deux étapes quelque soit la concentration initiale en TC. De prime abord, une adsorption rapide au cours des quinze premières minutes (15min), due à la grande disponibilité des sites actifs vacants sur la surface de la poudre d'apatite, suivie d'une seconde étape plus lente qui tend vers l'équilibre. Cette étape, marquée par une quantité adsorbée faible, traduit la diminution progressive du nombre de sites vacants à la surface de HAPn2 au fur et à mesure que l'adsorption se produit. Il est à noter que le temps au bout duquel

l'équilibre est atteint est de 15 min. Compte tenu de ces résultats, nous avons fixé la durée de nos expériences à 90 minutes pour nous assurer qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées pour des durées de contact importantes.

III.2.2.2. Effet de la concentration de la suspension

Cette étude a été effectuée dans le but de déterminer l'influence de la masse de l'adsorbant sur la quantité de tétracycline adsorbée et de déterminer la quantité de l'adsorbant qui correspond à une élimination maximale. Ainsi, l'effet de la suspension sur la quantité de TC adsorbée par HAPn2 a été étudié dans la gamme de concentration en matériau allant de 0,5 à 4 g/L, pour $[TC]_0 = 50$ ppm, $pH = 6$ et $T = 25$ °C. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure III-5**.

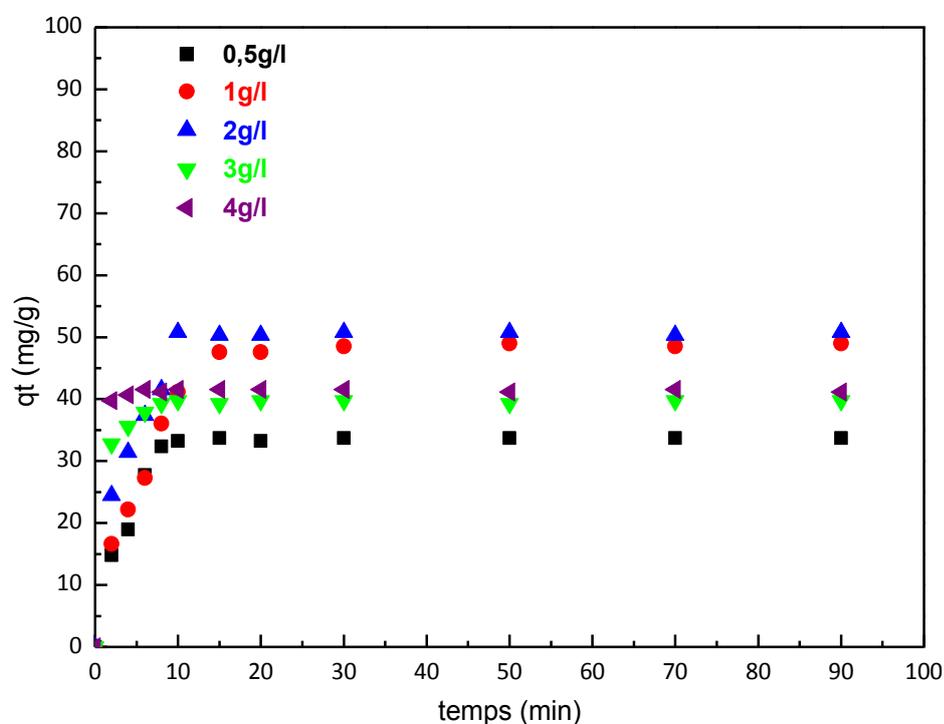


Figure III-5 : Effet de la concentration de la suspension de HAPn2 sur l'adsorption de la TC à $pH = 6$, $[TC]_0 = 50$ ppm, $T = 25$ °C et $v_{agit} = 300$ tr/min.

Les courbes de la **Figure III-5** révèlent une capacité d'adsorption qui varie entre 33,72 et 50,80 mg de TC/g de HAPn2, ce qui donne un taux d'adsorption entre 54,92 % et 77,52 %. Il est à noter que les quantités de la tétracycline adsorbées augmentent au fur et à mesure que la masse de l'adsorbant augmente de 0,5 g à 2 g, ce qui est probablement due à l'augmentation de la surface de contact adsorbât/adsorbant. En effet, une quantité de suspension modérée, entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées, ce qui facilitera l'accessibilité d'un grand

nombre de sites libres et actifs à la surface de HAPn2 aux molécules de TC. Ainsi, la quantité maximale de TC adsorbée (≈ 52 mg) étant atteinte à une dose d'adsorbant de 2 g/L. Ces résultats concordent avec ceux trouvés par Maria et al. [2], Li et al. [17], Tran et al. [19]. Cette masse de suspension optimale sera utilisée dans la suite de notre étude.

Par ailleurs, lorsque la suspension des particules de HAPn2 passe de 3 à 4 g/L, ces quantités enregistrent une baisse de q_e qui peut s'expliquer par l'agglomération des particules de HAPn2 [14].

III.2.2.3 Effet du pH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner, à la fois, la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption, l'étude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption d'un soluté donné sur un adsorbant précis est indispensable.

Pour étudier l'effet de ce dernier, on a suivi l'évolution de la quantité de TC adsorbée en fonction du temps pour des pH de solutions compris entre 2 et 10 à 25°C, pour une $[HAPn2] = 2g/L$ et $[TC]_0 = 50$ ppm.

Les résultats de cette étude, illustrés sur la **Figure III-6**, montrent que l'effet du pH n'est pas perceptible sur la rétention de la tétracycline. En effet, une quantité d'adsorption maximale d'environ 52 mg/g (78 %) est obtenue à $pH = 6$, contrairement aux autres pH qui, eux enregistrent une quantité adsorbée d'environ 30 mg/g pour les pH acides et 28 mg/g pour les pH basiques. Cette différence dans les valeurs est due à l'affinité entre la TC et HAPn2 et donc à la capacité de l'adsorption de HAPn2 (Cette dernière est liée à la forme de l'un et de l'autre en fonction du pH du milieu).

