

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine : **SCIENCE DE LA MATIERE**

Filière : **CHIMIE**

Spécialité : **CHIMIE PHYSIQUE**

Mémoire de Master

Thème

Adsorption d'un colorant textile sur de l'hydroxyapatite synthétisée

Présenté par : **Nom prénom M^{elle} GOUDJIL Louiza**

Nom prénom M^{elle} IBOUKHOULEF Nadira

Déposé le /09/2021 devant le Jury composé de :

M^{me} BEKDA Hamida

MCA

UMMTO

Présidente

M^{me} BOZETINE Hakima

MCA

UMMTO

Examinatrice

M^{elle} ANNANE Kahina

MCB

UMMTO

Promotrice

M^r GRABI Hocine

Docteur

UMMTO

Co-promoteur

2020/2021



Remerciements

Je remercie le bon DIEU qui nous a donné santé, courage, volonté et beaucoup de force pour que nous puissions mener à bien ce travail

*On tiens à remercier **M^{me} ANNANE KAHINA** (MCB) d'avoir accepté de nous encadrer et pour son accompagnement au cours de ce travail, on la remercie vivement pour ses conseils sincères, sa grande disponibilité, l'encouragement inestimable, son suivi et ses orientations,*

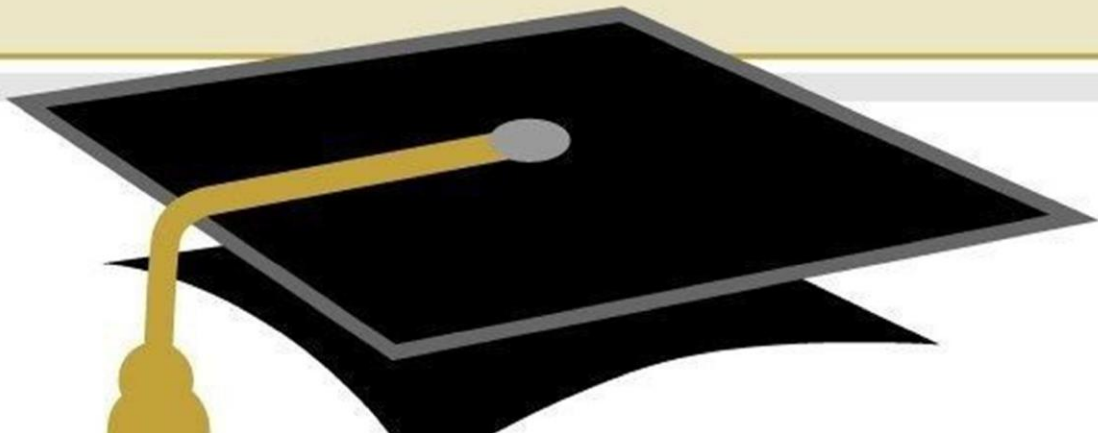
*On remercie énormément **Mr GRABI Hocine** (Co-encadreur), pour sa gentillesse, sa disponibilité, et son aide précieuse.*

Nous voudrions exprimer notre gratitude aux membres du jury :

***M^{me} BEKDA Hamida.** (MCA) d'avoir accepté de présider le jury de notre soutenance.*

***M^{me} BOZETINE Hakima.** (MCA) d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Nos remerciements s'adressent également à tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.



Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Qu'il trouve ici le témoignage de ma reconnaissance.

*A mes chers sœurs **Milissa** et **Céline**.*

A ma famille et mes proches et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de réalisation de ce travail, ils m'ont encouragé tout au long de mon parcours.

Louiza



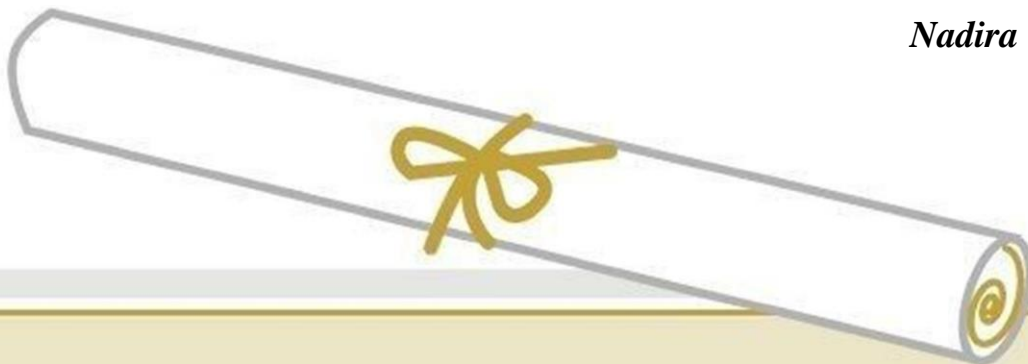
Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à : mes parents, Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure une bonne santé et longue vie.

*A mes sœurs **Nouara et Sara,**
Ainsi que mon frère **Mouhand.***

*A toute ma famille, et mes chères amies : **Hakima, Zouhra, Ibtissam, Liticia, milissa** et à mon binôme **Louiza** et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

Nadira



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 1

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : APERÇU SUR LES COLORANTS

I.1. Introduction.....4
I.2.Définition..... 4
I.3.Classification des colorants5
I.3.1. Classification chimique..... 5
I.3.2.Classification tinctoriale 7
I.4.Domaine d'application des colorants9
I.5. Toxicité des colorants.....10
Références bibliographiques.....11

CHAPITRE II : PROCEDE D'ADSORPTION

II.1.Généralités14
II.2.Définition..... 14
II.3.Types d'adsorption.....14
II.4.Cinétique d'adsorption.....15
II.4.1.Modèle cinétique du pseudo-premier ordre 15
II.4.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre16
II.4.3.Modèle de diffusion intra-particulaire.....16
II.5. Isothermes d'adsorption..... 16
II.5.1. Classification d'isothermes d'adsorption17
II.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption17
II.6. Détermination des paramètres thermodynamiques..... 19
Références bibliographiques20

CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'HYDROXYAPATITE

III.1.Introduction.....23
III.2.Généralités sur l'hydroxyapatite.....23
III.3. Structure cristalline de l'hydroxyapatite.....24
III.4. Sources des apatites.....26
III.4.1. Hydroxyapatite naturelle26

III.4.2. Hydroxyapatite synthétique.....	26
III.5. Méthode de synthèses de l'hydroxyapatite	26
III.5.1. Méthodes sèches.....	26
III.5.2. Méthodes humides	27
III.6. Domaine d'application HAp	29
III.7. Le pouvoir adsorbant des hydroxyapatites en solution aqueuse.....	30
Références bibliographiques	31

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE VI : MATERIEL ET METHODES

VI.1.Introduction	35
VI.2. Produits chimiques.....	35
VI.2.1 .Composés inorganiques.....	35
VI.2.2. Colorant.....	35
VI.2.2.a.Préparation des solutions de colorant.....	36
VI.2.2.b.Détermination de longueur d'onde maximal (λ_{max}).....	36
IV.2.2. c. Détermination de la courbe d'étalonnage.....	36
IV.2.3. L'adsorbant.....	37
IV.2.3.1. Synthèse de l'hydroxyapatite à partir des coquillages.....	37
VI.3.Dispositif expérimental.....	40
IV.4.Expérience d'adsorption.....	40
IV.5. Techniques d'analyse et de caractérisation.....	41
IV.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	41
IV.5.2. Spectroscopie Infrarouge.....	42
IV.5.3. Mesure de la surface spécifique (BET).....	43

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Introduction.....	45
V.2. Caractérisation de l'adsorbant.....	45
V.2.1. Détermination du pH point zéro charge	45
V.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	46
V.2.3. Détermination de la surface spécifique par B.E.T.....	46
V.3. Optimisation des paramètres d'adsorption.....	47

V.3.1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	47
V.3.2. Effet du pH	47
V.3.4. Effet du temps de contact.....	48
V.3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	49
V.3.5. Effet de la concentration initiale du colorant.....	52
V.3.6. Isotherme d'adsorption du BS.....	52
V.3.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	53
V.3.8. Effet de la température et étude thermodynamique.....	56
Références bibliographiques	58
CONCLUSION GENERALE	61

INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation du nombre de sites industriels et d'activités humaines a un impact néfaste sur l'environnement, en raison des grandes quantités d'espèces toxiques telles que les colorants et les métaux lourds générées et rejetées dans la nature. Le problème de la pollution des eaux, par ces substances toxiques et non biodégradables, est aujourd'hui très préoccupant en raison des conséquences qui peuvent se produire sur les espèces vivantes et leur environnement. L'élimination de ces espèces toxiques par un procédé efficace est alors nécessaire pour éviter tout risque de toxicité. Plusieurs procédés de traitement ont été développés au cours des dernières années parmi lesquels l'adsorption.

L'adsorption est l'une des techniques les plus simples pour le traitement des eaux usées en raison de sa faible consommation d'énergie, de sa simplicité et de sa grande efficacité par rapport aux autres techniques conventionnelles. Le charbon actif commercial a été largement reconnu comme l'un des adsorbants les plus efficaces pour plusieurs contaminants. Bien que cet adsorbant commercial fournit des taux d'élimination élevés, il présente également un grand inconvénient : son coût élevé qui limite son application dans les systèmes à grande échelle. Par conséquent, les industriels et les chercheurs se sont focalisés sur l'utilisation des matériaux naturels en raison de leur abondance, de leur faible prix et de leur bonne résistance mécanique et chimique.

Notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'hydroxyapatite (HAp), elle est un des adsorbants non coûteux et très étudié ces dernières années. Elle constitue la principale composante minérale de l'émail dentaire, dentine et l'os, elle est largement utilisée en orthopédie et odontologie grâce à sa formule chimique très proche de celle de la phase minérale du tissu osseux mais aussi à cause de ses bonnes propriétés d'adsorption. Elle est également appliquée dans le traitement des eaux usées et des sols. Ce matériau a été utilisé comme adsorbants des colorants qui sont très dangereux pour l'environnement même à de faibles concentrations, en raison de leur toxicité, de leur mutagénicité et de leur cancérogénicité.

Ce travail de recherche est structuré en cinq chapitres:

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique portant sur les colorants et leur classification, leur utilisation et leur toxicité ainsi que les procédés mise en œuvre pour leur élimination.

Dans le deuxième chapitre nous présentons le phénomène d'adsorption, les différents types d'adsorption ainsi que les modèles d'isothermes et les cinétiques utilisés.

Le troisième chapitre est dédié à un rappel détaillé sur la structure de l'hydroxyapatite et les différentes voies de synthèse et domaines d'application.

Le quatrième chapitre concerne la partie pratique, nous donnons en premier lieu les propriétés du colorant utilisé, ensuite nous présentons la synthèse d'hydroxyapatite et les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de la poudre synthétisée.

Le cinquième chapitre présente les résultats de la synthèse d'HAp ainsi que les divers paramètres influençant le processus d'adsorption.

Enfin, nous terminerons ce document par une conclusion générale résumant les résultats essentiels de cette étude et nous proposerons aussi des perspectives concernant nos futures orientations de recherche pour le développement et l'application des matériaux apatitiques dans le domaine de l'environnement.

PARTIE THEORIQUE

Dans le chapitre I nous présenterons les généralités sur les colorants et leur impact sur la santé humaine.

Dans le deuxième chapitre, un intérêt particulier sera porté sur le phénomène d'adsorption qui est considéré comme une méthode économique, simple à mettre en œuvre et très facile à appliquer à faible coût.

Le chapitre III présente un aperçu bibliographique sur la structure de l'hydroxyapatite et les différentes voies de synthèse et domaines d'application.

***CHAPITRE I: APERÇU SUR LES
COLORANTS***

I.1. Introduction:

Les colorants synthétiques organiques sont des composés largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, cosmétique, pharmaceutique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile [1]. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Environ 50 % des colorants sont perdus pendant le traitement des textiles et autres produits et plus de 10% sont rejetés dans l'environnement sous forme d'effluents sans traitement [2]. Ces rejets colorés sont très dangereux pour l'environnement même à de faibles concentrations, en raison de leur toxicité, de leur mutagénicité et de leur cancérogénicité [3].

I.2. Définition :

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques qui ont la propriété de teindre une substance d'une manière durable. En fait, un colorant est un corps ayant la propriété d'absorber certains rayonnements lumineux dans le spectre visible (entre 380 et 750 nm) [4]. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons, ils sont responsables de la couleur du colorant.

Les auxochromes peuvent être acides (COOH, SO₃, OH) ou basiques (NH₂, NHR, NR₂). Ils permettent la fixation des colorants sur les substrats.

Le tableau I.1 représente les principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes [5].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.3. Classification des colorants:

Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (classification chimique) ou selon leur domaine d'application (classification tinctoriale).

I.3.1. Classification chimique :

Le classement d'après la structure chimique repose principalement sur la nature du groupement chromophore. Les familles des colorants les plus utilisés selon cette classification sont:

- **Colorants azoïques :**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine à cause de sa stabilité [6-7].

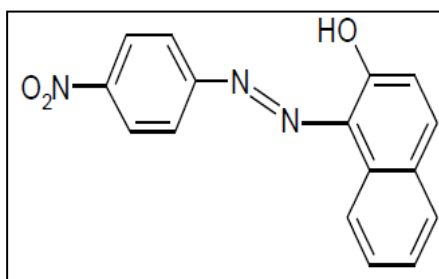


Figure I.1 : Structure d'un colorant azoïque.

- **Colorants triphénylméthane :**

Le triphénylméthane est un dérivé du méthane, il est utilisé dans l'industrie du papier et du textile et aussi dans le domaine médical. Il est composé de trois cycles phényle liés à un carbone central comme le montre la figure I.2.

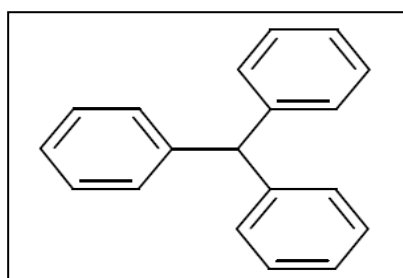


Figure I.2 : Exemple de colorant triphénylméthane

- **Colorants indigoïdes :**

Les colorants indigoïdes (figure I.3) tirent leur appellation de l'indigo. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituant sur la molécule de

l'indigo. Ces composés sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicales.

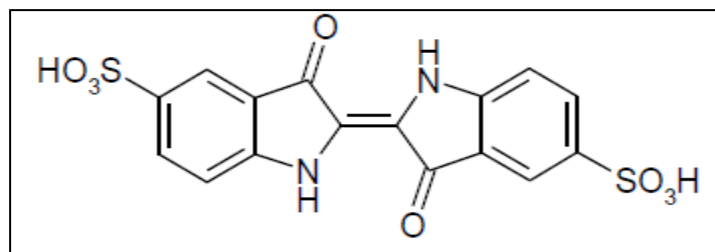


Figure I.3 : Exemple de colorant indigoïdes

- **Colorants xanthènes :**

Les xanthènes (figure I.4) sont des composés organiques tricycliques de formule $C_{13}H_{10}O$, ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont dotés d'une intense fluorescence et ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression.

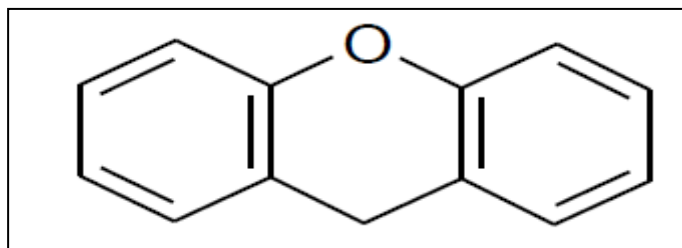


Figure I.4: Exemple de colorant xanthènes

- **Colorants anthraquinoniques :**

L'anthraquinoniques (figure I.5) est un dérivé de l'anthracène qui présente le chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino (OH, NH_2, NR_2).

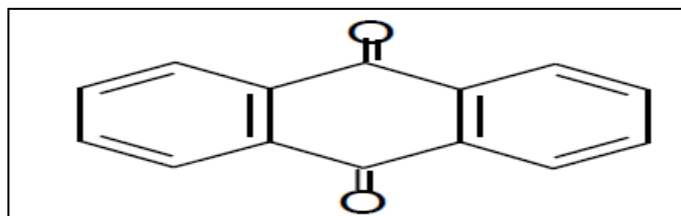


Figure I.5: Exemple de colorant anthraquinoniques

- **Colorants phtalocyanines:**

Ce type des colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique.

