

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI  
TIZI-OUZOU**



**FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

**Mémoire de Magister en Chimie**

**Option : Chimie de l'Environnement**

**Présenté par**

**Melle BOUDIA Saliha**

**ÉVALUATION DE L'EFFICACITÉ D'APATITES NATURELLES ET  
SYNTHÉTIQUES LORS DE LA DÉPOLLUTION DE SOLUTIONS  
MÉTALLIQUES AQUEUSES**

Proposé et dirigé par : Mme **FERNANE Farida** (M.C.A – UMMTO)

**Jury**

<b>KADI Hocine</b>	Professeur (U.M.M.T.O)	<b>Président</b>
<b>FERNANE Farida</b>	MCA (U.M.M.T.O)	<b>Rapporteur</b>
<b>LOUNICI Hakim</b>	Professeur (U.M.M.T.O)	<b>Examineur</b>
<b>ADOUR/DJABRI Lydia</b>	Professeur (U.M.M.T.O)	<b>Examinatrice</b>
<b>DERRIDJ Fazia</b>	MCB (U.M.M.T.O)	<b>Examinatrice</b>

Soutenu le : 14/ 12 / 2011

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique(LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ; Je remercie le directeur du laboratoire Monsieur. **S.TAZKRATT** ainsi que toute son équipe.*

*Je remercie profondément Madame **F.FERNANE**, Maître de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.*

*Je remercie vivement Monsieur **H. KADI**, Professeur à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Madame **L.ADOUR/DJABRI**, professeur à l'UMMTO, Madame **F.DERRIDJ**, Maître de Conférences à l'UMMTO et Monsieur **H.LOUNICI** professeur à l'UMMTO pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.*

*Enfin, à tous ceux qui m'ont apporté leur aide, et contribué, de proche ou de loin, dans l'élaboration de ce mémoire...MERCI*

## DÉDICACES

*Mes dédicaces vont :*

*À mon père*

*À ma mère*

*À mes très chers neveux et nièces*

*À mes frères et sœurs chacun à son nom*

*À tous mes amis (es)*

*.....SALIHA*

## Résumé

Le principal objectif de cette étude est d'évaluer le pouvoir adsorbant de l'hydroxyapatite naturelle (poudres d'os de canard et de dents calcinées) et l'hydroxyapatite synthétique, vis-à-vis des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en milieu aqueux. Ainsi que d'étudier l'effet de plusieurs paramètres opératoires sur le taux de décontamination en ions  $\text{Ni}^{2+}$  (temps de contact, concentration initiale, température, mode de contact batch ou continu...).

Les résultats obtenus montrent que ces matériaux sont efficaces pour l'élimination des ions  $\text{Ni}^{2+}$  présents seuls en solution avec des taux de rétention d'environ 80% et 60.05% respectivement pour l'hydroxyapatite naturelle et l'hydroxyapatite synthétique. Par ailleurs la présence d'agent complexant en solution, notamment l'EDTA, réduit considérablement le taux d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  retenu par les poudres d'hydroxyapatites.

Les isothermes d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  par les trois poudres apatitiques sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. Il semble que l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  par ces poudres apatitiques est un processus spontané et endothermique caractérisé par un désordre du milieu.

**Mots clés :** adsorption, nickel, hydroxyapatites, Batch, lit d'apatite.

## LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Fonction de quelques éléments dans l'organisme (Blais J.F et al 2000) .....	4
Figure I-2: Diagramme de spéciation du nickel, $[Ni]=3.10^{-3}M$ à 25°C et a force ionique nulle (Andrés.Y et al 2007) .....	8
Figure II-1 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption (Chitour. C.E 1992) .....	22
Figure III-1 : Vue simplifiée d'une maille d'hydroxyapatite (Verwilghen.C 2006).....	30
Figure III-2 : Vue simplifiée de l'hydroxyapatite suivant l'axe c (Verwilghen.C 2006)..	30
Figure III-3 : Spectre IR de l'hydroxyapatite (Lieu .Y et al 2004) .....	32
FigureIII-4: Diagramme de diffraction des rayons X caractéristique d'une Hydroxyapatite (Cabanès. F 2006) .....	32
Figure IV-1 : Schéma du dispositif expérimental en modes batch et lit d'apatite .....	43
Figure V-1 : Spectre Infra-rouge de l'apatite naturelle HAPnd .....	46
Figure V-2 : Spectre Infra-rouge de l'apatite naturelle HAPno .....	46
Figure V-3 : Spectre Infra-rouge de l'apatite HAPs .....	47
Figure V-4 : Image MEB de l'apatite naturelle HAPno.....	48
Figure V-5 : Image MEB de l'apatite naturelle HAPnd.....	48
Figure V-6 : Image MEB de l'apatite synthétique HAPs.....	48
Figure V-7 : Spectre DRX de l'apatite naturelle HAPno(Lateb.Y 2010) .....	49
Figure V-8 : Spectre DRX de l'apatite synthétique HAPs(Lateb.Y 2010) .....	50
Figure V-9 : Spectre DRX de l'apatite naturelle HAPnd(Fernane.F 2007).....	50
Figure VI- 1 : Cinétique d'adsorption du Ni sur les poudres d'hydroxyapatites HAPs, HAPno et HAPnd. $C_0=10^{-3} M$ ; 4g de poudre par litre de solution ; $T^\circ=20^\circ C$ .....	52
Figure VI-2 : Evolution du pH de la solution au cours du processus d'adsorption des ions $Ni^{2+}$ sur les poudres d'hydroxyapatites HAPs, HAPnd et HAPno. $C_0=10^{-3} M$ ; 4g de poudre par litre de solution ; $T^\circ =20^\circ C$ .....	54
Figure VI-3 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre .....	55
Figure VI-4: Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre .....	55
Figure VI-5 : Influence du rapport solide/liquide sur le taux d'élimination des ions $Ni^{2+}$ sur l'hydroxyapatite HAPs et HAPno.Conditions opératoires : $t=120min$ , $T^\circ =20^\circ C$ , $C_0=10^3M$ .....	57
Figure VI-6 : Evolution de la quantité de nickel adsorbée par l' hydroxyapatite HAPno en fonction du temps .Conditions opératoires : $C_0=10^{-3}M$ , $R=4g/L$ .....	58
Figure VI-7: Evolution de la quantité de nickel adsorbée par l' hydroxyapatite HAPs en fonction du temps .Conditions opératoires : $C_0=10^{-3}M$ , $R =4g/L$ .....	59
Figure VI-8 : Evolution de la quantité de nickel adsorbée par l'hydroxyapatite HAPnd en fonction du temps .Conditions opératoires : $C_0=10^{-3}M$ , $R =4g/L$ .....	59
Figure VI-9: Effet de la température sur le % d'élimination des ions $Ni^{2+}$ en solution Conditions opératoires : $C_0=10^{-3}M$ , $R =4g/L$ , $t=120min$ .....	60
Figure VI-10: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption d Nickel sur les poudres d'hydroxyapatites .....	62

Figure VI-11: Effet d'agents complexant sur le % d'élimination des ions $Ni^{2+}$ en solution par les poudres d'hydroxyapatite .Conditions opératoires : $pH_i$ , $C_o=10^{-3}M$ , $R=4g/L$ , $t=120min$ , $T=60^{\circ}C$ .....	63
Figure VI-12 : Evolution du % d'élimination des $Ni^{2+}$ par l'hydroxyapatite HAPs en fonction du temps .Conditions opératoires : $R=4g/L$ , $T=60^{\circ}C$ .....	64
Figure VI-13 : Evolution du % d'élimination des $Ni^{2+}$ par l'hydroxyapatite HAPno en fonction du temps .Conditions opératoires : $R=4g/L$ ; $T=60^{\circ}C$ .....	65
Figure VI-14 Isothermes d'adsorption du Ni sur les poudres d'hydroxyapatites HAPno et HAPs. Conditions opératoires : $t=120min$ , $R=4g/L$ , $T=60^{\circ}C$ .....	66
Figure VI-15: Application du modèle linéarisé de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du Ni sur les poudres d'hydroxyapatites HAPs et HAPno .....	67
Figure VI-16: Application du modèle linéarisé de Freundlich sur les isothermes d'adsorption du Ni sur les poudres d'hydroxyapatites HAPs et HAPno .....	67
Figure VI-17: Evolution de la quantité de nickel adsorbée par gramme d'apatite en fonction de la quantité introduite initialement sur le lit des poudres HAPs, HAPno et HAPnd ( $C_i=10^{-3}M$ ; 3g d'HAP ; 2.5ml/mn) .....	69
Figure VI-18 : Evolution de la quantité de nickel adsorbée par gramme d'apatite en fonction de la quantité introduite initialement sur le lit des poudres HAPs, HAPno et HAPnd ( $C=10^{-4}M$ ; 3g d'HAP ; 2.5ml/mn ; $pH_i$ ) .....	69
Figure VI-19 : Evolution de la quantité de nickel adsorbée par gramme d'apatite en fonction de la quantité introduite initialement sur le lit des poudres HAPs, HAPno et HAPnd ( $C=10^{-5}M$ ; 3g d'HAP ; 2.5ml/mn ; $pH_i$ ) .....	70
Figure VI-20: Evolution du % d'élimination des ions $Ni^{2+}$ en fonction de volume de la solution percolée sur le lit de poudre HAPs (3g de poudre ; 2.5ml/mn) .....	71
Figure VI-21 : Evolution du % d'élimination des ions $Ni^{2+}$ en fonction du volume de solution percolée à travers le lit d'HAPnd (3g d'HAPnd ; 2.5ml/mn) .....	71
Figure VI-22: Evolution du % d'élimination des ions $Ni^{2+}$ en fonction du volume de solution percolée à travers le lit d'HAPno (3g d'HAPno ; 2.5ml/mn).....	72
Figure VI-23 : Evolution du pH en fonction du volume de la solution percolée à travers le lit d'HAPs (3g d'HAPs ; 2.5ml/mn .....	73
Figure VI-24 : Evolution du pH en fonction du volume de la solution percolée à travers le lit d'HAPnd (3g d'HAPnd ; 2.5ml/mn .....	74
Figure VI-25 : Evolution du pH en fonction du volume de la solution percolée à travers le lit d'HAPno (3g d'HAPno ; 2.5ml/mn .....	74
Figure VI-26 : Evolution de la quantité de nickel adsorbée par gramme d'apatite en fonction de celle introduite initialement sur lit de poudre HAPs ( $C=10^{-3}M$ ; 3g d'HAPs ; 2.5ml/mn) .....	75
Figure VI-27 : Evolution de la quantité de nickel adsorbée par gramme d'apatite en fonction de celle introduite initialement sur lit de poudre HAPnd ( $C=10^{-3}M$ ; 3g d'HAPnd ; 2.5ml/mn) .....	76
Figure VI-28 : Evolution de la quantité de nickel adsorbée par gramme d'apatite en fonction de celle introduite initialement sur lit de poudre HAPno ( $C=10^{-3}M$ ; 3g d'HAPno ; 2.5ml/mn ) .....	76

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (Biney .C et al 1991) .....	5
Tableau I-2 : Toxicité des principaux métaux lourds (Koch. J et al 2004; Hashida.M Et al 2002).....	7
Tableau II-1 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Chitour. C.E 1992) .....	20
Tableau III- 1 : Principaux phosphates de calcium (Hadioui .M 2007) .....	26
Tableau III-2 : Distances interréculaires et intensités des principales raies de diffraction de l'hydroxyapatite (Cabanès. F 2006).....	33
Tableau III-3 : Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P( Raynaud .S et al. 2002) .....	34
Tableau III-4 : Surfaces spécifiques en fonction de la température de calcination (El Hammari.L et al. 2004) .....	35
Tableau VI-1 : Valeurs expérimentales à l'équilibre des capacités d'adsorption et des taux d'élimination du Nickel par les trois poudres d'hydroxyapatites .....	52
Tableau VI-2 : Constantes cinétiques d'adsorption du Nickel sur les trois hydroxyapatites pour les deux modèles .....	56
Tableau VI-3 : Valeurs des constantes de distribution $K_d$ du Nickel par les trois poudres d'hydroxyapatites .....	61
Tableau VI-4 : Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption du Nickel par les poudres d'hydroxyapatites.....	62
Tableau VI-5: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Nickel par les poudres d'hydroxyapatites.....	63
Tableau VI-6: Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorptions déduites du modèle de Langmuir après adsorption du Ni (II) sur les poudres d'hydroxyapatites.....	66

## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

$C_e$  : Concentration résiduelle en cation  $Ni^{2+}$  (mole/L ou mg/L)

$C_0$  : Concentration initiale en cation  $Ni^{2+}$  (mole/L ou mg/L)

DRX : Diffraction des rayons X

EDTA : Acide éthylène diamine tétracétique

HAPnd : Hydroxyapatite naturelle des dents

HAPno : Hydroxyapatite naturelle des os de canard

HAPs : Hydroxyapatite synthétique

IRTF : Infrarouge a transformée de fourrier

$k_1$  : Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-premier ordre ( $min^{-1}$ )

$k_2$  : Constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-second ordre( $g/mg.min$ )

$K_d$  : constante de distribution

$K_L$  : Constante de Langmuir

$K_s$  : Produit de solubilité

$m$  : Masse d'adsorbant introduite en solution (g)

MEB : Microscopie électronique à balayage

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg de soluté / g d'adsorbant)

$q_{max}$  : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

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

$R$  : Constante des gaz parfaits

$R^2$  : Coefficient de corrélation

$R_L$  : Facteur de séparation

$\Delta G^\circ$  : Enthalpie libre (Joule/mole)

$\Delta H^\circ$  : Enthalpie (Joule/mole)

$\Delta S^\circ$  : Entropie (Joule/mole K)

$T$  : Température absolue (K)

$t$  : Temps

$V$  : Volume de la solution (ml ou L)

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>CHAPITRE I : LA POLLUTION MÉTALLIQUE DES EAUX.....</b>	<b>3</b>
I.1. Généralités sur la pollution des eaux .....	3
I.2. La pollution des eaux par les métaux lourds.....	3
I.2.1.Généralités sur les métaux .....	3
I.2.2.Sources de la pollution des eaux par les métaux lourds.....	4
I.2.2.1. Sources naturelles .....	4
I.2.2.2. Sources anthropiques .....	5
I.2.3.Conséquences de la pollution par les métaux lourds .....	6
I.2.3.1.Devenir des métaux lourds dans le milieu aquatique.....	6
I.2.3.2.Effets sur la santé .....	6
I.2.4 .Spéciation et biodisponibilité des métaux lourds en milieu aqueux .....	8
I.2.5 .Source de pollution par le nickel .....	10
I.2.5.1.La pollution par le nickel .....	11
I.2.5.2.Normes de rejets du nickel.....	12
I.3. Procédés de traitement des eaux polluées en métaux lourds .....	12
<b>CHAPITRE II : GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION.....</b>	<b>19</b>
II.1. Définition et principe.....	19
II.2.Types d'adsorptions.....	19
II.3.Modélisation de l'adsorption .....	20
II.3.1. Isothermes d'adsorption .....	20
II.3.1.1.Notion et types d'isothermes d'adsorption .....	20
II.3.1.2.Modélisation mathématique des isothermes.....	22
II.3.2.Cinétique d'adsorption .....	23
II.3.2.1.Approche diffusionnelle .....	24
II.3.2.2.Approche cinétique.....	24
<b>CHAPITRE III : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES PHOSPHATES DE CALCIUM .....</b>	<b>26</b>
III.1 .Les phosphate de calcium .....	26
III.2. Phosphates de calcium apatitiques .....	26
III.3.Utilisation de l'apatite .....	27
III.4.Techniques de synthèsesde l'hydroxyapatite .....	29
III.5. Structure cristallographique de l'hydroxyapatite .....	29
III.6. Propriétés chimiques caractéristiques de l'hydroxyapatite .....	31
III.6.1. Spectre IRde l'hydroxyapatite .....	31
III.6.2 .Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite .....	32
III.6.3. Autres propriétés de l'hydroxyapatite .....	33

III.6.3.1. La solubilité.....	33
III.6.3.2. La surface spécifique.....	34
III.7.Pouvoir adsorbant des apatites en phase aqueuse .....	35

## **DEUXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>CHAPITRE IV : MATÉRIEL ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>40</b>
IV.1.Solutions et réactifs utilisés.....	40
IV.2.Petit matériel .....	40
IV.3.Appareillage .....	40
IV.4.Présentation des poudres apatitiques utilisées .....	41
IV.5.Préparation de l'apatite naturelle .....	41
IV.6.Caractérisation des apatites .....	41
IV.6.1.Analyse infrarouge.....	41
IV.6.2. Analyse au microscope électronique à balayage.....	42
IV.6.3. Analyse par diffraction des rayons X.....	42
IV.7.Expériences de sorption des ions Ni (II) par les poudres d'HAP en mode batch .....	42
IV.7. 1.Suivi de la cinétique de sorption .....	43
IV.7. 2.Effet du rapport solide/liquide sur l'efficacité de sorption des ions Ni <sup>2+</sup> .....	44
IV.7. 3.Effet de la température sur l'efficacité de sorption des ions Ni <sup>2+</sup> .....	44
IV.7. 4.Effet de la concentration initiale en ions Ni <sup>2+</sup> sur l'efficacité de sorption.....	44
IV.7. 5.Effet d'agent complexant en solution sur la sorption .....	44
IV.8. Protocole expérimental de sorption des ions Ni (II) sur lit d'apatite .....	44

## **TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION**

<b>CHAPITRE V : RÉSULTATS DE LA CARACTERISATION DES POUDRES APATITIQUES .....</b>	<b>46</b>
V.1.Analyse infrarouge .....	46
V.2. Analyse au microscope électronique à balayage.....	47
V.3. Analyse par diffraction des rayons X.....	49

### **CHAPITRE V : ETUDE DE LA SORPTION DES IONS NI (II) PAR LES POUDRES D'APATITES..... 56**

<b>Partie VI.I. Fixation en batch des ions Ni (II) par les poudres d'apatites .....</b>	<b>51</b>
VI.I.1. Etude de la cinétique de sorption.....	51
VI.I.2. Evolution du pH des solutions au cours de la sorption.....	53
VI.I.3. Modélisation cinétique de l'adsorption .....	54
VI.I.4. Optimisation du rapport solide/liquide .....	56
VI.I.5. Effet de la température sur l'efficacité de sorption des ions Ni <sup>2+</sup> .....	58
VI.I.6. Détermination des paramètres thermodynamique de sorption .....	61
VI.I.7. Effet d'agent complexant en solution sur la sorption .....	63
VI.I.8. Effet de la concentration initiale en Ni <sup>2+</sup> sur l'efficacité de sorption.....	64
VI.I.9. Isothermes d'adsorption.....	65

<b>Partie VI.II .Fixation des ions Ni(II) sur lits d'apatites .....</b>	<b>68</b>
VI.II .1. Allure des courbes de rétention des ions $\text{Ni}^{2+}$ sur les lits de poudre d'apatite .....	68
VI.II .2. Effet de la concentration initiale en $\text{Ni}^{2+}$ sur l'efficacité de sorption.....	70
VI.II .3. Evolution du pH en fonction du volume de la solution percolée .....	72
VI.II .4. Effet de la présence d'agent complexant en solution sur la sorption des ions $\text{Ni}^{2+}$ par les lits de poudre d'apatite.....	75
CONCLUSION GENERALE .....	77
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	79

## INTRODUCTION GENERALE

L'eau a toujours figuré au premier plan des ressources naturelles primordiales pour la vie de l'homme. Cependant, la raréfaction de cette ressource et la dégradation sans cesse accrue des écosystèmes aquatiques a pris, au cours des dernières décennies, une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes, une dégradation fortement liée au développement industriel (métaux lourds, colorants, phénols,...) ou agricole (pesticides, engrais,...).

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration et qui possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes de rejets.

Le développement technologique du traitement des eaux usées et la valorisation d'effluents industriels ont permis de mettre en œuvre certains procédés tels que l'extraction liquide-liquide, l'échange d'ions, l'électrolyse, la précipitation et la sorption. Cette dernière, constitue l'une des techniques les plus utilisées. Le traitement par adsorption implique souvent l'utilisation des matériaux comme charbon activé, sable, cellulose, pyrite, ciment, ferrocyanures, apatites, lignite, biomasse...etc.

Les hydroxyapatites (ou apatites) sont connues pour leur aptitude à retenir différents métaux et métalloïdes grâce à leurs caractéristiques structurales. Ce sont des phosphates de calcium qui existent dans certaines roches dites phosphatées et elles forment le principal constituant minéral des tissus calcifiés des dents et des tissus osseux des animaux.

L'objectif essentiel de notre travail consiste à étudier l'effet de plusieurs paramètres opératoires (temps de contact, température, effet d'agents complexant, mode de contact batch ou lits...) sur la réduction de la quantité d'ions  $Ni^{2+}$  en solution aqueuse par des hydroxyapatites naturelles et synthétiques. Notre contribution fait suite aux travaux entamés

dans le cadre de l'étude de l'élimination de la pollution métalliques par des phosphates apatitiques naturelles et synthétiques en milieu aqueux, certains résultats relatifs à la problématique ont été l'objet de publications ( FERNANE .F 2006, 2008 et 2010) ou de mémoires de magister et thèses de doctorat ( FERNANE .F 2007, HADIOUL.H 2007 et LATEB. Y 2010).

Ce mémoire, composé de trois grandes parties, englobe un descriptif du travail réalisé.

La première partie comporte une synthèse bibliographique, scindée en trois chapitres :

- Le premier chapitre, donne un aperçu sur la pollution métallique des eaux et les procédés de dépollution et de récupération des métaux lourds.
- Le second chapitre porte sur des généralités concernant le procédé d'adsorption.
- Le troisième chapitre est consacré à la description des phosphates de calcium et plus particulièrement les hydroxyapatites, leurs propriétés et leurs applications sont passées en revue. Une synthèse des résultats de travaux antérieurs sur les hydroxyapatites est donnée à la fin du chapitre.

La deuxième partie comporte la description du protocole expérimental de préparation des poudres apatitiques utilisées pour les expériences de sorption. Les procédures expérimentales ainsi que la liste de tous les réactifs et matériels utilisés pour la conduite de nos expériences sont présentés dans cette partie.

La troisième partie est destinée à la caractérisation des poudres apatitiques naturelles et synthétique (IRTF, MEB et DRX) et aux interprétations des résultats de la sorption du nickel en mode batch et lits d'apatite.

Enfin, une conclusion générale rassemble les résultats pertinents de cette contribution et donne quelques perspectives.

# CHAPITRE I - LA POLLUTION MÉTALLIQUE DES EAUX

## I.1. Généralités sur la pollution des eaux

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et /ou perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines.

La pollution de l'eau provient de différentes sources :

- L'industrie chimique suite au rejet volontaires ou accidentels, en rivière ou en mer, de produits chimique résiduels : métaux lourds, détergents, chlorure de sodium et de potassium (mines de potasse),..etc ;
- L'agriculture : pesticides, insecticides, engrais utilisées en en excès, déjections des animales (pollution fécale) ;
- Pollution microbiologique (bactéries, virus, champignons) ;
- Pollution thermique ou radioactives due aux rejets d'eau de refroidissement des centrales nucléaires dans les eaux naturelles.

## I.2. La pollution des eaux par les métaux lourds

### I.2.1.Généralités sur les métaux

Les métaux sont les éléments du tableau périodique situés à gauche de la diagonale définie par le bore, le silicium, le germanium, l'antimoine, et le polonium, à l'exception de l'hydrogène. Ils ont en commun les propriétés suivantes :

- Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide,
- Aspect brillant,
- Ductilité, malléabilité,
- Électrons de conduction faiblement liés, d'où une propension à former des cations et des liaisons ioniques,
- Bonne, voire excellente conductivité thermique et électrique.

Parmi ces éléments, ceux que l'on désigne sous le terme de métaux lourds sont ceux dont la masse volumique est supérieure à 5 ou 6 g/cm<sup>3</sup>. Parfois, on désigne par "métaux

lourds " les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique. C'est-à-dire à partir du potassium.

Les métaux lourds ne sont pas tous toxiques, certains d'entre eux sont des oligo-éléments indispensables à faible dose comme le cuivre, le molybdène, le zinc, le sélénium et d'autres n'ont qu'une action toxique comme le cadmium, le mercure, le nickel, le plomb, l'arsenic, le titane et l'étain (Figure I-1).

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn

  éléments majeurs    
 Mo oligo-éléments    
 Na macro-éléments  
  éléments toxiques    
  éléments peu toxiques

**Figure I-1- Fonction de quelques éléments du tableau périodique dans l'organisme vivant**  
(Blais J.F et al 2000)

## I.2.2.Sources de la pollution des eaux par les métaux lourds

Différentes sources sont à l'origine de la pollution de l'eau par les métaux lourds, ces sources sont soit d'origine naturelle soit anthropique.

### I.2.2.1. Sources naturelles

Les métaux lourds sont présents dans l'eau, l'air et les sols. Comme tous les minerais, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes un danger mais l'exploitation des gisements, l'érosion, les incendies de forêts, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

### I.2.2.2. Sources anthropiques

Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement :

- Les effluents d'extractions minières.
- Les effluents industriels.
- Les effluents domestiques et ruissellement orageux urbain.
- Lessivage des métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides.
- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple les métaux contenus dans les pesticides.
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles.
- Activités pétrochimiques.

Le tableau I-1 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

**Tableau I-1 - Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement**  
(Biney .C et al 1991)

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu,
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Textiles	Cr, Fe, Al

### **I.2.3. Conséquences de la pollution par les métaux lourds**

Les quantités de métaux lourds polluant les différents compartiments de l'environnement engendrent des répercussions importantes, qui sont généralement néfastes pour les différentes composantes de l'environnement à savoir les écosystèmes terrestres et aquatiques, l'atmosphère et tout ce qu'ils contiennent comme entités vivantes (homme, animaux, plantes et microorganismes).

#### **I.2.3.1. Devenir des métaux lourds dans le milieu aquatique**

La pollution du milieu marin est pour sa part essentiellement localisée dans la zone côtière ou s'écoulent fleuves, déversement d'usines et égouts. Les micropolluants minéraux ne s'accumulant pas dans l'eau (réceptrice) elle-même, sont assez rapidement transférés dans les sédiments ou ils sont en partie métabolisés par les organismes vivants et mis en circulation dans les chaînes alimentaires où leurs toxicités s'épanouissent. L'irréversibilité de cette pollution est particulièrement préoccupante du fait qu'il est pratiquement impossible de récupérer aisément ces métaux, une fois dissipés dans la nature ; leur rémanence est la cause même d'une accumulation difficilement contrôlable.

#### **I.2.3.2. Effets sur la santé**

La toxicité d'un métal peut être influencée par un certain nombre de facteurs. Parmi ces facteurs, il y'a ceux qui sont liés au contaminant (ou facteurs extrinsèques) tel que la nature du métal, spéciation chimique, organotropisme, biodisponibilité, etc., Ces métaux peuvent agir en se liant à divers ligands contenant des groupements thiols ce qui peut conduire au blocage des groupes fonctionnels des molécules importantes tel que les enzymes, les poly nucléotides, ils peuvent entraîner en outre la substitution des métaux essentiels.

A ces facteurs, s'ajoutent des facteurs intrinsèques liés à l'âge, le sexe, l'état nutritionnel, les conditions d'expositions et la variabilité génétique, etc. L'ensemble de ces facteurs peut influencer sur la charge corporelle d'un métal, sa distribution tissulaire et ses effets nocifs.

La toxicité des métaux varie aussi selon la dose et la durée d'exposition. Une exposition de courte durée à des concentrations élevées cause des syndromes aigus, alors que l'exposition de longues durées à de faibles concentrations provoque des troubles chroniques.

Le Tableau I-2 (Koch. J et al 2004 ; Hashida.M et al 2002) recense les effets connus de certains métaux lourds sur l'organisme humain. On y fait la différence entre les effets chroniques, apparaissant plus de 6 mois après l'absorption de petites ou très petites quantités,

et les effets aigus, apparaissant quelques jours au maximum après une absorption unique de substance. Notons que les effets toxiques ne sont pas nécessairement irréversibles.

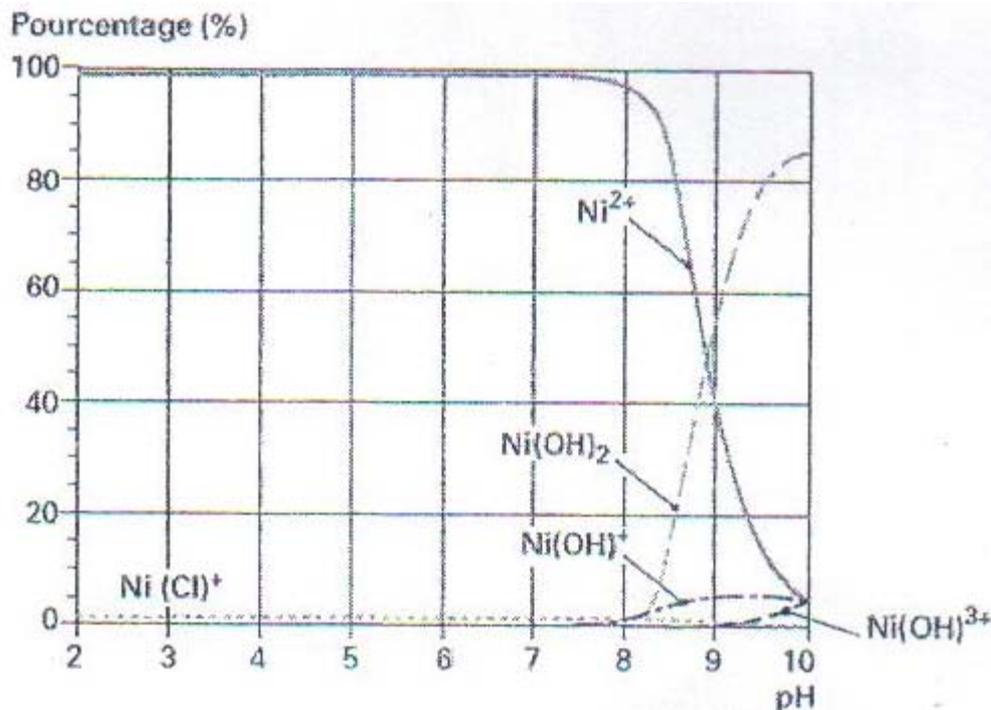
**Tableau I-2 - Toxicité des principaux métaux lourds (Koch. J et al 2004; Hashida.M Et al 2002)**

Métal	Forme la plus toxique	Mode d'atteinte	Effets toxiques
<b>Cd</b>	Métal et cation	Ingestion d'aliments contaminés (céréales et légumes) Inhalation (tabac)	S'accumule principalement dans les reins induisant la protéinurie et dans les poumons. Interfère dans le métabolisme du Ca, de la vitamine D et du collagène, et cause la dégénération des os (ostéoporose)
<b>Co</b>	Forme métallique	Inhalation (forte dose) Longue exposition (faible dose)	Irritation sévère des voies respiratoires, avec risque de fibrose pulmonaire ; Eczéma de mécanisme allergique, irritation des voies respiratoire
<b>Cr</b>	Formes inorganiques (Cr VI, trioxyde de Cr)	Inhalation Exposition de la peau	Irritation de l'appareil respiratoire jusqu'au stade cancer, effets circulatoires, effets sur l'estomac et le sang. réponse allergique (asthme dermatite, eczéma) suite à l'exposition de la peau.
<b>Hg</b>	Inorganique (vapeur) Organique (Méthyl Mercure)	Inhalation de la vapeur de métal. Ingestion de mercure ou de Méthyl mercure avec les aliments. Passage via les barrières placentaires.	Affection du système nerveux central (retard mental, surdité, cécité,..) et du système cardiovasculaire (tension artérielle, maladies cardiaques,..).
<b>Ni</b>	Formes organiques (Ni tétra carbonyle)	Inhalation Exposition de la peau	C'est un allergène pour la peau : 8 à 14,5 % de la population féminine est allergique au nickel contre seulement 1 % chez les hommes. 50 % des femmes développent un eczéma. Il est aussi cancérigène.
<b>Pb</b>	Inorganiques (dissous) organique (tetraéthyl du plomb)	Par ingestion d'eau, de sol, ou poussière contaminés. Par contact avec la peau. Par passage via la barrière placentaire.	Toxique pour le système nerveux central et périphérique, induisant pour les enfants une encéphalopathie et des troubles du comportement. Interfère dans la synthèse de l'hémoglobine. Endommage le fonctionnement du rein. Classé avec ses dérivés comme cancérigènes potentiels.
<b>Cu</b>	Sels solubles Fumées (soudure)	Ingestion Inhalation	Intoxication graves : vomissements et dysenterie entraînant un collapsus ; fièvre accompagnée d'une fatigue, de douleurs diffuses et de maux de tête. Conjonctivites et rhinites atrophiques.