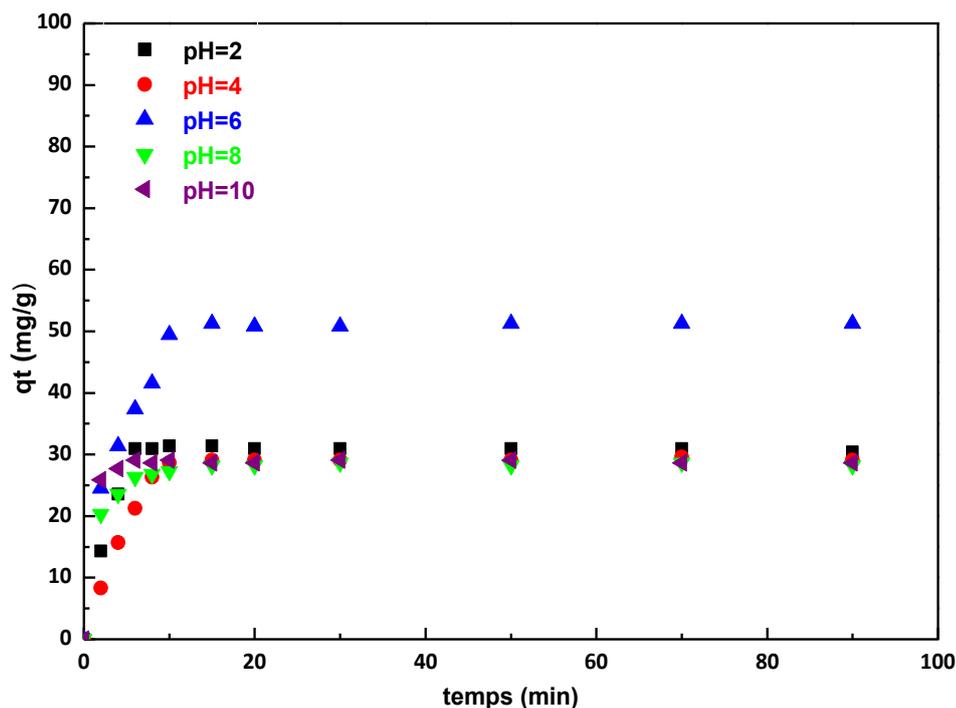


Figure III-6 : Effet du pH de la solution de TC sur sa quantité adsorbée par HAPn2 à $T=25^{\circ}\text{C}$, $[\text{TC}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[\text{HAPn2}] = 2\text{g/L}$ et $v_{\text{agit}} = 300\text{tr/min}$.

Pour expliquer les résultats précédents, nous nous sommes référés au diagramme de spéciation de la TC (**Figure III-7**), à ses différentes formes adaptées en fonction du pH (**Figure III-8**), au diagramme de spéciation des apatites (**Figure I-6**, chapitre I) et au pH_{PCZ} de HAPn2. Au fait, la tétracycline est un composé amphotère en raison de la présence de la base de Lewis et des groupes fonctionnels d'acides de Lewis dans sa structure. Elle peut exister principalement sous forme [14, 19, 20] :

- Cationique (+ 0 0) pour des $\text{pH} < 3,3$, lorsque le groupe de diméthyle ammonium capte un proton ;
- Moléculaire (+ - 0) dans l'intervalle $3,3 < \text{pH} < 7,7$, résultant de la perte d'un proton de la partie dicétone phénolique ;
- Anionique (+ - -) ou (0 - -), en raison de la perte de protons des groupements tricarbonyle et dicétone phénolique à des $\text{pH} > 7,7$.

A cet effet, la faible quantité de TC adsorbée par HAPn2 dans les intervalles de pH basique [8-10] et acide [2-4], est probablement attribuée au fait que les surfaces de la poudre d'apatite et de la tétracycline sont chargées négativement dans le domaine basique et

positivement dans le domaine acide, chose qui engendre une répulsion entre les deux phases. En effet :

Dans le domaine de pH basique [8-10], la TC se trouve sous deux formes et avec des pourcentages différents : 70% de TCH^- (chargée négative) et 30% de TCH_2 (forme neutre) à pH = 8 et 50% de TCH^- et 50% de TC^{2-} (chargée négative) à pH = 10, tandis que l'HAPn2 développe une surface chargée négativement due à la prédominance des groupements $=PO^-$ (pH PZC = 6,54). De plus, il est à noter que l'excès d'ions hydroxyles pourrait concurrencer la tétracycline pour l'occupation des sites actifs d'apatite ;

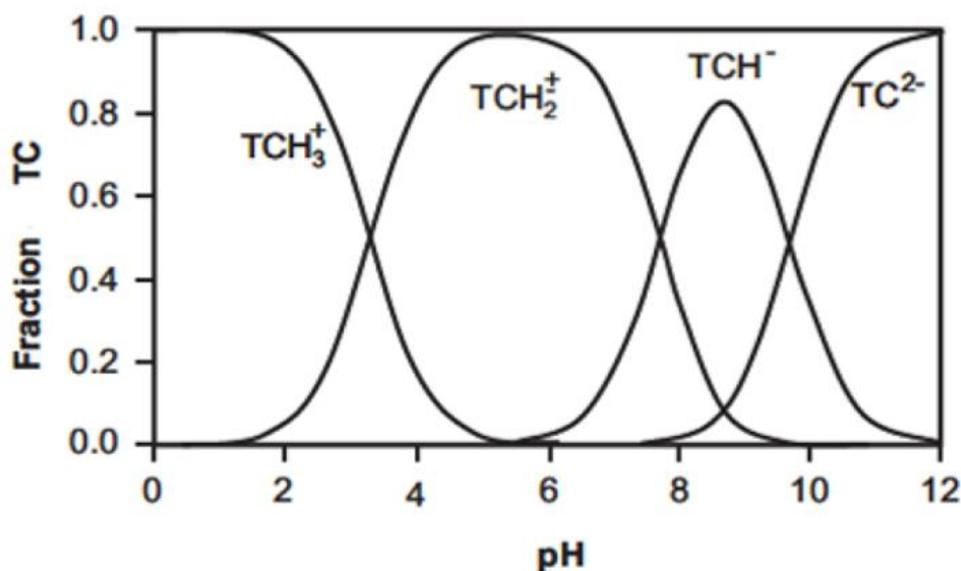


Figure III-7 : Diagramme de spéciation de la tétracycline en fonction du pH [15].

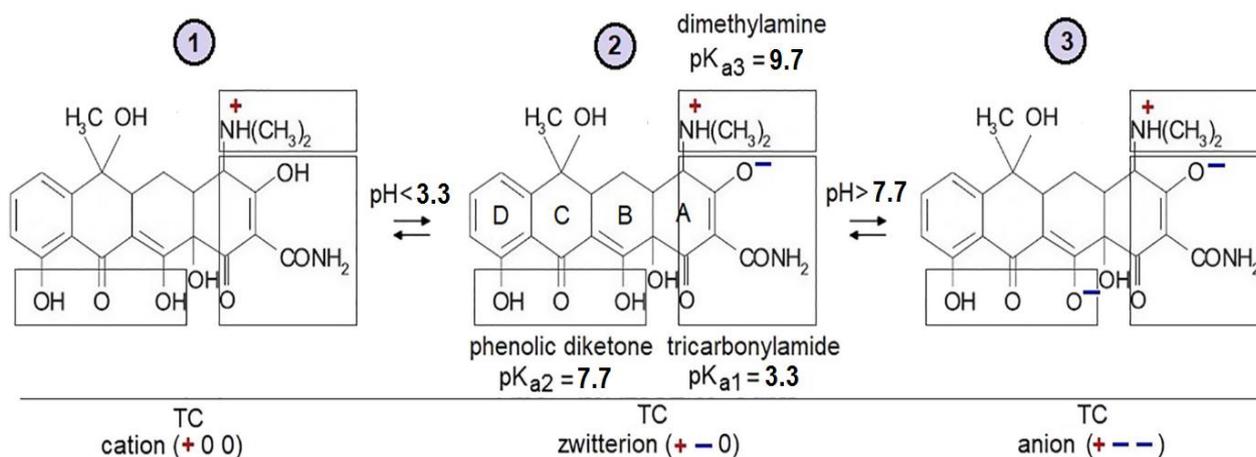


Figure III-8 : Différentes formes de la tétracycline à différents domaines de pH [12].