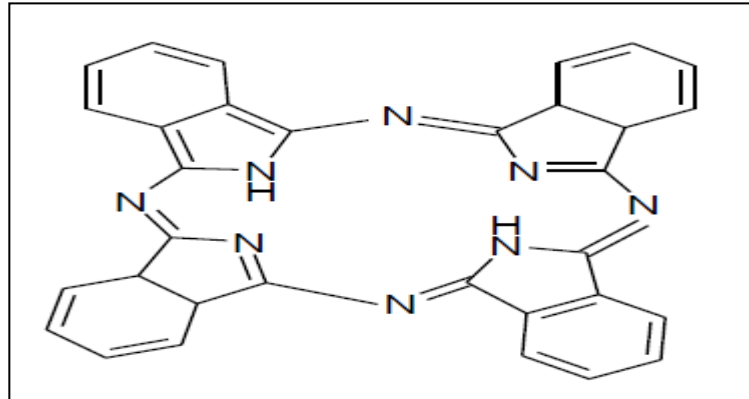


Figure I.6: Exemple de colorant phtalocyanine.

- **Colorants nitrés et nitrosés :**

Les colorants nitrés et nitrosés (figure I.7) possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

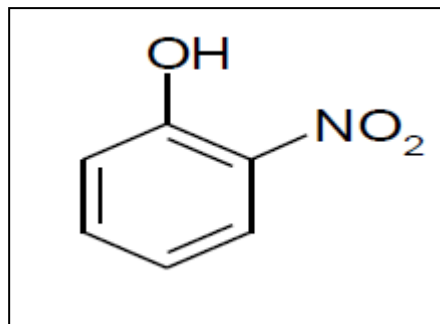


Figure I.7: Structure de colorant nitrés et nitrosés.

I.3.2. Classification tinctoriale :

Ce type de classification nous renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation.

- **Colorants acide ou anionique :**

Les colorants acide ou anionique (figure I.8) sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes d'ammonium de la fibre.

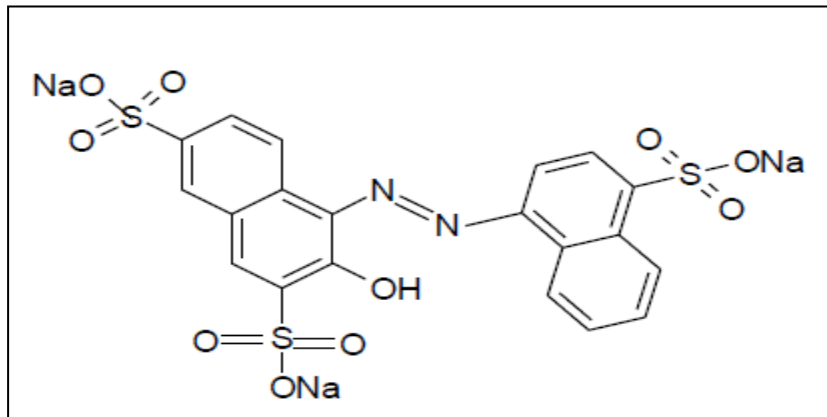


Figure I.8: Structure du colorant rouge acide 27

- **Colorants basique ou cationique :**

Les colorants basiques ou cationiques (figure I.9) sont des sels d'amines organiques qui présentent une bonne solubilité dans l'eau. Ils établissent des liaisons solides avec les fibres entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

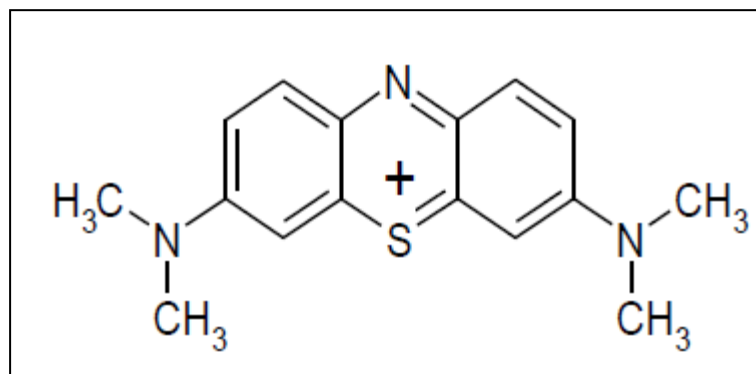


Figure I.9: Structure du bleu de méthylène.

- **Colorants réactifs :**

Ces colorants sont solubles dans l'eau et ils entrent dans la teinture de fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides. Ils possèdent des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes avec la cellulose.

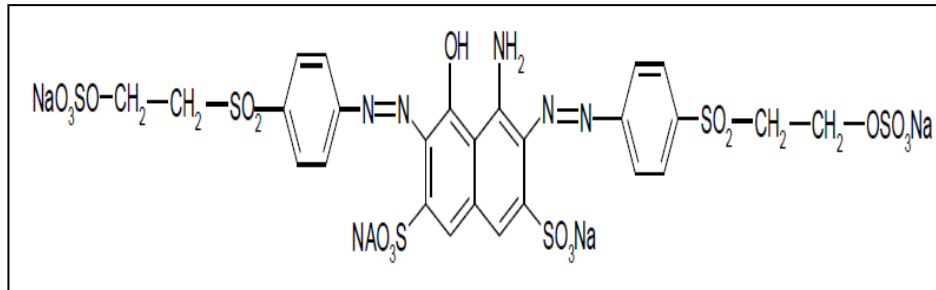


Figure I.10: Structure du noir réactif 5.

- **Colorants de cuve :**

Ce type de colorants est insoluble dans l'eau, il est utilisé pour la teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques et les fibres animales (figure I.11).

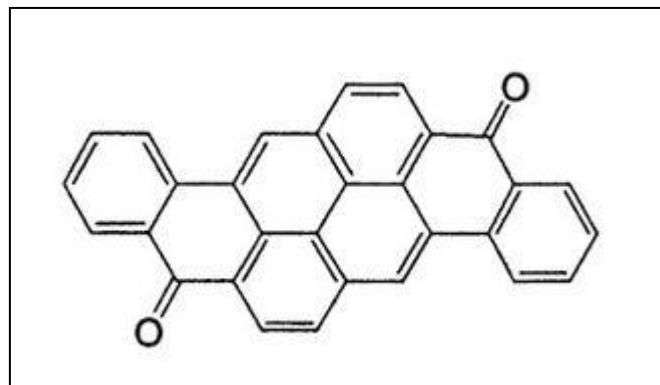


Figure I.11: Schéma du colorant de cuve.

I.4. Domaine d'application des colorants :

Les colorants organiques sont largement utilisés dans de nombreuses industries telles que [8]:

- ✓ Industrie des matières plastiques,
- ✓ Imprimerie (encre, papier),
- ✓ Industrie du textile
- ✓ Industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires),
- ✓ Industrie du bâtiment (peintures, matériaux de construction, céramiques),

- ✓ Industrie des cosmétiques (colorants capillaires),
- ✓ Industrie pharmaceutique (colorants et conservateurs),
- ✓ Industrie automobile (carburants et huiles).

I.5. Toxicité des colorants :

Les colorants sont des composés organiques les plus utilisés dans les activités industrielles à cause de leur large domaine d'application. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation par les microorganismes.

Certains colorants sont toxiques, nocifs, cancérigènes, mutagènes et tératogènes et sont susceptibles d'entraîner plusieurs affections comme les nausées, les hémorroïdes, les ulcères de la peau et de la muqueuse, des sévères irritations du système respiratoire [9-10].

En effet, les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites, des réactions allergiques, asthme et entraînent des risques cancérigènes et des tumeurs urinaires. Les colorants azoïques présentent des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (cancers de la vessie chez l'homme) [11-12].

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tel que le vert de Scheele provoquent des nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de la peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [13].

Notons que les eaux usées issues de l'industrie des colorants sont susceptibles de polluer les eaux, les espèces aquatiques notamment la faune et la flore. Différentes méthodes et procédés de traitement de ces eaux usées ont été étudiés et mis au point afin d'éviter tout risque de toxicité; citons la coagulation [14], l'oxydation [15], la séparation membranaire [16] et l'adsorption [17]. Cette dernière est une méthode très utilisée avec beaucoup d'avantages, elle a montré son potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et inorganiques (métaux lourds) et elle est compatible avec les politiques de préservation de l'environnement [18-21].

- [1] H. Karaer, İ. Kaya, Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue4, *Micropor. Mesopor. Mater.* 232 (2016) 26–38.
- [2] G. Meireles, F. Abe, K. Accoroni, M. Zanoni, D. Oliveira., The commercial textile dye disperse red 73 induces toxicity in *Danio rerio* and *Daphnia similis*, *Toxicol. Lett.* 229 (2014) S112.
- [3] F. Ramade , « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 2000, 110.
- [4] Macounova K, Krysova H, Ludvik J, Jirkovsky J, Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solution of Q-TiO₂ particles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 156 (2003) 273-282.
- [5] CAPON M., COURILLEU V., VALETTE C., *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, culture et technique (1999).
- [6] Khare S.K., Ponday K.K., Srivastara R.M., Singh V.N., Removal of basic dye (crystal violet) from water using wallastonite as adsorbent. *Env. Tech. Let.*, 9 (1988), pp. 1163–1172.
- [7] Khataee A.R., Pons M.N., Zahraa O., Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009), 451–457
- [8] K. Winnacker, L. Küchler, «*Traité de Chimie appliquée*», Tome 7 : Chimie organique, 3ème partie, Editions Eyrolles, Paris 5e, 1968, 165-166.
- [9] D. Hui, J. Lu, G. Li, G. Zhang, X. Wang, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 326–334.
- [10] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, Y. Liu, C. Zhang, R. Wang, L. Qin, W. Xue, B. Song, *J. Colloid Interface Sci.* 515 (2018) 232–239.
- [11] Pillière F., Galey J.F, and Maison A, *Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologies allergiques liées à leur utilisation*, document pour le médecin du travail, (2001)85.
- [12] Rosenkranz, H.S, Klopman, G., Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis* 5 (1990) (2) 137-146.
- [13] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, «*Précis de médecine du travail*». 5ème Edition Masson, 1987, 838-845.
- [14] M. Chafi, B. Gourich, A.H. Essadki, C. Vial, A. Fabregat, *Desalination* 281 (2011)

- [15] M.E. Osugi, K. Rajeshwar, E.R.A. Ferraz, D.P. Oliveira, A.R. Araújo, M.V.B. Zanoni, Comparison of oxidation efficiency of disperse dyes by chemical and photoelectrocatalytic chlorination and removal of mutagenic activity, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2086-2093.
- [16] M. Solís, A. Solís, H.I. Pérez, N. Manjarrez, M. Flores, *Process Biochem.* 47 (2012) 1723-1748.
- [17] J. Zhou, C. Tang, B. Cheng, J. Yu, M. Jaroniec, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 2174-2179.
- [18] R.I. Yousef, B. El-Eswed, A.H. Al-Muhtaseb, Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 171(2011), 1143–1149.
- [19]. Yu, H., Wang, T., Dai, W., Yu, L. & Ma, N. 2018 Competitive adsorption of dye species onto biomass nanoporous carbon in single and bicomponent systems. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 35 (1), 253–264. DOI: 10.1590/0104-6632.20180351s20160578.
- [20] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Hazard, J., Mater.* 177 (2010) 70–80.
- [21] Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption, a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 172–184.

***CHAPITRE II: PROCEDE
D'ADSORPTION***

II.1. Généralités:

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air dans des domaines très variés. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide.

II.2. Définition de l'adsorption :

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique dans lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelée adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant.

Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique [1].

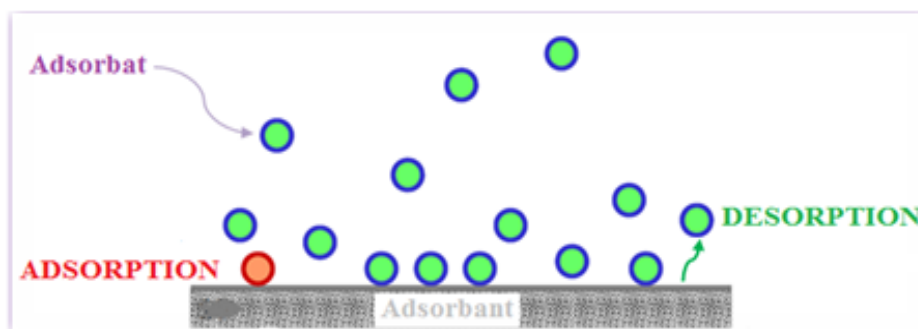


Figure II.1 : Schéma général du phénomène d'adsorption.

II.3. Types d'adsorptions :

Selon les forces intervenantes entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'un solide on distingue deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

II.3.1. Chimisorption :

L'adsorption chimique est due aux liaisons chimiques établies entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption, est caractérisé par des énergies d'adsorption relativement élevée (supérieure à 80 KJ.mol^{-1}) [2]. La chimisorption est

généralement irréversible et limité à une seule couche d'adsorbat (monocouche) lié chimiquement à la surface de l'adsorbant.

II.3.2. Physisorption:

L'adsorption physique est un processus réversible qui se produit à basse température avec des énergies d'adsorption de l'ordre de 40 KJ.mol^{-1} , mettant en jeu des forces électrostatiques de type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [3].

Ce phénomène consiste à la fixation des molécules de l'adsorbat sur la surface du solide sur plusieurs couches (multicouches).

II.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique donne des informations sur le mécanisme d'adsorption ainsi que la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide vers la phase solide.

Dans cette étude trois modèles cinétiques ont été appliqués à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

II.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. L'intégration de l'équation (II.1) entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergre qui est exprimée par la formule linéaire suivante [4]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad \text{II.1}$$

Où q_e et q_t représentent les capacités d'adsorption en mg.g^{-1} à l'équilibre et au temps t, respectivement, K_1 est la constante de vitesse d'adsorption pour le modèle pseudo premier ordre (min^{-1}).

le tracé de la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) permet de déterminer la constante K_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

II.4.2. Modèle cinétique du pseudo seconde ordre :

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre ou modèle de Ho et MC Kay (1999) [5-6] suggère l'existence d'une chimisorption, il peut être exprimé par la formule linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{II.2}$$

Avec: q_e et q_t représentent la capacité d'adsorption (en mg.g^{-1}) à l'équilibre et au temps t respectivement;

K_2 : est la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe (t/q) en fonction du temps t .

II.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [7] décrit le transfert de masse d'une molécule d'adsorbat vers la surface externe de l'adsorbant, et permet de déterminer la vitesse d'adsorption et le mécanisme de diffusion. L'équation de ce modèle est présentée comme suit:

$$q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad \text{II.3}$$

Où :

K_i ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$): La constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

q_t (mg.g^{-1}): La quantité d'ions métalliques adsorbés au temps t .

C (mg.g^{-1}): L'intercepte qui représente une constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Le tracé de la capacité d'adsorption (q_t) en fonction de la racine carrée du temps ($t^{\frac{1}{2}}$) permet de déterminer les paramètres du processus d'adsorption. Si la droite passe par l'origine, on dit que cette étape est limitante. Dans le cas où la droite ne passe pas par l'origine, cela indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption, il y a d'autres mécanismes qui sont impliqués.

Si la courbe de ce modèle présente une multi linéarité cela indique l'existence de plusieurs types d'adsorption

II.5. Isothermes d'adsorption:

L'affinité de l'adsorbat vis-à-vis d'un adsorbant est quantifiée à l'aide des isothermes d'adsorption, qui servent à décrire la quantité adsorbée en fonction de la concentration de

soluté à l'équilibre dans un solvant donné et à une température constante. La courbe $q_e = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption.

II.5.1. Classification d'isothermes d'adsorption :

Gilles et al. [8] ont proposé les modèles d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Le type d'isotherme obtenu permet de conclure sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

On distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante) dont les allures sont présentées à la figure II.2.

Type S: Indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat.

Type L: Correspond à une adsorption qui devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration et la diminution de sites d'adsorption disponibles.

Type C: L'adsorption est proportionnelle à la concentration. Le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption.

Type H: Indique une très grande affinité entre les molécules et l'adsorbant.

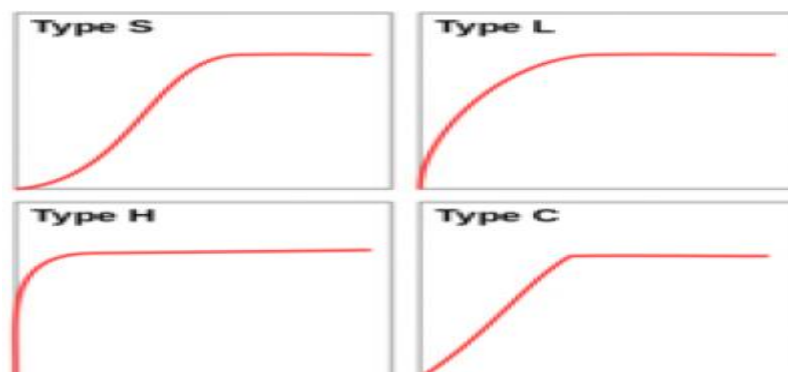


Figure II.2 : Principaux types d'isothermes selon Giles et *al*

II.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour étudier l'adsorption solide-liquide, parmi eux le modèle de Langmuir, de Freundlich et celui de Temkin.

a) Modèle de Langmuir:

Le modèle de Langmuir est proposé en 1918 [9]. C'est un modèle simple qui décrit une adsorption en monocouche d'un composé donné sur une surface homogène, tous les sites sont équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les ions adsorbés.

