

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERITIZI-OUZOU**



**FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

**Mémoire de Master en Chimie
Spécialité : Chimie de l'Environnement
Présenté par**

Mme ARBADJI (ép. TAHAROUNT) Fatima

**Etude des cinétiques et isothermes de sorption en batch des
ions Cu^{2+} sur des hydrox apatites**

Proposé et dirigé par Mme FERNANE (ép. FERNANE) Farida

Présenté et Soutenu devant le jury composé de :

Mme Saliha Dellah	MCA	UMMTO	Présidente
Malika Makhloufi	MCB	UMMTO	Examinatrice
Melle Bahia Baaziz	MAB	UMMTO	Examinatrice
Mme Farida Fernane	MCA	UMMTO	Encadreur
Mr Yacine Lateb	Doctorant	U MMTTO	Co_promoteur

REMERCIEMENTS

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

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

Je remercie vivement Mme DELLAH MCA(UMMTO), pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Madame MAKHLOUFI Malika MCB (UMMTO) et Melle BAAZIZ BAHIA MAA (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, pour l'élaboration de ce mémoire...MERCI

DÉDICACES

Mes dédicaces vont :

À mes parents

À mon mari

À mes très chers enfants

À mes frères et soeurs chacun à son nom

À tous mes amis (es)

Résumé

Le principal objectif de cette étude est l'établissement des cinétiques et isothermes de sorption des ions Cu^{2+} en milieu aqueux sur deux hydroxyapatites synthétique et naturelle. Ainsi que l'étude de l'effet de plusieurs paramètres opératoires sur le taux de décontamination en ions Cu^{2+} (pH, temps de contact, quantité de poudre d'HAP, concentration initiale en ions Cu^{2+} , température, granulométrie, vitesse d'agitation ...).

Les résultats obtenus montrent que ces matériaux sont efficaces pour l'élimination des ions Cu^{2+} en solution avec des capacités d'adsorption d'environ de 79mg/g d'HAPN et 88 mg/g d'HAPN. Les isothermes d'adsorption des ions Cu^{2+} par les poudres apatitiques sont décrites de manière satisfaisante par les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Mots clés : cinétique, isotherme, adsorption, cuivre, hydroxyapatites, Batch.

Abstract

The main objective of this study is the establishment of sorption kinetics and isotherms of Cu^{2+} ions on synthetic and natural hydroxyapatites in aqueous middle. As well as the study of several surgical parameters effect on Cu^{2+} ions decontamination rate such as pH, contact time, amount of hydroxyapatite, temperature, agitation speed,...

Acquired results show that these materials are efficient for the elimination of Cu^{2+} ions in resolution with capacities of adsorption about 79 mg per g of HAPN and 88 mg per g of HAPS . Sorption isotherms are well fitted by Langmuir and Freundlich models

Key word : kinetic, isotherm, adsorption, copper, hydroxyapatite, batch

LISTE DES FIGURES

Figure - 1- Diagramme de spéciation du cuivre ($1,2 \times 10^{-8}$ M) en milieu aqueux à 25°C (MINEQL Schecher et McAvoy,1998)	05
Figure -2 - Les cinq types d'isothermes d'adsorption	11
<i>Figure -3 - Vue simplifiée d'une maille d'hydroxyapatite [31].....</i>	<i>17</i>
<i>Figure-4 - Analyse granulométrique de la poudre HAPN</i>	<i>21</i>
<i>Figure-5- Analyse granulométrique de la poudre HAPS.....</i>	<i>21</i>
Figure- 6 - Spectre IRTF de la poudre HAPN	22
Figure- 7 - Spectre IRTF de la poudre HAPS	22
Figure- 8 - Image MEB des grains de poudre HAPN	23
Figure- 9 - Image MEB des grains de poudre HAPS.....	24
Figure-10- Effet de la quantité d'HAP sur le pourcentage de rétention des ions Cu^{2+} par l'hydroxy HAPS (1000 PPM ,10g HAP apatite /Isolution , T = 20C° ,vitesse d'agitation HAPS .600rpm	25
Figure-11- Effet de la quantité initiale d'HAPS sur le pourcentage retenu en un Cu^{2+} (1000ppm, volume 100ml , T=20 C° , vitesse d'agitation 600 rpm	26
Figure- 12- effet de la concentration initiale sur le pourcentage retenu en ions Cu^{2+} par la poudre HAPS (10g HAP/ Isolution , PH =5 , T=40C° , vitesse d'agitation 600rpm	27
Figure -13- Effet de la vitesse d'agitation sur le pourcentage de retention en ions Cu^{2+} par la poudre HAPS (1000ppm, 10g HAP/Isolution ,PH=5 , T=40C° , granulométrie 230 μ m.....	28