- Dans le domaine de pH acide [2-4], la TC se trouve sous deux formes et avec des pourcentages différents : 95% de TCH^+_3 (chargée positive) et 5% de TCH_2 (forme neutre) à $\text{pH} = 2$ et 20% de TCH^+_3 (chargée positive) et 80% de TCH_2 (forme neutre) à $\text{pH} = 4$, tandis que l'HAPn2 développe une surface chargée positivement due à la prédominance des groupements $=\text{CaOH}^{+2}$ ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 6,54$).

Par ailleurs, à $\text{pH} = 6$, valeur inférieur à pH_{PCZ} et au pKa_2 (7,7), la tétracycline est entièrement sous sa forme moléculaire (neutre) et la poudre d'apatite est chargée positivement par conséquent un piégeage important de la molécule de TC et enregistré (51 mg/g), ce qui implique que l'HAPn2 a une bonne affinité vis à vis de la forme neutre de la TC. Les mêmes résultats ont été rapportés dans la littérature par Shao et al. [19], Po-Hsiag et al. [21] et Torres-Pérez et al. [22].

L'adsorption de la TC sur l'hydroxyapatite est un phénomène compliqué. En raison de la spécificité des molécules de TC et d'HAP, dépendante du pH du milieu réactionnel, Farbod et al. [23] ont avancés, pour expliquer le mécanisme d'adsorption de la TC sur l'HAP, des propositions d'interaction entre :

- Les groupements fonctionnels ammonium quaternaire de la TC chargée positivement et les groupements phosphates ($=\text{OPO}_3\text{H}$) de HAP chargée négativement ;
- Les groupements diphenol acétone de la TC chargée négativement et les groupements calciums (CaOH^{2+}) de HAP chargée positivement ;
- Les groupements polaires de la TC et les groupements hydroxyles ($\equiv\text{POH}$ ou $\equiv\text{CaOH}$) développés sur la surface de l'HAP via des liaisons hydrogène.

III.2.2.4 Effet de la température

L'effet de la température de la solution sur la quantité de TC adsorbée a été étudié dans un domaine de température allant de 25 à 60 °C pour $[\text{TC}]_0 = 50$ ppm, $\text{pH} = 6$ et $[\text{HAPn2}] = 2\text{g/L}$. Les résultats de cette étude sont illustrés sur la **Figure III-9**.

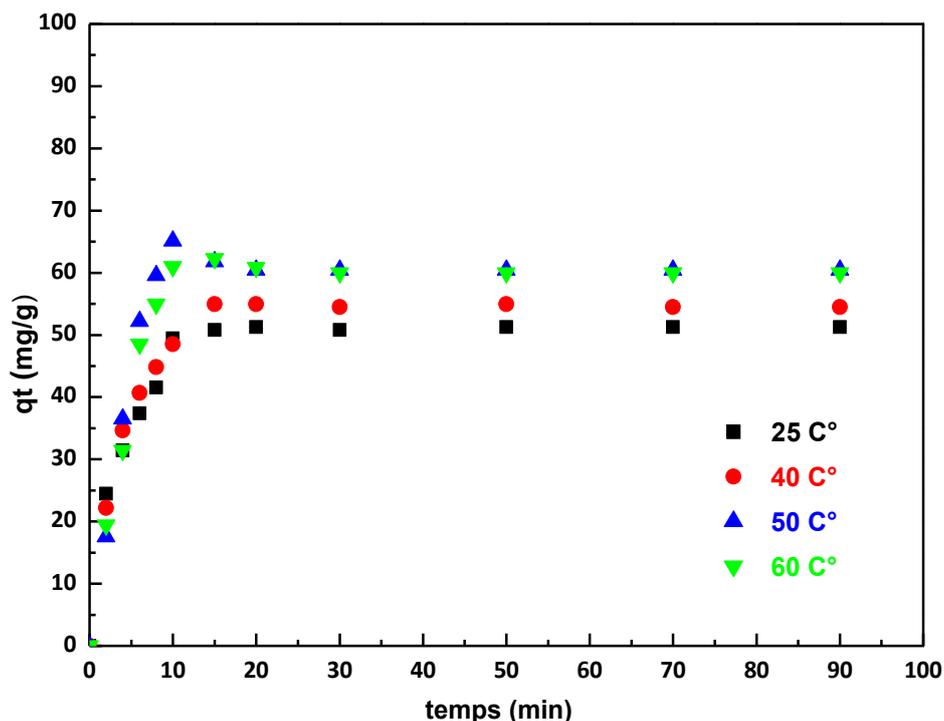


Figure III-9 : Effet de la température de la solution de TC sur sa quantité adsorbée par HAPn2 à pH = 6, $[TC]_0 = 50$ ppm, $[HAPn2] = 2$ g/L et $v_{agit} = 300$ tr/min.

Les courbes de la **Figure III-9** montrent clairement que les quantités adsorbées de la tétracycline sur HAPn2 augmentent légèrement avec l'augmentation de la température (51 mg/g à $T = 25$ °C, 54 mg/g à $T = 40$ °C et 60 mg/g à $T = 50$ et 60 °C), indiquant ainsi que l'adsorption de la TC sur HAPn2 est un processus endothermique. Cette légère hausse peut être probablement attribuée au mouvement aléatoire des molécules de TC et des particules de HAPn2 en suspension, créée par l'effet de l'agitation thermique. En effet, ce mouvement aléatoire augmente la probabilité de chocs entre molécules de TC et particules de HAPn2 (théorie des collisions) et diminue l'épaisseur de la couche limite (couche de diffusion externe), chose qui facilite l'adsorption [24].

III.2.3 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption de la tétracycline sur la poudre HAPn2 a été étudiée afin de déterminer l'étape limitante. La vitesse du processus d'adsorption est gouvernée par l'étape la plus lente. Trois modèles cinétiques ont été choisis, le modèle pseudo premier ordre, le modèle pseudo seconde ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. Ils ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine de l'adsorption des composés organiques sur les différents solides naturels et synthétiques [25].

III.2.3.1 Cinétique de pseudo-premier ordre

Pour examiner la concordance du modèle de pseudo-premier ordre, nous avons déterminé les constantes de vitesse k_1 , les capacités d'adsorption à l'équilibre ($q_e(exp)$, $q_e(thé)$) ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des droites obtenues en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (Eq I.7, chapitre I) pour chacune des concentrations de TC étudiées. Les droites et les résultats obtenus sont rassemblés dans la Figure III-10 et le Tableau III.2 respectivement.