La forme linéaire du modèle de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{II.4}$$

Où : q_e est la quantité adsorbée (mg.g^{-1}), C_e est la concentration d'équilibre des ions adsorbés en solution aqueuse (mg.l^{-1}), q_m est la constante de Langmuir associée à la capacité d'adsorption en (mg.g^{-1}) et K_L liée à l'énergie d'adsorption (l.mg^{-1}).

Les valeurs de K_L et q_m sont déterminées à partir du tracé linéaire de $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e .

Ce modèle est caractérisé par un paramètre d'équilibre R_L qui est une grandeur sans unité [10]

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_i} \quad \text{II.5}$$

Où : K_L est la constante de Langmuir, C_i est la concentration initiale (mg.l^{-1}), la valeur R_L indique le type d'isotherme considéré :

$R_L = 0$: adsorption favorable ;

$0 < R_L < 1$: adsorption thermodynamiquement favorable ;

$R_L = 1$: adsorption linéaire (du type C) ;

$R_L > 1$: adsorption thermodynamiquement défavorable.

b) Modèle de Freundlich :

Le modèle simple et empirique de Freundlich proposé en 1926 [11] est généralement appliquée à l'adsorption en multicouche et permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant [12-13]. La forme linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \quad \text{II.6}$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorption en mg.g^{-1} .

K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption (l.g^{-1}).

C_e : Concentration à équilibre du soluté en mg.l^{-1} .

n : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Si $n = 1$, l'adsorption est linéaire ; si $n < 1$, l'adsorption est un processus chimique ; si $n > 1$, l'adsorption est un processus physique [14].

Le tracé de $\text{Ln } q_e$ en fonction de $\text{Ln } C_e$ donne l'isotherme de Freundlich, où la pente correspond à la valeur de $1/n$ et l'interception est égale à $\text{Log } K_f$.

c) **Modèle de Temkin :**

L'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique et ceci peut être dû à l'hétérogénéité de la surface ainsi que la répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme [15].

La forme linéaire de cette isotherme peut être exprimée par la relation suivante:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad \text{II.7}$$

$B_T = \frac{RT}{b_T}$ avec T est la température absolue, R est la constante des gaz parfaits ($R=8,31 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

Où b_T est une constante liée à la chaleur d'adsorption (J.mol^{-1}) et K_T est la constante de liaison à l'équilibre (l. mg^{-1}).

Le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les constantes isothermes K_T et B_T .

II.6. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH° (Kj.mole^{-1}), la variation de l'entropie standard ΔS° ($\text{Kj.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$) et la variation d'enthalpie libre de Gibbs ΔG° (Kj.mole^{-1}) sont calculées afin de bien comprendre le mécanisme de l'adsorption en utilisant les équations suivantes:

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \frac{1}{T} \quad \text{avec} \quad K_d = \frac{q_e}{C_e} \times 1000 \quad \text{II.8}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{II.9}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{II.10}$$

Avec :

K_d : Constante de distribution sans unité ($\frac{q_e}{C_e}$ est multiplié par la densité d'eau 1000 g/L), q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}), C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg.l^{-1}), R: Constante des gaz parfaits ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T : Température absolue (K).

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont obtenues à partir de la pente et de l'interception du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

ΔG° : Représente l'enthalpie libre de Gibbs. Une valeur négative de ΔG° signifie que la réaction est thermodynamiquement possible (spontanée) [16].

Références bibliographiques

- [1] : C.Chittour : Physico chimie des surfaces, 2eme édition, Tome2 (2004) 461.
- [2] : S. Moumenine, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire d'ingénieur Université Abou Bekr Belkaid, TLEMCEM, 2011.
- [3] : N. Bouchemal, Adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de datte, Journal de la Société Algérienne de Chimie, 2011.
- [4] : S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (1898)4 :1-39.
- [5] : Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal* 70 (1998)115-124.
- [6] : Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem* 34 (1999) 451–465.
- [7] :W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption carbon from solutions, *Journal Sanitary Engineering Division Proceedings.American Society of Civil Engineers* 89 (1963) 31-60.
- [8] : C.H .Gilles, T.H .Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D.J. Smith, Studies in adsorption: Part XI, A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids, *J. Chem. Society*, 10 (1960) 3973-3993.
- [9] : I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J Am Chem Soc* 40 (1918) 1361–1403.
- [10] : M. Riaz, R. Nadeem, M.A. Hanif, T.M . Ansari , K. Rehman, Pb(II) biosorption from hazardous aqueous streams using *Gossypium hirsutum* (Cotton) waste biomass, *J Hazard Mater* 161 (2009) 88-94.
- [11] : H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J Phys Chem* 57 (1906) 385–471.
- [12] : A. Günay, E. Arslankaya, İ. Tosun, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 362–371
- [13] : K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2–10.
- [14] : H. Aydin, G. Baysal, Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittimpistacial khinjuk stocks, *Desalination* 196 (2006) 248–259.

Références bibliographiques

[15] : M. Temkin, V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir Isotherms, *Acta Physiochim USSR* 12 (1940) 217–222.

[16] : R.I. Yousef, B. El-Eswed, A.H. Al-Muhtaseb, Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1143–1149.

***CHAPITRE III: GENERALITES SUR
L'HDROXYAPATITE***

III.1. Introduction :

L'apatite est le minéral phosphaté le plus abondant sur terre définie par la formule chimique suivante $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ dont Me représente un cation divalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ...), XO_4 est un anion trivalent (PO_4^{3-} , SiO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} ...) et Y désigne un anion ou groupement ionique monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ...). C'est la forme la plus stable et la plus insoluble de tous les phosphates de calcium, c'est d'ailleurs celle qui persiste dans la nature que ce soit dans les phosphates sédimentaire ou biologique (os et dents).

Les apatites sont avérées intéressantes dans le domaine de traitement des eaux comme décontaminant des effluents liquides pollués du fait de leur capacité élevée d'échange à la fois d'anions et de cations divalents.

III.2. Généralités sur l'hydroxyapatite

L'une des formes les plus répandues du phosphate de calcium est l'hydroxyapatite (HAp) de formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ qui est le principal composant minéral inorganique des dents et des os [1-2]. Une HAp ayant un rapport atomique Ca/P de l'ordre de 1,67 est dite stoechiométrique alors que les autres apatites ($1,5 < Ca/P < 1,67$) sont appelées apatites déficientes. En fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphate de calcium. Le tableau III.1 regroupe différents orthophosphate de calcium et indique leur nom, leur formule chimique et leur rapport atomique Ca/P.

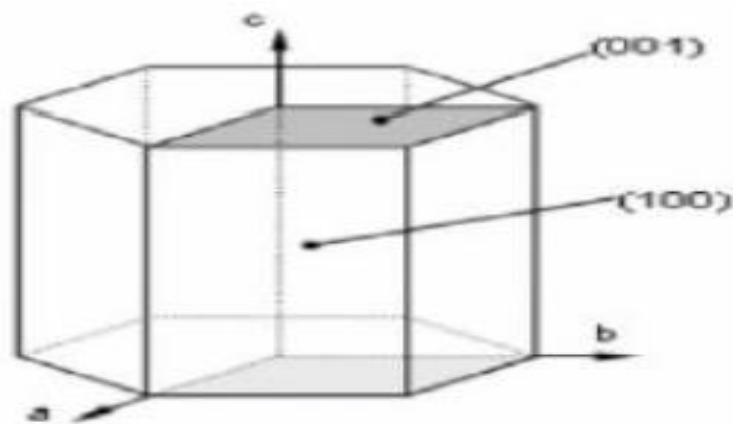
L'hydroxyapatite a suscité un grand intérêt en tant que biomatériau polyvalent, en raison de ses propriétés telles que sa grande capacité d'adsorption, biodégradabilité, stabilité et réactivité [3-4]. Grâce à ses capacités remarquables, elle trouve des applications dans de nombreux domaines, notamment en médecine comme milieu de réparation osseuse [5] ou comme couche biocompatible pour les implants [6]. De plus, l'HAp a été appliqué comme adsorbant pour l'élimination de divers polluants tels que les métaux lourds, les colorants et les polluants émergents [7-11].

Tableau III.1: Les différentes formes de phosphates de calcium [12].

Nom (abréviation) Formule	Structure cristalline	Usage	Densité	Ca/P
Phospha dicalcique anhydre (Monétite) CaHPO_4	Triclinique	Dépôts minces Ciments Composites	2.93	1
Phosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Triclinique	Sous forme liquide Phase dans certains ciments	2.23	0.5
Phosphate dicalcique (Brushite) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclinique	Dépôts minces Ciments Composites	2.30	1
Hydroxyapatite (HAp) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hexagonal (HAp stoechiométrique) Monoclinique (Aux températures $< 212^\circ\text{C}$) Monoclinique à hexagonal (Présence d'impuretés)	Ciments Composites Céramiques Films minces	3.16	1.67
Phosphate tétracalcique $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$	Monoclinique	Ciments	3.05	2

III.3. Structure cristalline de l'hydroxyapatite:

L'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal selon le groupe spatial P63/m, qui résulte d'un empilement de groupements PO_4 , qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe (c) dans lesquels se localisent les ions Ca^{2+} comme il est représenté dans la figure III.1. Les valeurs des paramètres de la maille élémentaire sont $a = b = 9,37 \text{ \AA}$ et $c = 6,88 \text{ \AA}$ [13-15].

**Figure III.1 :** Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite

La formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ représente la maille élémentaire de l'HAP synthétique, cette maille contient 10 ions Ca^{+2} , 6PO_4^{-3} et 2OH^- , sa structure peut être décrite par un empilement de groupements phosphate qui forment deux types de tunnels notés I et II parallèles à l'axe c. Ces tunnels sont occupés par les cations de calcium Ca^{2+} notés Ca(I).

Le second type de tunnel, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, ils contiennent le reste des cations Ca^{2+} notés Ca(II) qui sont entourés par six atomes d'oxygène des tétraèdres PO_4 et un hydroxyle OH.

La maille cristalline de l'hydroxyapatite est représentée sur les figures III.2 et III.3.

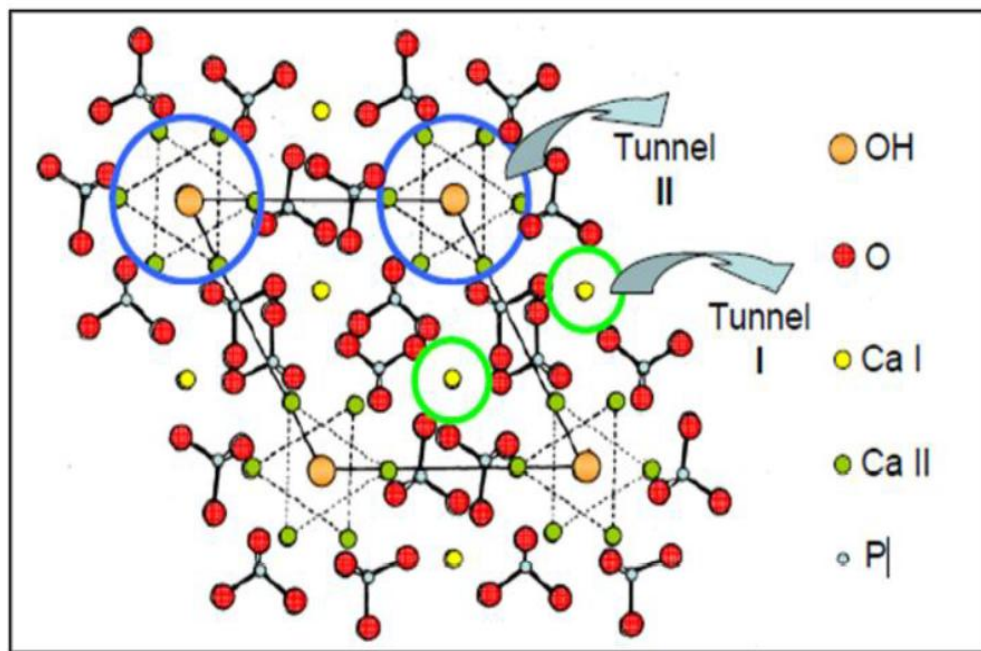


Figure III.2: Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'HAP.

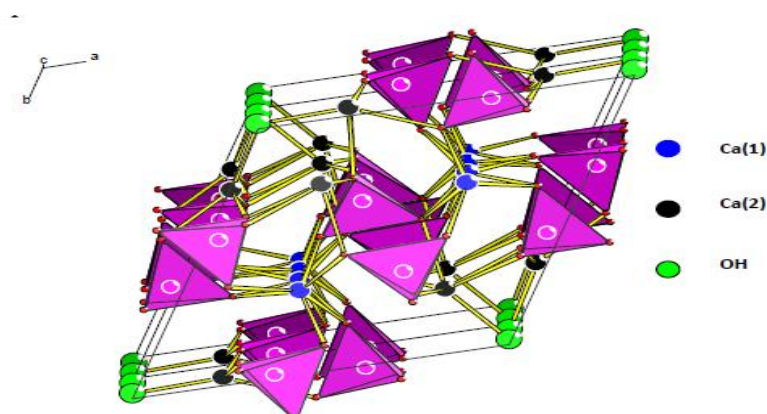


Figure III.3 : Vue en perspective de la maille apatitique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

III.4. Sources des apatites

L'hydroxyapatite peut être d'origine naturelle ou synthétique.

III.4.1. Hydroxyapatite naturelle

Il existe deux types de sources d'apatites: l'une biologique comme les os, les dents, les coquilles d'œufs, les coquillages et le corail et l'autre obtenue à partir de dépôts minéraux tels que les roches phosphatées (phosphate noir). La composition massique moyenne de l'os naturel est la suivante: 60% de phase minérale, 15% de phase organique et 25% d'eau, et celle de la dent se compose en masse de 75% de phase minérale, 20% de phase organique et 5% d'eau.

III.4.2. Hydroxyapatite synthétique

Plusieurs grandes voies de synthèse sont utilisées pour la préparation des hydroxyapatites, nous pouvons citer les principales méthodes:

La méthode par voie sèche et les méthodes par la voie humide telles que : la précipitation ou co-précipitation, la méthode hydrothermale et la voie sol-gel. Chaque méthode de synthèse donne des HAp de différentes tailles, morphologies, cristallinité et pureté, en fonction des conditions utilisées pendant le processus de synthèse.

III.5. Méthode de synthèses de l'hydroxyapatite :

III.5.1. Méthodes sèches :

Le principe de cette technique consiste à chauffer un mélange réactionnel, constitué de divers sels de cations et d'anions en quantités stoechiométriques à des températures relativement élevées généralement entre 900°C et 1100°C [16].

Cette technique donne le plus souvent des produits stoechiométriques de grande pureté mais exigent des températures de calcination assez importantes.

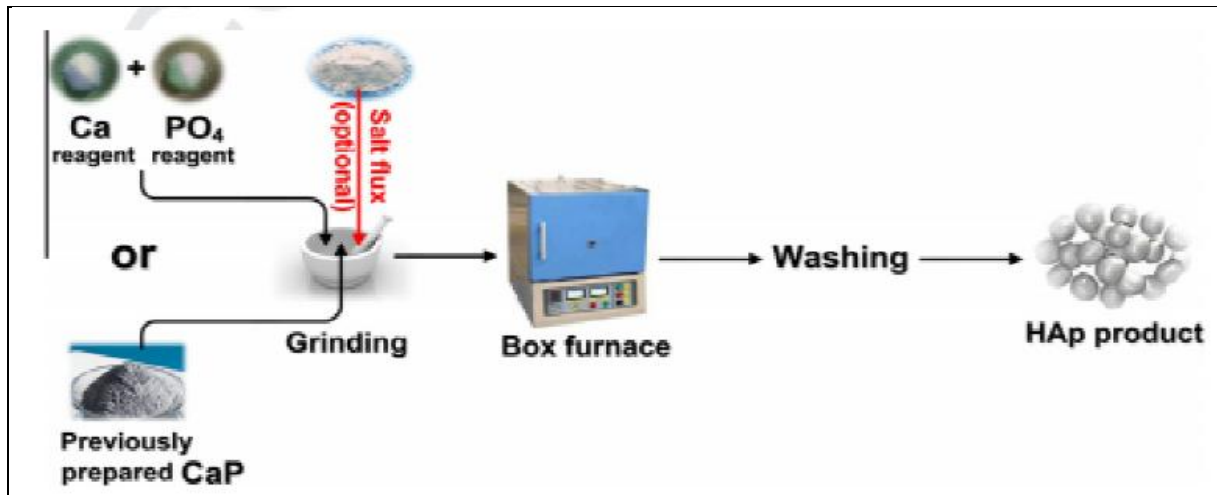


Figure III.4: Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode sèche

III.5.2. Méthodes humides :

La synthèse par voie humide est la méthode la plus utilisée, elle permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres. Plusieurs méthodes ont été suivies pour la préparation de l'HAp par voie humide, nous citons: la méthode hydrothermale, la précipitation et la méthode sol-gel.