### I.2.4 .Spéciation et biodisponibilité des métaux lourds en milieu aqueux

En milieu aqueux, les métaux se trouvent en présence d'autres éléments chimiques (ions majeurs, matière organique, particules en suspension, etc) qui sont continuellement en interactions, de ce fait le métal se trouve sous des formes physico-chimiques très diverses. L'ensemble des réactions de complexation entre l'élément chimique et la totalité des ligands présents dans le milieu correspond au processus de spéciation. La spéciation du métal contrôle sa toxicité et son assimilation par les organismes vivants et affecte sa biodisponibilité.

L'absorption du contaminant par les organismes vivants à partir de l'eau ou de la nourriture ingérée dépend de la forme chimique du métal. Toutefois cette fraction qui est absorbée ne représente qu'une partie seulement du total présent dans le milieu, par conséquent elle est appelée fraction bio disponible. On définit donc la biodisponibilité comme étant la capacité à être intégrée au vivant, et elle varie selon les formes chimiques pour un même métal et dépendent aussi des caractéristiques chimiques de l'eau dans laquelle ils sont déversés tel que la température, le pH, la salinité (Casas.S 2005), un exemple est donné en figure I-2 représentant le diagramme de spéciation du nickel (Andres.Y et al 2007).



**Figure I-2-Diagramme de spéciation du nickel,  $[Ni]=3.10^{-3}M$  à  $25^{\circ}C$  et a force ionique nulle (Andres.Y et al 2007)**

### ❖ Les complexants

Les composés organiques tels les sucres, acides organiques, lipides ou autres composés organiques de faible poids moléculaire ont des affinités plus ou moins importantes aux métaux. Certains d'entre eux, des acides organiques comme l'acide citrique et l'acide malique, contiennent un groupement fonctionnel (l'hydroxylcarboxyle) qui se lie facilement aux métaux et qui diminuent leur biodisponibilité.

Certains composés organiques particuliers comme l'EDTA forment des complexes très stables avec les métaux que l'on nomme chélateurs. Les chélateurs sont des ligands solubles poly dentés faiblement acides qui forment des complexes chélateur-métal thermodynamiquement forts ; ils sont quelquefois utilisés pour la restauration des eaux et des sols contaminés aux métaux ou dans les méthodes analytiques chimiques pour extraire les métaux d'une matrice.

Contrairement aux composés organiques, les métaux ne sont pas biodégradables par les micro-organismes. Cette caractéristique engendre certains problèmes de gestion de la contamination métallique. En effet, le sort des métaux dans l'environnement pose de grands défis analytiques. Les métaux se retrouvent sous plusieurs formes dans le sol et dans l'eau (complexe avec la matière organique du sol, avec les minéraux, précipitation, ions libres, etc) compliquant les prédictions de toxicité et d'écotoxicité.

Un complexe métallique est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer par liaisons datives des molécules neutres ou des ions, appelés ligands. Plus précisément le ligand est le site de fixation de la molécule ou de l'ion. Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexation.

La réaction traduisant la formation d'un complexe notée  $ML_n$  à partir du centre métallique  $M$  et de chacun des ligands  $L$  isolés correspond à la réaction globale de formation notée :



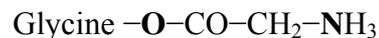
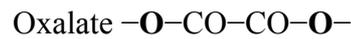
Il s'agit d'un équilibre chimique auquel est associée à une température donnée une constante

d'équilibre  $\beta$  (Bruno Fosset ,2004)

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (\text{éqI.1})$$

Les complexants sont classés selon leur structure et le nombre de ligands. On les désigne par les termes monodentates, bidentates, polydentates.

- Monodentates, 1 ligand :  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3OH$ ,  $Cl^-$ , ...
- Bidentates, 2 ligands (identiques ou différents) :



- Polydentates, plusieurs ligands : acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA), il s'agit d'un complexant hexadentate

Les complexants bi- ou poly- dentates sont désignés comme étant des chélatants car ils forment au moins deux liaisons avec l'ion central.

#### ❖ EDTA

L'EDTA (éthylènediamine tétraacétique) est un complexant hexadentate (groupements amine et carboxyle), largement utilisé pour des applications industrielles. Par exemple dans l'industrie du textile et du papier, l'industrie métallurgique, l'industrie de la photo, comme inhibiteur de corrosion dans les systèmes de refroidissement, comme agent complexant dans les lessives. Il est utilisé pour éviter la formation de précipités, pour extraire un métal d'un système, pour garder un métal disponible en solution.

Les fortes capacités complexantes de l'EDTA vis-à-vis des métaux sont largement utilisées dans des études sur l'extraction, par des complexants, des métaux présents dans les sols.

Dans un système contrôlé, l'EDTA peut être utilisé par les microorganismes comme source de carbone. La dégradation dépend pour beaucoup du type de microorganismes, du substrat et de la spéciation de l'EDTA.

L'EDTA reste tout de même persistant dans l'environnement et sa présence peut entraîner des lessivages incontrôlés des métaux.

#### ❖ La glycine

La glycine est un composé organique de formule  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . C'est l'un des vingt acides aminés couramment rencontrés dans les protéines.

La glycine possède un goût sucré et peut être utilisée pour améliorer le goût d'édulcorants ou comme exhausteur de goût (numéro E640). Elle est aussi utilisée comme agent tampon, agent complexant, supplément diététique ainsi que dans certains produits pharmaceutiques.

### I.2.5 .La pollution par Le nickel

Le nickel, de symbole Ni, est un élément métallique de numéro atomique 28. Associé au fer, il entre dans la composition du noyau de la terre ; on le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfurés.

Le nickel fait partie de la triade du fer et occupe le huitième groupe des éléments de transition avec le fer et le cobalt. Sa masse atomique est de 58,71 g/mole, il est représenté sur notre planète par 5 isotopes stables :  $^{58}\text{Ni}$  (68,85%) des atomes ;  $^{60}\text{Ni}$  (26,10%) ;  $^{61}\text{Ni}$  (1,15%) ;  $^{62}\text{Ni}$  (3,60%) ;  $^{64}\text{Ni}$  (0,90%) et 7 isotopes radioactifs identifiés (Paul Pascal, 1963). Le nickel est le 22ème élément le plus courant dans la croûte terrestre.

C'est un métal de couleur blanc argenté, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome.

La chimie de coordination du nickel regroupe une grande variété de ligands mono et poly denté, susceptibles de former des complexes avec le métal oxydé. Les états d'oxydation du nickel sont multiples et peuvent aller du degré 0 au degré 4. Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré 2 (Paul Pascal 1963).

#### **I.2.5.1. Source de pollution par le nickel**

La présence du nickel dans l'environnement résulte, pour plus de 84% des émissions, de son utilisation dans la production d'aciers et divers alliages, dans les batteries, et dans les circuits électriques. Le nickel existe également naturellement dans l'environnement.

Les sources de pollution par le nickel sont multiples (Blais J.F et al, 2000) :

- Existence de sources naturelles de nickel ;
- Difficulté et/ou impossibilité de supprimer le nickel dans certaines applications particulières (alliages, aciers inoxydables.....) ;
- Durée de vie importante des produits contenant du nickel (à l'exception des batteries) ;
- Recours à des produits contenant du nickel en remplacement des produits présentant un fort impact pour l'environnement (remplacement des batteries au plomb, cadmium,... par des batteries Ni-MH) ;
- Encouragement à l'usage des produits contenant du nickel dans une optique de préservation de l'environnement (du nickel est utilisé pour les batteries des véhicules électriques et hybrides....) ;
- Croissance du marché de l'ensemble des produits contenant du nickel ;
- Apport agricole diffus via les engrais, difficilement contrôlables ;
- etc.

L'exposition chronique au nickel constitue un facteur de risque de cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux des maladies professionnelles. Le contact avec le nickel aurait un effet allergisant chez certaines personnes. C'est aussi un allergène pour la peau (Koch. J et al 2004; Hashida.M et al 2002).

### **I.2.5.2. Normes de rejets du Nickel**

#### **❖ Qualité de l'eau**

La directive Européenne 98/83/CE du Conseil du 3 Novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, impose une valeur seuil de 20 µg/l.

L'OMS dans ses directives de qualité de l'eau de boisson (2004) indique également une valeur seuil de 20 µg/l.

L'arrêtées du 14/07/1993 par le gouvernement Français impose 5 mg/l comme norme de rejet industriel.

#### **❖ Qualité de l'air**

La directive Européenne 2004/107/CE du Conseil du 15 Décembre 2004 concernant l'arsenic, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques dans l'air ambiant impose une valeur cible à 20ng/m<sup>3</sup>d'air.

L'OMS dans ses directives de qualité de l'air pour l'Europe (2000) fixe une concentration de 25 ng/m<sup>3</sup> du nickel pour limiter les risques de cancer.

### **I.3. Procédés de traitement des eaux polluées en métaux lourds**

Plusieurs techniques de traitement des effluents liquides ont été mises au point. Le choix judicieux d'une technique appropriée au traitement d'un effluent liquide donné, ou d'une eau polluée en métaux lourds, nécessite la connaissance préalable de sa composition chimique la plus exacte possible.

De nos jours, il existe de nombreux procédés d'élimination et de récupération des métaux en phase aqueuse, et ces procédés comprennent des techniques physicochimiques et des techniques biologiques. Parmi tous ces procédés on peut citer :

## 1. Précipitation des hydroxydes métalliques

Relativement simple à mettre en œuvre. Cette méthode de traitement est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en ions métalliques. Ceux-ci sont généralement précipités sous forme d'hydroxydes, par augmentation du pH mais, selon les procédés employés, la précipitation a lieu sous forme :

- d'hydroxydes, par ajout de NaOH ou de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,
- de carbonates, par ajout de  $\text{CaCO}_3$  ou de  $\text{NaHCO}_3$ ,
- où, plus rarement sous forme de sulfures.

Notons toutefois que la précipitation à elle seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration de ces polluants jusqu'aux seuils de rejets admissibles par les normes de qualité de l'eau (Abdel-halim S.Het al, 2003). De plus, le rendement de la précipitation est étroitement lié à la composition de l'effluent. En effet, l'efficacité de la précipitation, selon CHEN et al (2001), diminue fortement en présence de certains composés, comme l'EDTA, les phosphates ou les cyanures.

## 2. Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants tels que l'ozone, ou encore le peroxyde d'hydrogène, en présence ou non de catalyseur. Ces procédés ont pour but de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles ou moins toxiques.

## 3. Les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces techniques consistent à éliminer les ions métalliques sous l'influence d'un champ électrique. Elles utilisent très peu ou pas de réactifs chimiques. Elles présentent l'avantage de la récupération des métaux piégés.

## 4. L'électrolyse

L'électrolyse sert à récupérer un métal à partir de sa solution ionique. Une cellule électrolytique comporte deux électrodes plongées dans une solution métallique, caractérisée par sa conductivité ionique. Si l'on applique aux bornes de cet ensemble une différence de

potentiel, la dissociation des ions permet le passage d'un courant électrique. Sous l'influence du champ électrique, les ions se déplacent de la manière suivante :

- les ions négatifs (anions) migrent vers l'anode ;
- les ions positifs (cations métalliques) migrent vers la cathode.

### 5. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide, encore appelée extraction par solvant, consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, l'une étant en général une solution aqueuse et l'autre une solution organique. La prise en compte des propriétés des solutés permet des séparations extrêmement sélectives.

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages : c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé, tant pour l'isolement de quantités importantes de substances que pour des traces infimes. C'est une méthode utilisée pour l'extraction de nombreux métaux lourds notamment sous forme de dithizonates, comme l'extraction du zinc par le tétrachlorure de carbone à pH=5-7, l'extraction du cadmium par le chloroforme à pH=14, et l'extraction du cuivre par le tétrachlorure de carbone à pH=2, mais aussi l'extraction du nickel par la 2-Ethylhexanaloxime et un mélange de 2-Ethylhexanaloxime et d'acide Di-2-(EthylHexyl) phosphorique (Buch. A 1989).

### 6. La coagulation-floculation

Cette technique permet l'élimination des ions métalliques par coagulation floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels que  $Fe^{3+}$  ou  $Al^{3+}$  (Kabdasli. I et al 2000). Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en micro-flocs, puis en flocons volumineux et décan tables.

Cependant, cette technique, à elle seule, ne suffit pas toujours pour réduire la concentration de ces polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau (Abdel-halim. S.H et al 2003).

### 7. L'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé au moyen duquel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émise par un solide (l'échangeur d'ions). Ainsi, les

métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs.

Généralement, les résines échangeuses d'ions sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations d'ions métalliques en entrée sont relativement faibles.

En pratique l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle en éliminant les ions calcium et les carbonates. Il est aussi utilisé pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH (Slovaký M et al 1998). Son avantage majeur réside dans la possibilité de régénérer l'échangeur d'ions.

## 8. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbon actif présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations.

Plusieurs composés chimiques sont capables de fixer sélectivement certains éléments à partir d'une solution (Rachedi M.H et al 1999, McKay G et al 1999). Ces composés qui jouent le rôle de fixateurs d'ions sont utilisés pour effectuer diverses séparations chimiques et pour la récupération des métaux en solution. De ce fait, de nouveaux matériaux autres que les résines organiques ont été élaborés et utilisés à des fins de décontamination, pour juguler l'accumulation des rejets préjudiciables à l'environnement.

L'avantage de ces fixateurs, généralement minéraux, est qu'ils sont résistants aux radiations ionisantes, aux agents chimiques et aux fortes températures. Parmi ces fixateurs, on retrouve ceux d'origine naturelle : les apatites, les argiles, les zéolites, etc.

Les argiles bentonites ont été utilisées par STEGER (1973) pour extraire les métaux tels que le cuivre et le zinc présents dans les eaux résiduaires des mines. Il est à noter que les bentonites du nord-ouest algérien ont un rendement d'élimination de l'ordre de 90% pour le zinc et le cadmium (Abdelouahab. C 1987). D'autres matériaux sont aussi utilisés pour l'adsorption des métaux lourds comme les lichens (Frenzel R.W et al 1990) ou la pulpe de

betterave. De la chitine synthétique ou naturelle provenant des squelettes de crustacés ou de poissons ont été utilisée pour la sorption du cadmium (Benassa. M. et al 1996).

## 9. Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc....

Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse. Les cations métalliques ne sont pas retenus par la microfiltration, ils le sont en partie par l'ultrafiltration. La nano filtration permet d'obtenir de meilleurs rendements, mais environ 1 à 2% de résidus d'ions métalliques subsistent dans le perméat (Cardot .C 1999).

L'osmose inverse est le procédé membranaire le plus efficace, en ce sens qu'elle permet d'enlever quasiment tous les composés de l'eau mais, en raison du coût relativement élevé des membranes, ce procédé est surtout réservé à la potabilisation.

## 10. La bio remédiation

La bio remédiation désigne toute technique utilisant les organismes vivant pour épurer des eaux chargées en métaux lourds : parmi ces techniques, on peut citer :

### 10.1. Les bioréacteurs en lit fixe

Un exemple de ce système est une colonne verticale remplie d'un support inerte "cailloux" sur lequel des biofilms de bactéries vivantes se développent.

En réduisant les sels de mercure (chlorure de mercure) contenus dans la charge des eaux usées, ces bactéries produisent du mercure élémentaire qui peut être récupéré par un procédé de distillation. Les eaux usées qui alimentent le bioréacteur contiennent aussi tous les éléments nutritifs essentiels à l'activité métabolique des bactéries (Lefebvre.D.D et al 2010)

### 10.2. La bio sorption

C'est une technique qui consiste en une fixation des métaux lourds sur des supports d'origines biologiques (biomasse ou bio polymères). Les nombreuses études réalisées dans ce

domaine sont favorisées par les bonnes capacités épuratoires, le faible coût et la disponibilité de ces bio sorbants .Les mécanismes mis en jeu lors de la bio sorption sont :

- **Accumulation intracellulaire** : elle se fait grâce au transport, à travers la paroi et la membrane plasmique, des métaux et métalloïdes non essentiels à la bactérie vers le milieu intracellulaire, où ils sont neutralisés en composés organométalliques par des ligands comme les métallothionéines (Kim .K.W et al 2006).
- **Bio-précipitation** : c'est une précipitation des métaux en solution à l'aide de métabolites anioniques produit par le métabolisme de certains microorganismes. Une bactérie du genre « Citrobacter » est capable d'accumuler de grands volumes d'uranium, de nickel, et de zirconium par formation de phosphates métalliques (Kim .K.W et al 2006).
- **Interaction extracellulaire** : dans ce cas, le microorganisme produit à l'extérieur de la cellule, des Substances Polymériques Extracellulaires (EPS) caractérisées par leurs haut poids moléculaires et leurs charges négatives qu'ils portent. Ces polymères poly-anioniques possèdent ainsi une bonne affinité aux métaux lourds tels que le plomb, le cadmium et le zinc permettant ainsi leur fixation dans la matrice exo-polymériques (Pal. A et al 2008).

### 10.3. La phytoremédiation

Elle est définie comme étant la dépollution de sites ou d'eaux chargés en contaminants, en les éliminant complètement ou les rendant inoffensifs .Cette technique est utilisée beaucoup plus pour restituer des sols pollués, mais aussi pour décontaminer certains cours d'eau et certains lacs ou marécages (Peng.J.F et al 2009).

Nous constatons que les procédés employés pour récupérer les métaux lourds en solution sont divers. Cependant, tous ces procédés ne conviennent pas à tous les cas et ne satisfont pas toutes les obligations des règlements ainsi et d'après Kuriawan et al (2006) :

- Pour la potabilisation des eaux métallifères, il convient d'utiliser des procédés pouvant réduire les faibles concentrations métalliques (50mg/L et moins) à l'ordre du milligramme, à savoir l'osmose inverse.
- Pour les eaux usées métallifères qui sont généralement trop chargées (100 à 1000 mg/L), d'autres procédés telles que la précipitation, l'échange d'ions ou l'adsorption sont recommandés.

L'adsorption, en tant que procédé d'épuration, occupe une bonne place parmi les procédés précités, et cela grâce aux avantages suivants :

- L'efficacité d'élimination que ce soit pour les grandes ou les faibles concentrations ;
- La possibilité d'utiliser des adsorbants de faible coût ;
- Minimisation des boues générées par le procédé, dans le cas où l'adsorbant est régénérable.

## CHAPITRE II - GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION

### II.1. Définition et principe

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale du Génie Chimique, qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement en leur surface, les constituants d'une solution, permettant ainsi leur séparation. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbât ou plus couramment soluté (Chitour.C.E 1992 ; Sattler. K et al 1995).

En adsorption, la phase de l'adsorbât peut exister sous trois formes. Si elle est gazeuse, l'adsorption est en phase gazeuse, si elle est liquide et sous forme moléculaire, l'adsorption est en phase liquide, et si la phase de l'adsorbât est liquide et sous forme ionique, l'adsorption est appelée plus souvent : échange d'ions.

Apparenté à l'adsorption, l'échange d'ions est un processus au cours duquel les ions associés avec l'adsorbant solide sont échangés réversiblement et stoechiométriquement contre des ions présents en solution.

### II.2. Types d'adsorptions

Il existe deux types d'adsorption qui diffèrent complètement par leurs énergies mises en jeu et par leur nature :

- La physisorption ou l'adsorption physique qui est un phénomène réversible résultant des interactions interatomiques (de type liaison hydrogène) ou intermoléculaires (interaction de type Van der Waals) ou bien électrostatiques entre les molécules, ions ou atomes du solide et celles de la substance adsorbée. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide, mais elle reste à la surface. Toutefois, si le solide est poreux et contient de nombreux capillaires, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices (Sattler.K et al 1995).
- L'adsorption chimique ou chimisorption résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un partage d'électrons entre le solide et l'adsorbât. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe

à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. Ce procédé est un phénomène généralement irréversible (Chitour.C.E 1992). Ce type d'adsorption n'est réversible qu'à des températures élevées d'où une désorption difficile qui peut exiger un temps assez long et peut entraîner une modification des structures des composés initiaux.

Le tableau II-1 résume les principales différences entre l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

**Tableau II-1- Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Chitour. C.E 1992)**

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	Faible $\sim < 10\text{Kcal/mol}$	Forte
Liaison entre l'adsorbât et l'adsorbant	Physique (V.D.W)	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Hautement spécifique
Désorption	Facile	Difficile

### II.3.Modélisation de l'adsorption

La performance de l'adsorption est fonction de la qualité de l'équilibre solide-liquide qui s'établit entre le matériau adsorbant et les espèces .Il est aussi dépendant de la cinétique par laquelle s'effectue cette adsorption. Par conséquent, l'importance de la caractérisation par des modèles mathématiques, des deux composantes équilibre et cinétique, ne peut être négligée. Elle permet de prédire et de comparer l'efficacité des adsorbants, et fournit les données nécessaires à la mise en œuvre industrielle.

#### II.3.1. Isothermes d'adsorption

##### II.3.1.1.Notion et types d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'absorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre. L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par différents

chercheurs a permis en 1940 à Brunnauer, Emmett et Teller de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentées sur la figure II-1 (Chitour. C.E 1992).

- **Isotherme de type I**

Elle représente la formation d'une monocouche d'entités adsorbées chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètres inférieurs à 25 angströms (Chitour. C.E 1992). La théorie repose sur les postulats suivants :

- Les entités d'adsorbât sont liées à la surface sur des sites spécifiques et localisés ;
- Chaque site peut recevoir une seule entité ;
- L'énergie d'adsorption d'une entité est la même pour tous les sites et est indépendante de l'occupation ou non des sites voisins.

Les autres types d'isothermes impliquent la formation de multicouches d'adsorbât. L'adsorption de la première couche peut être physique ou chimique mais les couches suivantes sont adsorbées physiquement (Chitour. C.E 1992).

- **Isotherme de type II**

Ce type d'isotherme est très fréquent. Elle est obtenue dans le cas des solides non poreux ou à macropores de diamètres supérieurs à 500 angström. Elle repose sur l'hypothèse que les multicouches n'apparaissent que lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés (Chitour. C.E 1992).

- **Isotherme de type III**

Elle est assez rare. Dans ce cas, il y a formation de multicouches dès le début de l'adsorption c'est-à-dire avant que toute la surface ne soit recouverte d'une monocouche. Un tel comportement suppose que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses (Chitour. C.E 1992).

- **Isotherme de type IV**

Ce type d'isotherme s'obtient pour le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 Å. On suppose qu'il y a formation de multicouches à l'intérieur des pores et donc un remplissage préférentiel de ces derniers (Chitour. C.E 1992).

- **Isotherme de type V**

Cette isotherme est observée, très rarement, également dans le cas des solides poreux de diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV (Chitour. C.E 1992).

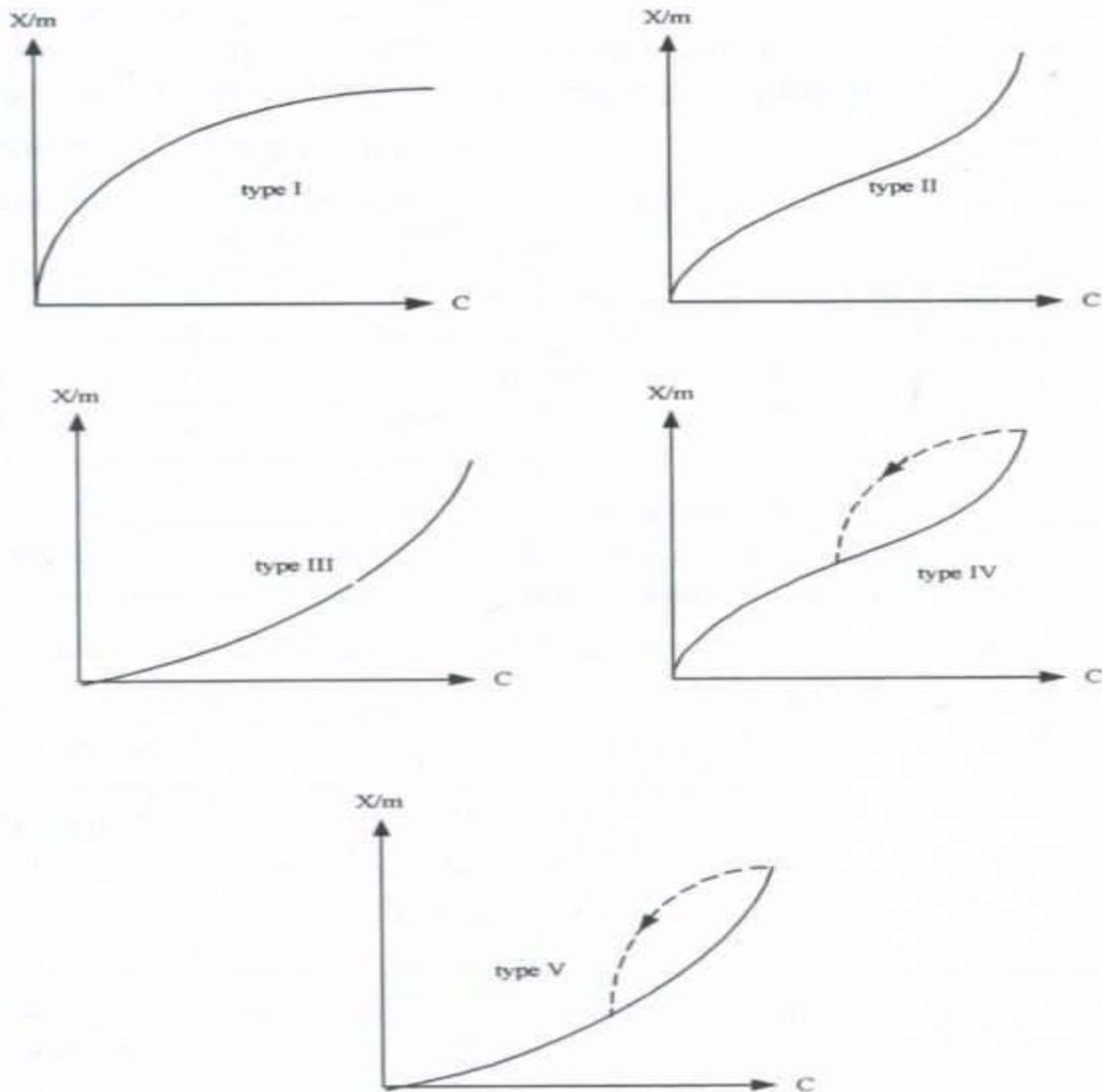


Figure II-1 - Les cinq types d'isothermes d'adsorption (Chitour. C.E 1992)

### II.3.1.2. Modélisation mathématique des isothermes

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbât/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés reliant, à l'équilibre, la masse d'adsorbât fixée à la concentration sous laquelle elle a lieu pour une température constante.

#### ❖ Isotherme de Langmuir

Langmuir se base sur les hypothèses suivantes pour décrire son isotherme:

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant ;
- Tous les sites sont identiques ;

- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire ;
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante (Ruthven.D.M 1984):

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{éqII.1})$$

$q_e$  représente la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide

$C_e$  représente la quantité de soluté dans la solution à l'équilibre

$q_{\max}$  représente la capacité maximale d'adsorption

$K_L$  représente la constante cinétique de Langmuir qui est égale au rapport entre la constante cinétique d'adsorption et la constante cinétique de désorption.

#### ❖ Isotherme de Freundlich

Freundlich propose l'équation suivante pour représenter l'isotherme d'adsorption (Seader et al 1998):

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (\text{éqII.2})$$

$K_F$  est le premier coefficient de l'équation de Freundlich qui représente la capacité d'adsorption.

$n_F$  est le second coefficient de l'équation de Freundlich qui représente l'intensité de l'adsorption.

### II.3.2. Cinétiques d'adsorption

Selon Ho et Mckay (1998), il y a généralement quatre étapes qui constituent un phénomène d'adsorption :

1. Transport de l'adsorbat de l'intérieur du fluide vers le film fluide externe qui entoure les particules de l'adsorbant ;
2. Traversée du film fluide externe vers la surface de l'adsorbant ;
3. Migration de l'adsorbat à travers les pores de l'adsorbant par diffusion intraparticulaire ;

4. Adsorption proprement dite de l'adsorbat à la surface du solide, vue comme étant une réaction chimique.

La littérature cite deux approches pour la modélisation de la cinétique d'adsorption selon l'étape lente qui contrôle la globalité du processus :

### II.3.2.1. Approche diffusionnelle

Dans laquelle, on considère que l'étape qui contrôle la vitesse globale du processus d'adsorption, est celle du transfert du soluté vers les sites d'adsorption existant sur le solide. Ce transfert de masse s'associe à des résistances diffusionnelles dues au film fluide externe, aux micropores formés par les particules du solide, et aux micropores intracristallins (Rutheven.D.M 2008). Ces modèles diffusionnels de transfert de masse ont été largement appliqués à l'adsorption de composés organiques sur charbon actif (Mckay.G et al 1998).

### II.3.2.2. Approche cinétique

Elle repose sur l'étude cinétique de la réaction d'adsorption du soluté sur l'adsorbant en la considérant l'étape clé. Cette approche a prouvé son efficacité notamment dans le cas de l'adsorption solide – liquide. Elle a donné lieu à divers modèles cinétiques, qui tiennent compte soit de l'évolution de la concentration de l'adsorbat dans le liquide, soit de l'évolution de la capacité d'adsorption du solide (Ho .Y-S et al 2006). Nous nous limiterons dans ce qui suit à deux modèles cinétiques très répandus pour de telles études. Il s'agit du modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren et du modèle du pseudo-second ordre de Ho et Mckay.

#### ❖ Modèle du pseudo-premier ordre :

L'expression générale de ce modèle est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{éqII.3})$$

Où :

- $q_e$  et  $q_t$  représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement.
- $k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ )

Après intégration de l'équation II.3 et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales :

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \log (q_e) - k_1 \cdot \frac{t}{2.303} \quad (\text{éqII.4})$$

❖ **Modèle du pseudo-second ordre :**

L'expression générale est la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{éqII.5})$$

Où :

- $q_e$  et  $q_t$  représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement.
- $K_2$  est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.min)

Après intégration et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (\text{éqII.6})$$

Pour pouvoir appliquer le modèle aux données expérimentales, on doit passer par sa linéarisation qui donne l'équation suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{éqII.7})$$

Selon Ho et Mckay, ce modèle est bien conforme aux données expérimentales issues de l'adsorption d'ions métalliques, de colorants, d'herbicides, d'huiles et de substances organiques à partir de solutions aqueuses. Par rapport au modèle cinétique du pseudo-premier ordre, ce modèle présente les avantages suivants :

- Il n'est pas obligatoire d'attribuer une valeur réelle à la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ), comme est le cas du modèle de Lagergren ;
- Les paramètres : capacité d'adsorption, vitesse d'adsorption et vitesse initiale d'adsorption, peuvent tous être déduits de l'équation, sans connaissance préalable d'autres paramètres.

## CHAPITRE III - STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES PHOSPHATES DE CALCIUM

### III.1. Les phosphates de calcium

Il existe de nombreux phosphates de calcium. Les principaux composés sont caractérisés par leur rapport atomique Ca/P. Cependant, pour un même rapport Ca/P, il peut exister différentes formules chimiques, et une même composition chimique peut correspondre à plusieurs structures cristallographiques. Le système Ca (OH)<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O est composé par différentes phases solides présentées dans le tableau III-1.