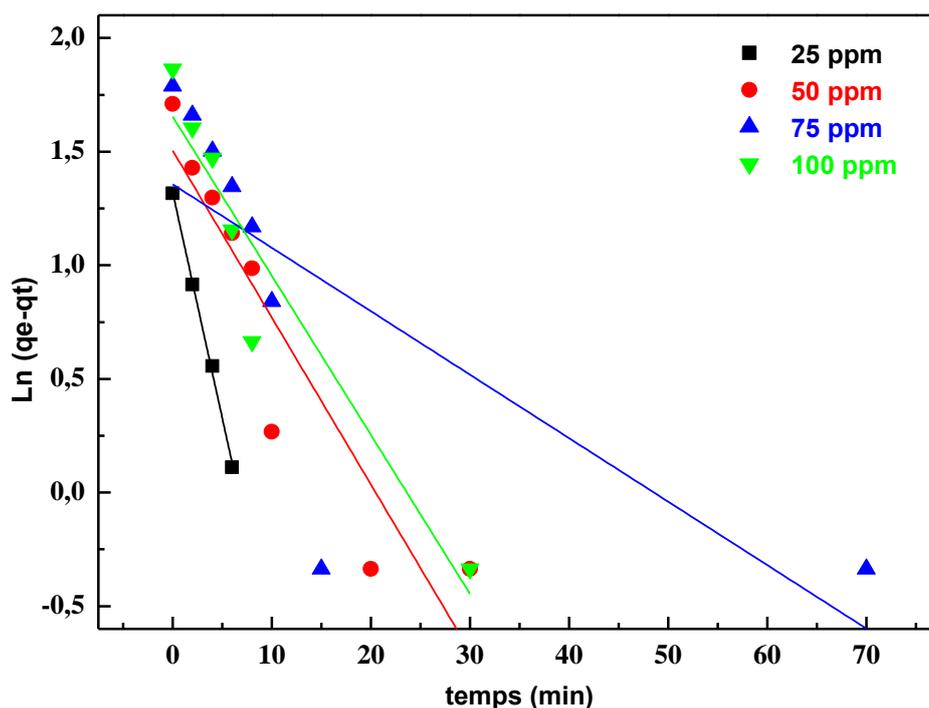


Figure III-10 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-premier ordre de l'adsorption de la TC par HAPn2 à $T = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{HAPn2}] = 2\text{ g/L}$ et $v_{\text{agit}} = 300\text{ tr/min}$.

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

Adsorbant	C_0 (mg/l)	k_1 (min^{-1})	$q_e(exp)$ (mg/g)	$q_e(thé)$ (mg/g)	R^2
HAPn2 pH=6	25	0,1985	20,6928	3,7448	0,9975
	50	0,0735	51,2702	4,5038	0,8466
	75	0,0279	61,4319	3,8813	0,5008
	100	0,0700	73,9030	5,2278	0,8976

D'après la **Figure III-10** et les résultats de nos calculs répertoriés dans le **Tableau III.2**, nous constatons que les coefficients de corrélation (R^2) des droites de lissage des points expérimentaux obtenus sont faibles et que les quantités adsorbées : $q_e(exp)$ et $q_e(th)$ calculées à partir de l'ordonnée à l'origine de ces droites représentent un écart important. Ceci nous a permis de conclure que la cinétique d'adsorption de la tétracycline sur la poudre HAPn2 n'est pas du pseudo- premier ordre.

III.2.3.2 Cinétique de pseudo-second ordre

Contrairement au modèle de pseudo-premier ordre, celui de pseudo-second ordre a été vérifié via le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps (**Eq I.9**, chapitre I) de chacune des concentrations de TC étudiées et le calcul des paramètres caractéristiques lui correspondants (k_2, q_e). Les droites et les résultats obtenus sont illustrés sur la **Figure III-11** et le **Tableau III.3** respectivement.

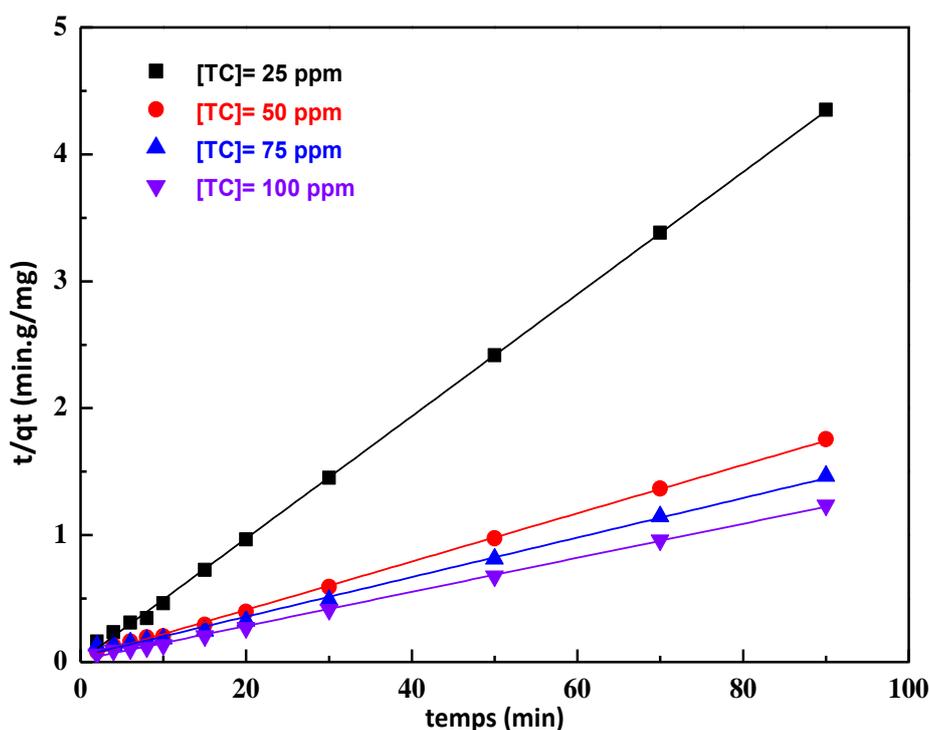


Figure III-11 : Représentation linéaire de la cinétique de pseudo-second ordre de l'adsorption de la TC sur la poudre HAPn2 à $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$, $m_{\text{HAPn2}}= 2\text{g/L}$ et $v_{\text{agit}}= 300\text{tr/min}$.

Tableau III.3 : Constantes calculées à partir du modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Adsorbant	C_0 (mg/l)	k_2 (g. mg ⁻¹ .min ^{-1/2})	$q_e(exp)$ (mg/g)	$q_e(th)$ (mg/g)	R^2
HAPn2 pH=6	25	0,1994	20,6928	20,7857	0,9996
	50	0,0121	51,2702	52,5210	0,9991
	75	0,0053	61,4319	64,1849	0,9963
	100	0,0115	73,9030	74,5156	0,9988

Les droites regroupées sur la **Figure III-11** interprètent des alignements de points expérimentaux pratiquement parfaits qui se traduisent par des coefficients de corrélation très proche de 1 ($R^2 > 0,996$) (**Tableau III.3**) et un écart systématiquement faible entre $q_e(exp)$ et $q_e(th)$ ($\Delta q_e \approx [0,09; 2,75]$). Ces constatations nous ont permis de conclure que le modèle de pseudo-second ordre décrit de manière favorable le processus d'adsorption de la TC sur la poudre HAPn2 comme il a été déjà signalé par certains auteurs [14, 26-28].