- **Méthodes hydrothermale:**

Le principe de la synthèse hydrothermale consiste à travailler sous une pression suffisamment haute ($p > 1 \text{ atm}$) et un chauffage au-dessus de 100°C d'un mélange réactionnel en conservant l'eau à l'état liquide. Cette méthode de synthèse permet de préparer des poudres d'hydroxyapatite avec une bonne cristallinité, une taille, une forme et une composition homogènes qui peuvent être achevée à basse température [17].

Le coût énergétique très élevé de cette méthode dans un système fermé reste l'obstacle majeur à son application industrielle.

La figure III.5 montre le protocole de la synthèse d'HAp par la méthode hydrothermale.

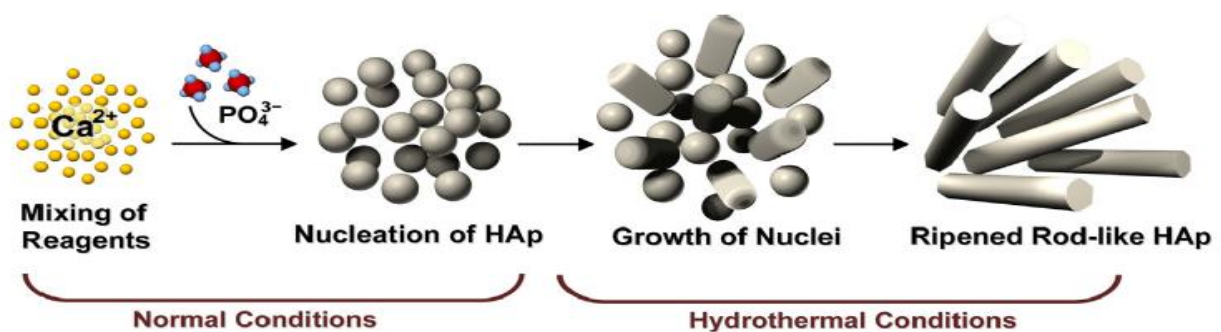


Figure III.5 : Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode hydrothermale.

- **Méthodes de précipitations :**

La précipitation est la technique de synthèse de l'HAP la plus utilisée en raison de son faible coût, cette méthode est basée sur deux types de réaction : la précipitation par double décomposition et neutralisation de l'acide orthophosphorique. Dans le cas de l'hydroxyapatite synthétisée par précipitation, l'obtention d'un produit pur et de cristallinité élevée dépend des conditions de traitement, tels que le pH de la réaction environnementale, la vitesse d'agitation des réactifs, la température de synthèse et de la concentration initiale des réactifs impliqués dans la réaction de synthèse [18].

Le principe de la deuxième méthode qui est la neutralisation consiste à neutraliser une solution d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 . Cette méthode est intéressante pour une application industrielle, elle permet d'obtenir de grandes quantités d'hydroxyapatite pure avec très peu de matériel.

Le schéma de protocole de la synthèse d'HAP est présenté sur la figure III.6.

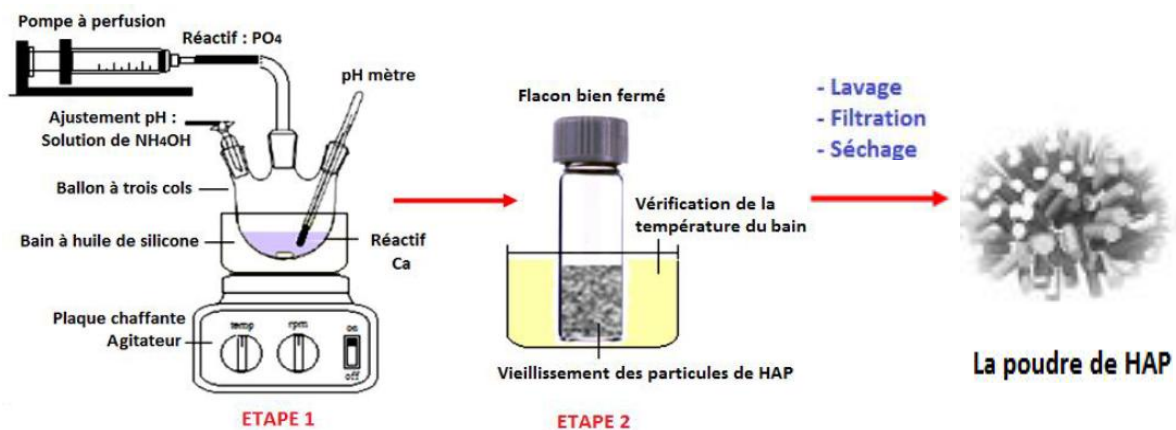


Figure III.6 : Synthèse d'HAP par la méthode de précipitation.

- **Méthode sol-gel :**

La méthode de synthèse sol-gel est une technique puissante pour préparer des poudres de l'HAP et ses composites dans des conditions de traitement douces avec une reproductibilité élevée, une grande pureté et une morphologie définie. Il s'agit d'une méthode de minéralisation des précurseurs de calcium et de phosphate dans un environnement doux par rapport à d'autres procédés traditionnels. Les avantages de cette méthode, c'est qu'elle permet de préparer des poudres homogènes et très pures ainsi que des matériaux composites et

hybrides, travailler à des températures très proches de l'ambient et minimiser ainsi le rendement énergétique [19]. La majeure limitation de cette méthode au niveau industriel réside dans le coût de production parfois élevé, temps de processus longs et maîtrise du procédé parfois délicat. La figure III.7 montre le protocole de la synthèse HAp par la méthode sol-gel.

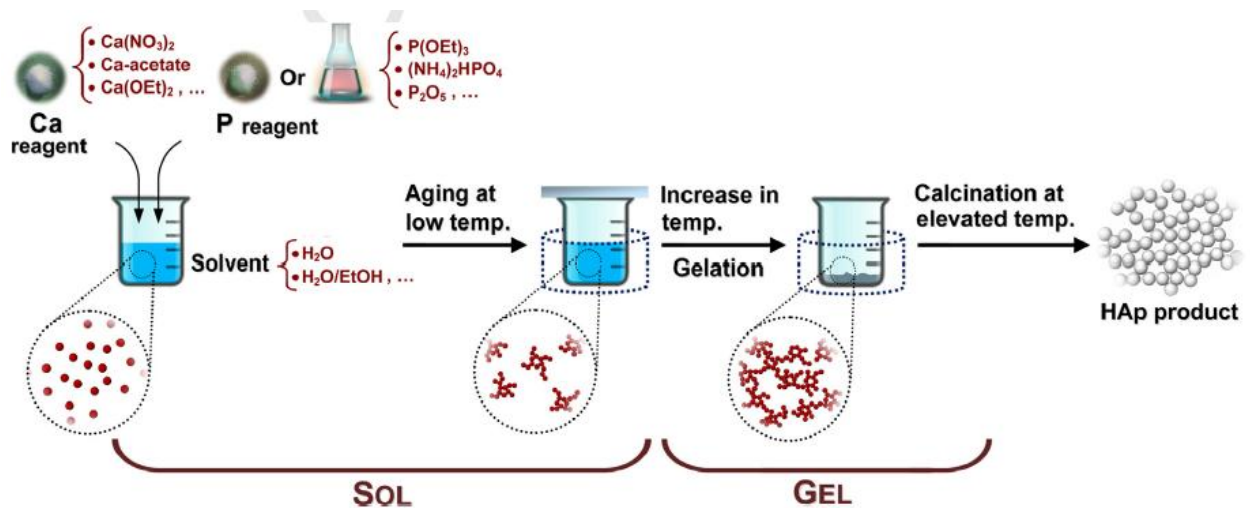


Figure III.7 : Synthèse d'HAp par la méthode sol-gel.

III.6. Domaine d'application HAp:

L'hydroxyapatite trouve des applications dans divers domaines:

➤ **Domaine environnemental :**

L'hydroxyapatite est largement utilisée dans le domaine de l'environnement comme un dépolluant des eaux contaminées par les métaux lourds toxiques et ceci grâce à ses capacités d'échange ioniques et sa grande capacité d'adsorption [20]. L'hydroxyapatite est employée comme support d'un matériau photocatalyseur, souvent Ag₃PO₄, afin de décoloriser des solutions aqueuses contenant différents colorants (Bleu de méthylène, Rhodamine B, Orange de méthyle).

Les apatites sont aussi utilisées comme dépolluant des sols contaminés, comme additifs pour le traitement des sols pollués et comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières construites pour stabiliser les déchets radioactifs.

➤ **Domaine médicale :**

En raison de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité, l'hydroxyapatite est largement utilisée dans le domaine médical et n'expose pas à la transmission infectieuse, elle

est utilisée comme substituts osseux, dentaires, ou encore dans le recouvrement des parties métalliques des prothèses de hanches ou de genoux. Les HAp sont également utilisées en tant que ciment employé dans la chirurgie faciale afin de remplacer les greffes osseuses autogènes [21].

➤ **Domaine industriel :**

L'hydroxyapatite est utilisée comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, ainsi comme phase stationnaire, dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que les vitamines (vitamine D3), les acides nucléiques et les protéines [22]. Elle est utilisée aussi pour fabriquer des piles à combustibles et lampes fluorescentes.

➤ **Domaine archéologie et climato-paléontologie**

Les HAp sont également étudiés en archéologie et en paléontologie. L'analyse des HAp à partir de restes humains ou animaux (dents, os), permet de reconstituer les modes d'alimentation de l'époque en question, de reconstituer la flore et de remonter ainsi au climat. En effet, il est rapporté que le rapport du strontium sur calcium (Sr/Ca) permet d'identifier le type de régime alimentaire de l'animal ainsi la nature des plantes ingérées par les animaux [23].

III.7. Le pouvoir adsorbant des hydroxyapatites en solution aqueuse

L'apatite a une bonne affinité vis-à-vis des métaux lourds, elle a été largement utilisée grâce à sa grande capacité d'adsorption et d'échange, comme matériau capable de fixer différents métaux lourds tels que, Cd^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , U^{+2} [24-27]. C'est un bon échangeur d'ions, mais aussi un adsorbant qui est testé pour l'élimination des colorants.

Plusieurs études relatives à l'adsorption des colorants des eaux usées de l'industrie de textile à savoir le bleu de méthylène (indicateur coloré), bleu maxillon (colorant cationique), rouge du congo et jaune drimaren (colorants anionique) sur ces apatites ont été menées par plusieurs auteurs [28]. Ils ont montré que l'adsorption du colorant sur cette apatite dépend de la masse, de la granulométrie, du type du traitement du matériau utilisé, du pH du milieu, de la concentration des solutions à traiter et de la température des eaux colorées. Les capacités d'adsorption maximales ont été remarquées dans le cas du bleu de méthylène, du bleu maxillon et du rouge de congo.

Références bibliographiques

- [1] :E.Pepla, L.K .Besherat, G. Palaia, G. Tenore, G. Migliau, Nano-hydroxyapatite et ses applications en dentisterie préventive, restauratrice et régénérative : une revue de la littérature, *Ann. Stomatole. (Roms)* 5 (2014) 108.
- [2] : J.D. Pasteris, Eau structurellement incorporée dans l'apatite osseuse: un récit édifiant. Dans: Heimann, RB (éd.), *Phosphates de calcium : structure, synthèse, propriétés et applications*. Nova Science Publishers, Inc., éd. New York, (2012)63-94.
- [3] : W. Chen, Q. Wang, S. Meng, P. Yang, L. Jiang, X. Zou, Z. Li, S. Hu, Temperature-related changes of Ca and P release in synthesized hydroxylapatite, geological fluorapatite, and bone bioapatite, *Chem. Geol.* 451 (2017) 183–188.
- [4] : L. Li, J. Iqbal, Y. Zhu, P. Zhang, W. Chen, A. Bhatnagar, Y. Du, Chitosan/Ag-hydroxyapatite nanocomposite beads as a potential adsorbent for the efficient removal of toxic aquatic pollutants, *Int. J. Biol.Macromol.* 120(2018) 1752–1759.
- [5] : S.V. Dorozhkin, M. Epple, Biological and medical significance of calcium phosphates, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 3130–3146.
- [6] : M. Šupová, Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: a review, *Ceram. Int.* 41 (2015) 9203–9231.
- [7] : N. Barka, S. Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Ait-Ichou, Removal of Reactive Yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite, *J. Saudi Chem. Soc.* 15 (2011) 263–267.
- [8] : K. Allam, A. El Bouari, B. Belhorma, L. Bih, Removal of methylene blue from water using hydroxyapatite submitted to microwave irradiation, *J. Water Resource Prot.*08 (2016) 358–371.
- [9] : M. Chahkandi, Mechanism of Congo red adsorption on new sol-gel-derived hydroxyapatite nano-particle, *Mater. Chem. Phys.* 202 (2017) 340–351.
- [10] : Y. Guan, W. Cao, X. Wang, A. Marchetti, Y. Tu, Hydroxyapatite nano-rods for the fast removal of Congo red dye from aqueous solution, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 065-053.
- [11] : S.M. Mousa, N.S. Ammar, H.A. Ibrahim, Removal of lead ions using hydroxyapatite nano-material prepared from phosphogypsum waste, *J. Saudi Chem. Soc.* 20 (2016) 357–365.
- [12] : J.C. Elliot, *Structure and chemistry of apatites and other calcium orthophosphates*. studies in inorganic chemistry 18, ed Elsevier, 1994.
- [13] : J.C. Elliott, P.E. Mackie, R.A. Young, Monoclinic hydroxyapatite, *Science* 180 (1973) 1055–1057.
- [14] : G. Ma, X.Y. Liu, Hydroxyapatite: hexagonal or monoclinic, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 2991–2994.

Références bibliographiques

- [15] : M. Corno, C. Busco, B. Civalleria, P. Ugliengo, Periodic ab initio study of structural and vibrational features of hexagonal hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2464–2472.
- [16] : M. Sadat-Shojai, M.T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, *Acta biomaterialia* 9(2013) 7591-7621.
- [17] : G.S. Kumar, G. Karunakaran, E.K. Girija, E.Kolesnikov, N.V.Minh, M.V. Gorshenkov, D. Kuznetsov, Size and morphology-controlled synthesis of mesoporous hydroxyapatite nanocrystals by microwave-assisted hydrothermal method, *Ceram. Int.* 44 (2018) 11257–11264.
- [18] : R. Rodríguez-Clemente, A. López-Macipe, J. Gómez-Morales, J. Torrent-Burgués, N. V. Castano, Hydroxyapatite precipitation: a case of nucleation-aggregation-agglomeration-growth mechanism, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1351–1356.
- [19] : J. Chen, Y. Wang, X. Chen, L. Ren, C. Lai, W. He, Q. Zhang, A simple sol-gel technique for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic powders, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1923–1926.
- [20] : W. LEMLIKCHI, Elimination de la pollution des eaux industriel par différents procédures d'oxydation et de co-précipitation», Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri Tizi ouzou (2012).
- [21] : K. Ioku, Tailored bioceramics of calcium phosphates for regenerative medicine. *J. Ceram. Soc. Jpn* 118 (2010), 775–783.
- [22] : L.J. Cummings, M.A. Snyder, K. Brisack, Chapter 24 protein chromatography on hydroxyapatite columns. In: In: B, R.R., Deutscher, M.P. (Eds.), *Methods in Enzymology* 463. Ed. Academic Press, (2009)387–404.
- [23] : K. Aggoun, H. Benmouffok, *Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux*, Mémoire de Master, Université A.MIRA BEJAIA 2013/ 2014.
- [24] : S.L. Iconaru, M. Motelica-Heino, R. Guegan, M. Beuran, A. Costescu, D. Predoi, Adsorption of Pb (II) ions onto hydroxyapatite nanopowders in aqueous solutions, *Materials* 11(2018)2204.
- [25] : E. Skwarek, W. Janusz, Adsorption of Cd(II) ions at the hydroxyapatite/ electrolyte solution interface, *Sep. Sci. Technol* 51(2016) 11-21.
- [26] : E. Skwarek, Adsorption of Zn on synthetic hydroxyapatite from aqueous solution, *Sep. Sci. Technol* 49 (2014) 1654-1662.

Références bibliographiques

[27] : X. Zou, Y. Zhao, Z. Zhang, Preparation of hydroxyapatite nanostructures with different morphologies and adsorption behavior on seven heavy metals ions , J. Contam. Hydrol 226 (2019) 103538.

[28] : A. Bensaoud, Thèse de l'Université Mohammed V, Faculté des sciences de Rabat, Maroc, (2000).

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE VI: MATERIEL ET METHODES

Dans ce chapitre, nous exposons le colorant à étudier, le mode de préparation de l'adsorbant ainsi que le dispositif expérimental utilisé dans notre travail. Nous présenterons également les conditions expérimentales ainsi que les méthodes d'analyse et de caractérisation mises en œuvre.