*Tableau III- 1 - Principaux phosphates de calcium (Hadioui .M 2007)*

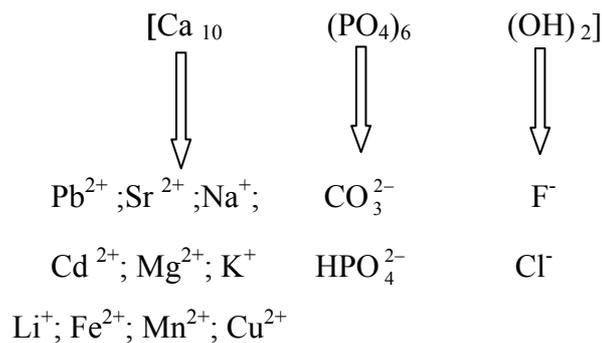
Phosphates de calcium	Formule chimique	Nom abrégé	Ca/P
Phosphate mono calcique anhydre	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	MCPA	0,50
Phosphate mono calcique hydraté	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	MPCM	0,50
Phosphatedicalcique anhydre (monétite)	CaHPO <sub>4</sub>	DCPA	1,00
Phosphate dicalcique hydraté (brushite)	CaHPO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	DCPD	1,00
Pyrophosphate de calcium α, β ou γ	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		1,00
Phosphate octocalcique triclinique	Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> )(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,5H <sub>2</sub> O	OCPt	1,33
Phosphate octocalcique apatitique	Ca <sub>8</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3,5</sub> (OH) <sub>0,5</sub>	OCPa	1,33
Phosphate octocalcique amorphe	Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,nH <sub>2</sub> O	OCPam	1,33
Phosphate tricalcique α ou β	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	TCP(αouβ)	1,50
Phosphate tricalcique apatitique	Ca <sub>9</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (HPO <sub>4</sub> ) (OH)	TCPa	1,50
Phosphate tricalcique amorphe	Ca <sub>9</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	ACP	1,50
Hydroxyapatite phosphocalcique	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	HAP	1,67
Phosphate tétra calcique	Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	TTCP	2,00

### III.2. Phosphates de calcium apatitiques

Le terme apatite provient du grec signifiant " décevant". Ce terme a été donné à une famille de minéraux répondant à la formule générique : M<sub>10</sub> (XO<sub>4</sub>) Z<sub>2</sub> où M représente généralement un cation divalent (Ca<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, . . . ), XO<sub>4</sub> un anion trivalent (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, . . . ) et Z un anion monovalent (OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, . . . )

L'hydroxyapatite phosphocalcique HAP de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  appartient à la famille des apatites ainsi qu'à celle des phosphates de calcium. Son rapport atomique théorique est  $\frac{10}{6}$  soit environ 1,67. Étant le principal constituant inorganique des os et des dents l'hydroxyapatite phosphocalcique HAP a largement été étudiée durant les cinq dernières décennies (Loos-Neskovic. C et al 2000). Sa structure permet de nombreuses substitutions ioniques (Raynaud. S et al 2002 ; Landi. E et al 2004) :

- $\text{PO}_4^{3-}$  peut par exemple être substitué par  $\text{HPO}_4^{2-}$  le défaut de charge étant compensé par des lacunes de calcium ce qui entraîne une variation continue du rapport Ca/P entre  $\frac{9}{6}$  et  $\frac{10}{6}$ .
- Les groupements ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et ( $\text{OH}^-$ ) peuvent également être substitués, les principales substitutions rencontrées dans la littérature sont résumées ci-après :



Des lacunes en ions calcium ou hydroxydes peuvent exister, mais aucune lacune de phosphates n'a été rapportée, les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  forment le squelette de la structure (Raynaud. S et al 2002).

### III.3.Utilisation de l'apatite

L'apatite, principal minerai des roches phosphatées, a pris une importance considérable dans le domaine de la médecine. En effet, les apatites constituent la majeure partie minérale des tissus calcifiés (tels que les os ou les dents) des mammifères (Fernane .F 2007 ; Mathai. M et al 2001). Ainsi les apatites synthétiques sont utilisées comme :

- Revêtement des prothèses en titane, chrome ou cobalt (genoux ou hanches) ;
- Comblement osseux pour les applications dentaires ;
- Revêtement d'implants dentaires ;

- Implants oculaires ;
- Complément nutritionnel pour le traitement de l'ostéoporose (décalcification fonctionnelle).

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, l'hydroxyapatite joue un rôle important comme support catalytique en synthèse organique ou catalyse asymétrique pour l'obtention de composés énantiomères purs (Tahir .R et al 2006 ; Smahi.A et al 2003). L'apatite est aussi utilisée de façon plus marginale pour la chromatographie comme une phase stationnaire dans les colonnes pour la séparation de diverses molécules telles que la vitamine D (Benmoussa. A et al 1996).

Depuis quelques années, de nouvelles applications dans le domaine de l'environnement ont apparues :

- Dépollution des eaux contenant des quantités plus ou moins importantes de métaux lourds. Leur utilisation est souvent plus efficace que les méthodes traditionnelles de traitement des eaux contenant des métaux lourds (précipitation coagulatrice ou floculation, adsorption sur des résines, échange d'ions ou osmose inverse). De plus le principal avantage de cette méthode est qu'elle est peu coûteuse (Admassu. W et al 1999).
- Traitement des solides chargés en métaux lourds tels que les sols pollués d'anciens sites industriels ou les cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères ou industrielles (Chataurvedi.P.K et al 2006 ; Ma.Q.Y 1995).
- Stabilisation des déchets radioactifs. En effet, comme dans la fin des années 50, la séparation chimique ou isotopique des radioéléments n'était pas concevable, la technique de vitrification des déchets a donc été développée. Aujourd'hui, il est possible grâce à la séparation poussée des radionucléides, d'adapter la matrice de conditionnement aux déchets afin d'optimiser son confinement. C'est le milieu géologique bien que complexe qui a inspiré la démarche utilisée pour identifier la formulation de nouveaux matériaux de conditionnement. En effet, certains minéraux comme les apatites, ont incorporé, piégé et confiné des éléments chimiques (actinides, métaux lourds, terres rares...), pendant des millions d'années comme, par exemple, dans le réacteur nucléaire naturel d'Okolo, au Gabon (Hagemann. R et al 1993). Actuellement, des recherches sur l'utilisation des apatites comme matériau de conditionnement sont en cours. Ces recherches s'effectuent sur le conditionnement de déchets séparés.

Conditionnement de l'iode (Audubert .F et al 1995), du césium, du strontium mais également sur l'utilisation du ciment apatitique comme matériau de blocage des éléments de combustibles irradiés dans le cadre d'un stockage direct (Monteil-Rivera.F et al 2000).

#### III.4 .Techniques de synthèses de l'hydroxyapatite

En raison de nombreuses applications de l'hydroxyapatite, que ce soit dans le domaine médical comme substitut osseux ou dans le domaine environnemental comme adsorbant des métaux toxiques, plusieurs méthodes de synthèses ont été mises en œuvre.

Les principales méthodes de synthèse sont résumées ci-dessous (Bailliez. S 2003) :

- Synthèse hydrothermale (haute température et haute pression) à partir de solution de calcium et de phosphates ;
- Procédé sol-gel : Emulsion de solution d'acétate de calcium et d'acide phosphorique dans du 2-éthyl-1-hexanol déshydraté, puis solidification des gouttes par extraction de l'eau et enfin calcination à 750°C ;
- La pulvérisation : Séchage par pulvérisation à 100°C d'une solution de nitrate de calcium et d'hydrophosphate d'ammonium au pH égal à 2, puis calcination pendant 1h30 à 700°C ;
- La cryodessiccation : Calcination d'un mélange préalablement cryodessiqué d'acétate de calcium et de triethylphosphate ;
- La réaction solide-solide : Réaction à haute température entre un mélange stœchiométrique de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  par exemple ;
- La précipitation en solution par double décomposition ou par neutralisation.

#### III.5. Structure cristallographique de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal, elle appartient au groupe d'espace  $P6_3/m$  avec comme paramètres de maille :  $a = 9,421 \text{ \AA}$  et  $c = 6,884 \text{ \AA}$  (Verwilghen.C 2006). La figure III.1 représente une vue simplifiée d'une unité  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Cette vue omet les atomes d'oxygène des groupements phosphates pour une meilleure clarté. Elle permet néanmoins de remarquer que les ions calcium sont répartis sur deux sites différents:

- une colonne pour CaI à  $z = 0$  et  $1/2$
- une hélice pour CaII à  $z = 1/4$  et  $3/4$

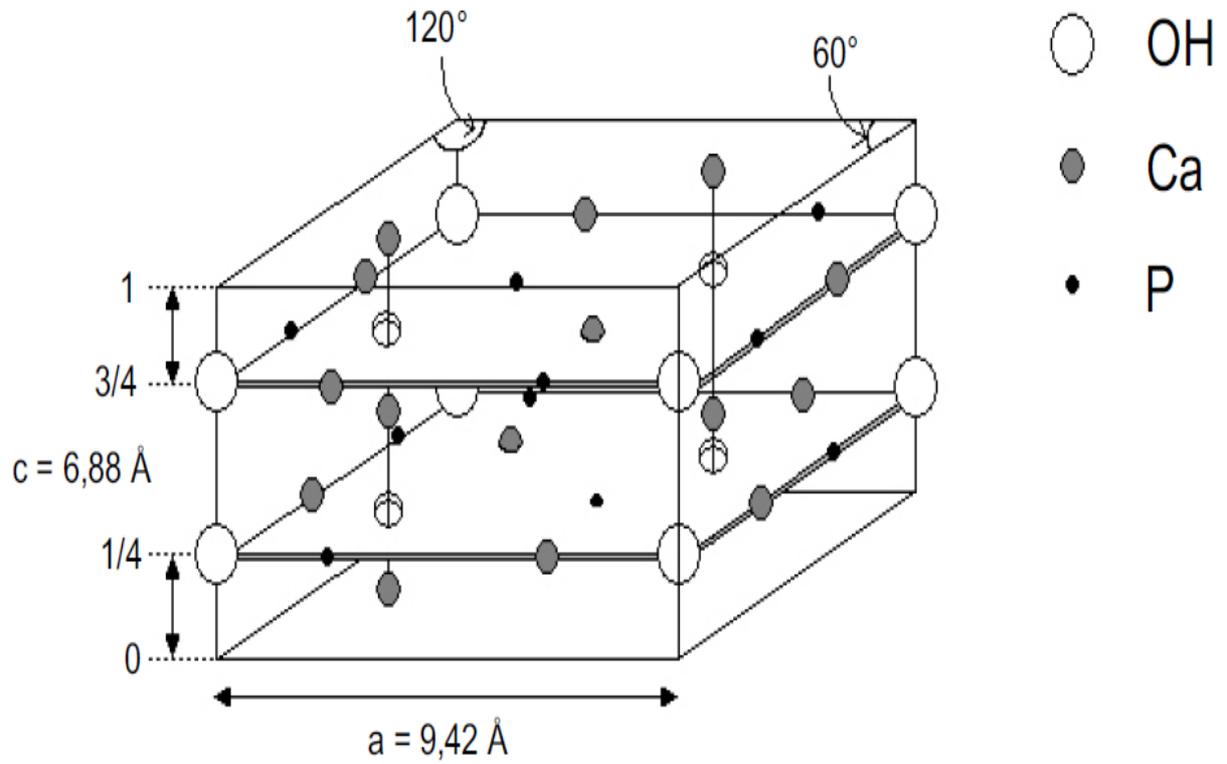


Figure III-1 - Vue simplifiée d'une maille d'hydroxyapatite (Verwilghen.C 2006)

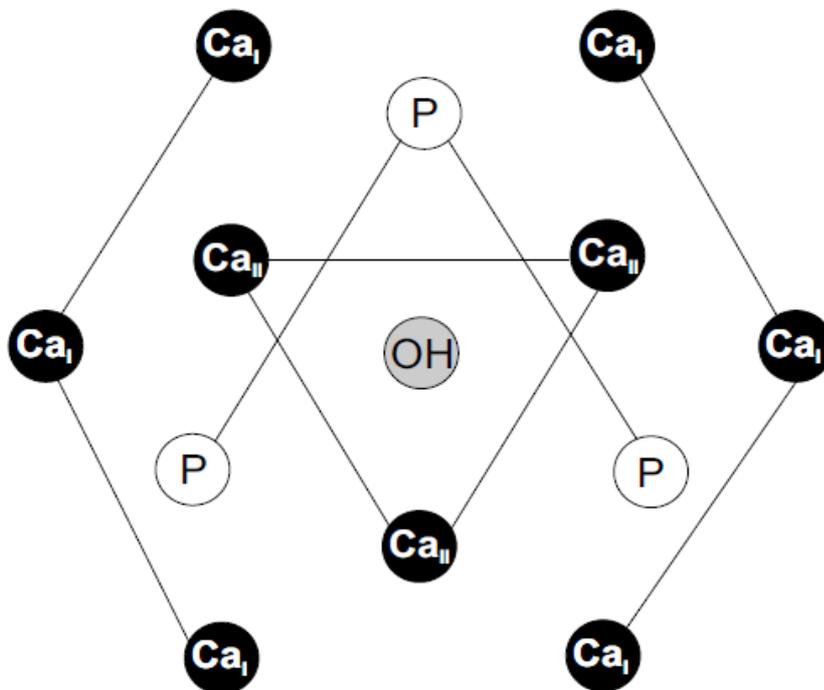


Figure III-2- Vue de l'hydroxyapatite suivant l'axe c (Verwilghen.C 2006)

La figure III.2 représente l'hydroxyapatite regardée suivant l'axe c. Ce cristal forme une colonne d'ions hydroxydes colinéaires à l'axe c. Cette figure permet également de vérifier qu'il existe deux sites distincts pour le calcium : les ions en site I (CaI) sont partagés par trois hexagones similaires adjacents. La structure complète de l'hydroxyapatite est un empilement de ces hexagones les uns sur les autres après une rotation de 60°.

### III.6. Propriétés chimiques caractéristiques de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Ces techniques incluent :

- Le dosage des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  par absorption atomique (flamme et four), spectroscopie UV-visible.
- L'analyse thermogravimétrique pour évaluer la stabilité thermique des poudres, la quantité et la nature des sous-produits contenus dans ces poudres ;
- La résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton  $^1\text{H}$  et essentiellement  $^{31}\text{P}$  ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour visualiser la morphologie des cristaux ;

#### III.6.1. Spectre Infra Rouge de l'hydroxyapatite

L'absorption du rayonnement infrarouge de l'hydroxyapatite est due à la vibration des ions phosphates et des ions hydroxydes. La figure III-3 montre le spectre d'absorption infrarouge d'une hydroxyapatite. On note la présence de deux pics pour les ions  $\text{OH}^-$  de l'hydroxyapatite ( $3571$  et  $632 \text{ cm}^{-1}$ ) attribués aux fréquences d'élongation O-H et des pics à  $1091, 1037, 960, 601$  et  $570 \text{ cm}^{-1}$  pour les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  (Liu. Y et al 2004.)

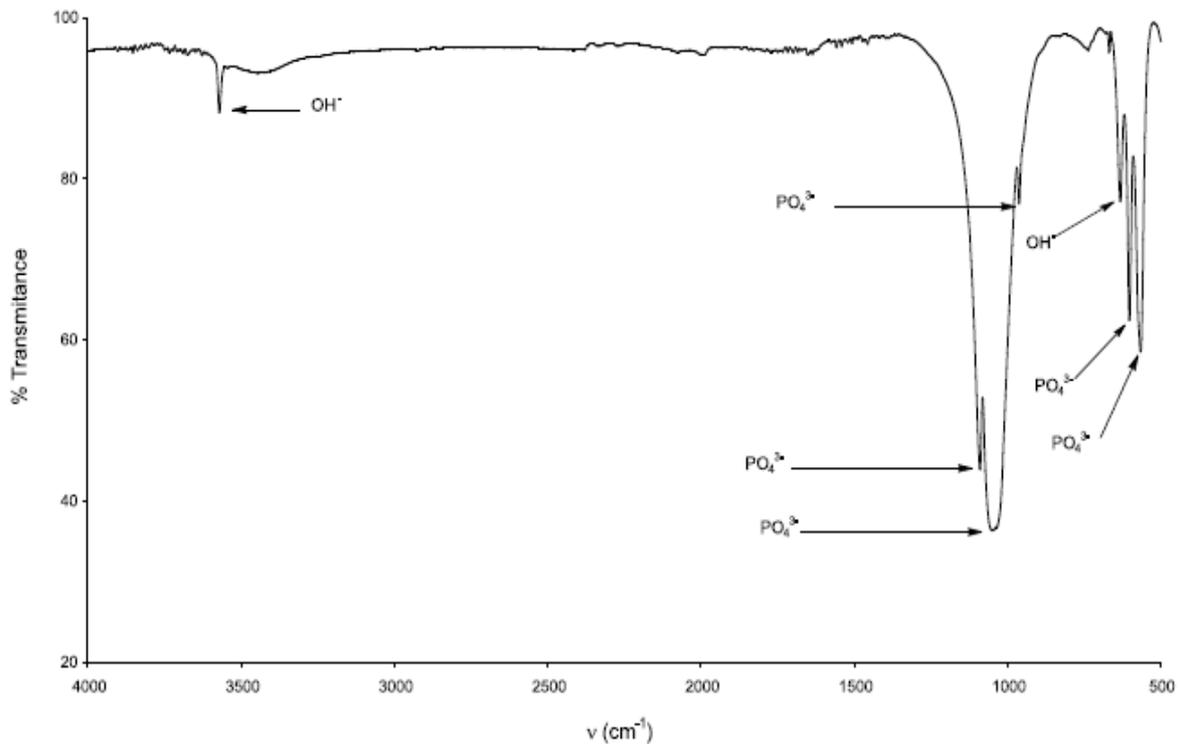


Figure III-3 - Spectre IR de l'hydroxyapatite (Liu. Y et al 2004)

### III.6.2. Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'HAP est reporté sur la figure III-4. Les distances inter réticulaires et intensités des principales raies de diffraction sont indiquées dans le tableau III-2 (Cabanes. F 2006).

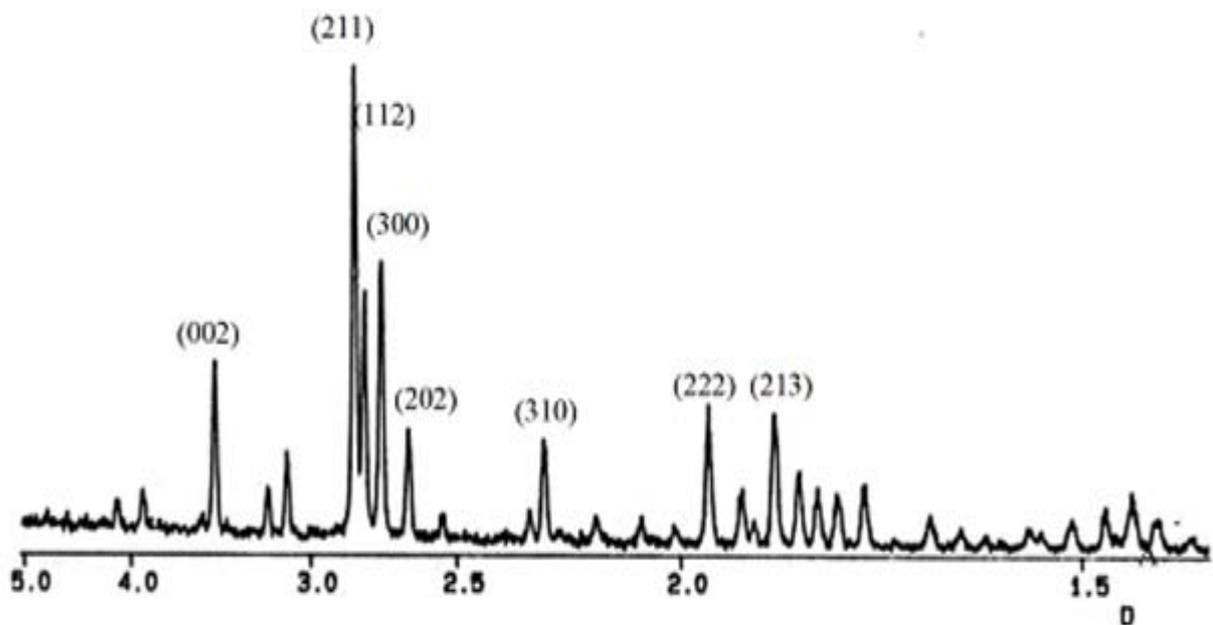


Figure III-4 - Diagramme de diffraction des rayons X caractéristique d'une Hydroxyapatite (Cabanes. F 2006)

**Tableau III- 2 - Distances inter réticulaires et intensités des principales raies de diffraction de l'hydroxyapatite (Cabanes. F 2006)**

D Théorique (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l
3,44	40	002
2,81	100	211
2,78	60	112
2,72	60	300
2,63	25	202
2,26	20	310
1,94	30	221
1,84	40	213

### III.6.3. Autres propriétés de l'hydroxyapatite

#### III.6.3.1. La solubilité

Le produit de solubilité de l'HAP est défini par la réaction chimique de dissolution suivante :



Ce produit de solubilité K<sub>s</sub> est déterminé par:  $K_s = (\text{Ca}^{2+})^{10} (\text{PO}_4^{3-})^6 (\text{OH}^-)^2$  où les parenthèses représentent l'activité chimique de l'espèce considérée (assimilée à la concentration dans le cas de solutions diluées).

A 25°C, Elliott (1994) a déterminé un produit de solubilité de  $6.62 \cdot 10^{-126}$  (à force ionique nulle). D'autres valeurs sont reportées dans la littérature et elles restent toutes dans le même ordre de grandeur et mettent en avant la très faible solubilité de l'HAP dans l'eau.

L'hydroxyapatite phosphocalcique est le composé le plus insoluble, et le plus stable du système  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Cette propriété explique le fait que la plupart des phosphates de calcium de rapport atomique Ca/P inférieur à 1.66 évoluent en solution aqueuse et dans des conditions de température et de pH bien définies vers l'hydroxyapatite (Damia. C 2005).

### III.6.3.2. La surface spécifique

Les surfaces spécifiques ( $S_{sp}$ ) publiées dans la littérature sont très variées. En général, HAP est utilisée sous forme cristalline, les poudres synthétisées sont par conséquent calcinées à différentes températures pour augmenter leur cristallinité et éliminer les impuretés. Cette calcination engendre une diminution de la surface spécifique. Différents auteurs ont modélisés cette réduction de  $S_{sp}$  lors du frittage des poudres de HAP en fonction de la température et de la pression partielle de  $H_2O$  (Bailliez. S et al 2004).

Raynaud .S et al (2002) ont effectué des synthèses de HAP avec différents rapports atomiques Ca/P finaux, par précipitation à partir de  $Ca(NO_3)_2$  et  $(NH_4)_2HPO_4$ . Ils ont constaté que  $S_{sp}$  diminue avec l'augmentation du rapport Ca/P des poudres. Cette évolution est associée à la température de synthèse car pour un pH et une température de synthèses fixées, l'augmentation du rapport Ca/P final est obtenue en élevant la température de synthèse. L'augmentation de la température du milieu réactionnel active la croissance des particules et entraîne une diminution de la surface spécifique  $S_{sp}$ . Les données obtenues sont consignées dans le tableau III-3.

**Tableau III- 3 - Valeurs des surfaces spécifiques de l'HAP en fonction du rapport Ca/P (Raynaud .S et al 2002)**

Ca/P (rapport atomique)	Surface spécifique ( $m^2/g$ )	Composition à 1000 °C (% massique)
1,511 ± 0,001	60 ± 1	93 % $\beta$ -TCP + 7 % HAP
1,535 ± 0,004	47 ± 0,5	78 % $\beta$ -TCP + 22 % HAP
1,631 ± 0,004	68 ± 1,5	80 % HAP + 20 % $\beta$ -TCP
1,643 ± 0,003	62 ± 1,5	87 % HAP + 13 % $\beta$ -TCP
1,655 ± 0,002	62 ± 1,5	93,5 % HAP + 6,5 % $\beta$ -TCP
1,663 ± 0,001	59 ± 1,5	98 % HAP + 2 % $\beta$ -TCP
1,667 ± 0,005	58 ± 1,5	> 99,5 % HAP
1,71 ± 0,01	55 ± 1	98,5 % HAP + 1,5 % CaO

El Hammari.L et al. (2004) ont synthétisé l'HAP à partir de  $Ca(OH)_2$  et  $NH_4H_2PO_4$  à température ambiante. Le solvant utilisé était un mélange eau/éthanol (50-50 vol.). Ce solvant moins polaire que l'eau a permis d'obtenir une poudre atteignant  $235 m^2/g$  après séchage à

100°C. L'influence de la température de " calcination " a été testée. Quatre couples ( $S_{Sp}$ -température) ont été reportés et sont regroupés dans le tableau III-4.

**Tableau III- 4 - Surfaces spécifiques en fonction de la température de calcination (El Hammari.L et al 2004)**

Température (°C)	100	300	500	800
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	235	159	92	89

### III.7.Pouvoir adsorbant des apatites en phase aqueuse

La structure cristalline de l'hydroxyapatite offre la possibilité d'échanger les ions  $Ca^{2+}$  avec d'autres cations en solution. De nombreuses études ont été menées sur la fixation sur l'HAP des ions de métaux lourds tels que  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  présents en solution aqueuse ou dans les sols contaminés (Coles, C. A et al 2000). L'un des avantages d'utiliser l'hydroxyapatite, synthétique ou naturelle, pour l'élimination de métaux lourds est qu'elle permet d'atteindre de grandes capacités de sorption.

Les mécanismes de sorption observés ou " proposés " pour décrire les phénomènes de sorption sur les apatites sont assez variés et dépendent de l'élément concerné. La capacité de fixation de l'apatite ainsi que le mécanisme de rétention dépend de la manière dont sont effectuées les sorptions. On trouve :

- **des substitutions isomorphes** (échanges sur les sites cationiques du type  $Ca^{2+}$  ou sur les sites anioniques de type  $PO_4^{3-}$  et  $OH^-$ ) avec la possibilité d'une **diffusion** de l'élément sorbé dans la matrice.
- **des sorptions par dissolution – précipitation** (apparition de nouvelles phases cristallines). Les anions libérés lors de la dissolution de l'apatite contribuent à l'immobilisation de nombreuses espèces (plomb, uranium, thorium ou zinc, cadmium) sous la forme de composés peu solubles.
- **des sorptions en extrême surface** qui s'apparenteraient à des complexations (liaison chimique ou électrostatique) favorisée généralement par des tailles de cations trop élevées pour pouvoir pénétrer dans le réseau de l'apatite.

La distinction entre ces différents phénomènes de sorption est parfois difficile. Quelques exemples cités dans la littérature sont discutés dans ce paragraphe. Nous nous

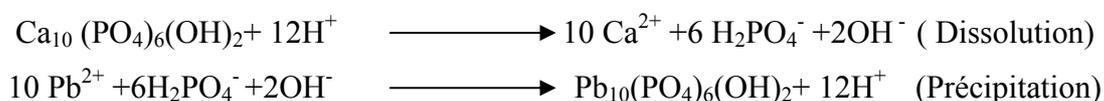
intéressons seulement aux travaux réalisés sur l'adsorption de quelques métaux lourds par les apatites.

Le plomb est parmi les éléments les plus toxiques. Il en existe plusieurs isotopes stables dans la nature dont  $^{208}\text{Pb}$  est le plus abondant d'entre eux. Pour cela, plusieurs études ont été consacrées à l'immobilisation des ions  $\text{Pb}^{2+}$  des solutions aqueuses et des sols contaminés par différents adsorbants (charbon actif, argile, silice) afin de déterminer leur capacité d'adsorption vis-à-vis de cet élément (Coles, C. A et al 2000 ; Cheng.W.K et al 2003 ; Dong .Y. Li et al 2003). Cependant, l'élimination des ions  $\text{Pb}^{2+}$  par les apatites a reçu une attention particulière par rapport aux autres métaux lourds à cause de leur toxicité d'une part et de la nature du précipité formé à la fin de la réaction entre le solide apatitique et les ions  $\text{Pb}^{2+}$  en solution d'autre part (Ma. Q.Y et al 1993,1994).

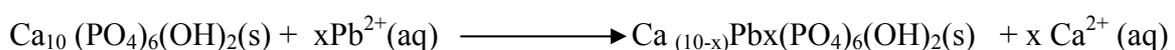
Plusieurs études ont été menées pour déterminer les mécanismes d'adsorption des ions  $\text{Pb}^{2+}$  sur les apatites, en particulier l'hydroxyapatite qui est analogue au composé minéral osseux (Raicevicet .S al 2005 ; Laperche. V et al 1998 ; Arnich .N et al 2003 et Ma. Q.Y 1996), et dont les propriétés physico-chimiques sont importantes.

En outre, un filtre à base d'apatite a été aussi utilisé pour l'immobilisation des ions  $\text{Pb}^{2+}$  avec d'autres ions tels que  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  (R10. J. G et al 2006).

Dans ce sens, plusieurs travaux ont été réalisés sur l'utilisation des hydroxyapatites bien cristallisées pour l'élimination des ions  $\text{Pb}^{2+}$  des solutions aqueuses et des sols contaminés par ces éléments (Laperche. V. et al 1998 ; Ma. Q.Y et al 1993,1994). Ces études ont évoqués le mécanisme de l'élimination de  $\text{Pb}^{2+}$  selon deux processus : la dissolution de l'hydroxyapatite suivie de la précipitation d'un phosphate de plomb (hydroxypyromorphite)  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  suivant les deux équations ci-après:



En effet, l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  peut substituer partiellement ou totalement le calcium de l'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  selon l'équation chimique suivante (Takeuchi. Y et al 1998) :



Un autre mécanisme composé de deux étapes a été proposé par Sandrine et al (2007). La première étape est marquée par la complexation du plomb à la surface de l'apatite induisant la

diminution du pH. La seconde étape est caractérisée par la dissolution du calcium suivie par la précipitation d'une apatite de formule  $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

L'immobilisation des ions  $\text{Pb}^{2+}$  par les hydroxyapatites bien cristallisées a été bien étudiée en présence d'autres ions métalliques tels que,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  (Ma. Q.Y et al 1993,1994). L'inhibition de l'élimination des ions  $\text{Pb}^{2+}$  est établie selon l'ordre suivant :  $\text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  pour des solutions de faibles concentrations en  $\text{Pb}^{2+}$ .

Pour des solutions de concentrations importantes en ions  $\text{Pb}^{2+}$ , cet ordre est modifié :  $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ . L'ion  $\text{Mn}^{2+}$  a une faible influence sur l'adsorption de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ . La présence des carbonates réduit d'une manière significative l'efficacité de l'hydroxyapatite à éliminer les ions  $\text{Pb}^{2+}$  à pH basique entre 7,34 et 10,4 (Ma. Q.Y 1996).

La sorption du cadmium a fait également l'objet de nombreuses études (Fedoroff .M et al 1999 ; Jeanjean. J et al 1994,1996). L'étude de l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  en solutions aqueuses sur les hydroxyapatites indique que la quantité maximale de cet élément qui peut être fixé par le réseau apatitique est de l'ordre de 0,8 mol./mol. d'apatite, et ne dépend pas de la stoechiométrie du solide de départ (Jeanjean. J et al 1994). Plusieurs études ont concerné le phénomène d'adsorption du cadmium sur les apatites (Coles. C. A et al 2000 ; Sugiyama. S et al 2006 ; Fedoroff .M et al 1999 ; Jeanjean. J et al 1994,1996). Elles ont toutes montré que les ions  $\text{Cd}^{2+}$  s'échangent avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  du solide et s'incorporent aux deux sites du réseau cristallin de l'apatite et que l'équilibre de cet échange n'est atteint qu'après une durée supérieure à dix jours.

Une telle étude a permis de mettre en évidence que l'équilibre d'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  n'est pas atteint dans les conditions expérimentales standards. Aux grandes concentrations de ces ions  $\text{Cd}^{2+}$ , leur élimination obéit à un autre mécanisme autre que la diffusion, à savoir la dissolution-précipitation. De cette étude, il a été aussi montré que l'hydroxyapatite peut être utilisée comme matériau pour la décontamination des solutions polluées par le cadmium (McGrellis. S et al 2001).

Dans le cas de l'ion  $\text{Zn}^{2+}$ , l'examen de sa cinétique d'adsorption sur l'apatite révèle que la complexation au niveau de la surface et la coprécipitation sont les mécanismes les plus importants imposés au cours de ce phénomène. La diffusion dans le solide apatitique et l'échange ionique sont aussi des mécanismes à ne pas écarter. Le  $\text{Zn}^{2+}$ , de rayon ionique plus faible que celui de  $\text{Cd}^{2+}$ , se fixe beaucoup mieux que ce dernier et peut même diffuser dans le solide apatitique (Yupling Xu et al 1994). Des capacités de sorption maximales des ions  $\text{Zn}^{2+}$

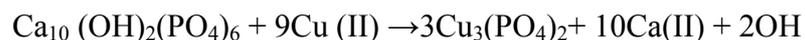
allant jusqu'à 0.568 mmol/g ont été rapportées dans les travaux de Yuplng Xu et al (1994) après 30 heures de contact.