III.2.3.3 Diffusion intra-particulaire de Weber et Morris

Afin d'avoir une meilleure idée sur la cinétique et l'étape qui contrôle l'adsorption, le modèle intra-particulaire de Morris et Weber, représenté par l'équation (**Eq I. 11**), chapitre I), a été testé en portant la quantité adsorbée à l'instant (q_t) en fonction de $t^{1/2}$ **Figure III-12**.

D'après la **Figure III-12**, nous remarquons que quelque soit la concentration de la TC étudiée, tous les tracés présentent deux segments de droites. Le premier segment ($t = [0 ; 10] \text{ min}$) traduit la diffusion intra-particulaire de la TC à l'intérieur des pores de HAPn2, c'est la diffusion interne. Le second ($t = [10 ; 90] \text{ min}$), quant à lui, interprète l'étape d'équilibre après recouvrement total de la surface externe et interne de HAPn2. Par ailleurs, La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine, représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules de l'adsorbant testé (HAPn2). Plus la déviation est grande, plus important sera l'effet du transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus [29].

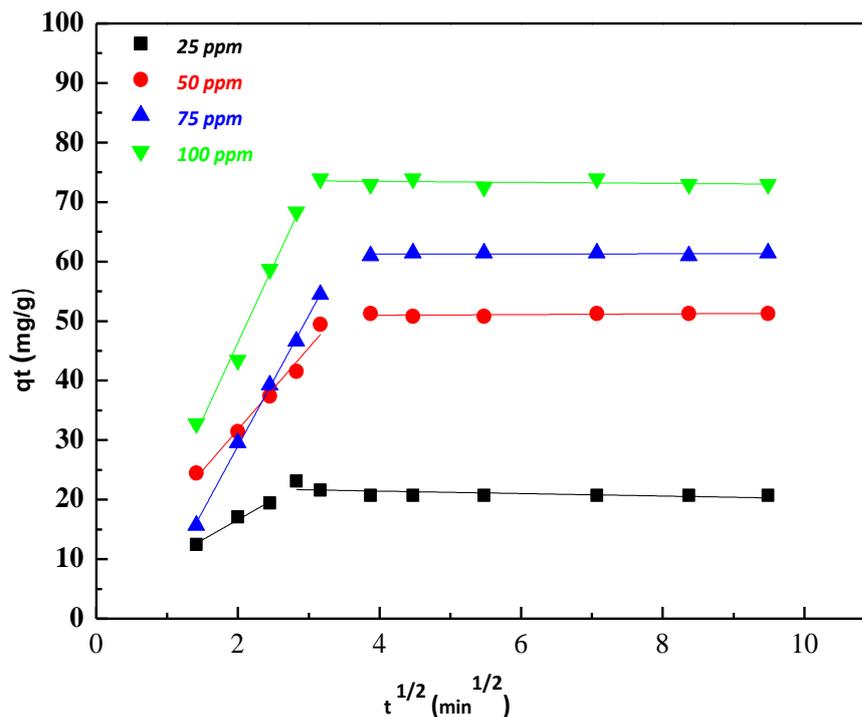


Figure III-12 : Représentation du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption de la TC sur la poudre HAPn2 à T = 25°C, pH=6, m_{HAPn2}= 2g/L, V_{agit}= 300tr/min.

Les pentes des segments de droite représentés sur **Figure III-12** permettent de déterminer les constantes de vitesse kd_1 qui sont rassemblées dans le **Tableau III.4**

Tableau III.4 : Constantes de diffusion calculées à partir du modèle intra-particulaire.

Adsorbant	C_0 (mg/l)	kd_1 ($g. mg^{-1}.min^{-1/2}$)	R^2	θ_1
HAPn2 pH=6	25	6,7512	0,974	3,1245
	50	13,7262	0,9768	4,3159
	75	21,9453	0,9986	-14,8934
	100	24,7460	0,9761	-5,1386

D'après les résultats de ce tableau, nous constatons que les constantes de vitesse enregistrées pour l'étape relative à la diffusion sont plus importantes comparées à celles relatives à l'établissement d'un équilibre et que les coefficients de corrélation sont très proche de 1. Par conséquent, nous pouvons dire que la cinétique du process d'adsorption de la TC par HAPn2 est limitée par un ensemble d'étapes constitué de diffusion externe, diffusion intra-particulaire et équilibre.

III.2.4 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption obtenues en portant q_e (mg/g) en fonction de C_e (mg/L) ont été tracées pour deux masses d'adsorbant HAPn2 : $m_{HAPn2} = 0,5g$ et $m_{HAPn2} = 2g$, dans un litre de solution, en faisant varier la concentration initiale de l'adsorbât (25, 50, 75 et 100 mg/l) et en maintenant les autres paramètres opératoires constants ($T=25^\circ C$, $pH = 6$, $V_{agit} = 300$ tr/min).

Les isothermes d'adsorption que nous avons obtenues dans notre étude sont regroupées dans la **Figure III-13**. L'allure de ces isothermes est de type L dans la classification de Giles et al. [30]. Cette classification indique que la TC adsorbée se fixe sur un site bien défini de HAPn2, qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules de la TC une fois adsorbées sur HAPn2 et qu'au fur et à mesure de la progression de l'adsorption, les sites actifs libres diminuent.

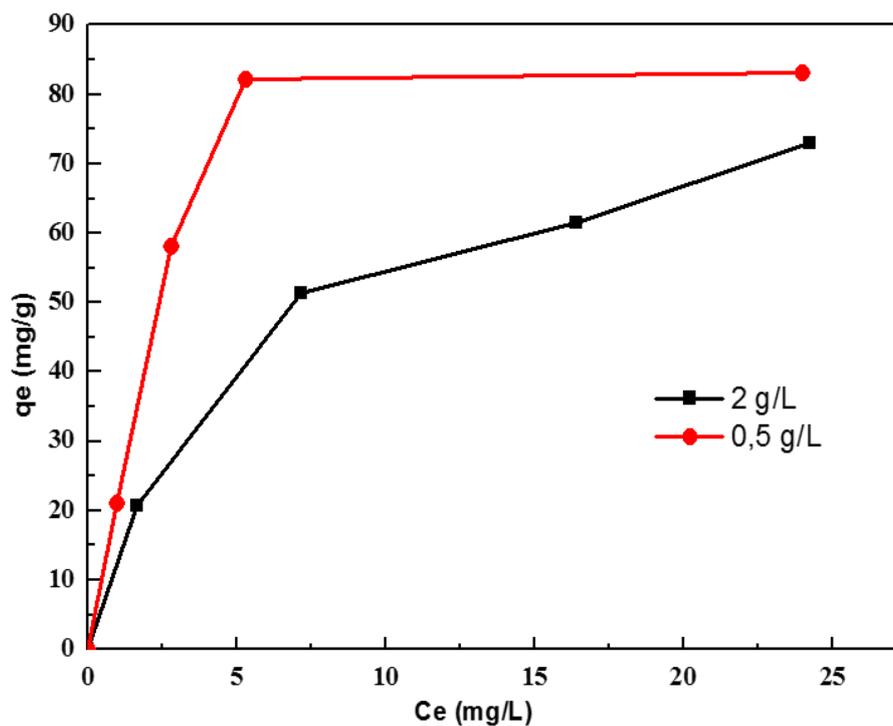


Figure III-13 : Isothermes d'adsorption de la TC sur la poudre HAPn2 à $T = 25^\circ C$, $pH=6$, $V_{agit} = 300$ tr/min.