IV.1. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les moyens et les méthodes expérimentales que nous avons utilisé pour mener à bien notre étude. Cela passe par la présentation des produits chimiques, du colorant et de la synthèse de l'adsorbant suivie d'une description du dispositif expérimental utilisé. Nous décrirons ensuite les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation mises en œuvre.

IV.2. PRODUITS CHIMIQUES

IV.2.1. Composés inorganiques

Le chlorure de sodium (NaCl), l'acide chlorhydrique (HCl), Acide phosphorique (H_3PO_4) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été fournis par Sigma-Aldrich sous forme de réactifs de qualité analytique et ont été utilisés sans purification. Toutes les solutions aqueuses ont été préparées en dissolvant les réactifs dans de l'eau distillée.

IV.2.2. Le colorant

Le colorant bleu solophényl (BS) choisi dans cette étude est un colorant acide appartenant à la famille des colorants anionique car il contient des groupements sulfonates (SO_3^- , Na^+). Sa dénomination selon le Color Index (CI) est **Direct blue 71**. Il provient de l'industrie COTITEX de Draa ben KHEDDA (wilaya de Tizi-Ouzou) et il est destiné à l'impression des fibres cellulosiques. C'est un solide bleu, soluble dans l'eau, sa formule chimique est $C_{40}H_{23}N_7Na_4O_{13}S_4$ et sa masse moléculaire est de $1029,87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sa structure chimique développée est montrée dans la figure IV.1.

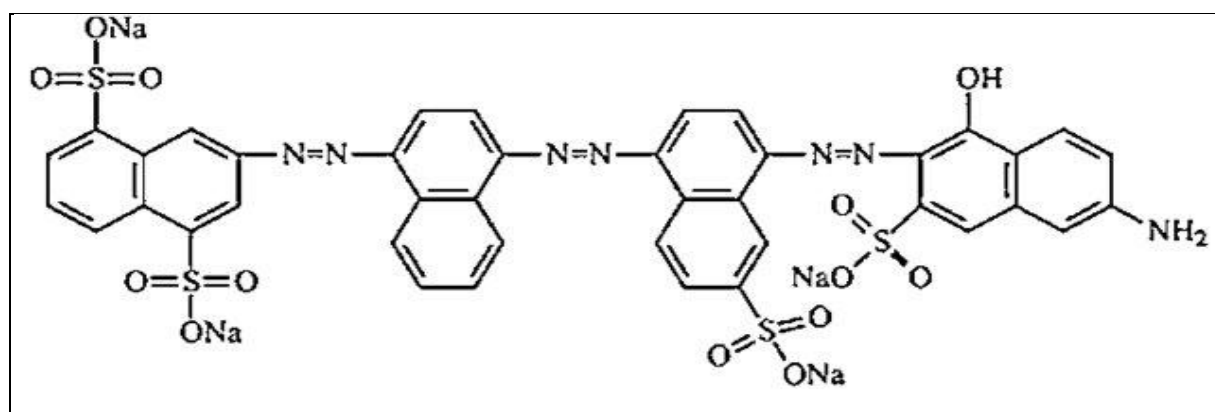


Figure IV.1: Structure moléculaire du colorant BS (Direct blue 71).

A. Préparation des solutions de colorant

Pour effectuer les différentes expériences d'adsorption, des solutions mères de colorants ont été préparées à une concentration $C_0 = 1000 \text{ mg.l}^{-1}$. Pour cela, 1g de colorant a été dissous dans 1 L d'eau distillée. Le mélange résultant a été homogénéisé par agitation. Des solutions filles de différentes concentrations ont été préparées en diluant cette solution mère.

B. Détermination de la longueur d'onde maximal (λ_{max})

La figure IV.2 montre que la longueur d'onde d'absorption maximale à différent pH du bleu solophényl BS (λ_{max}) correspond à $\lambda = 587 \text{ nm}$ à une concentrations de 25 mg.l^{-1} en colorant.

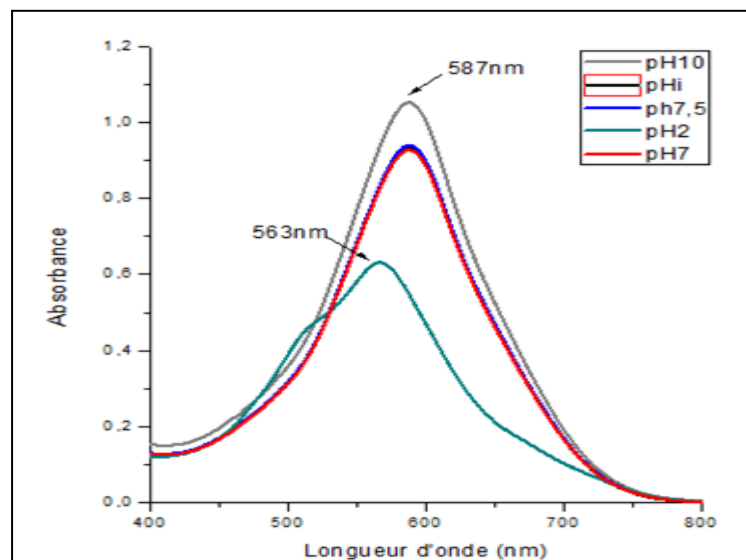


Figure IV.2: Spectre visible du colorant BS ($\text{Abs} = f(\lambda)$)

C. Détermination de la courbe d'étalonnage

La concentration du colorant BS dans une solution expérimentale a été mesurée en suivant une courbe d'étalonnage. Pour établir cette courbe, nous avons préparé à partir de la solution mère une série de solutions à différentes concentrations ($5, 10, 15, 25$ et 30 mg.L^{-1}). Les valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration sont présentées sur la figure IV.3.

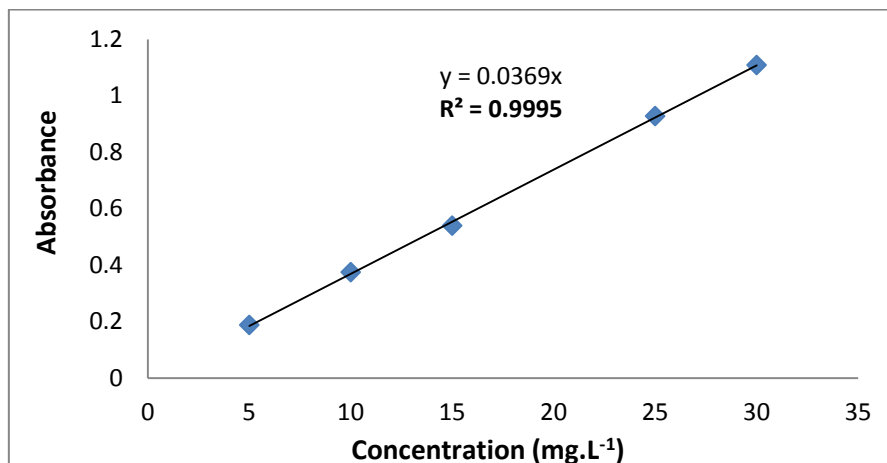


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du colorant BS

IV.2.3. L'ADSORBANT

IV.2.3.1. Synthèse de l'hydroxyapatite à partir des coquillages

Dans cette partie, nous décrivons le protocole expérimental adopté pour la synthèse de la poudre d'hydroxyapatite à partir des coquillages pour vérifier s'il y aura adsorption des colorants présents dans une solution aqueuse.

La synthèse de l'hydroxyapatite est divisée en deux parties :

- Synthèse de CaO à partir des coquillages
- Synthèse de la poudre d'HAp à partir de CaO

a) Nature de la matière première

Les coquillages sont parmi les sources naturelles à partir desquelles l'hydroxyapatite est extraite. Ils ont été choisis puisque ils sont disponibles en grande quantité.

Un coquillage est un matériau naturel dérivé de la biomasse animale, c'est la couche externe dure et protectrice d'un mollusque marin. Une coquille est généralement constituée de couches externes de protéines, suivies d'une couche intermédiaire de calcite et d'une couche interne lisse de cristaux de carbonate de calcium en plaquettes (Il est constitué de 89 à 99% de carbonate de calcium (CaCO₃) [1]). Très souvent, les coquilles sont rejetées sur une plage vide et propre, l'animal étant déjà mort et les parties molles ayant pourri ont été mangées par des prédateurs ou des charognards. Avec des centaines de kilomètres de côtes dans le monde entier, il n'est pas difficile de trouver des coquillages accumulés sur les plages. Les coquillages ont des groupes fonctionnels importants tels que - CH₂, -OH, CO₃, et PO₄ qui font des adsorbants efficaces pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques des

effluents industriels. Les coquillages sont apparus comme une alternative pour remplacer l'utilisation d'adsorbants conventionnels coûteux tels que le charbon actif [2-3] pour l'élimination des colorants textiles.



Figure IV.4: Photo des coquillages

b) Synthèse

L'hydroxyapatite a été synthétisée selon la même procédure décrite par Khandelwal et al [4] en utilisant les coquillages comme matériau de base.

Les coquillages ont été collectés, lavés avec l'eau du robinet puis à l'eau distillée afin de se débarrasser des impuretés. Ces derniers ont été séchés à 80 °C dans une étuve pendant 1heure. Ensuite on les a écrasés en petits morceaux puis ils ont été calcinés dans un four à moufle à 900 °C pendant une heure. Par la suite, les morceaux de coquillage ont été broyé à l'aide d'un mortier et un pilon pour avoir une poudre fine, puis on a dispersé dans un bécher une masse de 2.8g de la poudre obtenue dans 50 ml d'eau distillée sur lesquels on a ajouté goutte à goutte une solution de 0,6 M de l'acide phosphorique (H_3PO_4) sous agitation en diminuant le pH de 12 à 8,5 jusqu'à formation d'un précipité, ensuite on a laissé la solution pendant 24 h à température ambiante pour le durcissement du précipité.

La solution a été agitée pendant 30 minutes puis laissée pendant 24 h supplémentaires, on a obtenu un précipité qui a été filtré et lavé avec l'eau distillée puis filtré à nouveau, ensuite le précipité a été mis dans un four pendant 2 h à 120 °C puis calciné à 900°C pendant 2 h dans un four à moufle.

On a obtenu une poudre blanche qui a été tamisée avec un tamis ayant un diamètre d'ouverture de 90 μ m.

Le produit final a été caractérisé par l'analyse infrarouge et la surface spécifique de l'adsorbant a été déterminée par la méthode BET.

La figure IV.5 schématise toutes ces étapes de synthèse de l'hydroxyapatite à partir de coquillages.



Figure IV.5: Protocole de synthèse de l'hydroxyapatite

IV.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL:

La figure IV.6 représente le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des expériences d'adsorption. L'agitateur va et vient utilisé dans ce travail est composé de trois barres horizontales recouvertes de caoutchouc pour maintenir les récipients en verre, elles peuvent accueillir des erlenmeyers ou des bouteilles de différentes tailles. La vitesse et la minuterie sont réglables.

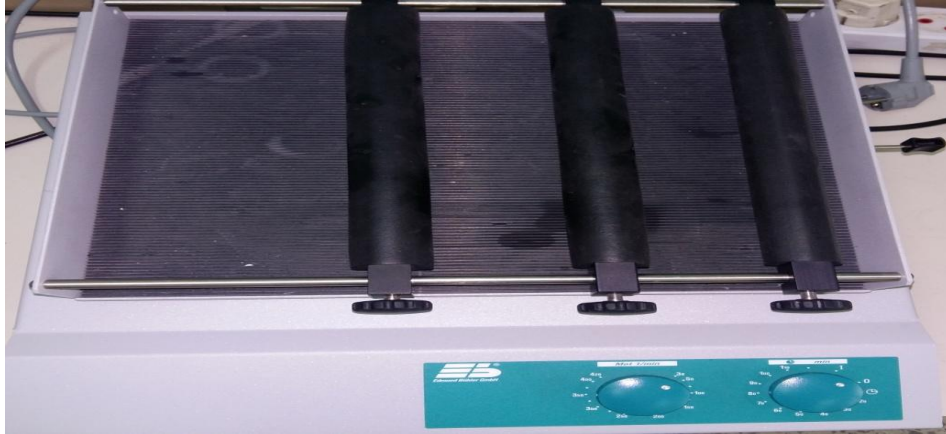


Figure IV.6 : Agitateur va et vient utilisé pour les expériences d'adsorption

IV.4. EXPERIENCE D'ADSORPTION :

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mode batch en mélangeant une masse définie de l'hydroxyapatite synthétisé à 25ml de solution colorée (BS) de concentration donnée. Les récipients ont été agités en utilisant le dispositif représenté sur la figure IV.6 à une vitesse de 250 tr/min et à une température constante (22°C). Après une agitation de 2 heures, la suspension a été filtrée et la concentration résiduelle du bleu solophonyl (BS) a été mesurée à 587 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible. Les quantités du colorant adsorbées par unité de masse de l'adsorbant au temps (q_t) et au temps d'équilibre (q_e) sont calculées respectivement par les équations suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \times V \quad (2)$$

Les rendements d'élimination du colorant à un instant (t) et au temps d'équilibre sont donnés respectivement par les équations 3 et 4.

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

q_t et q_e (mg.g^{-1}) : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant au temps t et à l'équilibre (t_e) respectivement.

C_0 , C_t et C_{eq} sont respectivement les concentrations de BS initiale, résiduelle à l'instant t et à l'équilibre en mg.L^{-1} .

m : Masse d'adsorbant (g)

V : Volume de la solution (l)

IV.5. Techniques D'ANALYSES ET DE CARACTERISATION

IV.5.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 - 400 nm), du visible (400 - 750 nm) et du proche infrarouge (750 - 1400 nm).

Les mesures d'absorbance ont été réalisées avec un appareil spectrophotomètre UV-visible de marque **SHIMADZU UV mini- 1240**.

Lorsqu'un faisceau lumineux traverse la solution colorée, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon l C$$

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent.

C : Concentration de la solution à analyser.

ϵ : Coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

l : Epaisseur de la cuve.



Figure IV.7: Photo du spectrophotomètre UV-visible

IV.5.2. Spectroscopie Infrarouge

La structure moléculaire et les fonctions principales de l'adsorbant dans la zone centrale ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) ont été déterminées par la spectroscopie infrarouge (IR) muni d'un système ATR de marque **FTIR-8400**. L'échantillon sous forme de poudre est déposé à la surface d'un cristal en diamant (figure IV.8).

Le principe de cette technique consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe.



Figure IV.8 : Spectrophotomètre Infra-Rouge

IV.5.3. Mesure de la surface spécifique (BET)

La surface spécifique, le volume et le diamètre moyen des pores de l'adsorbant hydroxyapatite sont déterminés par la technique Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T). Cette technique permet d'évaluer les propriétés texturales des matériaux poreux en utilisant N_2 comme molécule de mesure. L'appareil utilisé est de type Quantachrome Instruments v11.0

***CHAPITRE V: RESULTATS ET
DISCUSSIONS***

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de l'adsorption du colorant bleu solophényl (BS) par l'hydroxyapatite synthétisée (HAp). Nous allons d'abord étudier la caractérisation du matériau synthétisé par la technique infra-rouge, la surface spécifique par la méthode BET ainsi que la détermination de son pH point zéro.

Une étude de différents paramètres expérimentaux tels que l'effet de la masse d'adsorbant, pH, la concentration initiale du colorant, la cinétique ainsi qu'une étude thermodynamique a été effectuée afin de déterminer la nature de l'adsorption.

V.2. Caractérisation de l'adsorbant

V.2.1. Détermination du pH point zéro charge

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) est une caractéristique importante, il correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette (interne et externe) de la surface de l'adsorbant est nulle. Ce paramètre est calculé pour confirmer la charge de surface de l'adsorbant et pour identifier les types d'interaction entre les sites de liaison de l'adsorbant et les molécules d'adsorbat. Le pH_{pzc} de l'hydroxyapatite a été déterminé par la procédure décrite par Altenor et al. [5], en ajoutant 0.05 g d'adsorbant à une série de solutions de NaCl (50 mL) de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à différents pH allant de 2 à 12 ($\text{pH}_{\text{initial}}$). Le pH initial a été ajusté en utilisant des solutions de HCl et de NaOH 0.1N puis mesuré après agitation de la solution à 250 tr/min pendant 6 h à température ambiante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) (pH_{final}).

Le pH_{pzc} est le point où la courbe $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$. D'après la figure V.1, l'adsorbant (HAp) est caractérisé par un pH_{pzc} basique qui est égale à 10,73, ce qui signifie qu'en dessous du pH 10,73 l'adsorbant est chargé positivement, tandis qu'au-delà de ce pH, sa surface est chargée négativement.