Une autre étude de sorption, sur colonne et en batch, des ions toxiques  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  en solution aqueuse, sur différentes apatites synthétiques a montré que la fixation de ces métaux se faisait par simple échange d'ions avec les ions  $Ca^{2+}$  de l'hydroxyapatite et selon l'ordre décroissant suivant  $Pb^{2+} > Cd^{2+} \equiv Zn^{2+} > Mn^{2+} > Hg^{2+}$  (Susuki .T et al 1991).

Une autre étude similaire a montré que la quantité fixée en mole par mole d'apatite varie dans l'ordre décroissant suivant : Plomb > Uranium > Cadmium (Jeanjean et al, 1995).

Saxena et al on montré que l'apatite naturelle (roche phosphaté de Madhya Pradesh " Inde ") est efficace pour l'élimination des ions  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Co^{2+}$  en solution aqueuse et le mécanisme de la sorption est une dissolution de l'apatite suivie d'une précipitation et l'ordre de sélectivité de l'apatite vis-à-vis des métaux étudiés est le suivant :  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$  (Saxena et al 2006).

Une étude de la fixation, en batch et sur colonne du cuivre et du nickel sur une hydroxyapatite naturelle issu de dents brute et hydroxyapatite synthétique a montré qu'au début de la fixation, le cuivre s'échange avec les atomes de calcium, suivie d'une précipitation du Cu sous forme de phosphate et d'hydroxyde du cuivre selon la réaction (Misra. D. N et al 1975; Fernane.F 2007) :



Par contre, la fixation de Ni est un simple procédé d'échange d'ions, entre Ni et Ca qui suit la loi de distribution de Langmuir (Jeanjean et al 1995 ; Fernane.F 2007).

La structure de l'hydroxyapatite permet le remplacement de ces ions par d'autres cations ou anions en solution tels que  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $CO_3^{2-}$ . Ainsi, la réaction de l'hydroxyapatite avec les ions  $Pb^{2+}$  en présence de  $Cl^-$  ou  $F^-$  peut conduire à la formation de la chloroapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ , la chloropyromorphite  $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ , la fluoroapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ . L'effet des ions tels que  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $CO_3^{2-}$  sur les interactions entre les ions  $Pb^{2+}$  et l'hydroxyapatite a été étudié par Qi Ying Ma et al (1993) lors de la réaction  $Pb^{2+}$ -HAP, les auteurs ont observé que les nitrates n'ont pas d'effet sur la sorption de  $Pb^{2+}$  par l'hydroxyapatite.

Une étude de sorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur hydroxyapatite naturelle issu d'os de canards calciné et hydroxyapatite synthétique sur colonne a montré que les deux hydroxyapatites sont efficace pour l'élimination des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , mais en présence des complexant organiques (EDTA, éthylène diamine et glycine) ces colonnes d'hydroxyapatites perdent de leur efficacité (Fernane. F et al 2010), de même que l'étude de Hadioui (Hadioui. M 2007) qui a montré que la présence de l'EDTA et de la glycine en solution réduisent la quantité d'ions  $\text{pb}^{2+}$  retenue par les colonnes d'hydroxyapatites synthétiques.

## CHAPITRE IV - MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### IV.1. Solutions et réactifs utilisés

- Nitrate de nickel hexahydraté :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;
- Solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et de soude (NaOH) concentrées ;
- Acide nitrique  $\text{HNO}_3$  ;
- Ethylènediamine tétracétique (EDTA) ;
- Glycine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  ;
- Eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$  :10 volumes) ;
- Eau de javel.

### IV.2. Petit matériel

- Verrerie de laboratoire : burette, flacons en polyéthylènes, béchers, entonnoirs, tubes à essai, fioles jaugées, creusets...etc ;
- Mortier en verre ;
- Papier filtre ;
- Tamis de différents diamètres : 0.5mm, 0.63mm, 0.8mm, 1.00mm,...etc.

### IV.3. Appareillage

- Spectrophotomètre Infrarouge de marque FTIR-8400-SHIMADZU ;
- Spectrophotomètre UV-Visible de marque UV-1601PC-SHIMAD ;
- Microscope électronique à balayage de marque PHILIPS ESEM XL 30 ;
- Diffractomètre de marque X'Pert PRO ;
- Balance de précision, de marque SCOTPRO, de précision 0.01g ;
- Agitateur va et vient muni d'un bain thermostat de marque Memmert-GMBH type WNB 14 ;
- pH mètre, de marque HANNA instrument (type : pH 211).

#### IV.4. Présentation des poudres apatitiques utilisées

Les poudres d'apatite naturelle que nous avons utilisée lors de nos expériences de sorption d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  en milieu aqueux sont préparées à partir du broyage de dents calcinées et d'os de canards calcinés.

La poudre d'apatite synthétique (HAPs) a été préparée au laboratoire LERISM de Toulouse par la méthode conventionnelle (précipitation) et la fraction choisie pour notre étude est de 1-1.40mm.

#### IV.5. Préparation des poudres d'apatite naturelle

Les os de canards et les dents utilisés ont subi au préalable un prétraitement adéquat selon le protocole suivant:

- Lavage avec un mélange d'eau oxygénée à 10% et d'eau de javel ;
- Lavage avec une solution d'acide nitrique à 1% ;
- Calcination à 850 °C durant 2 heures ;
- Broyage dans un mortier à pilon ;
- Tamisage pour ne garder que la fraction comprise entre 0.63 - 1mm pour la poudre d'os (HAPno) et 1-1.40mm pour la poudre des dents (HAPnd) .Le choix de cet intervalle de granulométrie est dicté par les conditions de travail sur lit (éviter les pertes de charges et le problème de colmatage de colonne).

### VI.6. Caractérisation des apatites

#### VI.6.1. Analyse infrarouge

L'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier à l'aide d'un appareil de marque FTIR-8400-SHIMADZU dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , permet de mettre en évidence les groupements chimiques présents dans nos poudres apatitiques.

La technique consiste à préparer des pastilles par compression d'un mélange d'apatite avec le bromure de potassium. La pastille ainsi obtenue est fixée délicatement sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge, dont l'interaction avec la substance conduit à des états vibrationnels excités des molécules traduites par l'apparition des bandes d'absorptions.

### VI.6.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les morphologies des échantillons des poudres apatitiques naturelles et synthétique ont été observées avec un microscope électronique à balayage (PHILIPS ESEM XL 30).

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et une matrice cristalline ou non. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement.

### VI.6.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un Diffractomètre X'Pert PRO, avec un tube radiogène céramique à anticathode de cuivre ( $\text{CuK}\alpha$  [ $\text{\AA}$ ]: 1,5418).

## IV.7. Expériences de sorption d'ions $\text{Ni}^{2+}$ par les poudres d'HAP en mode batch

En mode batch, une masse d'HAP est mise en contact avec la solution de  $\text{Ni}^{2+}$  dans des flacons en polyéthylènes, placés dans un bain marie à agitation va et vient. La vitesse d'agitation est maintenue constante à  $150 \text{ m}^{\text{vt}}/\text{min}$  laquelle permet un bon contact entre les particules de l'HAP et la solution de  $\text{Ni}^{2+}$  (tel que illustré par la figure IV-1).

Après un temps de contact donné, le pH final de la solution est mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque HANNA pH 211, et la concentration finale en ions  $\text{Ni}^{2+}$  est évaluée à l'aide d'un dosage spectrophotométrique UV-Visible en utilisant un appareil de type UV-1601PC-SHIMAD. Au préalable, le spectrophotomètre est étalonné à l'aide de solutions étalons (voir annexe I).

L'évaluation de l'efficacité de sorption est réalisée soit par détermination de la capacité de sorption de l'HAP, noté  $q$  et exprimé en mg de  $\text{Ni}^{2+}$  par g d'HAP ; ou encore par calcul du taux d'élimination du  $\text{Ni}^{2+}$ , noté  $E$  et exprimé en pourcentage.

$q$  est évaluée à l'aide de la formule suivante :

$$q = \left( \frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (\text{éq.IV.1})$$

Le taux d'élimination  $E(\%)$  est calculé à l'aide de la formule suivante:

$$E (\%) = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) .100 \quad (\text{éq.IV.2})$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale en ion  $Ni^{2+}$  (mg/L).

$C_e$  : Concentration résiduelle en ion  $Ni^{2+}$  (mg/L)

$m$  : masse d'HAP introduite en solution (g)

$V$  : Volume de la solution  $Ni^{2+}$  (L)

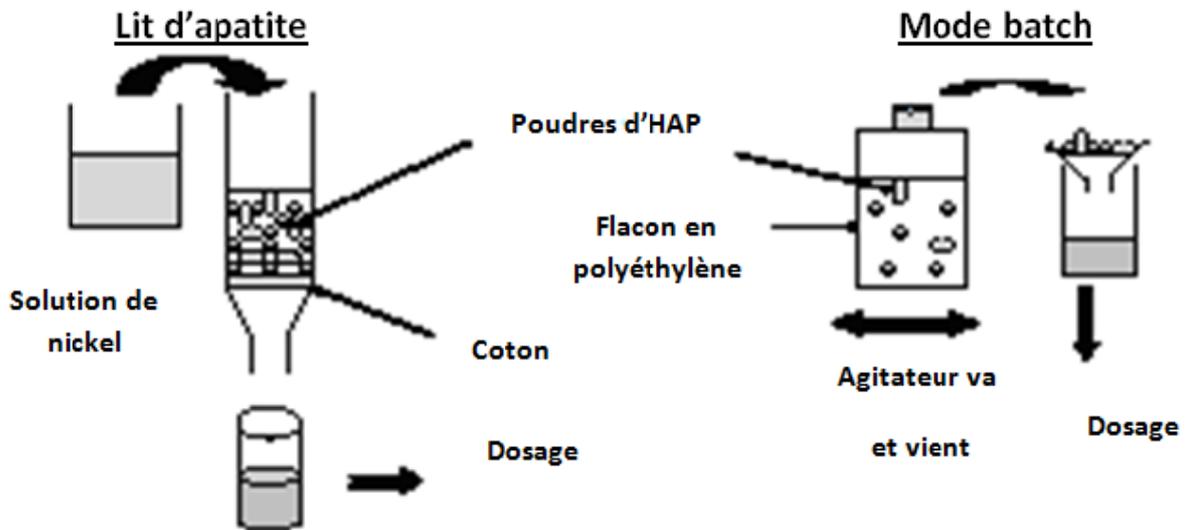


Figure IV-1 - Schéma du dispositif expérimental en modes batch et lit d'apatite

#### IV.7. 1. Suivi de la cinétique de sorption

Pour étudier les cinétiques de sorption des ions  $Ni^{2+}$  sur les trois hydroxyapatites, à  $T=20^{\circ}C$ , un volume de 50ml de solution de  $Ni^{2+}$  de concentration  $10^{-3}M$  de pH 5 est mis en contact avec 0.2g d'HAP sous agitation constante, et ce pour des durées de contact allant de 5 à 240 minutes.

Au bout de chaque test, la concentration résiduelle de l'ion métallique ainsi que le pH final de la solution sont mesurés afin de déduire l'évolution dans le temps. Pour mieux caractériser et comparer l'efficacité des trois adsorbants étudiés, la modélisation de la cinétique d'adsorption de  $Ni^{2+}$  sur les trois poudres d'apatite est effectuée à l'aide des modèles citées dans la littérature (chapitre II).

**IV.7. 2.Effet du rapport solide/liquide sur l'efficacité de sorption des ions Ni<sup>2+</sup>**

Afin d'évaluer l'effet du rapport solide/ liquide sur l'efficacité de sorption et déterminer le rapport solide /liquide optimal, la sorption des ions Ni<sup>2+</sup> sur l'hydroxyapatite synthétique HAPs et naturelle HAPno a été réalisée en mettant en contact une solution de Ni<sup>2+</sup> de concentration 10<sup>-3</sup>M de pH 5 avec des rapport solide/liquide allant de 1 à 10 g/L en poudre d'HAP à T=20°C et pour un temps de contact de deux heures.

**IV.7. 3.Effet de la température sur l'efficacité de sorption des ions Ni<sup>2+</sup>**

Pour le rapport optimal déduit précédemment, nous avons évalué l'effet de la température sur l'efficacité de sorption des poudres HAPs et HAPno et ce pour les températures de 20,40 et 60°C.

**IV.7. 4.Effet de la concentration initiale en ions Ni<sup>2+</sup> sur l'efficacité de sorption**

L'influence de la concentration initiale en ions Ni<sup>2+</sup> sur l'efficacité de sorption a été étudiée en mettant en contact des solutions de concentration allant de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-2</sup> M avec chacune des trois poudres d'apatite et pour un rapport solide liquide de 4g/L et une température de 60°C.

**IV.7. 5.Effet d'agent complexant sur l'efficacité de sorption**

Afin d'évaluer l'influence d'agent complexant en solution sur le taux d'élimination des ions Ni<sup>2+</sup> par l'hydroxyapatite, nous avons mis en contact des solutions Ni/glycine (1/1) et Ni/EDTA (1/1) de concentration 10<sup>-3</sup>M et de pH initiale ajusté à 5 (eu référence pour pH des solutions de Nickel sans agent complexant), en contact avec chacune des trois poudres d'apatite et ce pour les conditions opératoires optimisé( un rapport solide liquide de 4g/L, un temps de contact de deux heures et une température de 60°C).

**IV.8. Protocole expérimental de sorption des ions Ni (II) sur lit d'apatite**

Les expériences de sorption des ions Ni<sup>2+</sup> sur lits d'hydroxyapatites ont été effectuées sur colonnes de laboratoire (25 cm de hauteur et 1cm de diamètre interne) à température ambiante.

Le protocole expérimental suivi est décrit ci-dessous (comme sur le schéma de la figure IV-1) :

- Placer 3g de poudres d'HAP dans la colonne, de façon à s'assurer du bon tassement des grains de la poudre d'HAP pour permettre une bonne percolation de la solution de  $\text{Ni}^{2+}$ ;
- Percoler continuellement la solution aqueuse de nickel à travers le lit avec un débit moyen maintenu à environ 2,5 ml/min;
- Collecter en bas de colonne (solution effluente) et à des intervalles de temps bien défini des fractions de volume connu.
- Mesurer le pH de chaque fraction prélevée et évaluer, par dosage spectrophotométrique UV-Visible, sa concentration en ions  $\text{Ni}^{2+}$ .

Par ailleurs, des expériences similaires ont été effectuées afin d'évaluer l'effet de la concentration initiale en ions  $\text{Ni}^{2+}$  et de la présence d'agents complexant (molécules organiques capables de complexer en solution les ions  $\text{Ni}^{2+}$ ) sur l'efficacité de sorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  par les lits de trois poudres d'apatite.

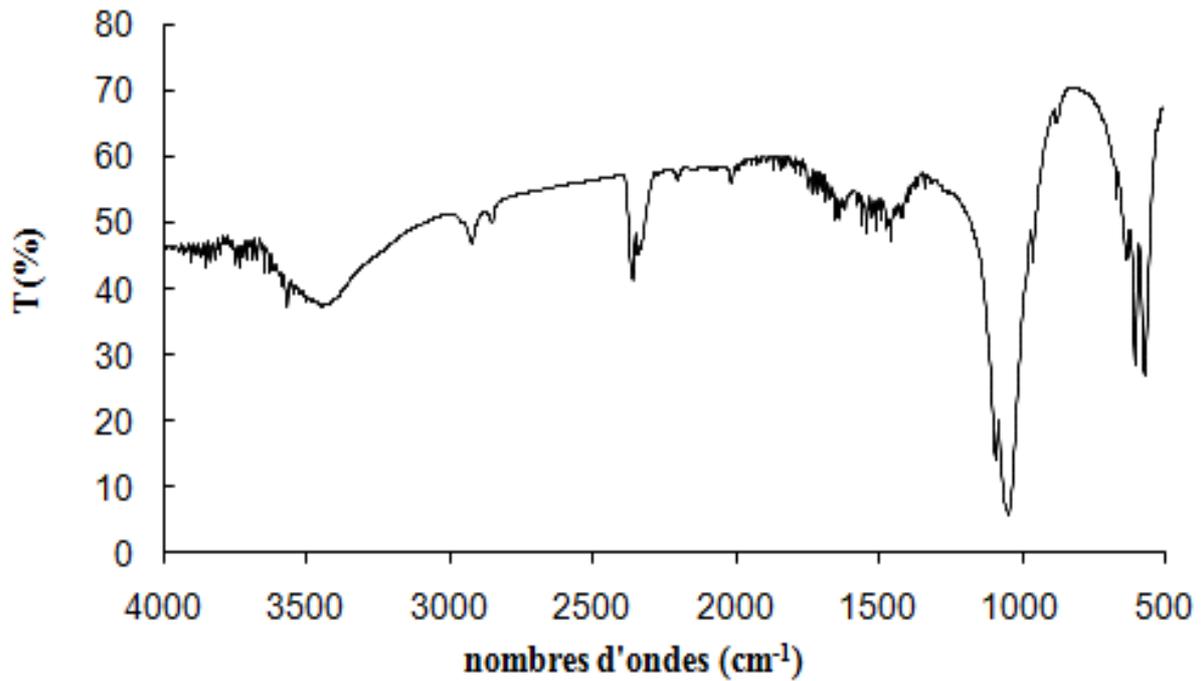
L'effet de la concentration initiale sur l'efficacité de sorption a été évalué pour des concentrations initiales en  $\text{Ni}^{2+}$  de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}\text{M}$ .

L'effet d'agents complexants a été évalué pour des solutions Ni/glycine (1/1) et Ni/EDTA (1/1) de concentration  $10^{-3}\text{M}$  ou le Ph initiale de la solution a été ajuster a 5.

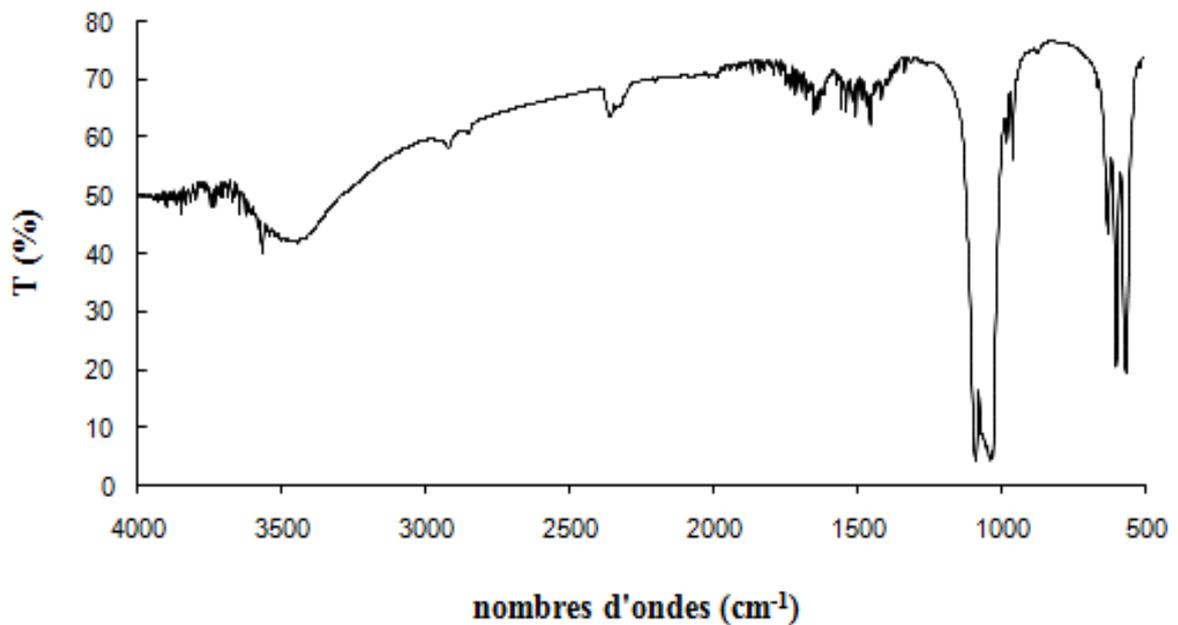
## CHAPITRE V- RESULTATS DE LA CARACTERISATION DES POUDRES APATITIQUES

### V.1.Analyse infrarouge

Nous représentons sur les figures V-1 ; V-2 et V-3 les spectres IRTF respectivement des poudres apatitiques des dents (HAPnd) ; des os (HAPno) et synthétique (HAPs).

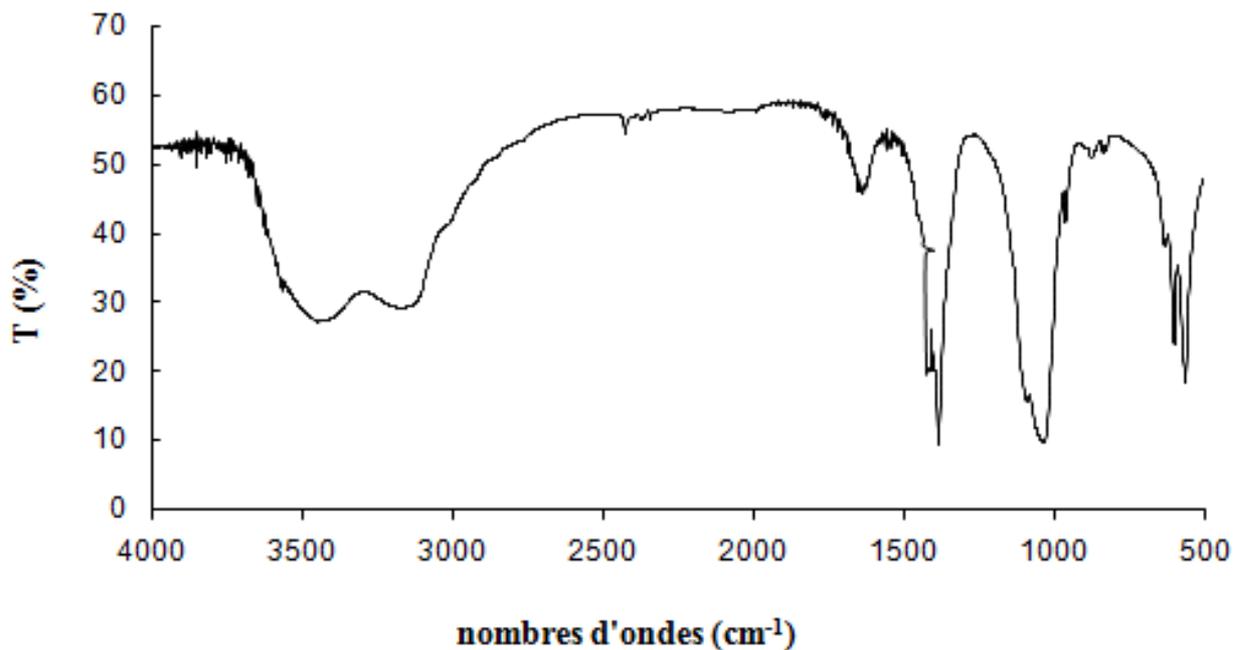


*Figure V-1 - Spectre Infra-rouge de l'apatite naturelle HAPnd*



*Figure V-2 - Spectre Infra-rouge de l'apatite naturelle HAPno*

Sur les spectres infra-rouge présentés sur les figures V-1 et V-2, on note la présence de deux pics pour les ions  $\text{OH}^-$  caractéristiques de l'hydroxyapatite (environ  $3600$  et  $630 \text{ cm}^{-1}$ ) attribués aux fréquences d'élongation O—H, des pics à  $1089, 1049, 961, 600$  et  $569 \text{ cm}^{-1}$  pour les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et un groupement de pics pour les ions carbonates aux alentours de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ .

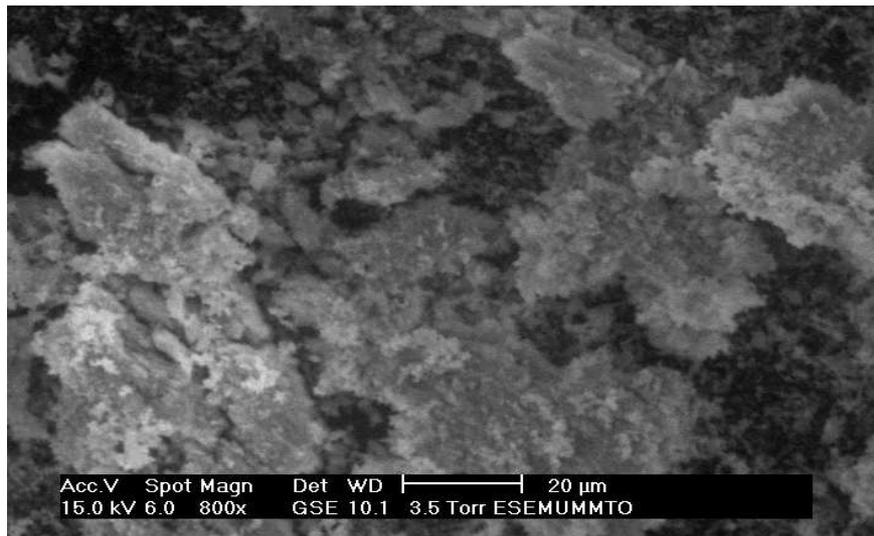


*Figure V-3 - Spectre Infra-rouge de l'apatite HAPs*

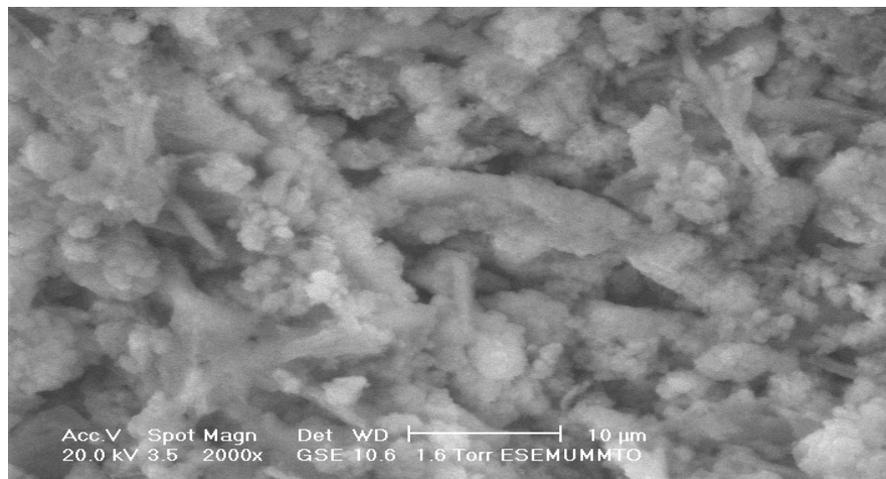
Pour l'hydroxyapatite synthétique HAPs (figure V-3), nous observons la même série de pics mais à un pourcentage de transmittance faible comparé à celui des hydroxyapatites HAPno et HAPnd. Cependant le groupement de pics attribués aux ions carbonates est moins important comparé à celui obtenu pour les hydroxyapatites naturelles.

## **V.2. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)**

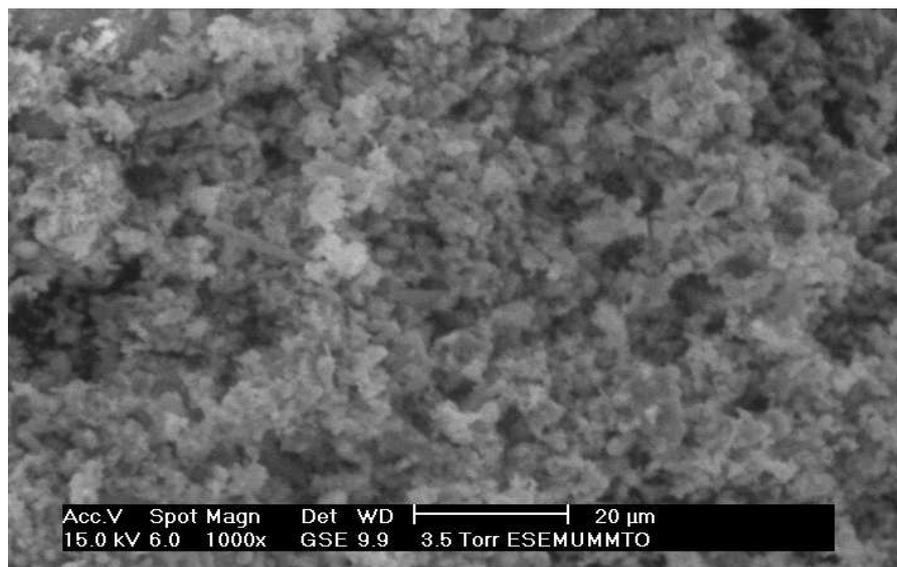
Les images MEB obtenues pour les poudres d'apatite naturelle et synthétique (figures V-4, V-5 et V-6) montrent la structure microporeuse des grains de ces apatites. Ceci permet de prédire la propriété adsorbante que possèdent nos trois poudres HAPno, HAPnd et HAPs.



*Figure V- 4 - Image MEB de l'apatite naturelle HAPno*



*Figure V-5- Image MEB de l'apatite naturelle HAPnd*

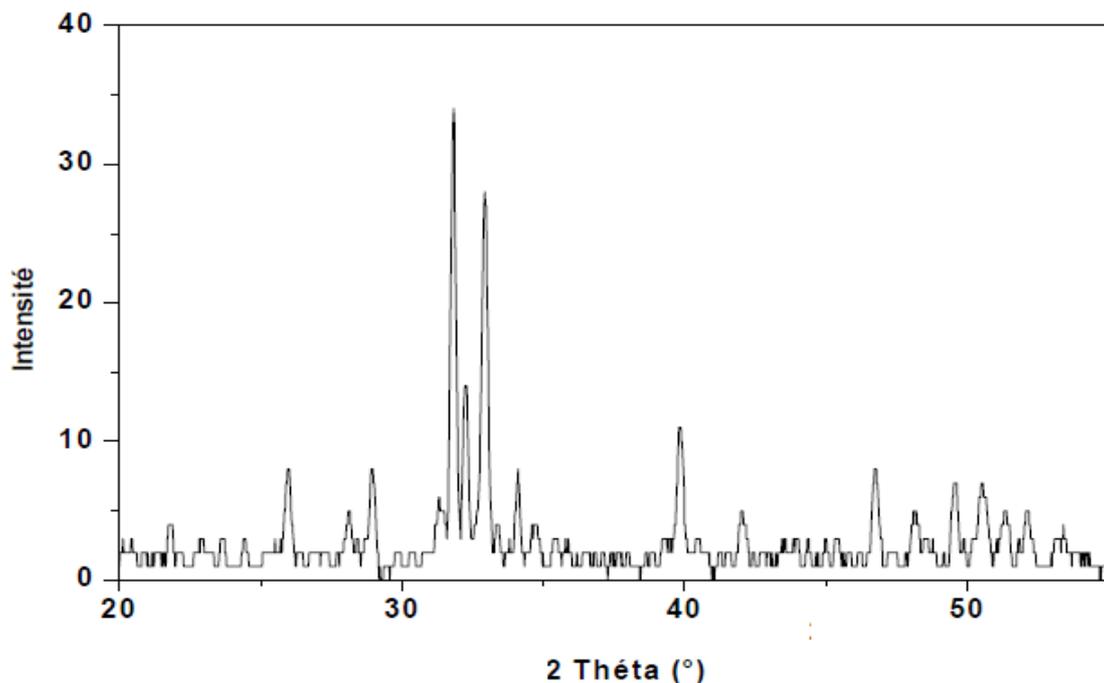


*Figure V-6 -Image MEB de l'apatite synthétique HAPs*

### V.3. Analyse par diffraction des rayons X

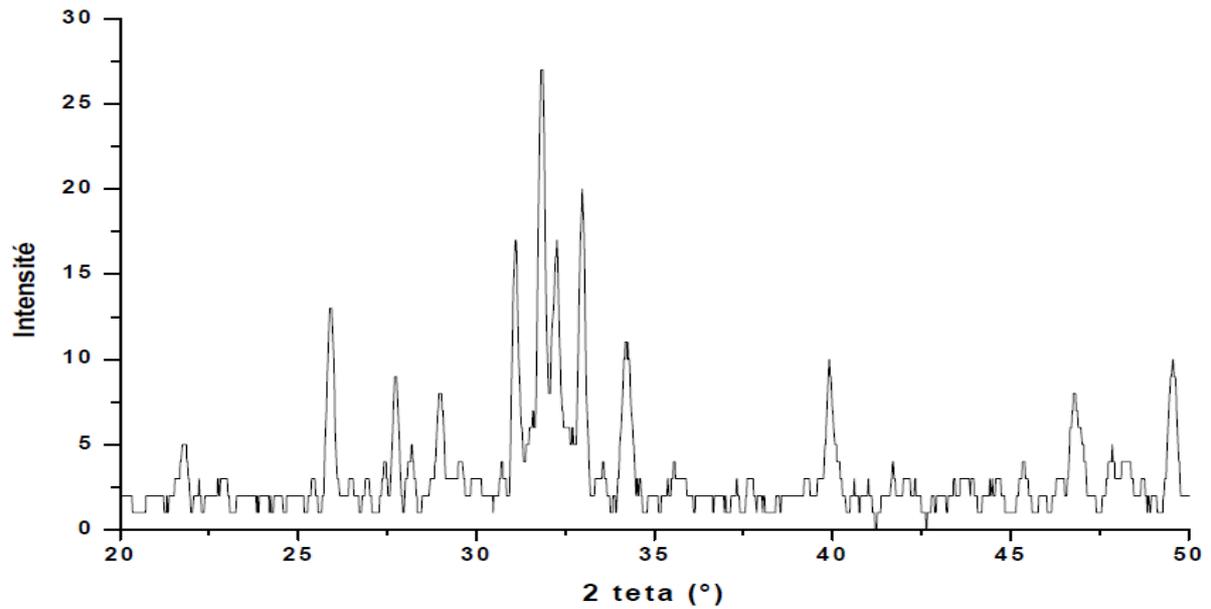
Le diffractogramme présenté sur la figure (V-7), obtenu pour l'hydroxyapatite HAPno mais qui a été réalisé par Lateb (2010), montre que cette apatite est bien cristallisée. Elle semble composée essentiellement d'hydroxyapatite de formule  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  qui cristallise dans un système hexagonal compact.