III.2.4.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons modélisé l'équilibre d'adsorption par deux modèles classiques : *Langmuir* et *Freundlich*.

III.2.4.1.1 Modèle de Freundlich

L'application de la forme linéaire du modèle de Freundlich, citée dans le chapitre I (*Eq I.4*), a permis de calculer les deux constantes (K_f et $\frac{1}{n}$). Les tracés sont rassemblés sur la **Figure III-14**.

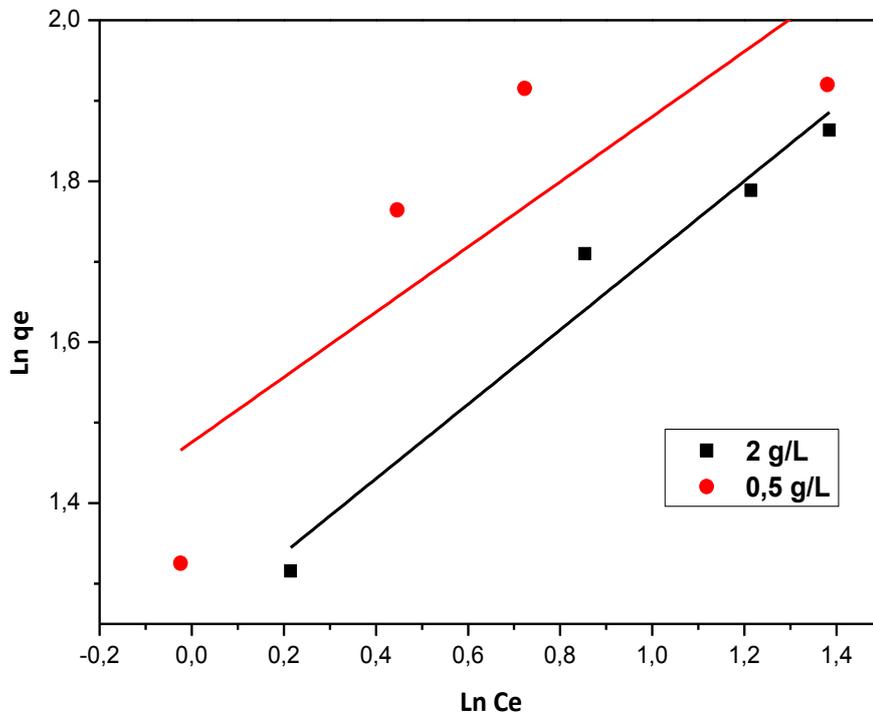


Figure III-14 : Isothermes linéaires de Freundlich relative à l'adsorption de la TC sur la poudre HAPn2 à différentes masses d'adsorbant.

III.2.4.1.2 Modèle de Langmuir

L'application du modèle de *Langmuir* exploité sous sa forme linéaire (*Eq I.3*), c'est-à-dire en portant $(\frac{1}{q_e})$ en fonction de $(\frac{1}{c_e})$ a conduit aux droites représentées sur la **Figure III-15**.

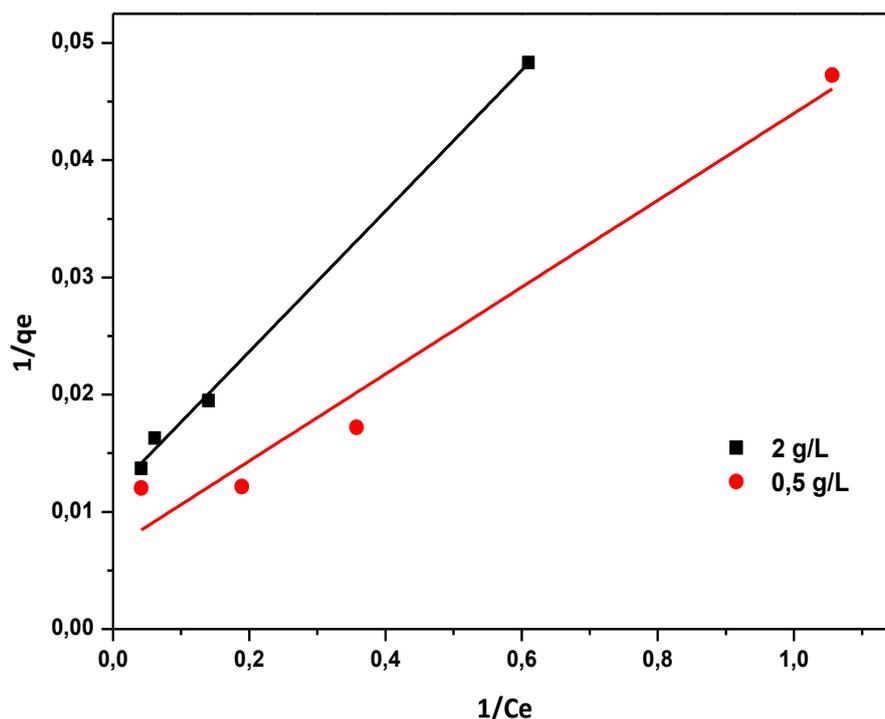


Figure III-15 : Isothermes linéaires de Langmuir relative à l'adsorption de TC sur la poudre HAPn2 à différentes masses d'adsorbant.

Les droites obtenues par régression linéaire du modèle de Freundlich et du modèle de Langmuir, ont permis de calculer les constantes des deux modèles. Les résultats trouvés sont répertoriés dans le **Tableau III.5**.

Tableau III.5 : Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives à l'adsorption de la TC sur HAPn2 à différentes masses d'adsorbant.

Adsorbant [HAPn2] (g/L)	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_f	$1/n$	R^2
2	0,086	85,6898	0,9973	3,4748	0,4623	0,9449
0.5	0,1866	144,5088	0,9543	4,3734	0,4047	0,5789

D'après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessous, nous constatons que le rapport $1/n$ est inférieur à 1, ce que veut dire que le processus d'adsorption de la TC sur la poudre HAPn2 est favorable. En revanche, les valeurs des coefficients de corrélation R^2 relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption du modèle de Langmuir, sont importantes et sont proches de 1, chose qui nous permet de dire que l'adsorption des molécules de la TC se produit en monocouche et se fixent sur un seul site bien défini de la poudre HAPn1, chaque

site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée et que l'énergie de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins (surface énergétiquement homogène et pas d'interactions entre les espèces adsorbées).