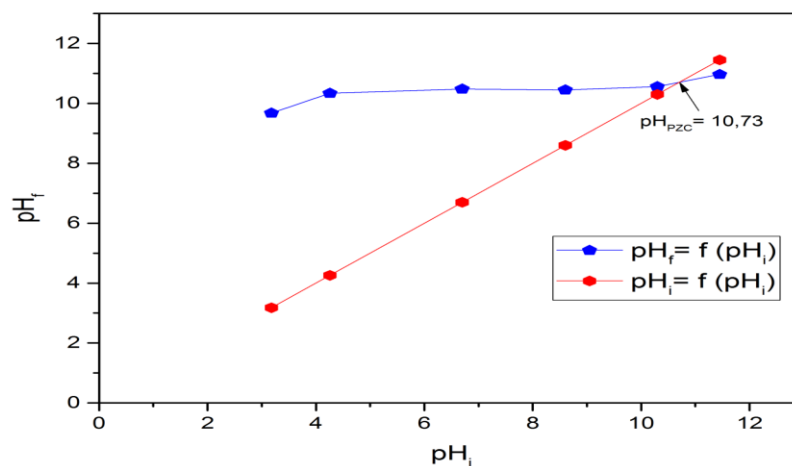


Figure V.1: Détermination du point de charge nulle de l'hydroxyapatite synthétisée.

V.2.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

Les pics caractéristiques de l'hydroxyapatite synthétisée sont présentés sur la figure V.2. Nous remarquons des bandes d'absorption à 1022 et 1100 cm^{-1} qui sont attribuées au mode vibrationnel des ions PO_4^{3-} et celles observées dans le domaine 570 et 660 cm^{-1} sont caractéristiques aux vibrations d'élongation symétrique de la liaison P-O des ions PO_4^{3-} qui sont propres à l'hydroxyapatite [6].

On constate également l'existence d'une bande à 1460,87 cm^{-1} due à la présence des ions carbonates CO_3^{2-} dans les sites PO_4^{3-} [6].

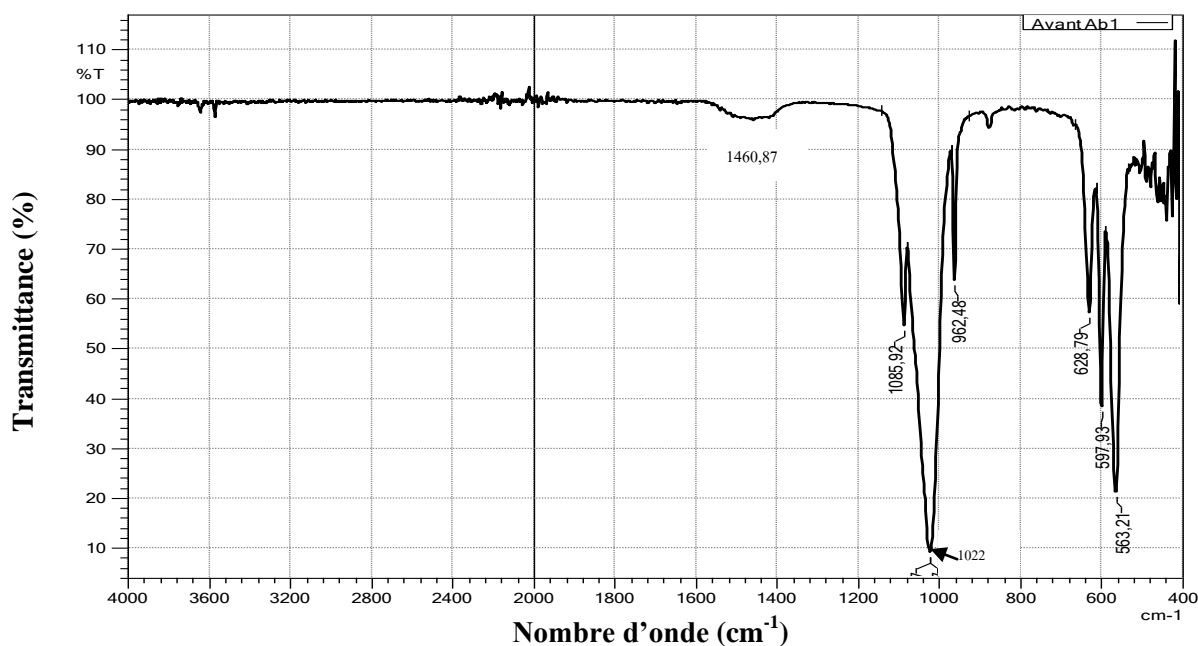


Figure V.2: Spectre Infra-Rouge de l'hydroxyapatite synthétisée

V.2.3. Détermination de la surface spécifique par B.E.T

La méthode de Brunauer, Emette et Teller « B.E.T » a été utilisée pour déterminer la texture, la surface spécifique et le volume poreux de l'hydroxyapatite synthétisée. L'interprétation des courbes de sorption et de désorption ont conduit aux résultats regroupés dans le tableau V.1.

Tableau V.1: Détermination de la surface spécifique, volume et diamètre des pores par la méthode de B.E.T

Caractéristiques	Hydroxyapatite synthétisée
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	4.605
Diamètre moyen des pores (Å°)	71,193
Volume moyen des pores (cm^3/g)	$1,32 \cdot 10^{-2}$

V.3. Optimisation des paramètres d'adsorption

Nous avons procédé à l'étude de l'adsorption du colorant BS sur l'hydroxyapatite synthétisée en fonction des paramètres physico-chimiques suivants: la masse d'adsorbant, le pH initial, le temps de contact, la concentration du colorant et la température.

V.3.1. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant a été étudié en faisant varier la masse d'hydroxyapatite dans la gamme de 0.02 à 2 g. La concentration initiale en colorant et le pH sont de 25mg.l^{-1} et 6 respectivement.

La figure V.3 montre qu'une masse de 0,06 g de l'hydroxyapatite est capable de fixer un maximum du colorant bleu solophényl ($E= 98,5\%$).

Pour les masses supérieures à 0.3 g, le pourcentage d'élimination du colorant reste constant et cela peut s'expliquer par la saturation du nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant [7].

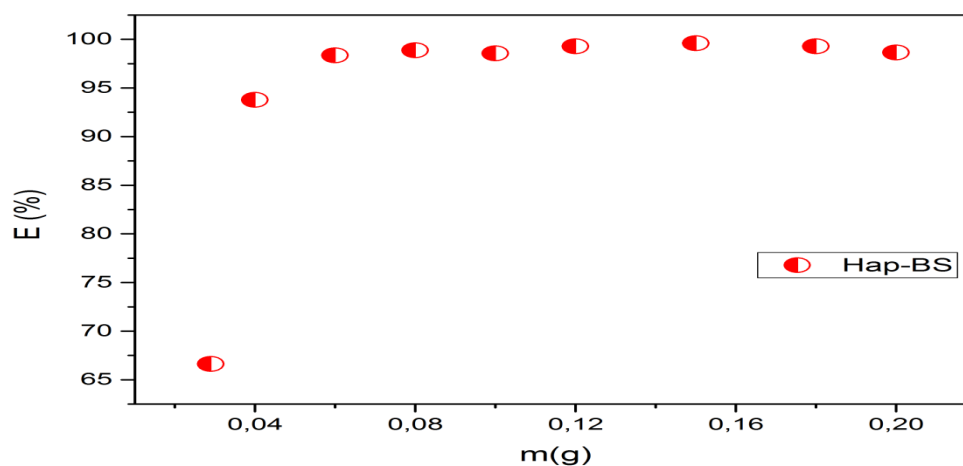


Figure V.3 : Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du colorant BS

V.3.2. Effet du pH

Le pH initial joue un rôle important dans le processus d'adsorption. L'effet du pH sur l'adsorption du colorant BS a été étudié dans la gamme de pH allant de 4 à 11. Les résultats de ce paramètre, illustrés sur la figure V.4, révèlent que l'adsorption du BS sur l'HAp est favorable dans des conditions neutres ($\text{pH}=6$) et que le taux d'élimination diminue avec l'augmentation du pH, ceci serait dû à la répulsion électrostatique entre l'adsorbant HAp qui est chargé négativement, et les anions du colorant BS.

Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature [8-9].

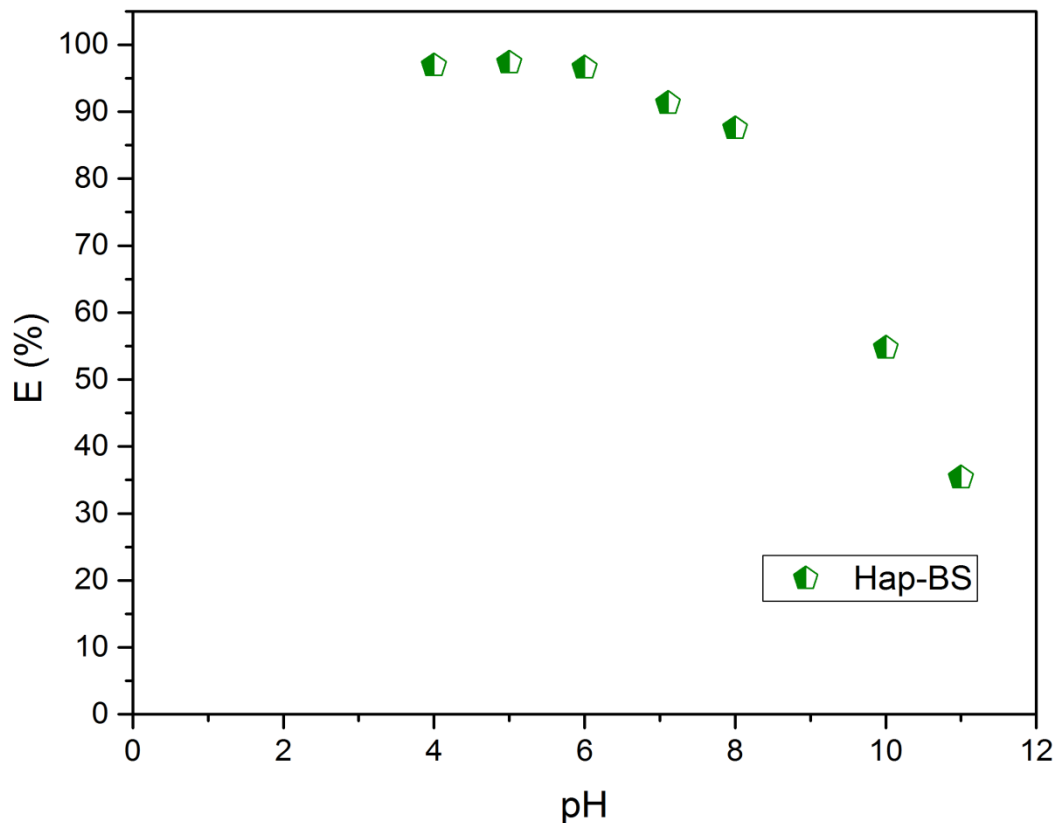


Figure V.4 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant BS par l'HAp

V.3.3. Effet du temps de contact

La figure V.5 représente la cinétique d'adsorption du bleu solophényl par le matériau à une concentration initiale de 25 mg.l^{-1} et à un pH initial.

Les résultats obtenus montrent une forte sorption du colorant pour les premiers temps de contact (5 à 30 min) qui se stabilise pour atteindre finalement un état d'équilibre à partir de 40 mn.

Ce phénomène s'expliquerait en premier lieu par la disponibilité des sites actifs sur la surface d'hydroxyapatite et à l'occupation de la majorité de ces sites par le colorant, suivis d'une diffusion vers des sites de sorption moins accessibles avant d'atteindre un état d'équilibre, c'est une étape considérée comme lente.

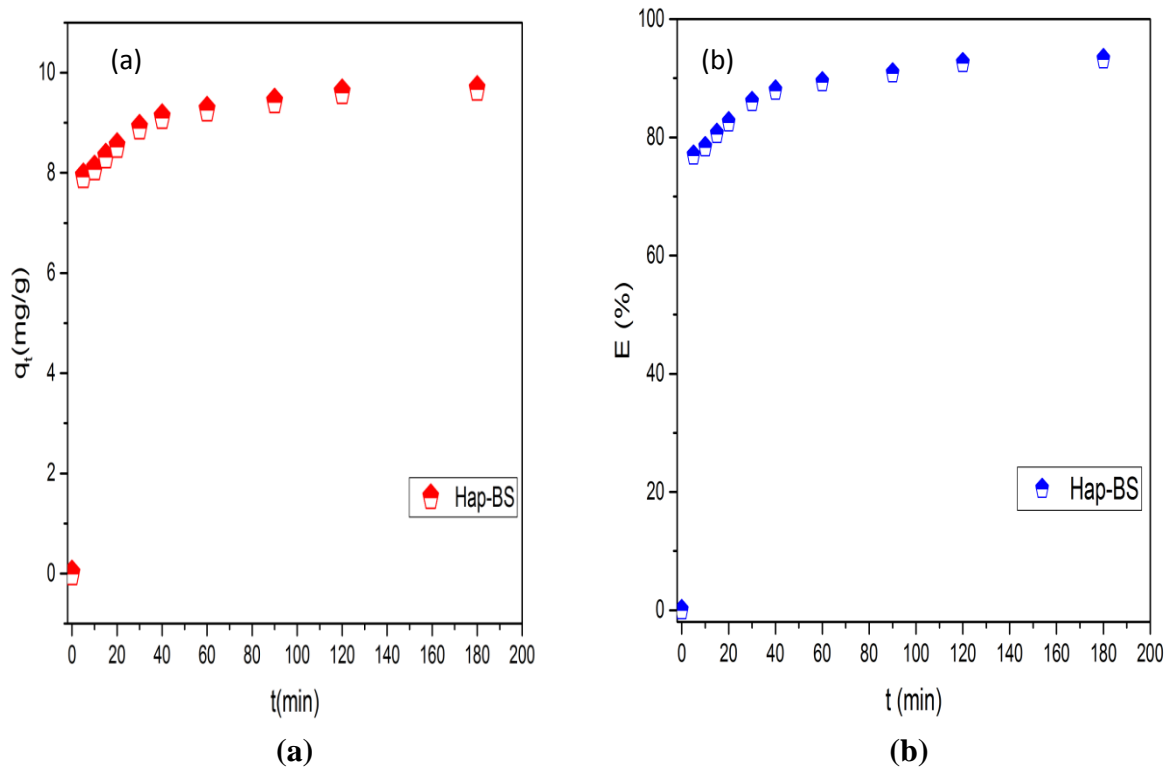


Figure V.5: Quantité adsorbée (a) et pourcentage d'élimination (b) du colorant BS sur l'hydroxyapatite synthétisée ($C_{BS} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 6$; $T = 22^\circ\text{C}$; $m = 0.06 \text{ g}$; granulométrie = 0.09 mm).

V.3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

L'objectif de cette partie est de déterminer l'ordre cinétique du processus de l'adsorption du colorant BS sur l'hydroxyapatite et d'étudier le mécanisme d'adsorption, pour cela trois modèles sont testés : le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire.

Les paramètres des modèles cinétiques, les données expérimentales et calculées ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) sont résumés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant BS sur l'hydroxyapatite

Modèle	Paramètres
	$q_{\max} (\text{exp}) (\text{mg.g}^{-1}) = 9,672$
Pseudo premier ordre	$q_{\max} (\text{cal}) (\text{mg.g}^{-1}) = 16,368$ $K_1 (\text{min}^{-1}) = 0,039$ $R^2 = 0,950$
Pseudo second ordre	$q_{\max} (\text{cal}) (\text{mg.g}^{-1}) = 9,775$ $K_2 (\text{min}^{-1}) = 0,038$ $R^2 = \mathbf{0,999}$
Diffusion intraparticulaire	<i>Première étape</i> $K_i (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}) = 0,305$ $C (\text{mg.g}^{-1}) = 7,175$ $R^2 = 0,978$ <i>Deuxième étape</i> $K_i (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}) = 0,075$ $C (\text{mg.g}^{-1}) = 8,706$ $R^2 = 0,952$

Les résultats présentés sur la figure V.6 et le tableau V.2 montrent que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la décoloration de solution de BS par le matériau étudié. Nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé (proche de l'unité) est celui du modèle de pseudo-second-ordre avec un facteur $R^2 = 0,999$ proche de l'unité. On observe aussi que la valeur théorique q_e ($q_e = 9,775 \text{ mg.g}^{-1}$) et expérimentale ($q_e = 9,672 \text{ mg.g}^{-1}$) sont très proches, nous pouvons déduire donc que le modèle de pseudo-second décrit mieux les données d'adsorption du colorant BS sur le matériau.

Le modèle de diffusion intraparticulaire peut contrôler l'adsorption du colorant BS à la surface de l'hydroxyapatite. D'après la figure V.6 (c), le graphique de q_t en fonction de $t^{0,5}$ est non linéaire et ne passe pas par l'origine (la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule phase limitante qui décrit le processus). Nous pouvons donc conclure que la diffusion intraparticulaire peut être divisée en deux régions linéaires distinctes. La première région linéaire correspond au transfert du colorant de la solution à la surface externe de l'HAp, c'est donc le stade d'adsorption le plus rapide. Le taux initial élevé d'élimination du BS est dû à une forte attraction électrostatique et à des sites d'adsorption actifs, le BS diffusant dans les pores de l'adsorbant. La deuxième étape indique que le processus d'adsorption du colorant a progressivement atteint l'équilibre final entre la solution et l'adsorbant, la diffusion intra-

particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution.