Le spectre comporte aussi deux pics de moindre intensité attribués au carbonate de calcium résiduel et au phosphate tricalcique (TCP) qui cristallise dans système rhomboédrique dont la maille possède les paramètres suivants :  $a=b=10.429 \text{ \AA}$ ,  $c=37.38 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ .



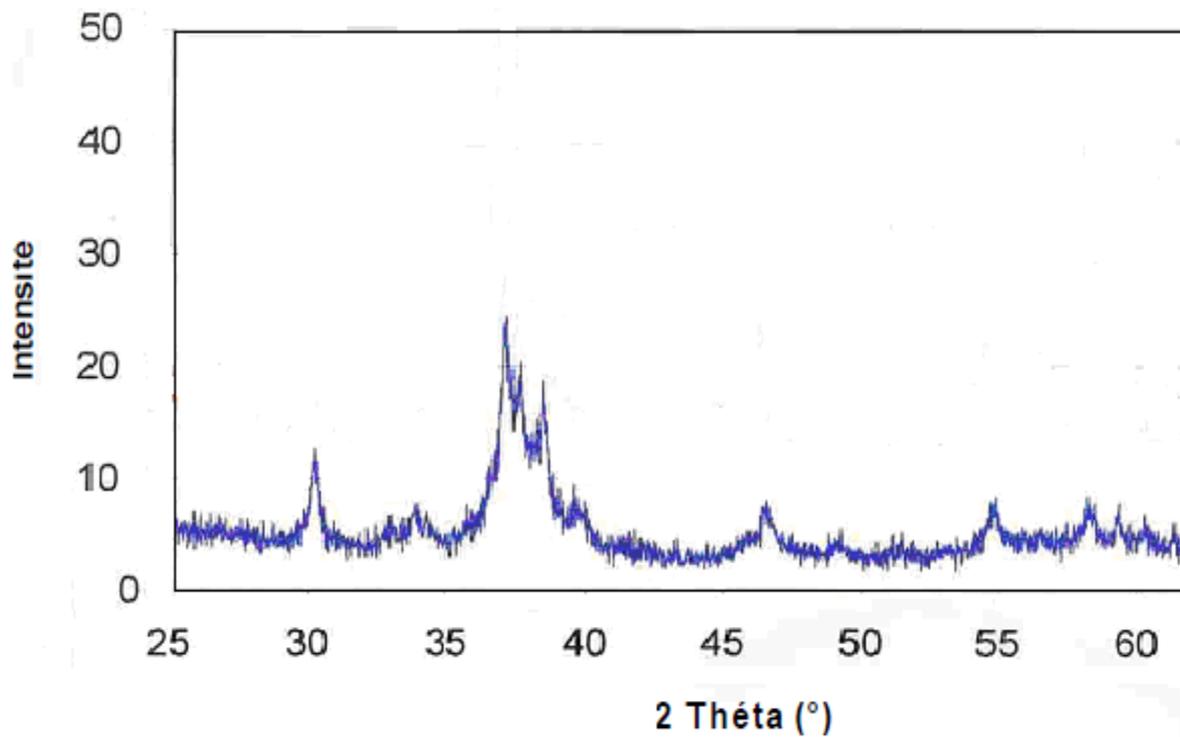
*Figure V- 7 - Spectre DRX de l'apatite naturelle HAPno (Lateb .Y 2010)*

La figure V-8 représente le diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de l'apatite synthétique HAPs (réalisé par Lateb .Y 2010). Les trois principaux pics se situent, par ordre d'importance, en configuration  $2\theta$ , pour une radiation  $\text{CuK}\alpha 1 = 1,54 \text{ \AA}$ , à environ :  $31,8^\circ$  ;  $32,2^\circ$  et  $32,9^\circ$ . D'après ce spectre, on peut conclure que l'hydroxyapatite synthétique est bien cristallisée. Le diffractogramme de l'apatite synthétique a fait apparaître deux pics d'intensités moins importantes correspondant aux composés  $\text{P}_2\text{O}_5$  et au phosphate tricalcique (TCP).



*Figure V-8- Spectre DRX de l'apatite synthétique HAPs (Lateb.Y 2010)*

Le spectre DRX de la poudre d'hydroxyapatite HAPnd (figure V-9) montre la faible cristallisation de cette hydroxyapatite (réalisé par Fernane .F 2007). Nous identifions peu de triphosphate de calcium et d'hydroxyapatite, comparativement au spectre DRX donné au chapitre III.



*Figure V-9- Spectre DRX de l'apatite naturelle HAPnd (Fernane.F 2007)*

# CHAPITRE VI- ETUDE DE LA SORPTION DES IONS NI(II) PAR LES POUDRES D'APATITE

## Partie VI.I. Fixation en batch des ions Ni (II) par les poudres d'apatite

L'objectif de cette partie est de tester, en mode batch, le pouvoir de sorption du nickel par les hydroxyapatites naturelles HAPno, HAPnd et une hydroxyapatite synthétique HAPs dans différentes conditions opératoires. Ainsi, différents paramètres ont été considérés, notamment: le temps de contact entre les phases (étude cinétique), la masse de l'hydroxyapatite, les concentrations initiales en ions  $Ni^{2+}$ , la température d'agitation et l'effet d'agent complexant.

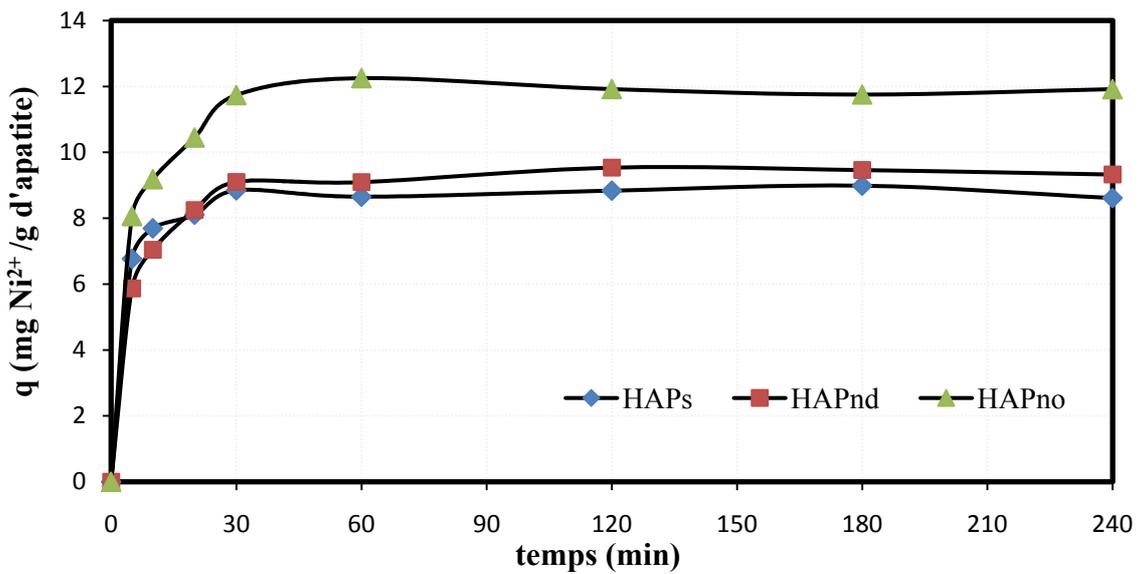
Pour évaluer le pouvoir de sorption de ces poudres apatitiques, les conditions opératoires choisies se situent dans un domaine où des études antérieures similaires ont été effectuées dans les conditions classiques de sorption du  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  (Fernane .F et al 2006, 2007,2008 et 2010; Hadioui .M et al 2007).

### VI.I.1. Etude de la cinétique de sorption

Les résultats de l'étude cinétique de sorption des ions  $Ni^{2+}$  sur les trois poudres d'hydroxyapatites sont exploités en deux grandes étapes :

- Evaluation à l'équilibre du temps et des capacités de sorption des ions  $Ni^{2+}$  par chacune des trois poudres HAPno, HAPnd et HAPs. Le suivie de l'évolution du pH accompagnant chaque expérience sera éventuellement établie.
- Modélisation des cinétiques de sorption accompagnant chaque expérience et détermination des paramètres cinétiques à l'équilibre.

A partir de la figure VI-1 qui montre l'évolution de la capacité de sorption des ions  $Ni^{2+}$  au cours du temps, nous constatons que l'allure de variation est identique pour les trois poudres d'HAP. Toutefois un maximum de sorption a été enregistré avec la poudre HAPno. Il semble que la cinétique est rapide du fait qu'on enregistre des optimums de sorption à moins de 60min de contact.



**Figure VI-1 - Cinétique de sorption d'ions  $Ni^{2+}$  sur les trois poudres d'HAP ( $C_0 = 10^{-3} M$  ; 4g de poudre par litre de solution ;  $pH_i = 5$ ,  $T^\circ = 20^\circ C$ )**

La figure VI-1 montre que la sorption des ions  $Ni^{2+}$  sur les trois poudres d'hydroxyapatite se réalise en deux étapes :

- ✓ Première étape : Sorption relativement rapide des ions  $Ni^{2+}$  en solution due à la vacance des sites d'adsorption situés à la surface des grains des poudres d'HAP. C'est la partie linéaire des courbes représentées sur la figure VI-1.
- ✓ Seconde étape : Stabilité de la capacité de sorption, et équilibre du système. Dans cette étape la sorption est très limitée (vitesse nulle) car tous les sites d'adsorption sont occupés. L'établissement du palier d'équilibre traduit cette étape.

**Tableau VI-1 - Valeurs déduites, à l'équilibre, des capacités de sorption et des taux d'élimination du Nickel par les trois poudres apatitiques**

Paramètre à l'équilibre	HAPs	HAPnd	HAPno
Capacité de sorption (mg/g d'apatite)	08.83	09.53	11.75
% de sorption	60.05	65.09	81.42
Temps (min)	120	120	120

Ces résultats nous permettent d'avoir un aperçu rapide sur l'efficacité des hydroxyapatites pour la sorption des ions  $Ni^{2+}$  et montrent que les hydroxyapatites naturelles sont plus efficaces que l'hydroxyapatite synthétique.

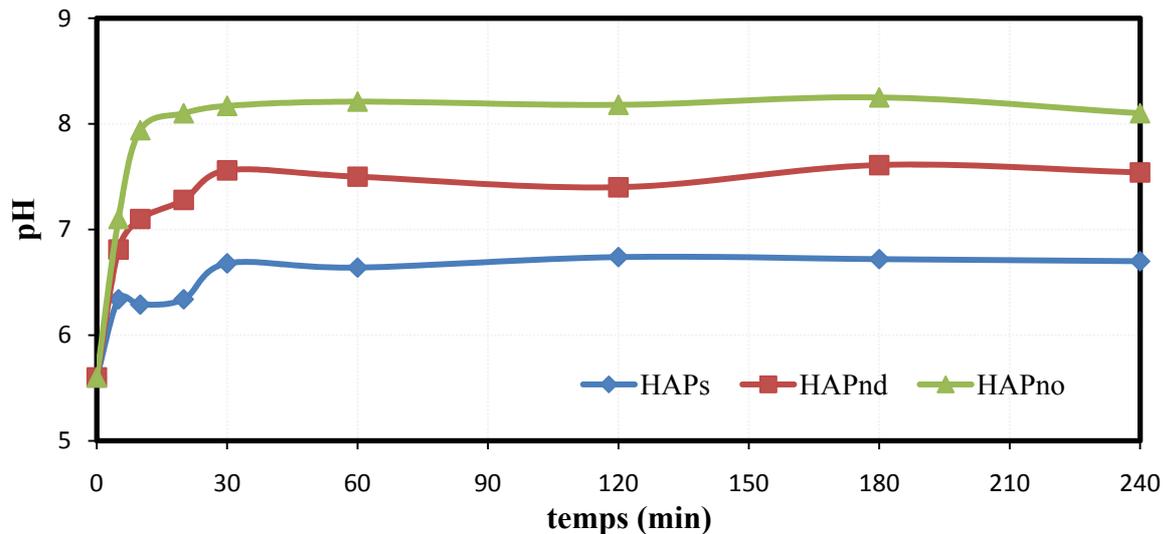
### VI.I. 2. Evolution du pH des solutions de $Ni^{2+}$ au cours de la sorption

Le suivi de la variation du pH, en fonction du temps, de la solution d'ions  $Ni^{2+}$  mis en contact des poudres apatitiques donnera un aperçu du mécanisme mis en jeu au cours de la sorption des ions  $Ni^{2+}$  sur les poudres d'hydroxyapatites.

D'après les courbes de la figure VI-2, la sorption des ions  $Ni^{2+}$  sur les poudres d'hydroxyapatite entraîne généralement une augmentation progressive du pH de la solution au fur et à mesure que le temps de contact solution-apatite augmente et ce jusqu'à atteindre l'équilibre au bout de 30 mn de contact. L'établissement de cet équilibre reflète une stabilité du système où aucun échange ne se produit entre la solution métallique et les grains de poudre d'apatite.

Cette évolution du pH peut être expliquée de deux façons :

- ✓ D'une part, l'hydroxyapatite est connue par son pouvoir tampon lié aux groupements phosphates. Ainsi l'hydroxyapatite permettra d'élever le pH des solutions acides ou d'abaisser celui des solutions basiques vers des valeurs de pH proches de son point de charge nulle  $pH_{PCN}$  qui est défini comme étant le pH de la solution dans laquelle l'HAP existe sous un potentiel électrique neutre, la valeur de ce  $pH_{PCN}$  diffère selon les caractéristiques de surface de l'hydroxyapatite, qui sont, elles même, fonction de la méthode d'obtention. Ainsi, en dessous de ce pH, l'hydroxyapatite sera chargée positivement, et au dessus elle sera chargée négativement (Yang, R.T 2003).
- ✓ D'autre part, le mécanisme de sorption des ions  $Ni^{2+}$  par les poudres d'hydroxyapatite impliquerait un processus d'échange d'ions qui se fait à la fois entre les ions  $Ca^{2+}$  et  $H^+$  du réseau apatitique et les ions  $Ni^{2+}$ . Les  $H^+$  libérés ainsi tendent à abaisser le pH de la solution mais le pouvoir tampon de l'hydroxyapatite l'emporte sur l'effet des protons  $H^+$ , d'où l'augmentation globale du pH au cours de l'adsorption (Sheha R.R et al 2007).



**Figure VI-2 - Evolution du pH de la solution au cours du processus d'adsorption des ions  $Ni^{2+}$  sur les poudres HAPs, HAPnd et HAPno ( $C_0=10^{-3}M$ ,  $R=4g/L$ ,  $pH_i=5$ ,  $T=20^\circ C$ )**

### VI.I.3. Modélisation des cinétiques de sorption

Afin d'évaluer les constantes de vitesse de sorption, les données cinétiques sont exploitées en utilisant les deux modèles cinétiques cités au Chapitre II, à savoir les modèles du pseudo-premier ordre (éq.II.3) et pseudo-second ordre (éq.II.5). Le modèle le plus représentatif des données est déduit sur la base de la valeur du coefficient de régression  $R^2$ .

Pour le modèle du pseudo-premier ordre (éq.II.3), les valeurs du  $R^2$  ont été déterminées par le tracé de  $\log_{10}(q_e - q_t)$  en fonction du temps pour les trois poudres d'hydroxyapatites (figure VI-3).

Pour le modèle du second-premier ordre (éq.II.5), le tracé de  $t/q_t$  en fonction du temps a permis de déterminer les valeurs de  $R^2$  (figure VI-4).

Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption sont déduites pour chaque cas à partir des valeurs de l'ordonnée à l'origine.

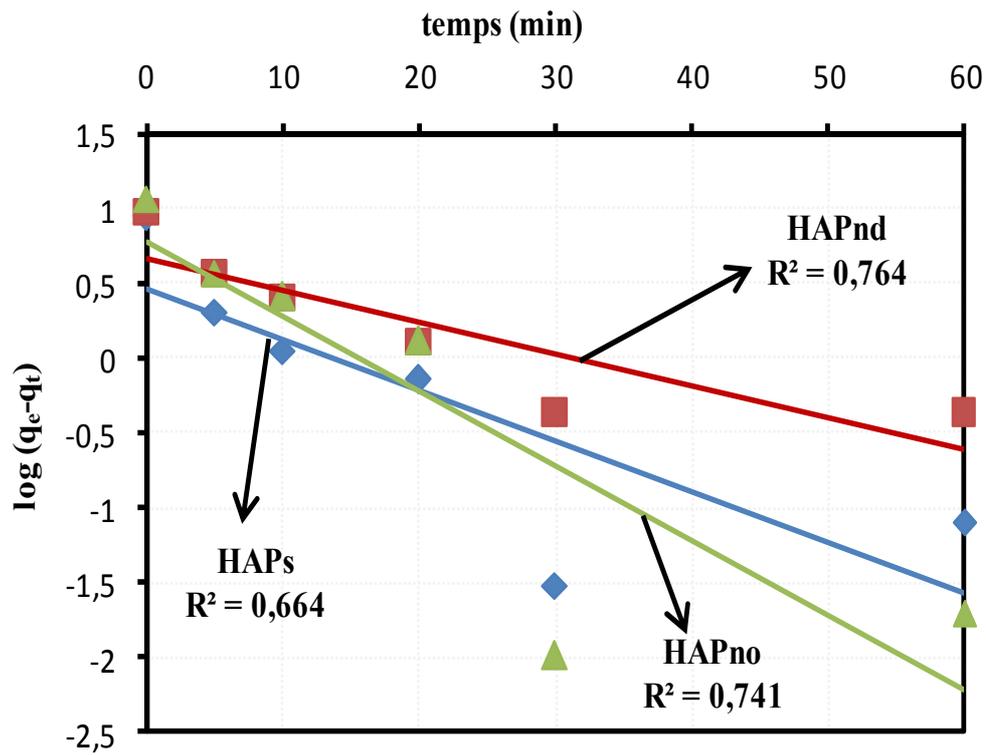


Figure VI-3- Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre

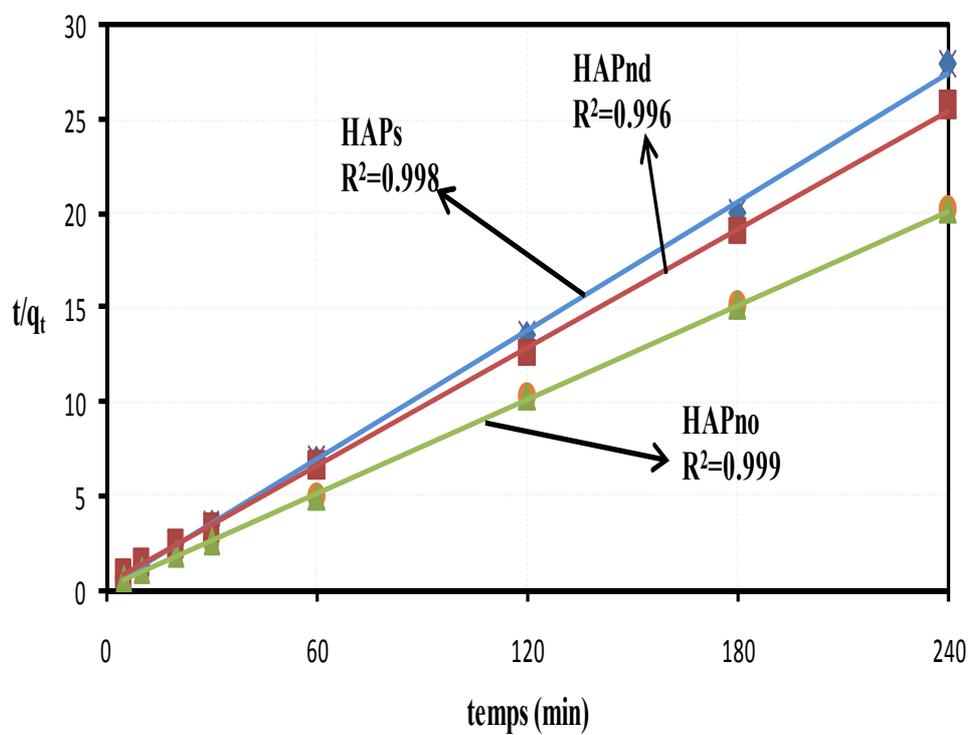


Figure VI-4- Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre

L'ensemble des paramètres cinétiques évalués à partir des droites représentées sur les figures VI-3 et VI-4 sont rassemblés dans le tableau VI-2.

**Tableau VI - 2 - Valeurs des constantes cinétiques évaluées à l'aide des deux modèles pour le cas de sorption du Nickel sur les trois poudres apatitiques**

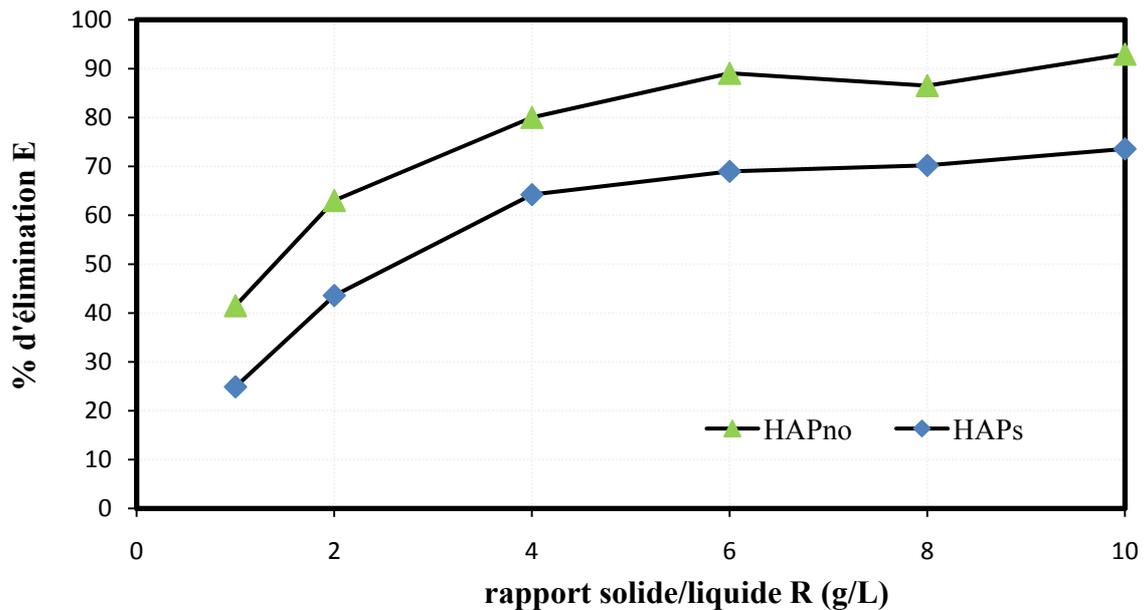
Hydroxyapatite	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ (g/mg.min)	$R^2$
<b>HAPs</b>	0.465	0.664	0.077	0.998
<b>HAPnd</b>	0.661	0.764	0.252	0.996
<b>HAPno</b>	0.783	0.741	0.155	0.999

Le tableau VI-2 indique que les valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  pour le modèle pseudo second ordre sont plus proches de l'unité que ceux du modèle du pseudo premier ordre.

Le modèle du pseudo second ordre donne une meilleure description de la cinétique de sorption des ions  $Ni^{2+}$  sur les trois poudres apatitiques.

#### **VI.I.4. Optimisation du rapport solide/liquide**

Afin de déterminer le rapport solide /liquide optimal qui donne un meilleur rendement de sorption, nous avons effectué une série d'expériences de sorption d'ions  $Ni^{2+}$  sur les poudres HAPno et HAPs pour différents rapports solide/liquide. Ces expériences ont été effectuées à température ambiante, pour un temps de contact solution-poudre de 120 min et une solution métallique de concentration  $10^{-3}M$ .



*Figure VI-5- Influence du rapport solide/liquide sur le taux de sorption des ions  $Ni^{2+}$  par les poudres HAPs et HAPno (120min,  $T=20^{\circ}C$ ,  $C_0=10^{-3}M$  ;  $pH_i=5$ )*

La figure VI-5 montre que le taux d'élimination du nickel par les deux poudres HAPs et HAPno augmente avec le rapport solide/liquide. En effet, plus la quantité de poudre d'HAP est élevée, plus le nombre de sites de rétention à la surface de l'adsorbant est grand.

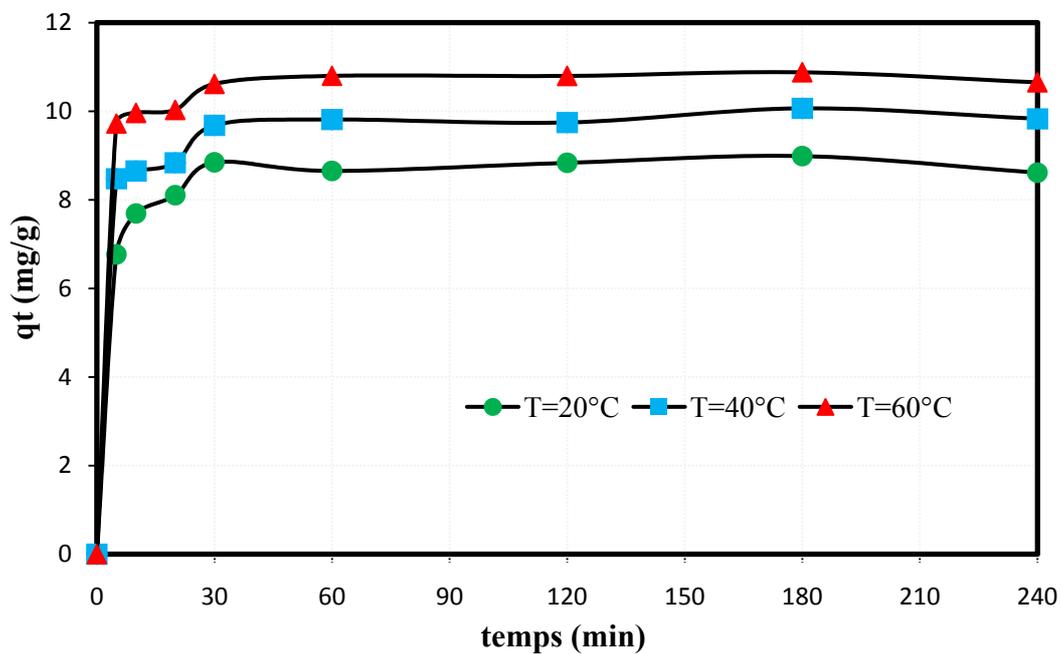
Pour des rapports solide/liquide situés entre 4 et 10 g/L nous avons enregistré des taux de rétentions maximales d'environ 90% et 70% respectivement pour les poudres HAPno et HAPs. Ceci laisse supposer que pour des rapports solide/ liquide situés dans l'intervalle 4 à 10 g/L, les sites de sorption sur les deux poudres apatitiques sont totalement saturés (Kaya.A et al 2005).

Pour la suite de nos expériences, nous maintiendrons une valeur de 4g/L comme optimum pour le rapport solide/liquide car elle assure un bon compromis entre efficacité technique (bonne capacité d'adsorption) et économique (quantité raisonnable en adsorbant) (Van Hoff .P.L et al 1991).

**VI.I .5. Effet de la température sur l'efficacité de sorption des ions  $Ni^{2+}$** 

La température a des effets majeurs sur le processus de sorption. Généralement, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption (Al-qodah .Z, 2000).

Les courbes des figures VI-6 à VI-8 traduisent l'effet de la température sur la quantité d'ions  $Ni^{2+}$  retenues par grammes de poudre apatitique en fonction du temps de contact solution-apatite.