Références bibliographiques

- [1] **S. Meski**, Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, (2012).
- [2] **H. Monma, S. Ueno, T. Kanazawa**, Properties of hydroxyapatite prepared by the hydrolysis of tricalcium phosphate, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 31, pp 15-24, (1981).
- [3] **A. Mortier, J. Lemaitre, P. G. Rouxhet**, Temperature programmed characterization of synthetic calcium deficient phosphate apatites, *Thermochimica Acta*, 143, pp 265-282, (1989).
- [4] **L. Yang, W. Zhong, J. Cui, Z. Wei, W. Wei**, Enhanced removal of Cu (II) ions from aqueous solution by poorly crystalline hydroxyapatite nanoparticles, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37, pp 956–968, (2016).
- [5] **D.F. Mercado, G. Magnacca, M. Malandrino, A. Rubert, E. Montoneri, L. Celi, B.A. Prevot, M.C. Gonzalez**, Paramagnetic iron-doped hydroxyapatite nanoparticles with improved metal sorption properties. A bioorganic substrates-mediated synthesis, *Applied Materials & Interfaces*, 6, pp 3937–3946, (2014).
- [6] **W. Wei, X. Zhang, J. Cui, Z. Wei**, Interaction between low molecular weight organic acids and hydroxyapatite with different degrees of crystallinity, *Colloids and Surface A*, 392, pp 67–75, (2011).
- [7] **S. Koutsopoulos**, Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods, *Journal of Biomedical Materials Research*, 62, pp 600–612, (2002).
- [8] **K. Agrawal, G. Singh, D. Puri, S. Prakash**, Synthesis and characterization of hydroxyapatite powder by sol gel: Method for biomedical application, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 10, pp 727-734, (2011).
- [9] **S. Meski, S. Ziani, H. Khirdine**, Comparative study on the removal of zinc (II) by bovine bone, billy goat bone and synthetic hydroxyapatite, *Desalination and Water Treatment*, 16, pp 1–11, (2010).

- [10] **E. Tkalcec, M. Sauer, R. Nonninger, H. Schmidt**, Sol gel derived hydroxyapatite powders and coatings, *Journal of Materials Science*, 36, pp 5253-5263, (2001).
- [11] **Z. Yang, Y. Jiang, L. X. Yu, B. Wen, F. Li, S. Sun, T. Hou**, Preparation and characterization of magnesium doped hydroxyapatite gelatin nanocomposite, *Journal of Materials Chemistry*, 15, pp 1807-1811, (2005).
- [12] **M. Harja, G. Ciobanu**, Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite, *Science of the Total Environment*, 628–629, pp 36–43, (2018).
- [13] **M. Arezoug Mahfoud, I. Ait-Ouali**, Valorisation de déchets textiles (coton et viscose) en charbons actifs en vue de l'élimination par adsorption de l'acide clofibrique, la tétracycline et le paracétamol, *Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie*, (2015).
- [14] **F. Deniz, S. D. Saygideger**, Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*, 262, pp 161-165, (2010).
- [15] **G. Li, D. Zhang, M. Wang, J. Huang, L. Huang**, Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 98, pp 273–282, (2013).
- [16] **V. S. Tran, H. H. Ngo, W. Guo, C. Ton-That, J. Li, L. Jixiang, Y. Liu**, Removal of antibiotics (sulfamethazine, tetracycline and chloramphenicol) from aqueous solution by raw and nitrogen plasma modified steel shavings, *Science of the Total Environment*, 601–602, pp 845–856, (2017).
- [17] **L. Shao, Z. Ren, G. Chen, L. Zhang**, Facile synthesis, characterization of a MnFe_2O_4 /activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal, *Materials Chemistry and Physics*, 135, pp 16-24, (2012).
- [18] **Y. Chen, F. Wang, L. Duan, H. Yang, J. Gao**, Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Molecular Liquids*, 222, pp 487–494, (2016).
- [19] **C. Po-Hsiag, L. Zhaohui, J. Jiin-Shuh, J. Wei-Teh, W. Chih-Jen, L. Kao-Hung**, Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite, *Applied Clay Science*, 67–68, pp 158–163, (2012).

- [20] **J. T. Pérez, C. Gérente, Y. A. Sustainable**, Activated Carbons from Agricultural Residues Dedicated to Antibiotic Removal by Adsorption, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20, pp 524-529, (2012).
- [21] **K. Farbod, R. Nejadnik, J. Jansen, C.G. Sander. Leeuwenburgh**, Interactions between inorganic and organic phases in bone tissue as a source of inspiration for design of novel nanocomposites, *Tissue Engineering Part B: Reviews*, 20, pp 173–188, (2013).
- [22] **Y. Chen, S.R. Zhai, N. Liu, Y. Song, Q.D. An, X.W. Song**, Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H₃PO₄ activation. *Bioresource Technology*, 144, pp 401–409, (2013).
- [23] **H. Bouyarmane**, Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite, Thèse de Doctorat, Université de Agdal, Maroc, (2014).
- [24] **E. E. Ghadim, F. Manouchehri, G. Soleimani, H. Hosseini, S. Kimiagar, S. Nafisi**, Adsorption properties of tetracycline onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Plos One*, 8, (2013).
- [25] **H.R. Pouretedal, N. Sadegh**, Effective removal of amoxicillin, cephalixin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, *Journal of Water Process Engineering*, 1, pp 64–73, (2010).
- [26] **M. H. Margzali, M. Esmaili, H. Abolghasemi, M. H. Marzbali**, Tetracycline adsorption by H₃PO₄ activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study, *Process Safety and Environment Protection*, 102, pp 700–709, (2016).
- [27] **R.S. Juang, R.L. Tseng, F.C. Wu, S.H. Lee**, Liquid phase adsorption of phenol and its derivatives on activated carbon fibers, *Separation Science and Technology*, 31, pp 1915–1931, (1996).
- [28] **C. H. Giles, D. Smith**, A general treatment and classification of the solute adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, pp 755-765, (1974).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce mémoire, ont eu pour objectif d'évaluer la possibilité de valoriser un déchet agro-alimentaire (os de poulet), en vue d'obtention d'une poudre d'hydroxyapatite capable d'être modelée selon la demande du marché industriel et ayant un pouvoir adsorbant et une capacité importante d'éliminer les molécules de tétracycline présentes en solution aqueuse.