Les résultats suggèrent que le mécanisme d'adsorption de pseudo-second ordre prédomine.

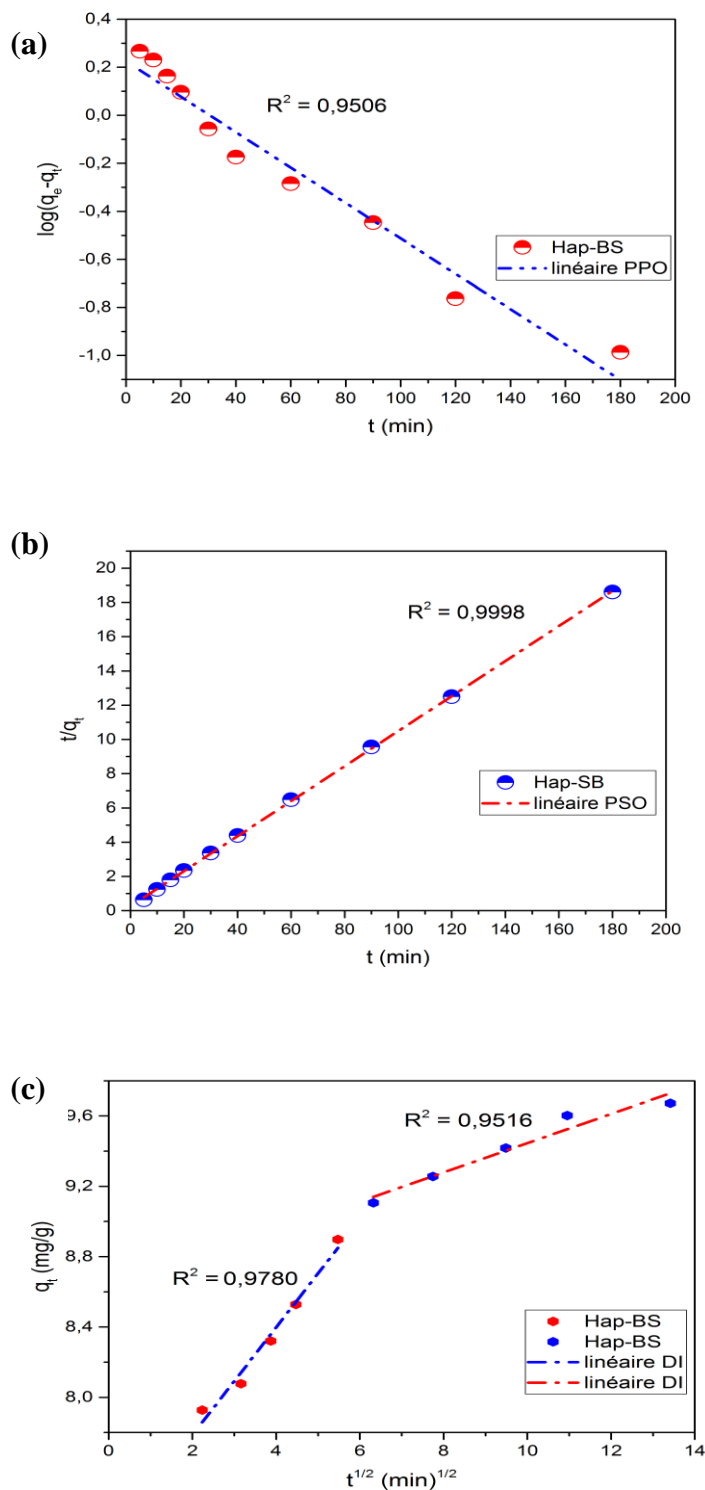


Figure V.6: Modèles cinétiques premier ordre (a), second ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption du bleu solophényl sur l'hydroxyapatite

V.3.5. Effet de la concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration initiale en colorant BS dans la gamme 5-200 mg.l⁻¹ sur l'efficacité d'adsorption sur l'HAp a été étudié. La figure V.7 représente l'efficacité d'élimination E (%) du BS en fonction de la concentration initiale du colorant.

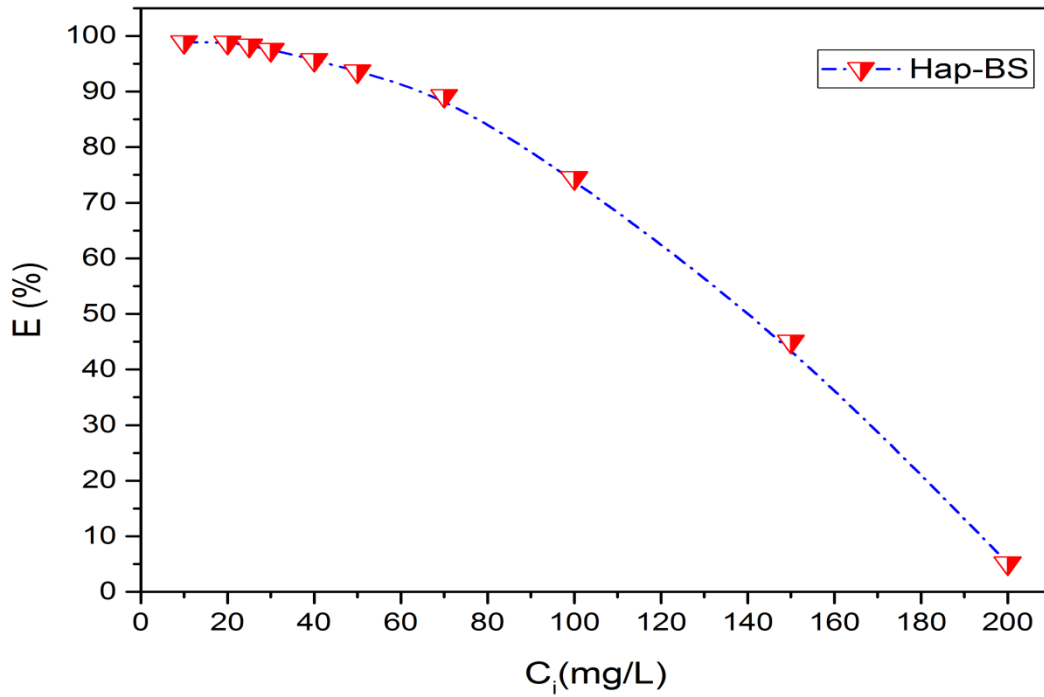


Figure V.7 : Influence de la concentration initiale du BS sur l'adsorption du colorant sur l'hydroxyapatite ($m = 0.06$ g/ 25 ml; $t = 2$ h; $pH = 6$; granulométrie = 0.09 mm).

Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne une diminution soudaine du pourcentage d'élimination de 98,5 à 60 % pour des concentrations initiales de BS supérieures à 100 mg.l⁻¹. La diminution du pourcentage d'adsorption avec l'augmentation de la concentration peut être attribuée à la saturation des sites de sorption de l'adsorbant, la surface spécifique n'est pas assez grande pour adsorber une quantité beaucoup plus grande du colorant disponibles dans la solution. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'adsorption du colorant rouge réactif sur un composite de coquille d'œuf [10].

V.3.6. Isotherme d'adsorption du BS:

Les isothermes d'adsorption sont exploitées pour la compréhension du mécanisme d'adsorption et la détermination maximale de la capacité d'adsorption. L'isotherme d'adsorption exprime la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (exprimée en mg.l⁻¹).

La figure V.8 représente l'isotherme d'adsorption du colorant sur l'hydroxyapatite. Selon la classification de Giles et al.[11], on constate que l'isotherme est de type L, ce qui indique une affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant à faible concentration. Le taux maximal d'adsorption à l'équilibre est de l'ordre de $73,28 \text{ mg.g}^{-1}$.

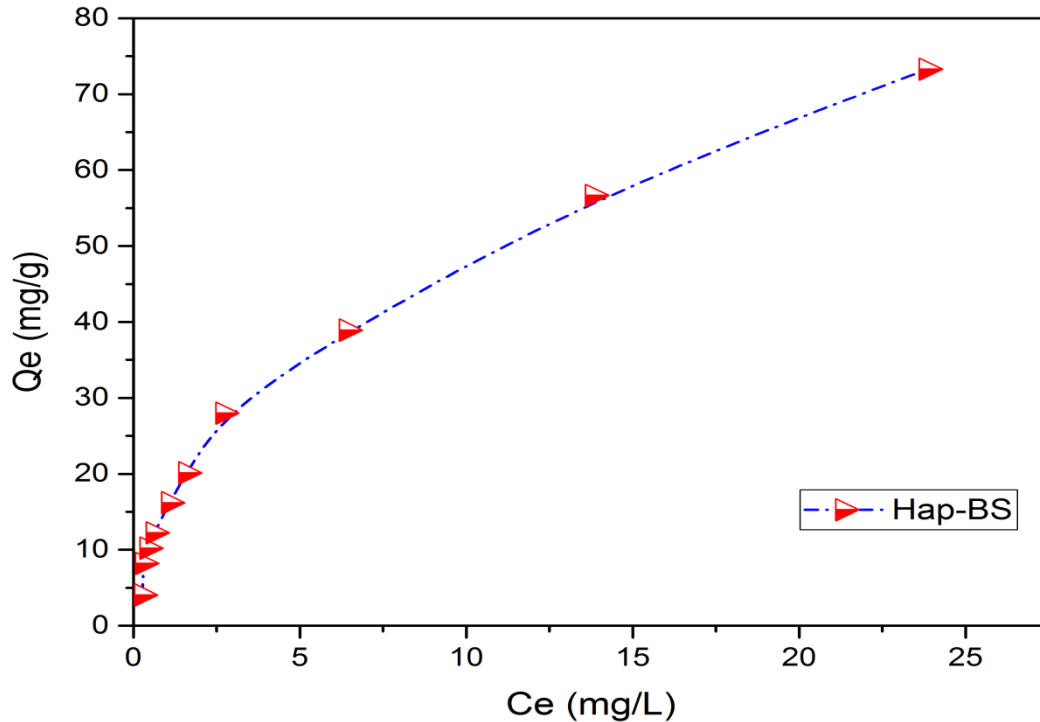


Figure V.8 : Isothermes d'adsorption du colorant BS sur l'hydroxyapatite (pH = 6; m = 0.06 g/25 mL; t = 2h; granulométrie = 0.09 mm).

V.3.7. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Pour la modélisation des résultats, trois modèles mathématiques sont utilisés (le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et Temkin) dont les différentes équations et les formes linéaires ont été données précédemment dans le chapitre II.

Les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin obtenues par linéarisation sont récapitulés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Paramètres d'équilibre d'adsorption calculés selon le modèle de Langmuir, Freundlich et celui de Temkin.

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich			Isotherme Temkin		
q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	n	K_f ($\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	b_T ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	B_T $B_T = \frac{RT}{b_T}$	R^2
81.967	0.221	0.965	1.805	14.097	0.949	4.693	12.07	0.955

Les tracés sur la figure V.9 et les résultats du tableau V.3 montrent que l'isotherme de Langmuir présente un coefficient de régression ($R^2 = 0,965$) proche à celui obtenu par le modèle de Freundlich ($R^2 = 0,949$). Nous pouvons conclure que l'adsorption du colorant BS par l'hydroxyapatite c'est produite en monocouche (ceci suggère que les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergétiquement équivalent) puis en multicouche.

Par ailleurs, la valeur de la capacité d'adsorption maximale calculée $q_e = 81,97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ est proche de la valeur déterminée expérimentalement ($73,28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) déduite du graphique (figure V.8).

En outre, nous constatons que la valeur de R_L (0,154) est comprise entre 0 et 1, ce qui indique une sorption favorable du colorant BS par l'hydroxyapatite.

Les paramètres de Freundlich obtenus dans ce travail sont $K_f = 14,097 \text{ l}\cdot\text{g}^{-1}$ et $n = 1,805$. La valeur de $1/n$ obtenue est comprise entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption BS sur l'hydroxyapatite est favorable [12].

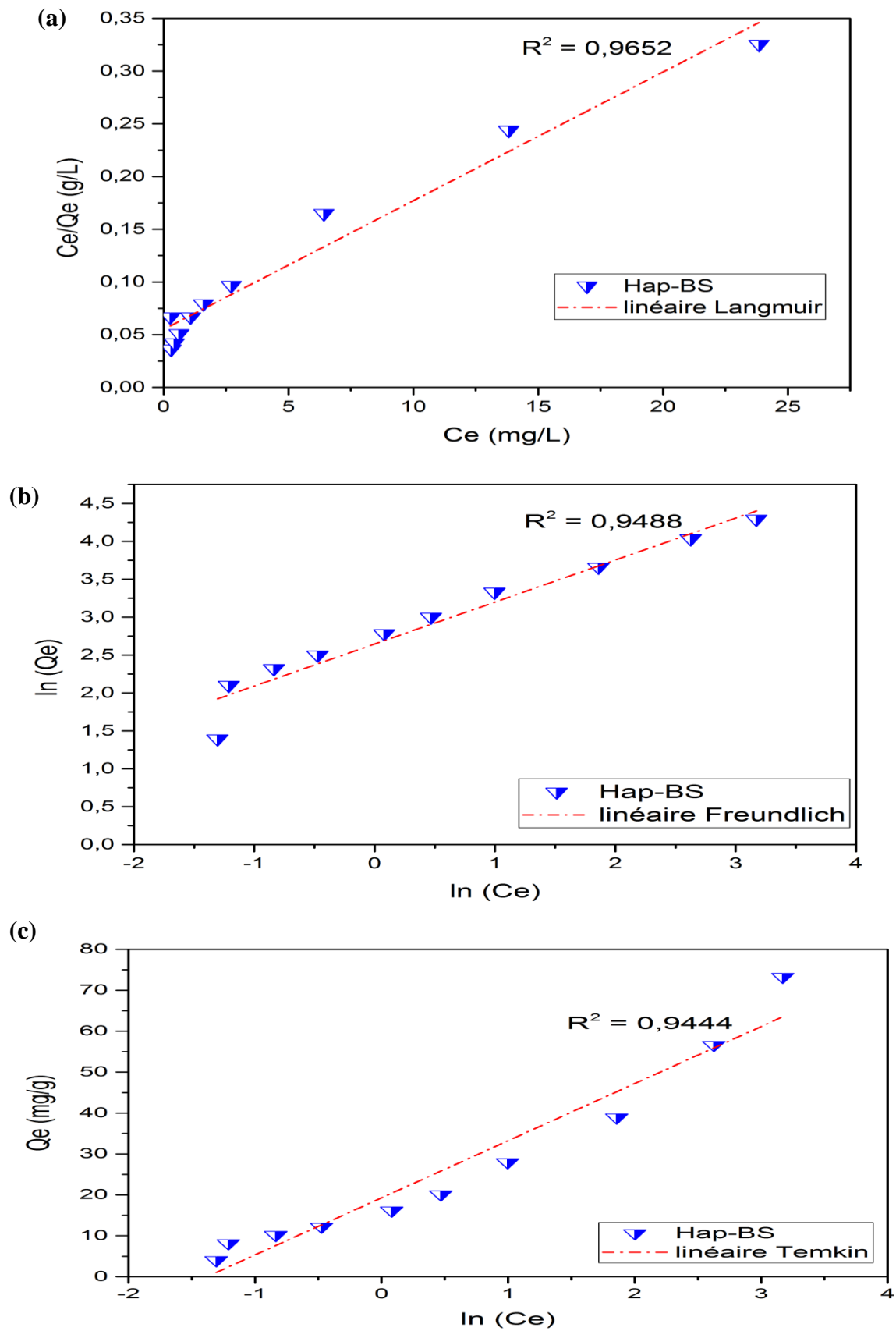


Figure V.9 : Modèle linéaire de Langmuir (a), Freundlich (b) et Temkin (c) pour l'élimination du colorant BS par l'hydroxyapatite.

V.3.8. Effet de la température et étude thermodynamique

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

Pour étudier l'influence de la température sur la capacité d'adsorption du colorant BS par l'hydroxyapatite, les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 25°C à 45°C.

Nous observons d'après la figure V.10 que le taux d'élimination augmente légèrement avec l'augmentation de la température de 25 à 45 ce qui implique la nature endothermique du processus d'adsorption.