*Figure VI- 6 - Evolution de la quantité de nickel retenue par gramme de poudre HAPs en fonction du temps et pour différentes températures ( $C_0=10^{-3}M$ ,  $R =4g/L$  ;  $pH_i=5$ )*

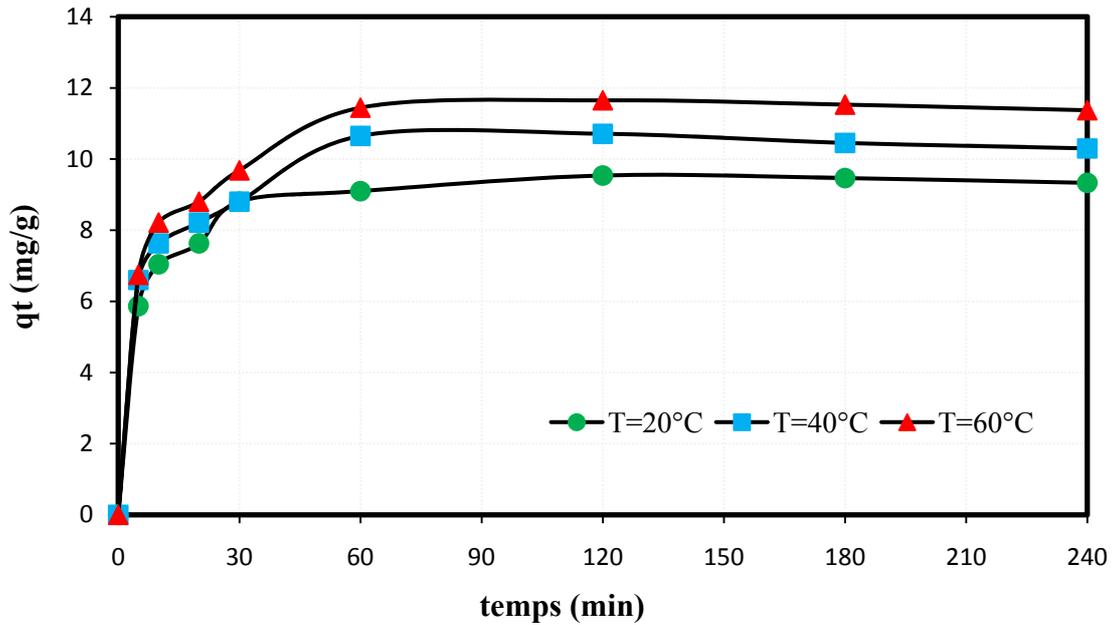


Figure VI-7 - Evolution de la quantité de nickel retenue par gramme de poudre HAPnd en fonction du temps et pour différentes températures ( $C_0=10^{-3}M$ ,  $R=4g/L$  ;  $pH_i=5$ )

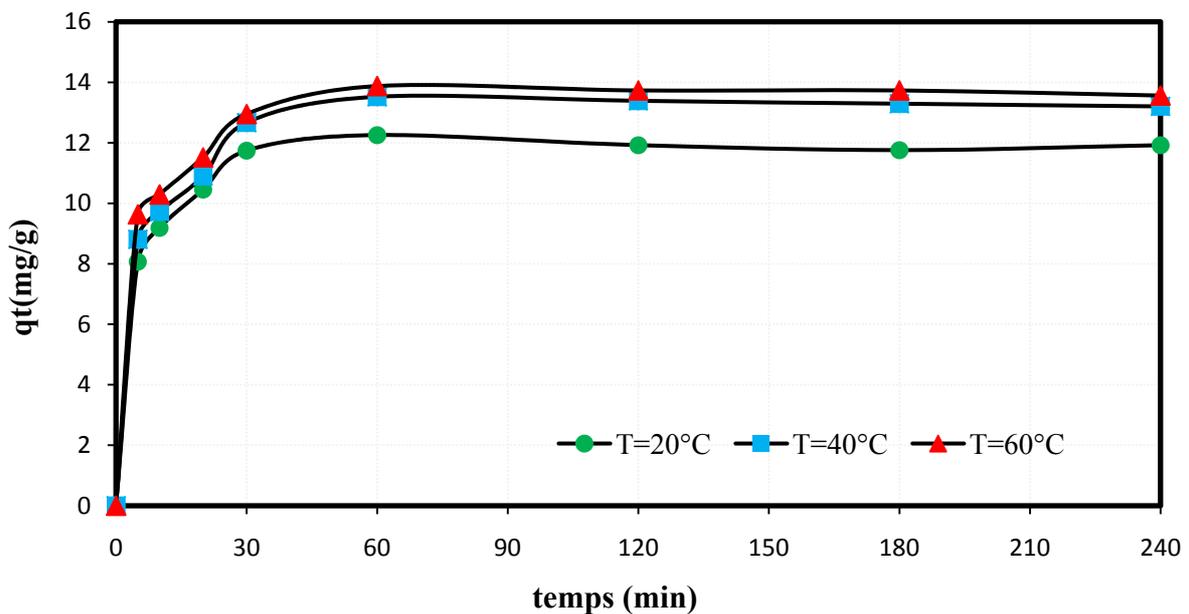
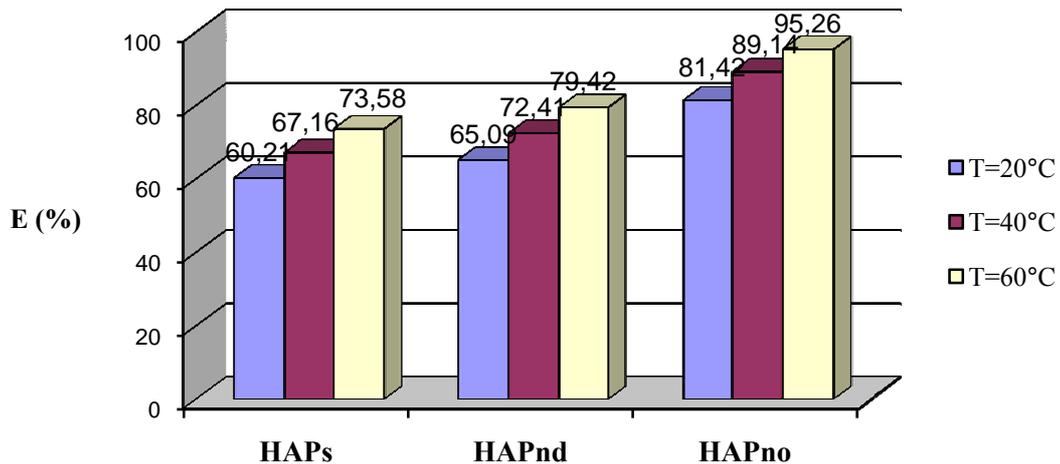


Figure VI-8 - Evolution de la quantité de nickel retenue par gramme de poudre HAPno en fonction du temps et pour différentes températures ( $C_0=10^{-3}M$ ,  $R=4g/L$  ;  $pH_i=5$ )

Les figures VI-6 à VI-8 montrent que la quantité d'ions  $Ni^{2+}$  retenue par gramme d'apatite augmente avec le temps et la température. Pour un temps de contact de 60min, la

quantité d'ions  $Ni^{2+}$  adsorbée par gramme de poudre HAPnd passe de 9.09 mg/g à 11.44 mg/g pour une température allant de 20°C à 60°C.

Pour mieux représenter cette variation, nous avons dressé sur la figure VI-9 des histogrammes représentant les % de rétention des ions  $Ni^{2+}$ , pour les trois températures, par les trois poudres HAPs, HAPno et HAPnd et ce pour un temps de contact de 120 min.



**Figure VI - 9 - Effet de la température sur le % de rétention des ions  $Ni^{2+}$  par les poudres HAPs, HAPnd et HAPno ( $C_0=10^{-3}M$ , 4g/L, 120min ;  $pH_i=5$ )**

De la figure VI-9, nous déduisons que pour la poudre HAPno le % d'élimination des ions  $Ni^{2+}$  passe de 81.42% à 95.26% pour une température allant de 20°C à 60°C. L'augmentation de la température favorise la mobilité des ions de nickel et produit un effet de gonflement de la structure interne de l'hydroxyapatite. Elle permet aussi aux ions  $Ni^{2+}$  de pénétrer plus loin (Yoshida .H et al 1993 ; Venkat .S.M et al 2007). Par conséquent, la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbées (qui devrait augmenter avec l'augmentation de la température). Ceci peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores.

De ces résultats, nous maintenons pour la suite de nos expériences la température 60°C comme température optimale.

### VI.I.6. Evaluation des paramètres thermodynamique de sorption

Généralement, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus qui peut être soit exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ) (Rytwo .G and Ruiz-Hitzky. E et al 2003). Par ailleurs, l'évaluation de la chaleur d'adsorption  $\Delta H^\circ$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption  $\Delta H^\circ$  est donnée par la relation de Gibbs–Helmholtz :

$$\underline{\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ} \quad (\text{éq.VI.1})$$

**Avec:**

$\Delta G^\circ$  : l'enthalpie libre (Joule/mole)

$\Delta H^\circ$  : L'enthalpie (Joule/mole)

$\Delta S^\circ$  : L'entropie (Joule/mole K)

T : Température absolue (K)

Et l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  peut être calculée par la relation suivante :

$$\underline{\Delta G^\circ = -RT \ln K_d} \quad (\text{éq.VI.2})$$

Où  $K_d$  est la constante de distribution, elle représente la variation du partage solution-solide et peut être calculé par la relation qui suit (Mobasherpour. I et al 2010) :

$$K_d = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_e} \right) \left( \frac{V}{m} \right) \quad (\text{éq.VI.3})$$

Où :

$C_0$  : concentration initiale de l'ion métallique en solution

$C_e$  : concentration résiduelle de l'ion métallique à l'équilibre

V : volume de la solution métallique (ml)

m : masse d'adsorbant introduit en solution (g)

R : constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

**Tableau VI - 3 - Valeurs des constantes de distribution  $K_d$  du Nickel par les trois poudres d'hydroxyapatites**

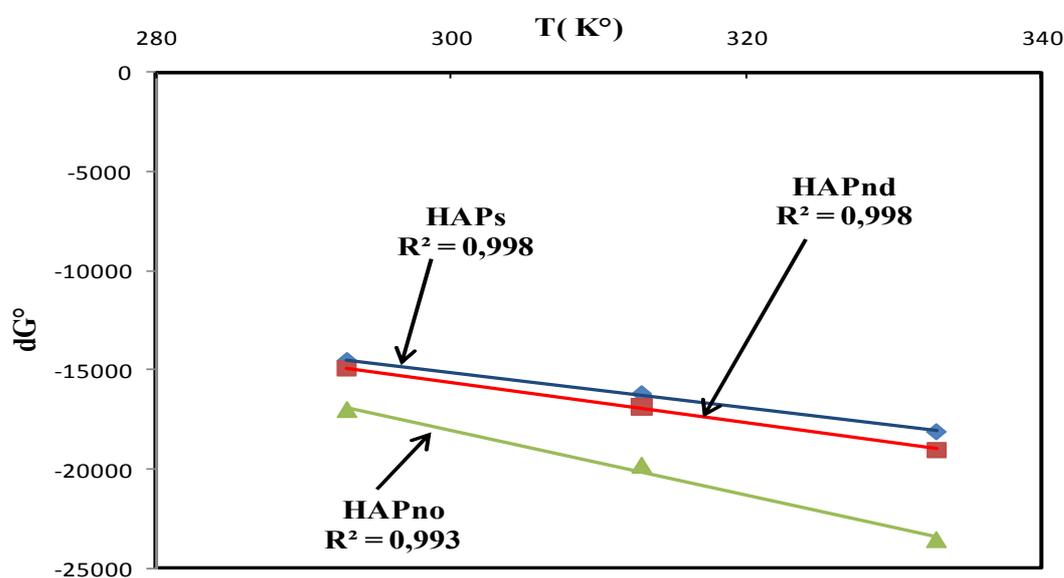
Poudres	$K_d$ à 20 °C	$K_d$ à 40 °C	$K_d$ à 60 °C
HAPs	397.09	511.26	696.25
HAPnd	470.16	656.12	964.77
HAPno	1095.19	2052.02	5024.26

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  données sur le tableau VI-4, montrent que le processus d'adsorption du Nickel sur les poudres d'hydroxyapatites est un processus spontané.

**Tableau VI - 4 - Valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G^\circ$  du Nickel par les trois poudres apatitiques**

Poudres	$\Delta G^\circ$ (Joule/mole) à 20 °C	$\Delta G^\circ$ (Joule/mole) à 40 °C	$\Delta G^\circ$ (Joule/mole) à 60 °C
HAPs	-14577.43	- 16230.11	-18122.20
HAPnd	-14988.89	- 16879.29	-19023.04
HAPno	-17048.38	-19846.51	- 23593.77

Les paramètres thermodynamiques : les chaleurs d'adsorption  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S^\circ$  du Nickel sur les poudres d'hydroxyapatites sont déterminées graphiquement en portant  $\Delta G^\circ$  en fonction de la température du milieu en degré Kelvin (Mobasherpour. I et al 2010 ; Elouear .Z et al 2008).



**Figure VI -10 - Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du Nickel sur les poudres d'hydroxyapatites**

D'après les courbes de la figure VI.10, nous avons obtenu des droites avec des bons coefficients de corrélations proches de 1, ce qui nous permet de déduire graphiquement l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S^\circ$  d'adsorption du Nickel par les poudres d'hydroxyapatites.

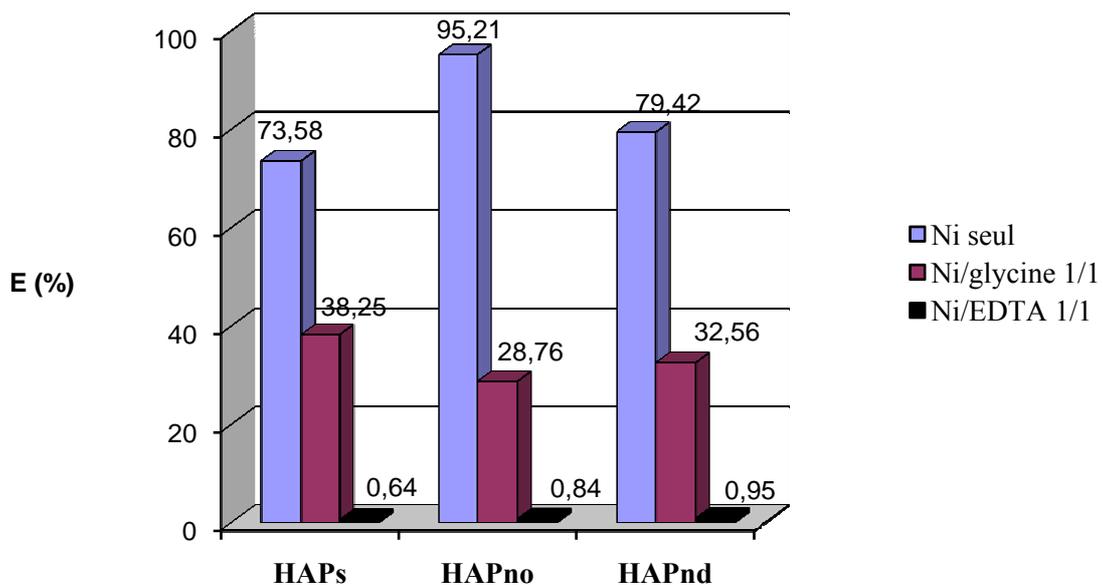
D'après le tableau VI-5, les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  confirment que l'adsorption du Nickel sur les poudres d'hydroxyapatites est un processus endothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (<de 40 K Joule/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique (Ho, Y.S et al 2003).

Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption du Nickel sur les poudres d'hydroxyapatites est accompagnée par un désordre du milieu, ces valeurs reflètent aussi l'affinité de l'hydroxyapatite pour les ions  $Ni^{2+}$  (Mobasherpour. I et al 2010 ; Elouear .Z et al 2008 ; Gupta Neha et al 2011).

**Tableau VI- 5 - Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Nickel par les poudres d'hydroxyapatites**

Poudres	$\Delta H^\circ$ (Joule/mole)	$\Delta S^\circ$ (Joule/mole K)
HAPs	11428	88.61
HAPnd	14603	100.80
HAPno	31055	163.60

#### VI.I .7. Effet de la présence d'agent complexant sur la sorption des ions $Ni^{2+}$



**Figure VI- 11 - Effet d'agents complexant sur le % d'élimination des ions  $Ni^{2+}$  en solution par les poudres d'hydroxyapatite ( $C_o=10^{-3}M$ , 4g/L, 120min, 60°C ;  $pH_i=5$ )**

D'après la figure VI-11, on constate que les taux d'élimination des ions  $Ni^{2+}$  sont élevés en absence d'agents complexant. En présence de la glycine ce taux baisse approximativement de moitié, ceci peut être expliqué par la formation du complexe Ni-glycine en solution compromettant l'échange d'ions qui se fait à la fois entre les ions  $Ca^{2+}$  et  $H^+$  du réseau apatitique et les ions  $Ni^{2+}$ .

La présence d'EDTA en solution a pour effet d'empêcher la fixation totale des ions  $Ni^{2+}$  sur l'hydroxyapatite. L'EDTA forme avec  $Ni^{2+}$ , en solution aqueuse, un complexe très stable lequel compromet l'échange entre les ions  $Ca^{2+}$  et  $H^+$  du réseau apatitique et les ions  $Ni^{2+}$  (Fernane .F et al 2010).

### VI.I. 8. Effet de la concentration initiale en ions $Ni^{2+}$ sur l'efficacité de sorption

Les figures VI-12 et VI-13 montrent que pour des concentrations initiales en ions  $Ni^{2+}$  de  $10^{-4}$  M, 90 % des ions  $Ni^{2+}$  sont éliminés en moins de 30min de contact. Pour des concentrations égales à  $10^{-2}$ M le pourcentage des ions  $Ni^{2+}$  éliminés est faible vu que 40% à 50% des ions  $Ni^{2+}$  sont éliminés au bout de 60 min de contact.

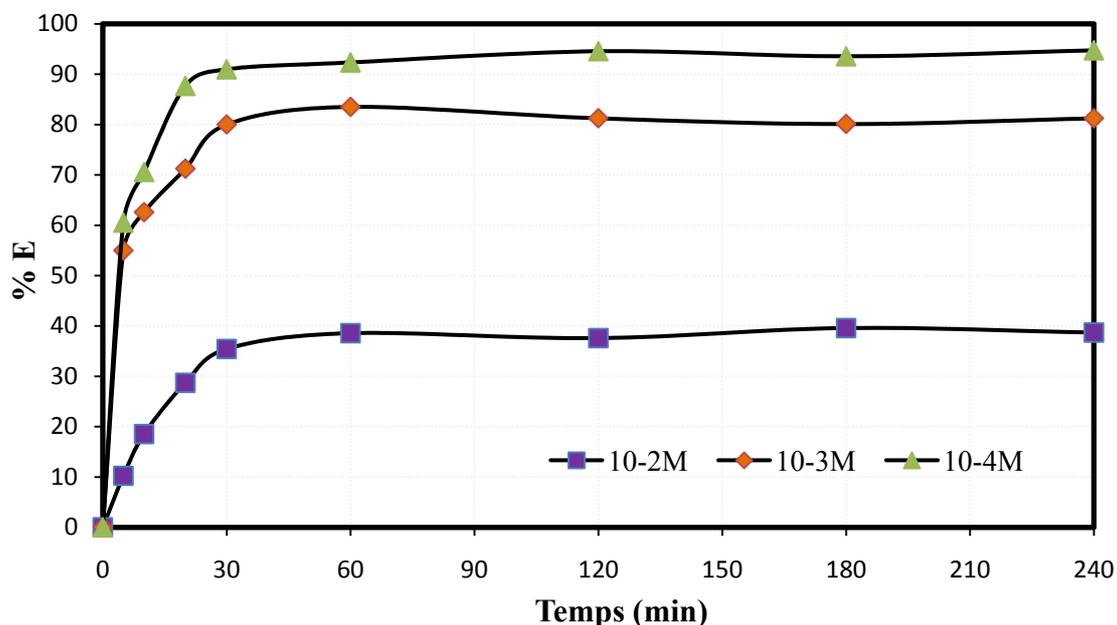
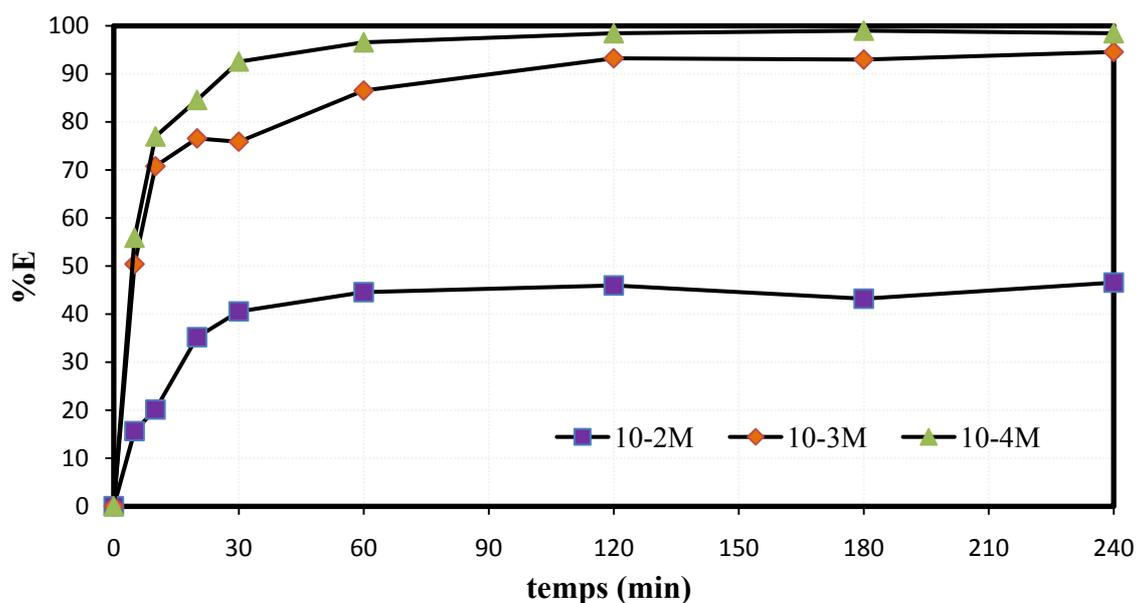


Figure VI- 12 - Evolution en fonction du temps du % d'élimination des ions  $Ni^{2+}$  par l'hydroxyapatite HAPs ( $R=4g/L$ ,  $T=60C^{\circ}$  ;  $pH_i=5$ )



**Figure VI-13 - Evolution en fonction du temps du % d'élimination des ions  $Ni^{2+}$  par l'hydroxyapatite HAPno ( $R=4g/L$  ;  $T=60^{\circ}C$  ;  $pH_i=5$ )**

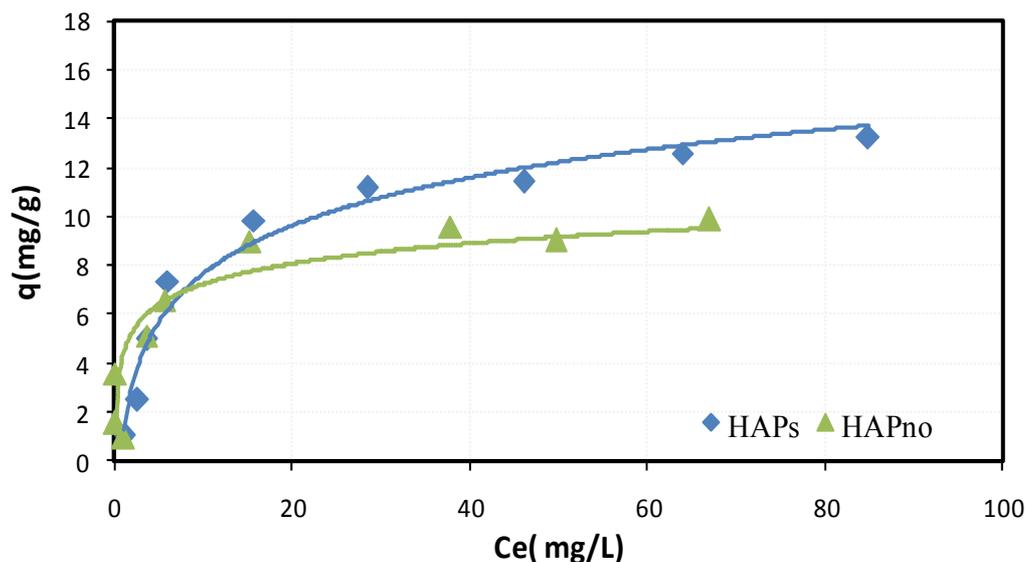
### VI.1.9. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies pour différentes concentrations initiales des solutions d'ions  $Ni^{2+}$  allant de  $10^{-4}M$  à  $3 \cdot 10^{-3}M$  avec un rapport solide/liquide de 4 g/l, un temps de contact de 2 heures et une température de  $60^{\circ}C$ .

Les deux isothermes représentés sur la figure VI-14 avec les poudres HAPno et HAPs ont la même allure et correspondent aux isothermes de type I. La quantité d'ions  $Ni^{2+}$  retenue par gramme d'apatite augmente plus au moins rapidement pour des faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre l'équilibre correspondant à une saturation des sites d'adsorption, et traduisant une adsorption en monocouche.

En traçant les transformées linéaires (voir Annexe III) des équations de Langmuir et de Freundlich (figures VI-15 et VI-16) nous déduisons les paramètres  $q_{max}$  et  $k_L$  de Langmuir rassemblés sur le tableau VI-6.

D'après les coefficients de corrélations entre les données expérimentales et les modèles testés, nous concluons que le modèle de Langmuir est le plus conforme aux données expérimentales d'équilibre. Le mécanisme impliqué serait donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants, en nombre limité.



**Figure VI- 14 - Isothermes d'adsorption des ions  $Ni^{2+}$  sur les poudres HAPs et HAPno (60°C, 120 min ; 4g/L ;  $pH_i=5$ )**

**Tableau VI-6 - Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir**

Paramètres	HAPs	HAPno
$q_{max}$ (mg/g)	10.940	13.646
$k_L$ (L/mg)	0.105	0.260
$R_L$	0.655 -0.0735	0.434-0.0622

Nous constatons que les capacités maximales  $q_{max}$  déduites du modèle de Langmuir sont en concordance avec les capacités déduites expérimentalement.

D'après le tableau VI-6, nous remarquons, que les facteurs de séparation sont dans tous les cas compris entre 0 et 1, ce qui démontre que le procédé d'adsorption du Ni sur l'hydroxyapatite dans la gamme de concentration allant de  $10^{-4}M$  à  $3.10^{-3}M$ , est favorable.

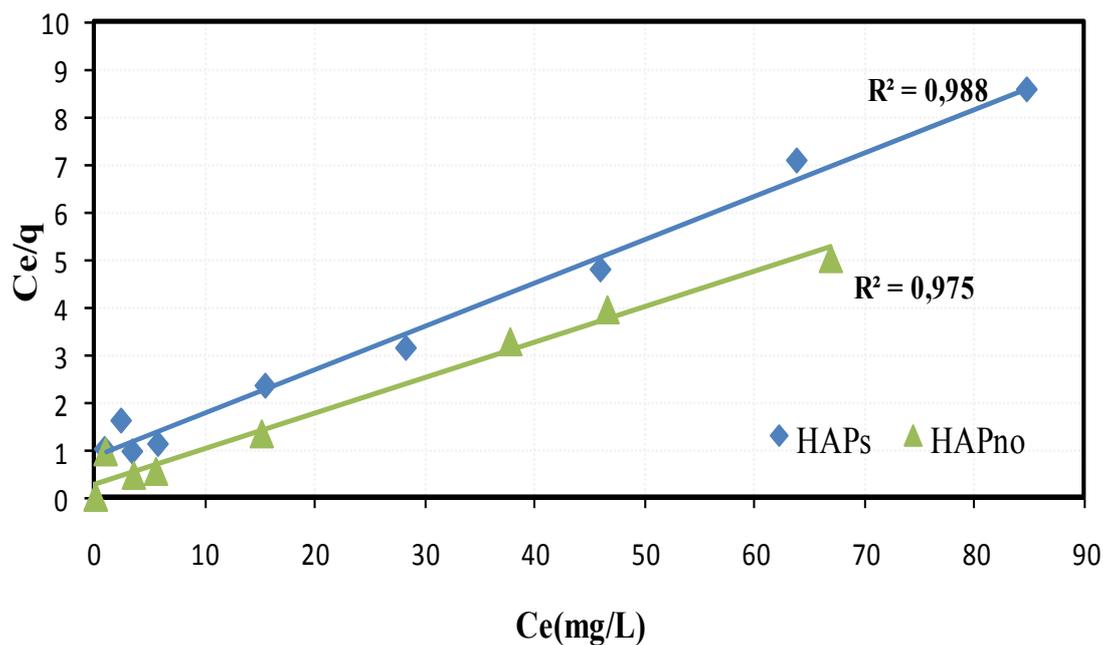


Figure VI-15 - Tracé des transformées linéaires de Langmuir

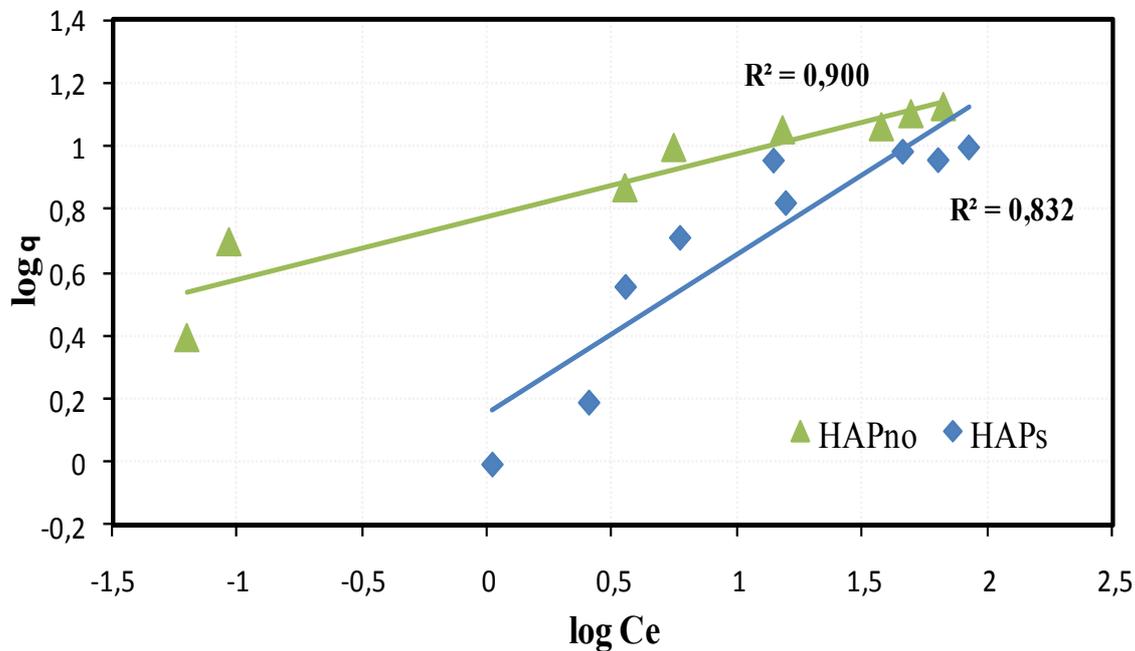


Figure VI-16 - Tracé des transformées linéaires de Freundlich

## Partie VI.II. Fixation des ions Ni (II) sur lits d'apatites

Dans cette partie, nous regroupons les résultats des expériences de fixation sur lits d'hydroxyapatite des ions  $Ni^{2+}$  présents dans des solutions synthétiques aqueuses. Une étude comparative entre l'efficacité des colonnes d'hydroxyapatites synthétique (HAPs) et naturelles (HAPno et HAPnd) vis-à-vis de la décontamination de solutions aqueuses chargées en ions  $Ni^{2+}$  sera envisagée. L'effet d'agents complexant en solution tels que l'EDTA et la glycine sur la sorption des ions  $Ni^{2+}$  sur colonne d'HAP sera également étudié. Les conditions opératoires choisies se situent dans un domaine où des études antérieures similaires ont été effectuées dans les conditions classiques de sorption du  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  ( Fernane .F et al 2006, 2007,2008 et 2010 ; Hadioui.M et al 2007).

### VI.II.1. Allure des courbes de rétention des ions $Ni^{2+}$ sur les lits de poudre d'apatite

Les figures VI-17 à VI-19 montrent que les courbes de variation de la quantité d'ions  $Ni^{2+}$  retenue par gramme d'apatite en fonction de celle introduite initialement sur le lit d'apatite présentent deux parties distinctes:

- La première partie, à moins de 5,871 mg de  $Ni^{2+}$  introduit par grammes d'apatite (300 ml de solution percolée), montre une variation croissante et linéaire de la quantité de nickel fixée en fonction de la quantité introduite initialement sur le lit d'hydroxyapatite. Cette linéarité est sans doute due à la vacance des sites d'adsorption situés à la surface des particules d'adsorbants.
- La seconde partie, au-delà de 5,871 mg de  $Ni^{2+}$  introduit par grammes d'apatite (300ml de solution percolée) laquelle montre des paliers d'équilibre dus à l'occupation des sites d'adsorption situés à la surface des particules d'adsorbants.

On constate que pour toutes les concentrations, l'hydroxyapatite naturelle donne de meilleures capacités d'adsorption comparativement à l'hydroxyapatite synthétique. Ceci est encourageant puisque l'apatite naturelle est abondante dans la nature sous des formes variées et pourrait donc être utilisé à des fins de dépollution à moindre coût.