Dans la première partie, nous avons préparé une poudre d'hydroxyapatite à partir de précurseurs naturels (os de poulets), sélectionnés selon une granulométrie bien définie. Après une étude thermique par la méthode ATG, cette poudre a été soumise à une calcination à 900°C pendant 3h pour obtenir une phase stable, puis à une série d'analyse : DRX, FTIR, pH_{PCZ}, densité et porosité, afin de déterminer ses caractéristiques physico-chimiques. Ces dernières, confrontées à celles décrites dans la littérature, se sont avérées très proches et ont affirmé la conformité de notre poudre HAPn2. Ainsi, il ressort de cette partie de notre étude que l'extraction de HAPn2 à partir des os de poulet conduit, d'après les analyses FTIR, DRX et ATG, à une HAP non-stœchiométrique, carbonatée, déficitaire, monophasique et de taille nanométrique, bien cristallisée et de composition chimique globale pouvant être décrite par la formule : $Ca_{10}(PO_4)_{6-y}(CO_3)_y(OH)_2$

La seconde partie, quant à elle, regroupe tous les tests effectués dans le cadre de l'étude de l'adsorption de la tétracycline (TC) sur notre poudre HAPn2 ainsi synthétisée. En effet, cette étude nous a permis de conclure que HAPn2 adsorbe modérément la TC comparant aux autres adsorbants cités dans la littérature (charbon actif, zéolite, ... etc). Illico presto, l'influence de certains paramètres : pH de la solution à traiter, masse de l'adsorbant, concentration initiale de l'adsorbât [TC]₀ et température, sur la capacité de rétention de la tétracycline a retenu notre attention. Les résultats obtenus nous ont conduit à déduire que :

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de quinze premières minutes (15 min).
- L'adsorption est nettement meilleure à pH=6, domaine dans lequel la TC se trouve sous sa forme moléculaire.
- La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbât (tétracycline).

- L'adsorption est meilleure dans les conditions de température fixée à 50 °C, mais il est préférable de travailler à température $T=25$ °C, du moment que la variation enregistrée est estimée à 16% ;
- L'augmentation de la masse de l'adsorbant (suspension) ne signifie pas automatiquement l'augmentation de la quantité de la TC adsorbée (à partir de 3g, l'effet de la masse de l'adsorbant est négatif) ;
- Les conditions optimales assurant le meilleur taux d'adsorption sont : $pH=6$, $T=25^{\circ}C$, $[TC]=50$ ppm, $[HAPn2] =2g/L$.

Concernant l'étude de la cinétique de l'adsorption de la TC sur HAPn2, il a été montré que le modèle du pseudo second ordre définit mieux ce phénomène avec des corrélations de l'ordre de 0,99 et que cette cinétique est régie par un ensemble d'étapes : diffusion externe, diffusion intra-particulaire et équilibre.

La modélisation des isothermes d'adsorption de la TC sur HAPn2 obtenus dans les conditions optimales a montré que le modèle qui décrit mieux le process étudié est celui de Langmuir ($R^2 > 0,95$).

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

- ✓ Etude de la régénération de la poudre hydroxyapatite ;
- ✓ Etude de l'effet d'autres paramètres comme la vitesse d'agitation et la présence des forces ioniques ;
- ✓ Approfondir la caractérisation du matériau par d'autres techniques de caractérisation telles que le MEB, BET, RMN, SM...etc ;
- ✓ Etude des caractéristiques de l'adsorbant (HAP) après l'adsorption.

Résumé

La pollution de l'environnement par les antibiotiques est devenue un problème majeur qui menace notre planète. Par conséquent, beaucoup de techniques ont été développées et appliquées afin de minimiser leurs contenus dans les eaux. Parmi ces méthodes proposées, les techniques d'adsorption semblent particulièrement prometteuses. De ce fait, ce travail s'est focalisé sur la préparation d'un nouveau matériau adsorbant valorisé via un déchet agro-alimentaire (os de poulet), en vue de l'élimination de produits d'origine pharmaceutique (tétracycline).

Dans la première partie, HAPn2 a été extraite à partir des os de poulet puis analysée par les techniques de caractérisation : DRX, IRTF, et ATG. Dans la deuxième partie, une étude approfondie du procédé d'adsorption de TC par HAPn2 a été réalisée en système batch. L'influence des différents paramètres tels que le pH, la concentration en polluant (TC), le temps de contact, la masse de l'adsorbant (HAP) et la température du milieu aqueux a été étudié. L'analyse des résultats obtenus indique que la cinétique de ce système régit par la diffusion externe, la diffusion intra-particulaire et l'équilibre, obéit au modèle de pseudo-seconde ordre et que la modélisation de son isotherme répond mieux au modèle de Langmuir.

Mots clés : tétracyclines, adsorption, hydroxyapatite, adsorbants.

Abstract

The environmental pollution by antibiotics became a major problem which threatens our planet. Consequently, many techniques were developed and applied to minimize their contents in waste water. Among these proposed methods, the techniques of adsorption seem particularly promising. Therefore, this work focused on the preparation of a new adsorbent material valorized agro-food waste (bone of chicken), with the aim of the elimination of products of pharmaceutical origin (tetracycline).

In the first part, HAPn2 was extracted from the bones of chicken then analyzed by the techniques of characterization: DRX, IRTF, and ATG. In the second part, study of the process of adsorption of TC by HAPn2 was realized in batch system. The influence of the various parameters such as the pH, initial TC concentration, the contact time, adsorbent dosage of HAP and the temperature of the aqueous environment was studied. The results obtained indicate that the kinetic of this system governed by the external distribution, the intra-particular distribution and the equilibrium were best described by the pseudo-second order kinetic model. In addition to this, Langmuir adsorption isotherm gave a satisfactory of equilibrium data.

Keywords: tetracycline, adsorption, hydroxyapatite, adsorbents

ملخص

أصبح تلوث البيئة بالمضادات الحيوية مشكلة كبيرة تهدد كوكبنا. ونتيجة لذلك، تم تطوير وتطبيق العديد من التقنيات لتقليل محتوياتها في الماء. من بين هذه الطرق المقترحة، تبدو تقنيات الامتصاص واعدة بشكل خاص. لذلك، ركز هذا العمل على إعداد مادة ماصة جديدة ذات قيمة من خلال مخلفات الطعام الزراعي (عظام الدجاج)، لإزالة المنتجات ذات الأصل الصيدلاني (التتراسيكلين).

في الجزء الأول، تم استخراج HAPn2 من عظام الدجاج وتحليلها من خلال تقنيات التوصيف: DRX، FTIR، وATG. في الجزء الثاني، أجريت دراسة تفصيلية عن عملية امتصاص TC بواسطة HAPn2 في مفاعل مغلق. تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل الأس الهيدروجيني وتركيز الملوثات (TC) ووقت التماس والكتلة الممتصة (HAP) ودرجة حرارة الوسط المائي. يشير تحليل النتائج التي تم الحصول عليها إلى أن حركية هذا النظام يحكمه الانتشار الخارجي، وانتشار الجسيمات داخل الجسم، والتوازن، وتتبع نموذج السرعة الثاني، وأن نموذج الازوتيرم يناسب نموذج لانجميور بشكل أفضل.

كلمات البحث: تتراسيكلين، الامتصاص، هيدروكسيباتيت، الممتصات.