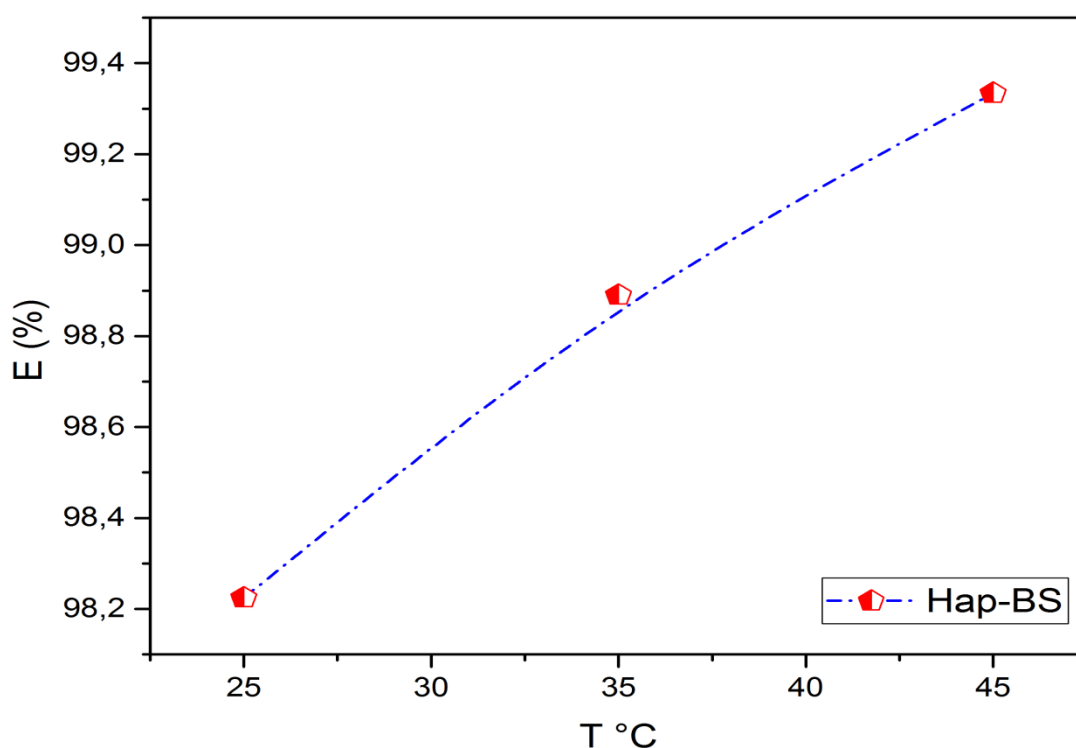


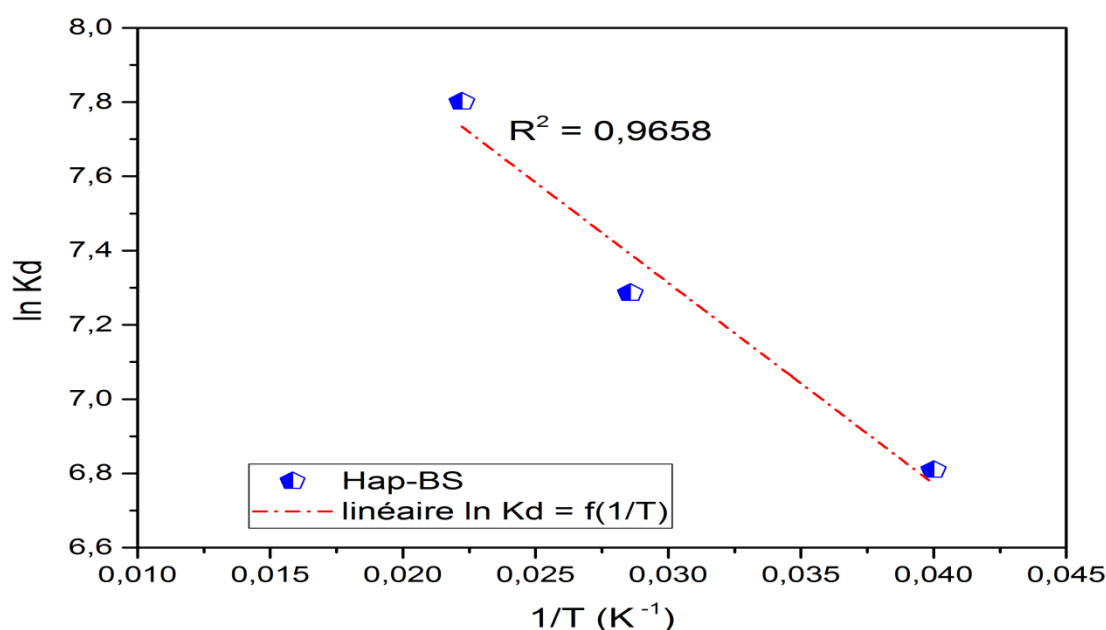
Figure V.10: Influence de la température sur l'élimination du colorant BS sur l'hydroxyapatite ($C_0 = 25 \text{ mg.l}^{-1}$; $m = 0.06\text{g}$; $\text{pH} = 6$; $t = 2\text{h}$; granulométrie = 0.09 mm).

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH° (KJ mole⁻¹) la variation de l'entropie standard ΔS° (KJ K⁻¹mole⁻¹) et la variation d'enthalpie libre de Gibbs ΔG° (KJ mole⁻¹) sont calculés et reportés dans le tableau V.4.

Tableau V.4: Détermination des paramètres thermodynamiques

T (°K)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (KJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)
298	39.040	0.157	-7.801
308			-9.373
318			-10.945

La figure V.11 illustre l'évolution du logarithme du coefficient de distribution ($\ln(k_d)$) en fonction de l'inverse de la température ($1/T$)

**Figure V.11:** Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (K⁻¹)

D'après les résultats de la figure V.11 et du tableau V.4, on observe que la valeur de l'enthalpie libre est négative dans tous les cas ($\Delta G^\circ < 0$), ceci signifie que l'adsorption du colorant BS sur l'hydroxyapatite est thermodynamiquement favorable et spontanée.

La valeur de ΔG° pour la physisorption est comprise entre **-20** et **0** KJ.mol⁻¹, alors que celle d'une chimisorption est de l'ordre de **-400** à **-80** KJ.mol⁻¹. Dans notre cas la valeur de l'enthalpie libre est comprise entre **-20** et **0** KJ.mol⁻¹ ce qui signifie que l'adsorption du BS par l'hydroxyapatite est de nature physique, cela corrobore les résultats cités dans la littérature [13].

La valeur positive de ΔH° indique que le processus d'adsorption est endothermique et physique [14] et la valeur positive de ΔS° (0,04 KJ/.mol⁻¹ K⁻¹) suggèrent que les molécules du bleu solophényl restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution.

- [1] :Y. Nys and N. Guyot. Egg formation and chemistry, Improving the safety and quality of eggs and egg products. Volume 1: Egg chemistry, production and consumption, Immerseel. Cambridge, UK, Woodhead Publishing Ltd: 83-132.
- [2] : C. Jung, A. Son, N. Her, K.-D. Zoh, J. Cho, Y. Yoon, Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes, *J. Ind. Eng. Chem.* 27 (2015) 1–11.
- [3] : S. Fan ,Y. Wang, Z. Wang, J. Tang, J. Tang, X. Li, ,Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: a review, *J. Ind. Eng. Chem.* 27 (2015) 1–11.
- [4] : H. Khandelwal, S.Prakash, Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Eggshell, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 4 (2016) 119-126.
- [5] :S. Alternor, B. Carene ,E. Emmanuel, J.Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 1029-1039.
- [6] :S.Sathiyavimal,S.Vasantharaj,M.Shanmugavel,E.Manikandan,PH.N .Tri,K.Brindhadevi , A.Pugazhendhi, Facile synthesis and characterization of hydroxyapatite from fish bones: Photocatalytic degradation of industrial dyes (crystal violet and Congo red), *Progress in Organic Coatings* 148 (2020) 105890.
- [7] : Q. Du, J. Sun, Y. Li, X. Yang, X. Wang, Z. Wang, L. Xia, Highly enhanced adsorption of Congo red onto graphene oxide/chitosan fibers by wet-chemical etching off silica nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 245 (2014) 99–106.
- [8]: S. Liu, Y. Ding, P. Li, K. Diao, X. Tan, F. Lei, Y. Zhan, Q. Li, B. Huang, Z. Huang, Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide, *Chem. Eng. J.* 248 (2014) 135–144.
- [9] : R. Zhang, J. Zhang, X. Zhang, C. Dou, R. Han, Adsorption of Congo red from aqueous solutions using cationic surfactant modified wheat straw in batch mode: kinetic and equilibrium study, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 2578–2583.
- [10] : M.F. Elkady , A.M. Ibrahim , M.M. Abd El-Latif, Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads, *Desalination* 278(2011)412–423.

- [11] : C.H .Gilles, T.H .Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D.J. Smith, Studies in adsorption: Part XI, A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids, J. Chem. Society 10 (1960) 3973-3993.
- [12] : A.S. Ozcan, B. Erdem, A. Ozcan, Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 266 (2005) 73-81.
- [13] : V. Subbaiah Munagapati, D. Su Kim, Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder, J. Mol. Liq. 220 (2016) 540–548.
- [14] : G. Ciobanu, S. Barna, M. Harja, Kinetic and equilibrium studies on adsorption of Reactive Blue 19 dye from aqueous solutions by nanohydroxyapatite adsorbent, Arch. Environ. Prot. 42 (2016) 3–11.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est d'une part, la synthèse de l'hydroxyapatite par co-précipitation chimique, à partir d'une biomasse animale disponible (les coquillages). Ils ont été traités thermiquement pour synthétiser le CaO suivi d'une réaction chimique avec l'acide phosphorique.

Le spectre infrarouge indique la formation de toutes les liaisons chimiques de l'hydroxyapatite à savoir les bandes C-O et P-O des groupements de calcium et des phosphates, ce qui caractérise la structure de l'hydroxyapatite. Le point de charge zéro (PCZ) de l'hydroxyapatite est de 10,73.

L'influence des différents paramètres tels que la masse d'adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant ainsi que la cinétique d'adsorption ont été étudiés pour établir les conditions optimales d'adsorption du BS sur l'hydroxyapatite synthétisée.

On a constaté que le rendement d'élimination de ce colorant augmente avec l'accroissement de la masse de l'adsorbant, ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface disponible et donc le nombre des sites actifs d'adsorption.

La cinétique de l'adsorption du colorant BS sur l'hydroxyapatite a montré que l'équilibre est atteint au bout de 40 minutes avec un taux d'élimination de 98,5% pour une masse d'adsorbant de 0,06 g. à un pH égale à 6.

Les résultats obtenus ont montré que l'isotherme obtenue a une allure du type L, ce qui indique une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant à faible concentration.

La modélisation de la cinétique d'adsorption a révélé que le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption du BS avec un coefficient de corrélation proche de l'unité et une quantité maximale d'adsorption calculée et expérimentale présente le même ordre de grandeur.

La modélisation des isothermes d'adsorption par les modèles de Langmuir, de Freundlich et Temkin suggère que le modèle de Langmuir est le plus adéquat et décrit mieux les résultats expérimentaux avec une capacité d'adsorption maximale de $81,97 \text{ mg g}^{-1}$, ce qui affirme une adsorption en monocouche homogène.

L'étude thermodynamique montre que l'adsorption de colorant sur l'hydroxyapatite est un processus spontané ($\Delta G^\circ < 0$) et endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et de nature physique. La valeur positive de ΔS° suggère une augmentation du désordre à l'interface solide/solution.

En perspective, une étude sur l'utilisation de l'hydroxyapatite dans le domaine de traitement des eaux ou même à la potabilisation des eaux sera menée.

ANNEXES

LISTES DES TABLEAUX

CHAPITRE I : APERÇU SUR LES COLORANTS

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes	4
---	---

CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'HYDROXYAPATITE

Tableau III.1 : Les différentes formes de phosphates de calcium.....	24
---	----

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau V.1 : Détermination de la surface spécifique, volume et diamètre des pores par la méthode de B.E.T.....	46
--	----

Tableau V.2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant BS sur l'hydroxyapatite....	50
--	----

Tableau V.3 : Paramètres d'équilibre d'adsorption calculés selon le modèle de Langmuir, Freundlich et celui de Temkin.....	54
---	----

Tableau V.4: Détermination des paramètres thermodynamiques.....	57
--	----

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE I : APERÇU SUR LES COLORANTS

Figure I.1: Structure d'un colorant azoïque.....	5
Figure I.2: Exemple de colorant triphénylméthane	5
Figure I.3: Exemple de colorant indigoïdes.....	6
Figure I.4: Exemple de colorant xanthènes.....	6
Figure I.5: Exemple de colorant anthraquinoniques	6
Figure I.6: Exemple de colorant phtalocyanine.....	7
Figure I.7: Structure de colorant nitrés et nitrosés.....	7
Figure I.8: Structure du colorant rouge acide 27.....	8
Figure I.9: Structure du bleu de méthylène	8
Figure I.10: Structure du noir réactif 5.....	9
Figure I.11: Schéma du colorant de cuve	9

CHAPITRE II : PROCEDE D'ADSORPTION

Figure II.1: Schéma général du phénomène d'adsorption	14
Figure II.2: Principaux types d'isothermes selon Giles et <i>al</i>	17

CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'HYDROXYAPATITE

Figure III.1: Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite.....	24
Figure III.2 : Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'HAp	25
Figure III.3: Vue en perspective de la maille apatitique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	25
Figure III.4. Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode sèche	27
Figure III.5 : Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode hydrothermale	27
Figure III.6: Synthèse d'HAp par la méthode de précipitation	28
Figure III.7: Synthèse d'HAp par la méthode sol-gel.....	29

CHAPITRE IV : MATERIEL ET METHODES

Figure IV.1: Structure moléculaire du colorant BS (Direct blue 71).....	35
Figure IV.2: Spectre visible du colorant BS (Abs = f (λ)).....	36
Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du colorant BS	37
Figure IV.4 : Photo des coquillages.....	38
Figure IV.5: Protocole de synthèse de l'hydroxyapatite.....	39
Figure IV.6: Agitateur va et vient utilisé pour les expériences d'adsorption.....	40
Figure IV.7: Photo du spectrophotomètre UV-visible.....	42
Figure IV.8: Spectrophotomètre Infra-Rouge	42

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure V.1: Détermination du point de charge nulle de l'hydroxyapatite synthétisée	45
Figure V.2: Spectre Infra-Rouge de l'hydroxyapatite synthétisée.....	46
Figure V.3 : Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du colorant BS..	47
Figure V.4 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant BS par l'HAp	48
Figure V.5: Quantité adsorbée (a) et pourcentage d'élimination (b) du colorant BS sur l'hydroxyapatite synthétisée.....	49
Figure V.6: Modèles cinétiques premier ordre (a), second ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption du BS sur l'hydroxyapatite	51
Figure V.7: Influence de la concentration initiale du colorant BS sur l'adsorption du colorant sur l'hydroxyapatite	52
Figure V.8: Isothermes de l'adsorption du colorant BS sur l'hydroxyapatite	53
Figure V.9: Modèle linéaire de Langmuir (a), Freundlich (b) et Temkin (c) pour l'élimination du colorant BS par l'hydroxyapatite.....	55
Figure V.10: Influence de la température sur l'élimination du colorant BS sur l'hydroxyapatite.....	56
Figure V.11: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (K^{-1}).....	57

Adsorption d'un colorant textile sur de l'hydroxyapatite synthétisée

Résumé

Dans ce travail, l'hydroxyapatite (HAp) a été synthétisée et appliquée pour éliminer le colorant bleu solophényl (BS) d'une solution aqueuse. Les propriétés physico-chimiques de l'HAp ont été caractérisées par la spectroscopie infrarouge et par la méthode BET.

Plusieurs paramètres ont été optimisés tels que le pH initial, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le temps de contact et la température pour éliminer le BS d'une solution aqueuse.

La cinétique de l'adsorption a montré que l'équilibre est atteint au bout de 40 minutes avec un taux d'élimination de 98,5% pour une masse d'adsorbant de 0,06 g et un pH égale à 6.

Les études cinétiques et isothermes ont montré que l'adsorption du BS suivait le modèle de pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir s'est avéré être le modèle le plus approprié.

L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée, endothermique et de nature physique.

Mots clés : Adsorption, hydroxyapatite, bleu solophényl, étude cinétique et thermodynamique

Adsorption of a textile dye on synthesized hydroxyapatite

Abstract

In the present study, hydroxyapatite (HAp) was synthesized and applied to remove solophenyl blue (BS) dye from an aqueous solution. The physicochemical properties of HAp were characterized by infrared spectroscopy and BET method.

Several parameters have been optimized: initial pH, mass of the adsorbent, initial concentration of the dye, contact time and temperature to remove the dye from an aqueous solution. Adsorption kinetics showed that equilibrium is reached after 40 minutes with a removal efficiency of 98.5% for an adsorbent mass of 0.06 g at pH=6.

Kinetic and isothermal studies showed that the adsorption of BS followed the pseudo-second order model and the Langmuir isotherm was found to be the most appropriate model.

The thermodynamic study revealed that the adsorption is spontaneous, endothermic and physical in nature.

Key words: Adsorption, hydroxyapatite, solophenyl blue, kinetic and thermodynamic study.