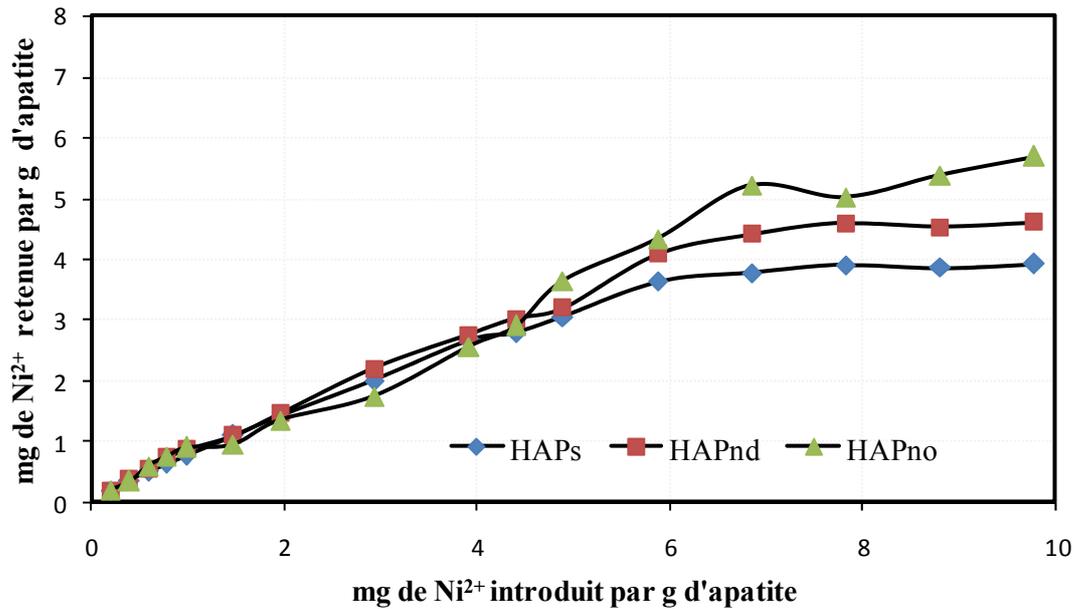


Figure VI-17 - Evolution de la quantité de nickel retenue par gramme d'apatite en fonction de la quantité introduite initialement sur le lit des poudres HAPs, HAPnd et HAPnd ( $C_0=10^{-3}M$  ; 3g d'HAP ; 2.5ml/min ;  $pH_f=5$ )

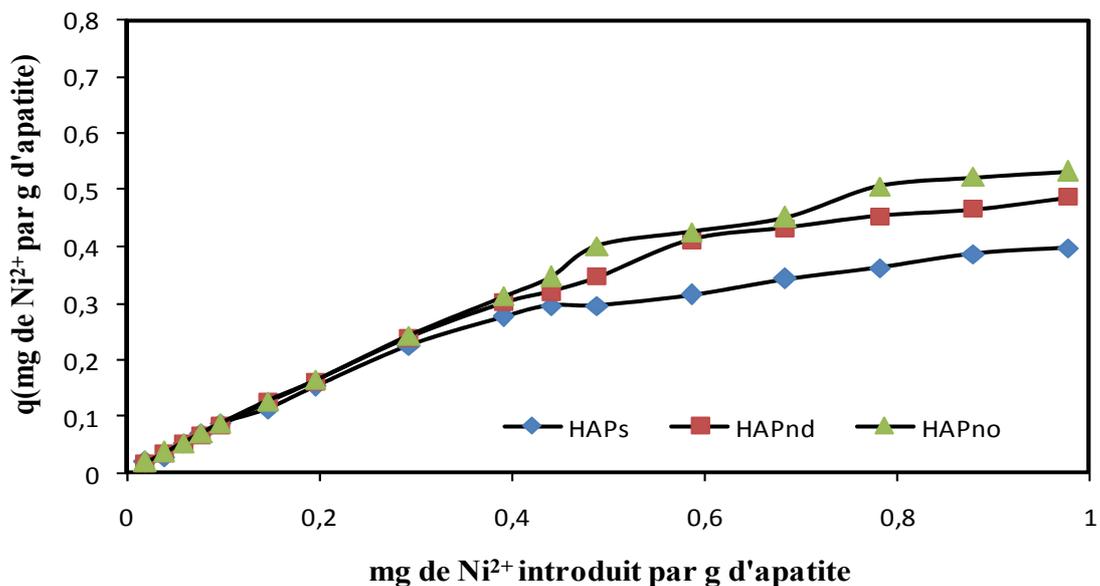
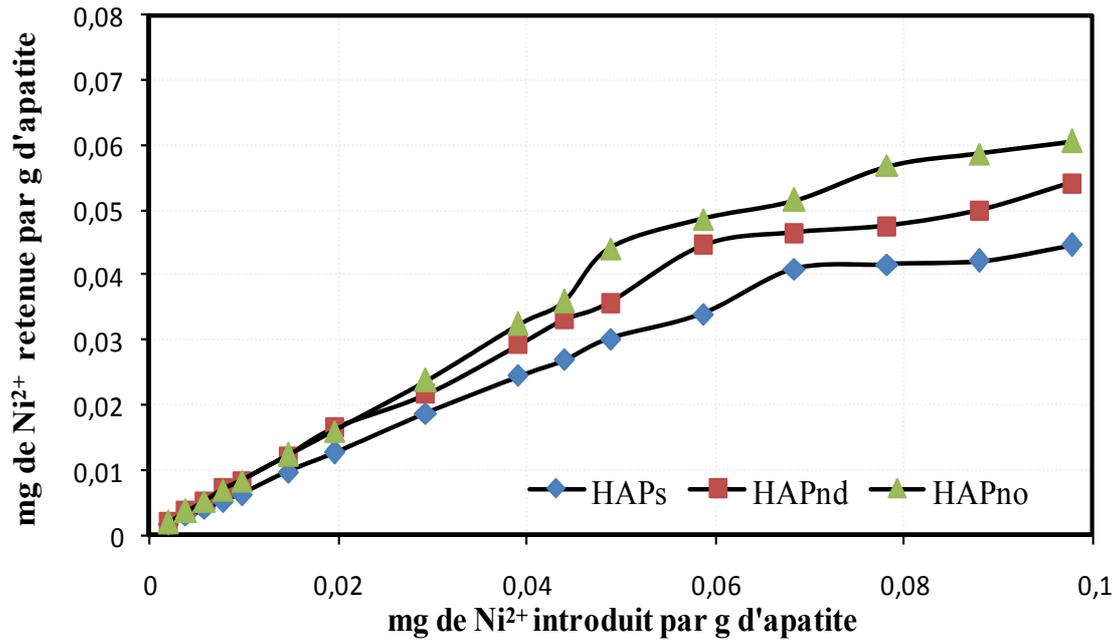


Figure VI-18 - Evolution de la quantité de nickel retenue par gramme d'apatite en fonction de la quantité introduite initialement sur le lit des poudres HAPs, HAPnd et HAPno ( $C_0=10^{-4}M$  ; 3g d'HAP ; 2.5ml/min ;  $pH_f=5$ )



*Figure VI- 19 - Evolution de la quantité de nickel retenue par gramme d'apatite en fonction de la quantité introduite initialement sur le lit des poudres HAPs, HAPnd et HAPno ( $C_0=10^{-5}M$  ; 3g d'HAP ; 2.5ml/min ;  $pH_i=5$ )*

## VI.II. 2. Effet de la concentration initiale en ions $Ni^{2+}$ sur l'efficacité de sorption

Nous représentons sur les figures VI-20 à VI- 22 l'évolution du taux d'élimination des ions  $Ni^{2+}$  retenue par les lits d'hydroxyapatites en fonction du volume de la solution percolée et ce pour différentes concentrations initiales de la solution d'ions  $Ni^{2+}$  .

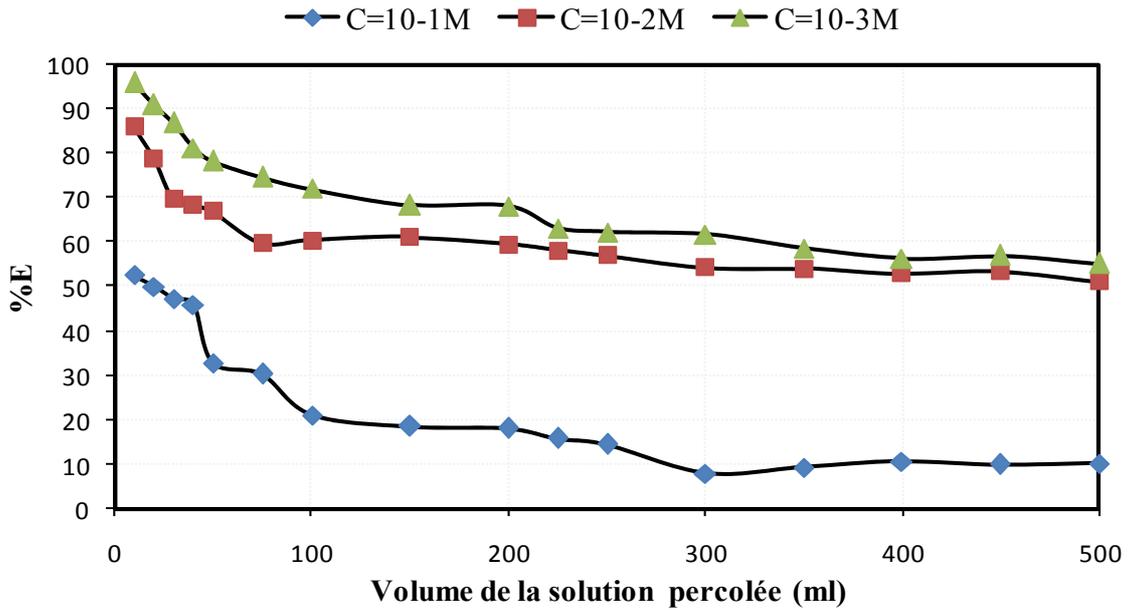


Figure VI - 20 - Evolution du % d'élimination des ions  $Ni^{2+}$  en fonction de volume de la solution percolée sur le lit de poudre HAPs (3g d'HAPs; 2.5ml/min ;  $pH_i=5$ )

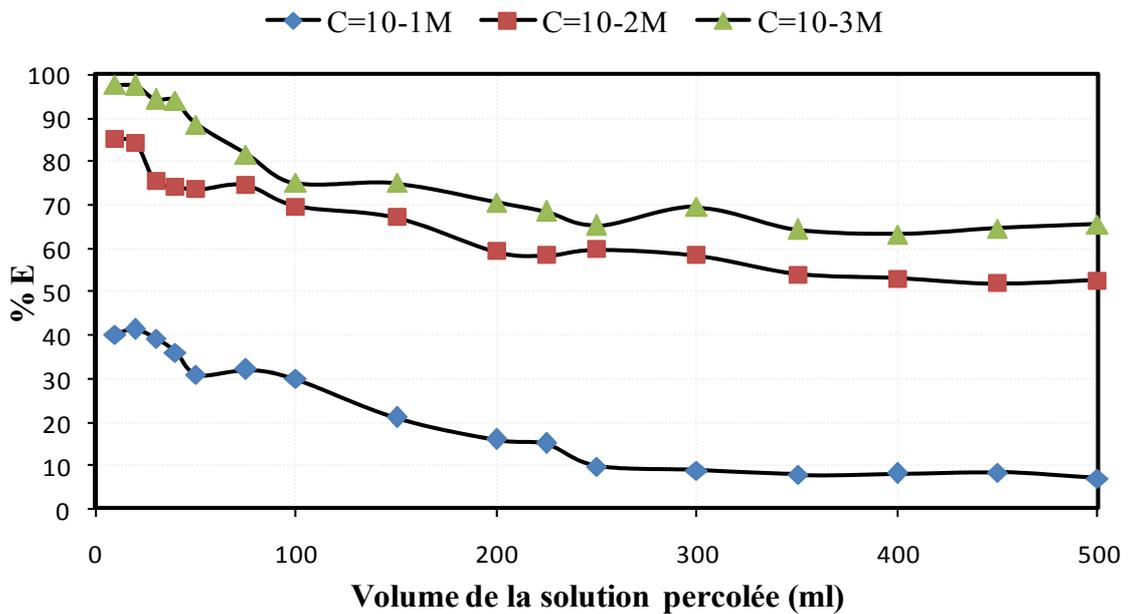
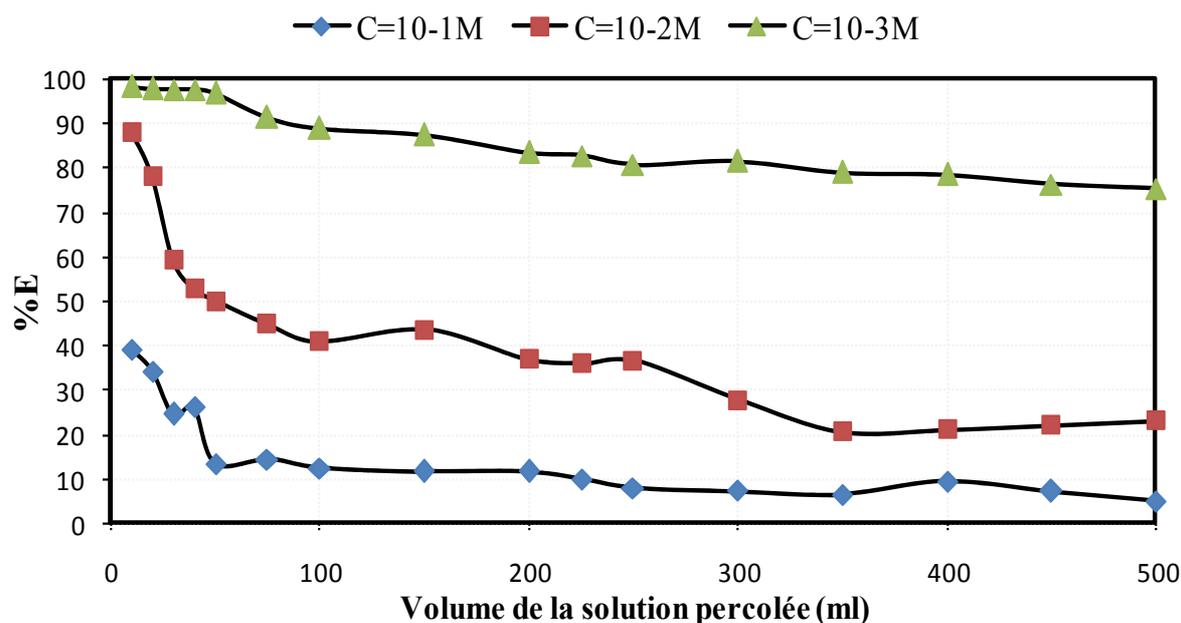


Figure VI - 21 - Evolution du % d'élimination des ions  $Ni^{2+}$  en fonction de volume de la solution percolée sur le lit de poudre HAPnd (3g d'HAPnd ; 2.5ml/min ;  $pH_i=5$ )



**Figure VI-22- Evolution du % d'élimination des ions  $Ni^{2+}$  en fonction de volume de la solution percolée sur le lit de poudre HAPno (3g d'HAPno ; 2.5ml/min ;  $pH_i=5$ )**

Des résultats présentés sur les figures VI-20 à VI-22 nous pouvons déduire que les colonnes des poudres d'hydroxyapatites sont beaucoup plus efficaces pour les faibles concentrations des solutions d'ions  $Ni^{2+}$ . En effet, les % d'élimination des ions  $Ni^{2+}$  par les lits d'apatite représentent en moyenne 90%, 60% et 20% de la quantité introduite initialement respectivement pour la plus faible ( $10^{-3}M$ ) et la plus grande concentration initiale ( $10^{-1}M$ ).

Nous pouvons conclure que la concentration initiale en ions  $Ni^{2+}$  des solutions percolant les lits de poudre d'apatite est un facteur déterminant pour obtenir une forte décontamination. La colonne de poudre d'apatite est très efficace lorsque le nickel est introduit en faible concentration.

### VI.II. 3. Evolution du pH en fonction du volume de la solution percolée

L'évolution du pH de la solution effluente en fonction du volume de la solution introduit sur le lit d'apatite peut nous orienter sur le type de mécanisme mis en jeu lors de la sorption de ces ions par les poudres apatitiques.

Les figures VI-23 à VI-25 montrent que l'évolution du pH en fonction de la quantité d'ions  $Ni^{2+}$  introduit par gramme d'apatite est liée directement à la nature de l'apatite : synthétique ou naturelle et à la concentration initiale de la solution métallique. Il semble que

la poudre d'apatite synthétique HAPs joue un rôle tampon sur la solution effluente plus que les deux apatites naturelles HAPno et HAPnd (figure VI-23).

Par ailleurs, l'évolution du pH enregistrée sur les trois figures peut être expliquée comme suit : Le mécanisme d'adsorption des ions  $Ni^{2+}$  par les poudres d'hydroxyapatites impliquerait un processus d'échange d'ions qui se fait à la fois entre les  $Ca^{2+}$  et  $H^+$  du réseau apatitique et les ions  $Ni^{2+}$ . Les  $H^+$  libérés ainsi tendent à abaisser le pH de la solution mais le pouvoir tampon de l'hydroxyapatite l'emporte sur l'effet des  $H^+$ , d'où l'allure des courbes obtenu (Sheha.R.R et al 2007).

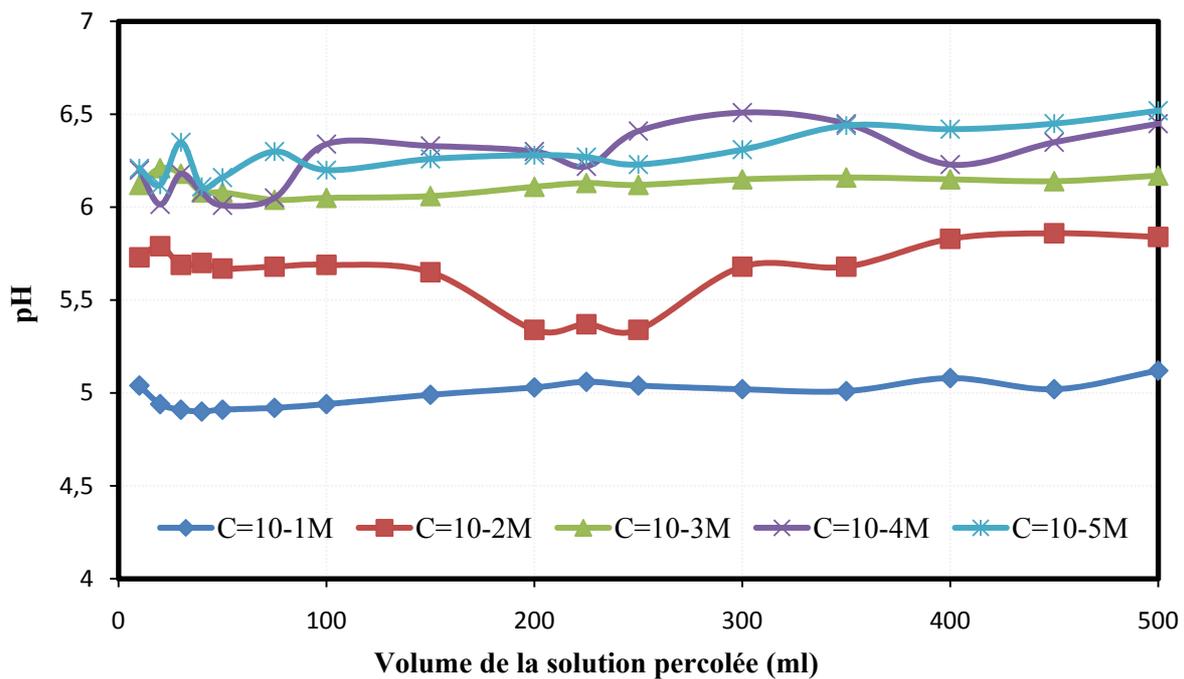


Figure VI -23 - Evolution du pH en fonction du volume de la solution percolée à travers le lit d'HAPs (3g d'HAPs ; 2.5ml/min ;  $pH_i=5$ )

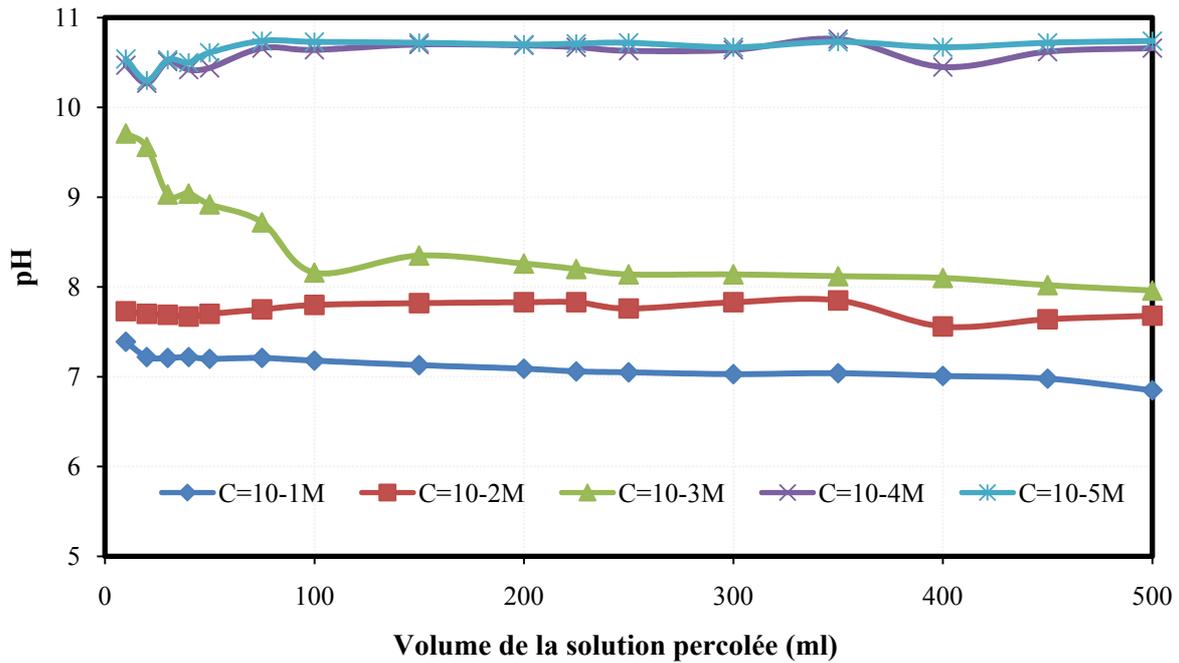


Figure VI-24 - Evolution du pH en fonction du volume de la solution percolée à travers le lit HAPnd (3g d'HAPnd ; 2.5ml/min ;  $pH_i=5$ )

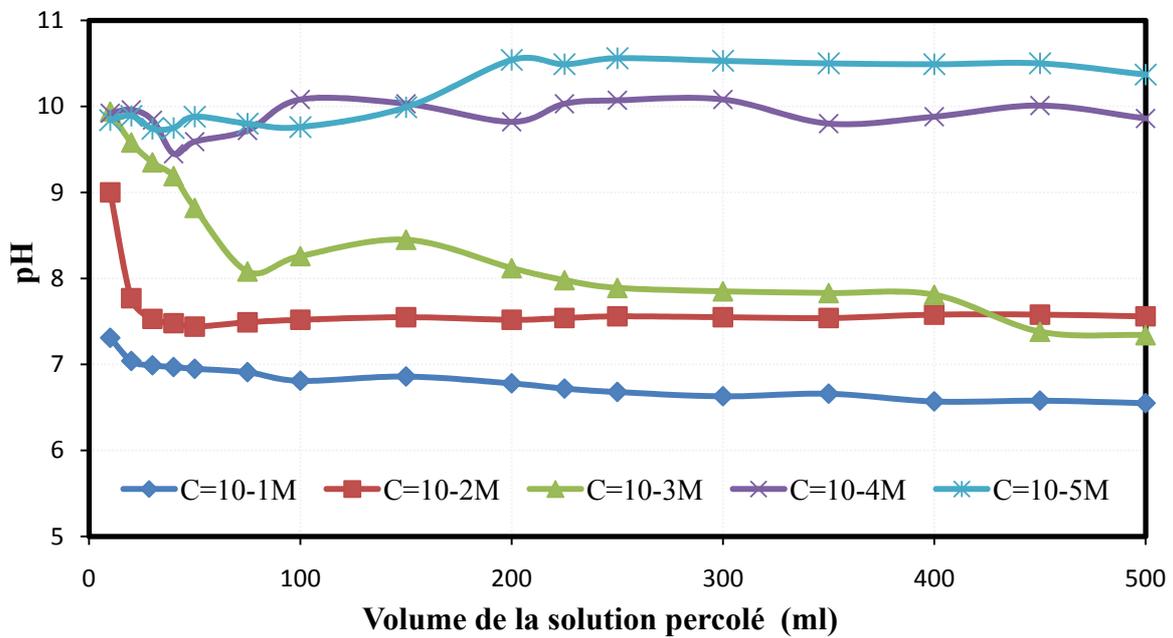


Figure VI-25 - Evolution du pH en fonction du volume de la solution percolée à travers le lit d'HAPno (3g d'HAPno ; 2.5ml/min ;  $pH_i=5$ )

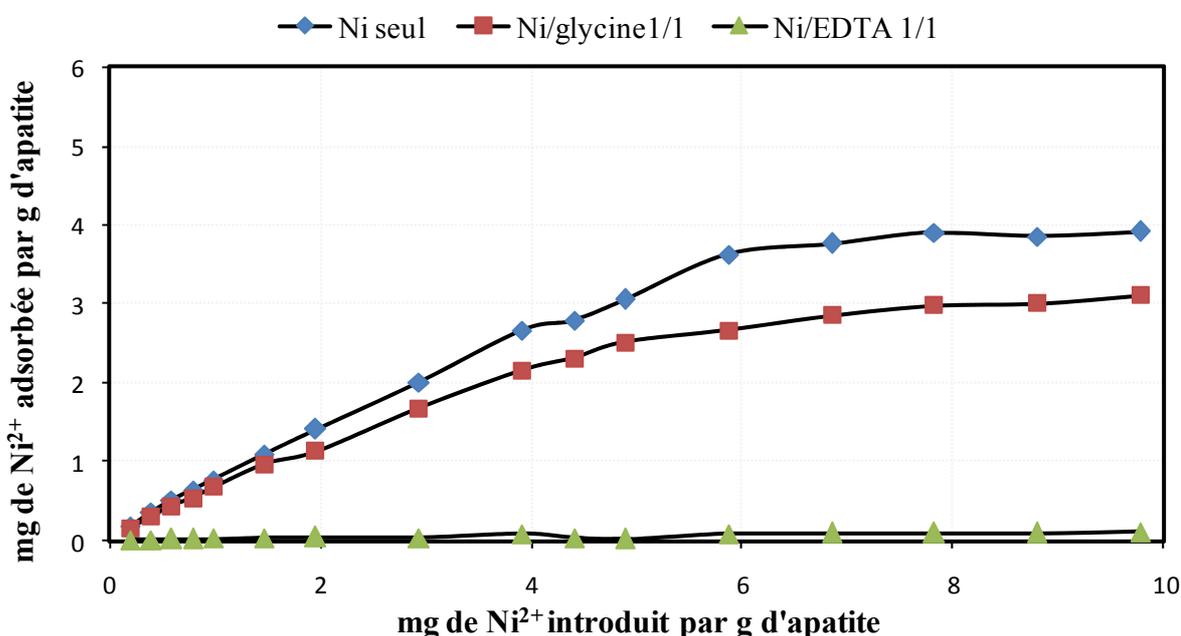
#### VI.II. 4. Effet de la présence d'agent complexant en solution sur la sorption des ions $Ni^{2+}$ par les lits de poudre d'apatite

Les figures VI-26 à VI-28, montrent qu'en présence d'agent complexant, la capacité de sorption des colonnes de poudre d'HAP devient faible.

La présence de la glycine en solution diminue la capacité de sorption des colonnes de poudre d'HAP de moitié par rapport au cas de la présence du nickel seul en solution. Ceci est dû sans doute à la formation du complexe Ni-glycine en solution compromettant l'échange d'ions qui se fait à la fois entre les ions  $Ca^{2+}$  et  $H^+$  du réseau apatitique et les ions  $Ni^{2+}$ .

La présence d'EDTA en solution a pour effet d'empêcher la fixation totale des ions  $Ni^{2+}$  sur les poudres d'HAP. L'EDTA forme avec  $Ni^{2+}$  en solution aqueuse, un complexe très stable de couleur bleue.

Une étude de sorption d'ions  $Cu^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  sur lits de poudres d'apatite en présence d'agents complexant (EDTA, glycine, Ethylènediamine) a montré que le taux de rétention de ces ions est très faible en présence de glycine ou d'Ethylènediamine et quasiment nul en présence d'EDTA (Fernane .Fet al 2010 ; Hadioui .M 2007).



*Figure VI-26 - Evolution de la quantité de nickel adsorbée par gramme d'apatite en fonction de celle introduite initialement sur le lit de poudre HAPs ( $C_0=10^{-3}M$  ; 3g d'HAPs ; 2.5ml/min ;  $pH_i=5$ )*

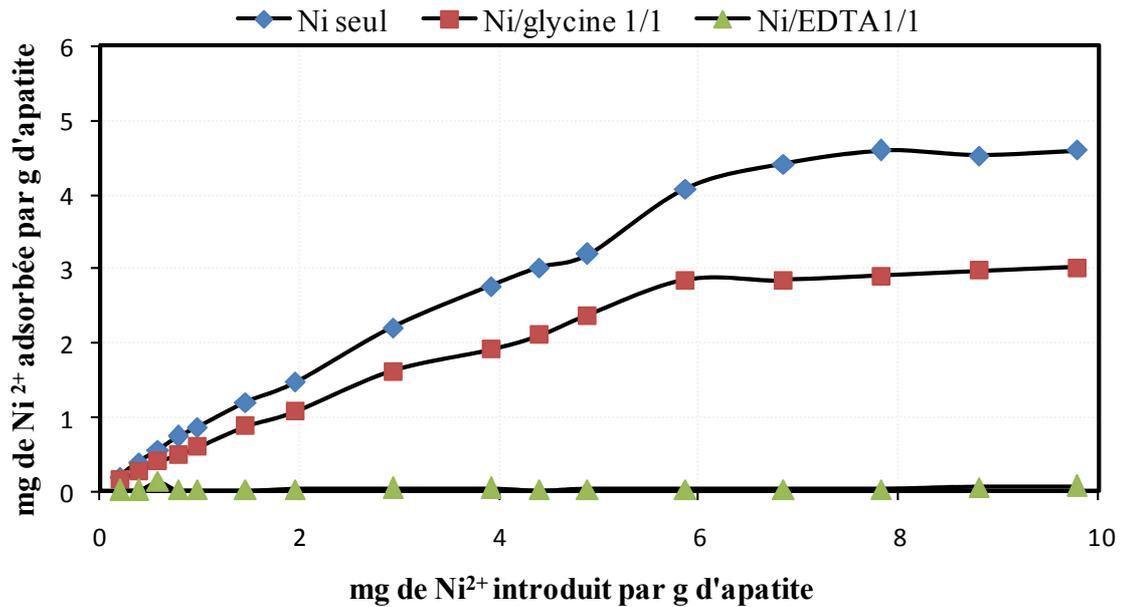


Figure VI-27 - Evolution de la quantité de nickel adsorbée par gramme d'apatite en fonction de celle introduite initialement sur le lit de poudre HAPnd ( $C_0=10^{-3}M$  ; 3g d'HAPnd; 2.5ml/min ;  $pH_i=5$ )

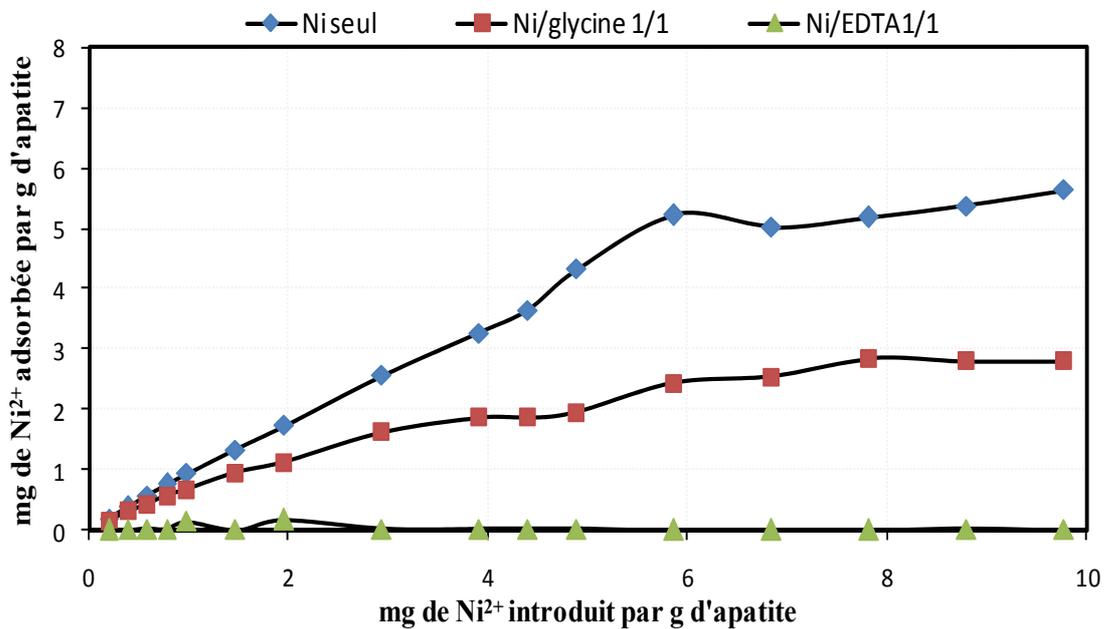


Figure VI-28 - Evolution de la quantité de nickel adsorbée par gramme d'apatite en fonction de celle introduite initialement sur le lit de poudre HAPno ( $C_0=10^{-3}M$  ; 3g d'HAPno ; 2.5ml/min ;  $pH_i=5$ )

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail est le traitement de solutions synthétiques chargées en ions  $\text{Ni}^{2+}$  par adsorption sur hydroxyapatites naturelles issu d'os de canard (HAPno) et de dents (HAPnd) et hydroxyapatite synthétique (HAPs).

Deux modes de sorption ont été étudiés : le mode discontinu (batch) et continu (les lits d'apatite). Plusieurs paramètres influençant la capacité de sorption tels que la température, la concentration initiale, le rapport solide/liquide, l'effet d'agent complexant en solution ont été considérés.

1- L'étude en batch de la sorption du nickel sur les poudres d'hydroxyapatites a montré l'efficacité de ces adsorbants pour l'élimination des ions  $\text{Ni}^{2+}$ . Les résultats obtenus montrent que les poudres d'hydroxyapatites naturelles sont autant efficaces que la poudre synthétique. Nous avons enregistré une capacité d'adsorption d'environ 12 mg d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  par grammes d'apatite HAPno correspondant à un taux d'élimination autour de 85% ; 8 à 10 mg d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  par grammes d'apatite HAPnd et HAPs correspondant à un taux d'élimination situé entre 60% et 70%.

- ✓ Les cinétiques d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur les poudres HAPno, HAPnd et HAPs sont du pseudo second ordre.
- ✓ Le mécanisme d'adsorption sur hydroxyapatite est probablement un échange d'ions, avec comme cations échangeable  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{H}^+$  de la structure apatitique.
- ✓ L'étude de l'effet de la température a montré que la quantité adsorbée en  $\text{Ni}^{2+}$  par la poudre HAP croît avec l'augmentation de la température.
- ✓ L'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur les poudres d'hydroxyapatites est un processus spontané et endothermique caractérisé par un désordre du milieu. Les faibles valeurs de  $\Delta H^\circ$  confirment bien que les interactions entre les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et les poudres d'hydroxyapatites sont de nature physique.
- ✓ L'étude de l'effet d'agent complexant en solution a montré que la quantité de  $\text{Ni}^{2+}$  adsorbée est faible en présence de la glycine et est quasiment nulle en présence d'EDTA.
- ✓ La modélisation de l'équilibre d'adsorption montre que le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme de fixation du nickel sur la poudre HAP.

2- L'étude de la sorption des ions nickel sur les lits d'hydroxyapatites naturelles et synthétique a montré que la capacité d'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  seul en solution est très élevée, l'hydroxyapatite naturelle HAPno et HAPnd donne un meilleur résultat (de l'ordre de 5mg/g) comparé à l'hydroxyapatite synthétique HAPs (de l'ordre de 3mg/g).

- ✓ Par ailleurs, l'évaluation des quantités d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  fixées par grammes d'apatite a permis de déduire que les lits d'hydroxyapatites sont très efficaces pour le traitement de solutions aqueuses contenant du nickel présent seul en solution.
- ✓ L'interférence de molécules organiques complexantes sur la performance de ce dernier a été mise en évidence. Il demeure donc un champ d'expérimentation ouvert concernant les conditions limites d'utilisation des hydroxyapatites pour la décontamination de milieux naturels, biologiques et industriels.

Les résultats obtenus pour la sorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en milieu aqueux par les apatites naturelles permettent de penser que ces matériaux apatitiques pourraient être avantageusement utilisés dans le domaine de la dépollution des eaux usées et effluents industriels donc il serait très judicieux qu'à l'avenir, l'accent soit mis sur :

- ✓ Le potentiel des matériaux naturels pour l'adsorption des polluants métalliques dans des effluents réels et les milieux biologiques riches en molécules organiques capables de complexer les cations métalliques en solution.
- ✓ La perspective d'utilisation de ces matériaux à l'échelle industrielle.

Ceci, dans le but d'associer la réduction des coûts des procédés de traitement des eaux contaminés avec la valorisation de matériaux naturels.

## Références bibliographiques

- Abdel-halim.S.H, Shehata .A.M.A et El shamat M.f (2003)**, Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of naturel materials. Water research, vol.37.
- Abdelouahab. C (1987)**, Elimination sur quelques argiles bentoniques algériennes des métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(2) et Zn(2), thèse de magister U.S.T.H.B Alger.
- Admassu. W et Bresse. T (1999)**, Feasibility of using natural fishbone apatite as a substitute for hydroxyapatite in remediating aqueous heavy metals. Journal of Hazardous Materials, vol. B69, p 187-196
- Al-qodah .Z (2000)** Water. Res. 34(17),p 4295-4303.
- Arden .T.V et Dardel. F (1985)**, Echange d'ions, Techniques de l'ingénieur.
- Andrés.Y, Faur-Brasquet.C, Gérante.C et le Cloirec.P (2007)**, Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau. Techniques de l'ingénieur (M8000), p1-14.
- Arnic. N, Lanhers. M. C, Laurenot. F, Podor. R, Montiel. A et Burnel. D (2003)**, Environnemental pollution, p 124 .139.
- Audubert. F (1995)**, Mise au point d'une matrice apatitique pour le confinement de l'iode 129. Thèse de doctorat : INP de Toulouse, p210 .
- Bailliez .S (2003)**, Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique : Processus cinétiques et transfert thermique. Thèse de doctorat. Ecole doctorale Chimie Lyon.
- Bailliez. S & Nzihou. A (2004)**, The kinetics of surface area reduction during isothermal sintering of hydroxyapatite adsorbent », Chem. Eng. J, vol. 98, 141–152.
- Benassa. M et Ozil. P (1996)**, Biosorption du cadmium par la chitine, mise en évidence par microscopie électronique à balayage premier séminaire magrébin sur l'eau, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (Algérie).
- Benmoussa. A, Delaurent. C et Lacout. J. L (1996)**, Determination of cholecalciferol and related substances by calcium phosphate hydroxyapatite and calcium phosphate fluoroapatite high performance liquid chrpmatography, Journal of chrpmatography A, 731, p 153-160.
- Biney .Ch, Amazu A.T, Calamari .D, Kaba .N, Mbome I.L et Naeve. H.S (1991)**, Etude des métaux lourds présents dans l'environnement aquatique africain.
- Blais .J.F, Dufresne.S et Mercier .G (2000)**, Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. Rev. Sci. Eau, 12 (4), 687-711.
- Boisson. J, Ruttens. A, Mench. M et Vangronsveld. J (1999)**, Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils : Part1 : Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plan metal accumulation, Environmental pollution 104, 225-233.
- Bruno Fosset et al (2004)**, Chimie tout en un MPSI-PTSI cours et exercices corrigés-p239, éd. DUNOD.
- Buch. A (1989)**, Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel (2) par la 2-éthylhexanaloxime et un mélange de 2-éthylhexanaloxime et d'acide di-2-(éthylhexyl) phosphorique. Thèse de doctorat de l'université Paris6 spécialité chimie analytique.

- Damia. C (2005)**, Élaboration de poudres et de dépôts d'hydroxyapatite à haute et basse température pour applications biomédicales, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse.
- Dong. Y. Li et Zhang. J. X (2003)**, Hua, Chemosphere 51-369.
- Cabanes. F (2006)**, Dephosphatation des effluents : Précipitation et valorisation du phosphore. Thèse de Doctorat : INP de Toulouse (France).
- Cardot. C (1999)**, Les traitements de l'eau. Première édition .paris: TEC et Doc ,247p.
- Carpena. J, Donnazzon. B et Lacout. J. L (1996)**, Matériaux de blocage des assemblages de combustibles usés dans les conteneurs, dans l'option d'un stockage direct : apatites naturelles ou ciments apatitiques, Rapport interne C.E.A.S.E.P 96 n°439.
- Casas. S (2005)**, Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de Doctorat de l'université du sud Toulon Var, 276p.
- Chataurvedi.P.K, Seth.C.S et Misra.V (2006)**, Sorption Kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent( humus soil and hydroxyapatite), Chemosphere 64,p1109-1114.
- Chen J .P et Lin .M (2001)**, Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption on to commercial H-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. Water Research,vol.35,pp.2385-2394.
- Cheng. K, Han. G, Weng. W, Qu. H, Du. P, Shen. G et Yang. J (2003)**, Materials Research Bulletin 38 (2003) 89.
- Chitour. C.E. (1992)** Chimie des surfaces. Vol. II ed. OPU.
- Coles .C. A et Rao. S. R (2000)**, R. N. Yong, Environ. Sci. Techol. 34 - 996.
- Delourme .A (1996)**, Etude de la fixation des ions cadmium sur une hydroxyapatite calcique. Maîtrise de chimie analytique, Paris (France).
- Duc. M (2002)**, Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide. Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes. Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris.
- El Hammari. L, Laghzizil. A, Barboux. A et Lahlil. K (2004)**, Crystallinity and fluorine substitution effects on the proton conductivity of porous hydroxyapatites, J. Solid State Chem, vol. 177, 134–138.
- Elliott .J.C (1994)**, Structure and chemistry of the apatites and other orthophosphates, Studies in inorganic chemistry 18, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo.
- Elouear .Z, Bouzid .J, Boujelben .N et Montiel.A (2008)** , Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, Journal of Hazardous Materials 156 ,p 412–420.
- Fedoroff . M, Jeanjean. J, Rouchaud. J. C, Mazerolles . L et Jones.H, (1999)**, Sorption kinetics and diffusion of cadmium in calcium hydroxyapatite, J. Solid State Sci., 1, p 71-84.
- Fernane. F, Mecherri. M. O, Lounici. H, Hadioui. M et Harrache. Z (2006)**, Kinetic and sorption isotherms of cadmium, copper and nickel ions on two synthetic hydroxylapatites. From Journal de la Societe Algerienne de Chimie , 16(2),p 127-138.
- Fernane. F (2007)**, Etude des interactions entre les matériaux fixateurs et les métaux en vue de leurs récupération des résidus industriels, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (Algérie).

- Fernane. F, Mecherri .M.O, Sharrock .P, Hadiouia .M, Lounici.H et Fedoroff. M (2008)**, Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxylapatite particles, materials characterization 59,p 554-559.
- Fernane . F, Mecherri. M.O, Sharrock. P, Fiallo. M et Sipos. R (2010)**, Hydroxyapatite interactions with copper complexes, Journal of Materials Science and Engineering C3, p 1060–1064.
- Frenzel. R.W, Witmerand. G. W, Starky. E. E (1990)**, Heavy metal concentrations in a lichen of Mt Rainier and Olympic NATIONAL Parks, Washington, U.S.A , Bull Environ Contam Toxicol. 44: p158-164, New-York (USA).
- Gupta Neha ,Atul Kushwaha. K, Chattapodhyaya.M.C (2011)**, Adsorptive removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. Journal of the Taiwan institute of chemical engineers.
- Hadioui .M (2007)**, Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse, thèse de doctorat, université Paul Sabatier, Toulouse (France).
- Hadioui.M, Mecherri. M. O, Sharrock. P (2007)**, Heavy metal ions uptake by hydroxylapatite ,From Monograph Series of the International Conferences on Coordination Chemistry held periodically at Smolenice in Slovakia , p 270-276.
- Hagemann. R (1993)**, Les réactions nucléaires d'Okolo-Réaction nucléaire spontanée et enfouissement naturel , RGN, N° 2, p 122.
- Hall K.R, Eagleton L.C, Acrivos .A, Vermeulen .T (1966)**, Ind. Eng. Chem. Fundam, 5,p 212.
- Hashida .M, Semerok.A, O. Gobert, G. Petite, Y. Izawa, and J.-F. Wagner (2002)**, Ablation threshlod dependence on pulse duration for copper. Appl. Surf. Sci., 197–198 : p 862–867.
- Ho.Y.S et Mckay,G (1998)**.A comparison of chimisorption kinetic models applied to poluant removal on various sorbents. Trans IChemE,76 (part B)
- Ho.Y.S (2003)**, Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. Water Res. 37, p 2323–2330.
- Ho. Y.S (2006)**, Review of second-order models for adsorption systems.journalof hazardous materials.B136, p 681-689.
- Hodson. M. E, Valsami-Jones. E, Cotter-Howells. J. D, Dubbin. W. E et Kemp. J (2001)**, Effet of bone meal (calcium phosphate) amendments on metal release from contaminated soils-a leaching column study, Environemental pollution 112, p233-243.
- Horvath .G. J, Harris .R. C et MATRAW. H. C (1992)**, Marine pollution bulltin, USA, 5, N12, p182-193
- Jeanjean.J, Vincent. U et Fedoroff. M (1994)**, Structural modification of calcium hydroxyapatite induced by sorption of cadmium ions, J. of Solid State Chemistry, 108, p 68 – 72.
- Jeanjean. J, Rouchaud. J. C, Tran. L et Fedoroff. M (1995)**, Sorption of uranium and other heavy metals on hydroxyapatite, J.Radioanal. Nucl. Chem, Letters.
- Jeanjean. J, McGrellis. S, Rouchaud. J. C, Fedoroff. M et Rondeau. A (1996)**, A crystallographic study of the sorption of cadmium on calcium hydroxyapatites : Incidence of cationic vacancies, J. Of Solid State Chemistry , 126, p195-201.

- Kabdasli. I, Gurel. M et Tunay. O (2000)**, Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental technology*, vol.21, p1147-1155.
- Kaya .A et Oren.A. H (2005)**, Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, B125, p183-189.
- Koch. J et Von Bohlen. A.R (2004)** Hergenröder, and K. Niemax. Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto and nanosecond laser ablation of brass. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 : p267–272.
- Kompf .W, Shmit Verlag. E, Berlin (1983)**, BIEE-FELD, p1934.
- Kim,K.W et Kang,S.Y (2006)**, Bacterial biosorption of trace Elements. Trace elements in the environment p325-340.
- Kuianwan.T.A, Chan G.Y, Lo.W.H et Babel.S (2006)**, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*.118,p83-98.
- Landi. E, Tampieri. A, Celotti. G, Vichi. L & Sandri. M (2004)**, Influence of synthesis and sintering parameters on the characteristics of carbonate apatite , *Biomater*, vol. 25, p1763–1770.
- Lateb.Y (2010)**, Utilisation de matériaux naturels ou synthétiques pour la décontamination de solutions chargées en métaux lourds. Essai d'application à des effluents industriels, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (Algérie).
- Lefebvre.D.D et Edwards .C (2010)**, Decontaminating Heavy Metals from Water Using photosynthetic Microbes. *Emerging environment Tehnologies* p 57-73.
- Laperche. V, Traina. S. J (1998)**, Adsorption of metals by Geomedia, Chp 11 p 255.
- Lequime. B (1987)**, colloque sur la pollution de l'air par le transport, Paris, 2-3 Juin.
- Liu . Y, Hou . D & Wang. G (2004)**, A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods », *Mat. Chem. Phys.*, vol. 86, 69–73.
- Loos-Neskovic. C. et al (2000)**, Etude du mécanisme de sorption de césium sur des hexacyanoferrates insoluble-Application à la décontamination des effluents radioactifs, CNRS (France).L.P.S, Rapport d'activité 1996-2000.
- Ma. Q.Y, Traina. S.J, Logan. T.J (1993)** Ryan, *Environ. Sci. Technol.* 27 , p1803.
- Ma. Q.Y, Traina. S.J, T.J. Logan, J. A (1994)**. Ryan, *Environ. Sci. Technol.* 28 , p408.
- Ma .Q. Y, Logan. T. J, Traina. S. J (1995)**, Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. *Environ. Sci. Technol.* vol. 29, p 1118-1126.
- Ma .Q. Y (1996)**, *J. Environ Qual.* 25 ,p 1420.
- Mathai Mathew and Shozo Takagi (2001)**, Structures of Biological Minerals in Dental Research , *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 106, p 1035–1044.
- McKay .G, Ho Y.S, Ng J.C.Y, (1999)**, Biosorption of copper from wastewater. *Review Separation and Purification methods*, .28 (1), p87- 125.
- McGrellis. S, Serafini. J. N, Jeanjean. J, Pastol. J. L, Fedoroff. M (2001)**, Separation and Purification Technology 24, p129.
- Misra. D. N, Bowen. R. L and Wallace. B. M (1975)**, Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. VIII-Nickel and copper ions on hydroxyapatite; Role of ion exchange and surface nucleation, *J. of colloid and interface science*, volume 51 N1.
- Mobasherpour, I. et al (2010)**, Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nano-crystalline calcium hydroxyapatite. *Journal of Saudi Chemical Society*.

- Monteil-Rivera.F, Fedoroff.M, Jeanjean.J, Minel.M, Barthes .M.G et Dumonceau.J (2000)**, Sorption of Selenite on hydroxyapatite : An Exchange Process, *Journal of Colloid and Interface Science* 221,291-300.
- Pal.A et Paul.A.K (2008)**.Microbial extracellular polymeric substances : central elements in heavy metal bioremediation. *Indian journal of Microbiology*, 48, p 49-64.
- Paul Pascal (1963)**, Nouveau traité de chimie minéral.
- Peng.J.F,Song .Y.h,Yuan.P ,Cui.X.Y et Qiu.G.I (2009)**,The Remediation of Heavy Metals contaminated sediment.*Journal of hazardous Marerials*,161,p 633-640.
- Qi Ying Ma, Samuel. J (1993)**, tralna , and terry J.logan, insitu lead immobilization by apatite , *environ.Sci.Technol.*27 p1803-1810.
- Rachedi M.H, Bahdja K, Zineh A et Hamad .M (1999)**, Adsorption de l’octaéthylprophyrine de nickel sur les apatites phosphocalciques. *J.Chim.Phys*, 96, p 706-724.
- Raicevic. S, Kaludjerovic-Radoicic. T et Zouboulis. A. I (2005)**, *Journal of Hazardous Materials B*, p117 - 141.
- Raynaud. S, Champion. E et Bernache-Assolant. D (2002)**, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio. Calcination and sintering , *Biomat.*, vol. 23, p 1073–1080.
- Rio. J. G, Sanchez. P, Morando. P. J et Cicerone. D. S (2006)**, *Chemosphere* 64 , p1015.
- Ruthven .D.M (2008)**, Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids.*Molecular Sieves*,7, p 1-43.
- Rytwo .G and Ruiz-Hitzky. E (2003)**, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 71 , p. 751.
- Sattler .K et Freindt .H.J (1995)**, Thermal separation process: Principles and design. Weinhein: VCH, p545 .
- Sandrine. B, Ange. N, Didier. B. A, Eric. C et Patrick. S (2007)**, *Journal of Hazardous Materials A*,p139 – 443.
- Saxena. Sona et D’Souza. S.F (2006)** ,Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral, *Environment International* 32, p199 – 202
- Seader .J.D et Henley .E.J (1998)**, Adsorption, ion exchange and chromatography In: Separation process principles. New York: John Wiley & Sons, p 778-879.
- Sheha. R.R (2007)**, Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, p18-26.
- Slokary. M et Le marechal A.M (1998)**, Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and pigments*,vol.37,p335-356.
- Smahi.A, Solhy.A,El badaoui .H et Sebti.S (2003)**,Potassium fluoride doped fluorapatite and hydroxyapatite as new catalysts in organic synthesis, *Applied Catalysis A: General* 250,p151-159.
- Steger. H. F (1973)**, Fourth mines des eaux résiduaires dans la transformation el la galvanisation des métaux, Ed Eyrolles, Paris.
- Sugiyama. S, Fukuta. K , Sotowa. K.I (2006)**, *Journal of Colloid and Interface Science*,p 299-270.
- Suzuki. T, Ishigaki. K, Miyake. M (1984)**, Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation Exchangers: part 3: Exchange characteristics of lead ions (Pb<sup>2+</sup>), *J.Chem.Soc, Faraday Trans*, 80, p 3157-3165.

- Susuki. T, Hatsushika. T and Miyake. M (1991)**, New developments in ion exchange, Ion exchange 91.
- Tahir .R, Banert.K et Sebti.S (2006)**, Zinc bromide supported on hydroxyapatite as a new efficient solid catalyst for Michael addition of indoles to electron –deficient olefins, journal of molecular catalysis A: Chemical 246, p 39-42.
- Takeuchi .Y, Suzuki. T et Arai . H (1998)**, J. Chem. Eng. Jpn. 21 p 98.
- Van Hoff P.L et Andreus. A.W (1991)**, in R.A. Baker, (Ed). Organic substances and sediments in water: Processes and analytical, Lewis, Michigan, 2 p 149.
- Venkat .S.M et Indra. D.M (2007)** Vimal, Dyes and Pigments. 73 p 269–278.
- Verwilghen.C 2006**, Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d’Usines d’Incinération d’Ordures Ménagères, thèse de doctorat, université Paul Sabatier, Toulouse (France).
- Yang.R.T (2003)** Adsorbents, Fundamentals and applications. Wiley Interscience.
- Yoshida .H, Okamoto .A et Kataoka. T (1993)**, Chem. Eng. Sci. 48 p 2267–2272.
- Young. R. A (1975)**, Physico-chimie et cristallographie des apatites d’intérêt biologique. Colloque international CNRS, n°230, Paris, p 381.
- Yuping Xu and Frankln W.Schwartr (1994)**, sorption of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on Hydroxyapatite Surfaces, Environ.Sci.Technol.28, p 1472-1480.

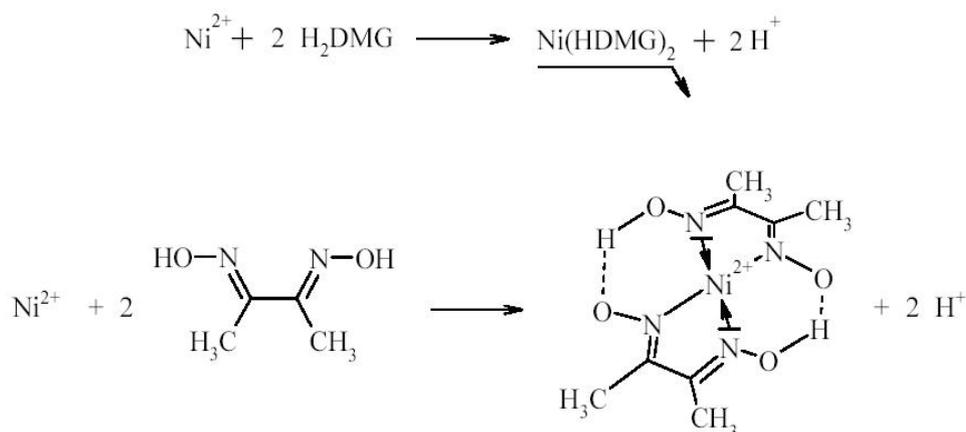
## Annexe I : Dosage du nickel

Pour doser le nickel en solution on peut utiliser plusieurs techniques colorimétriques car le nickel forme des complexes colorés stables avec plusieurs réactifs comme le 1-(2pyridylazo)-2-naphtol et pyridine-2-aldehyde quinolyl hydrazoze et surtout avec le dioxime (le diméthylglyoxime ou bien le  $\alpha$ -fluridioxime) puisque c'est la méthode la plus sélective.

### 1- La méthode à la diméthylglyoxime (DMG)

La diméthylglyoxime forme avec le nickel, en présence d'un oxydant comme l'eau de brome et dans un milieu neutre ou ammoniacal, un complexe rose brun très stable.

La réaction de la DMG avec le nickel est la suivante:



## Protocole expérimental

### Réactifs

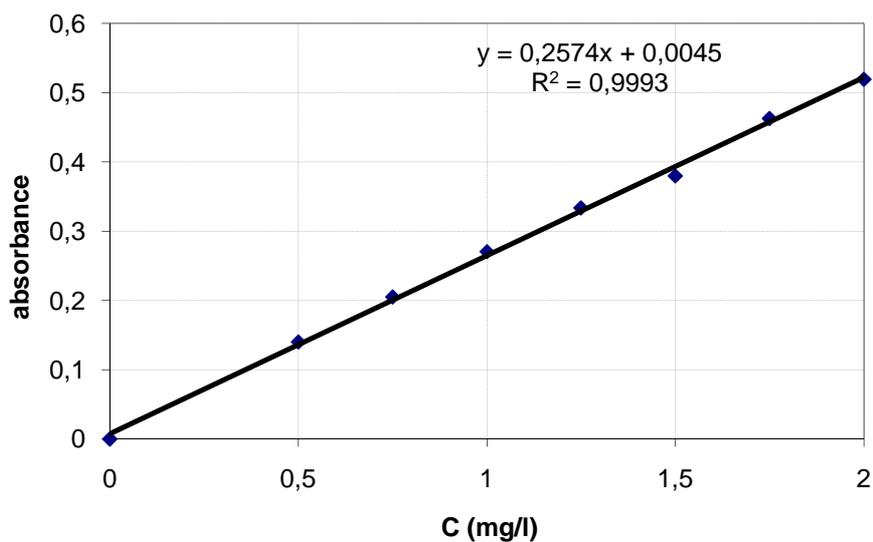
- Diméthylglyoxime (DMG) à 1% dans l'éthanol
- Ammoniaque 4M dilué à 1/3
- Eau de brome saturée
- Solution standard du nickel 0.1g/l

Dissoudre 0.49g de nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 1l d'eau distillée

- Solution fille du nickel 0.01g/L

Fioles de 20ml	F <sub>0</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>
Solution à 0.01g/l de nickel (ml)	0	1	1.5	2	2.5	3	4
Eau de brome saturée	Ajouter goutte à goutte jusqu'à teinte jaune (commencer par F <sub>6</sub> et mettre la même quantité dans toutes les fioles).						
	Attendre 10 min						
Ammoniaque 4M dilué à 1/3	Verser jusqu'à décoloration, puis ajouter 2 ml en excès dans chaque fiole.						
DMG à 1% dans l'éthanol	Ajouter 2 ml						

Compléter à 20 ml avec de l'eau distillée et attendre 15 min pour faire les mesures à 465 nm.



*Figure AI-1 - Courbe d'étalonnage des ions Ni<sup>2+</sup> par UV visible à 465nm*

## Annexe II : Principes des techniques d'analyse et de caractérisation utilisées

Grâce au développement de l'informatique et de l'électronique, les techniques d'analyse, qui ont pour objectifs la détermination qualitative et quantitative de la composition chimique d'un échantillon de matière ainsi que l'étude de ses différentes propriétés physicochimiques, sont devenues de plus en plus précises et facilement accessibles. Dans ce qui suit, nous décrivons brièvement les principes des différentes techniques utilisées au cours de ce travail.

### II.1. Techniques spectroscopiques

Les techniques spectroscopiques ont pour objectif d'obtenir des informations qualitatives et/ou quantitatives sur l'échantillon à analyser en se basant sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux. L'interaction matière – rayonnement peut donner lieu aux phénomènes d'absorption, de diffusion ou d'émission d'onde électromagnétique. L'absorption et la diffusion sont des phénomènes qui contribuent à l'affaiblissement d'un rayonnement traversant un échantillon de matière. L'émission est le phénomène observé lorsqu'un corps en équilibre thermique avec son environnement émet un rayonnement. Une onde électromagnétique est caractérisée par sa fréquence  $\nu$  (en Hz) qui la relie à son énergie par la relation de Planck :

$$E = h \nu$$

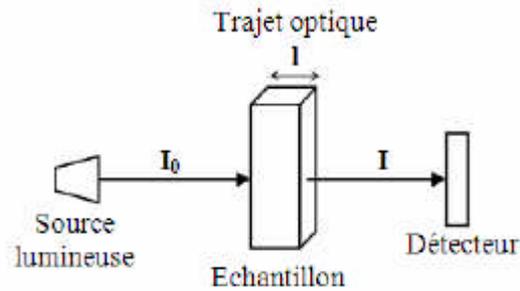
$$\text{Avec : } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}^{-1}$$

Elle est aussi définie par sa longueur d'onde  $\lambda$  (nm) ou son nombre d'onde  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) avec :

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Dans le cas de la spectrométrie d'absorption, un rayonnement monochromatique incident d'intensité  $I_0$  atteint l'échantillon qui en absorbe une partie, le détecteur mesurant une intensité  $I$ . Le rapport de  $I$  à  $I_0$  (en %) exprime la transmission  $T$  :

$$T (\%) = \frac{I}{I_0} * 100$$



**Figure AII-1- Absorption d'un rayonnement lumineux par un échantillon de matière**

On utilise aussi la densité optique (ou absorbance) définie par la relation :

$$A = -\log \left( \frac{I}{I_0} \right)$$

L'absorbance A d'un échantillon est reliée à sa concentration par la loi de BEER-LAMBERT:

$$A = \sum \varepsilon_i \ell C_i$$

$\ell$  : la longueur du trajet optique dans l'échantillon (cm),

$C_i$  : la concentration de l'espèce i (mol. l<sup>-1</sup>),

$\varepsilon_i$  : le coefficient d'extinction molaire (l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

Le tracé de l'absorbance ou de la transmission en fonction du nombre d'onde (ou de la fréquence) d'une radiation lumineuse ayant interagit avec un échantillon de matière constitue un spectre. Ces mesures sont effectuées à l'aide de spectromètres.

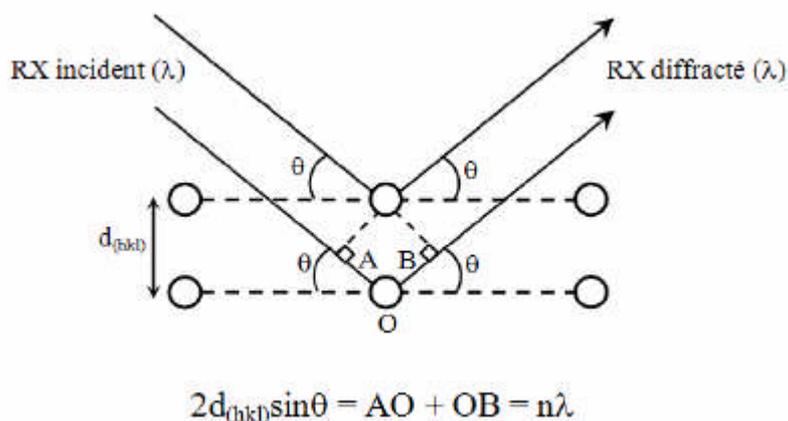
## II .2. Diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de la DRX est basé sur la réflexion d'un faisceau monochromatique de rayons X par le réseau cristallin d'un échantillon de matière. Elle permet ainsi de déterminer les distances entre les plans réticulaires et, par mesure de l'élargissement des pics de diffraction, de remonter à la taille moyenne des cristallites. Le phénomène d'élargissement des pics est observé dans pour cristaux de faible taille tels que les nanocristaux et les composés amorphes ou mal cristallisés. La diffraction des rayons X par un matériau cristallin est régit par la loi fondamentale de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Avec  $d_{hkl}$  est la distance interarticulaire,  $\theta$  l'angle de diffraction (angle de Bragg),  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X, et h, k et l sont les indices de Miller (intersection du plan

réticulaire avec, respectivement les axes x, y et z d'un repère orthonormé). Cette réflexion par les plans réticulaires se fait en accord avec les lois de Snell-Descartes



*Figure AII-2 - Principe de diffraction de rayons X, lois de Snell-Descartes*

### II .3. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est conçu pour l'étude des surfaces et l'analyse chimiques de matériaux massifs. Le microscope utilisé est de type ESEM XL30 Philips à filament de tungstène. L'appareil fonctionne suivant deux modes :

- mode conventionnel qui est utilisé pour l'analyse des échantillons conducteurs (métaux et alliages ...).
- le mode environnemental utilisé dans le cas des échantillons isolants (céramiques, Végétaux,....)

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon (les électrons sont accélérés par une tension variant de 1 à 30KV).

L'interaction du faisceau avec l'échantillon produit différentes émissions de particules : électrons ou RX. L'appareil est couplé à un système complet de microanalyse EDSX (energy dispersive X-ray spectroscopy) qui permet des analyses qualitatives et quantitatives ponctuelles des échantillons (profils de concentration, cartographie).

### Annexe III : Paramètres de Langmuir

#### ❖ Calcul des paramètres de Langmuir

Le tracé de la courbe de  $C_e/q$  en fonction de  $C_e$  nous donne une droite de pente  $\frac{1}{q_{\max}}$  et

d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{q_{\max} \cdot k_L}$ .

Les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine nous permettent ainsi d'évaluer les paramètres de l'équation de Langmuir  $q_{\max}$  et  $k_L$ .

#### ❖ Facteur de séparation $R_L$

Le facteur de séparation  $R_L$  est défini par la relation suivante (Hall et al 1966):

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0}$$

Avec :  $k_L$  (L/mg) est la constante de Langmuir

$C_0$  (mg/L) est la concentration initiale en métal (dans la gamme  $10^{-4}$ M à  $3 \cdot 10^{-3}$ M).

Nous avons calculé le facteur de séparation pour les deux concentrations extrêmes  $10^{-4}$ M et  $3 \cdot 10^{-3}$ M après introduction de la valeur de  $k_L$  correspondante.

Selon les valeurs de  $R_L$  obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme suit (Hall et al 1966):

$R_L = 0$	Irréversible
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L > 1$	Non favorable