SOMMAIRE

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

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : METAUX LOURDS ET ENVIRONNEMENT	3
I.1. Généralités sur les métaux lourds	3
I.2. Le cuivre	3
I.3.Effets toxiques du cuivre	4
I.4.Spéciation et biodisponibilité des métaux lourds en milieux aqueux	5
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE DEPOLLUTION EN METAUX LOURDS.....	6
II.1.Procédés chimiques.....	6
II.1.1.Précipitations des hydroxydes métalliques	6
II.1.2.Procédés d'oxydation classiques	6
II.1.3.Procédés d'oxydation avancée électronique	6
II.2. Procédés physico-chimiques	6
II.2.1.Extraction liquide-liquide.....	6
II.2.2.Coagulation- floculation.....	6
II.2.3.Techniques membranaires.....	7
II.2.4.Echange d'ions.....	7
II.2.5.Adsorption	7
CHAPITRE III : GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION.....	9
III.1. Définition de l'adsorption.....	9
III.2.Types d'adsorptions.....	9
III.3. Isothermes d'adsorption.....	10
III.3.1.Modélisation mathématique des isothermes	11
III.4.Cinétique d'adsorption.....	12
III.4.1.Approche diffusionnelle.....	13
III.4.2.Approche cinétique	13
CHAPITRE IV : LES APATITES ET LES HYDROXYAPATITES	15
IV.1 .Les phosphates de calcium	16
IV.2. Phosphates de calcium apatitiques	16
IV.3. Structure cristallographique de l'hydroxyapatite	17
IV.4. Propriétés de l'hydroxyapatite	18
IV.4.1.La stabilité chimique	18
IV.4.2. Adsorption et capacité d'échange à la surface	18
IV.5.Applications des hydroxyapatites	19
IV.5.1.Applications dans le domaine biomédicale	19
IV.5.2.Applications dans le domaine environnemental	19

DEUXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre I – Matériels et méthodes

V.1Présentation et caractérisation des poudres hydroxyapatitiques utilisées	20
V.2. Expériences de sorption d'ions Cu^{2+} par les poudres d'HAP.....	20

Chapitre I – Résultats et discussion

VI-1- Caractérisation des poudres HAPN et HAPS.....	22
VI-1-1- Analyse granulométrique.....	22
VI-1-2- Analyse infrarouge.....	23
VI-1-3-Analyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	24
VI-2-Optimisation des paramètres opératoires.....	25
VI-2-1- Effet du pH initial de la solution sur le pourcentage de rétention en Cu^{2+}	25
VI-2-2- Effet de la quantité d'HAP sur le pourcentage de rétention en ions Cu^{2+}	25
VI-2-3- Effet de la concentration initiale en Cu^{2+} sur le pourcentage de rétention.....	28
VI-2-4- Effet de la vitesse d'agitation sur le taux de rétention en ions Cu^{2+}	23
VI-2-5- Effet de la température sur le taux de rétention en ions Cu^{2+}	29

Troisième partie : Résultats et interprétations

Conclusion	39
Références bibliographiques	43



INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le cadre législatif concernant la préservation de l'environnement et des milieux naturels est de plus en plus contraignant par rapport aux concentrations de certains composés, que ce soit dans les fumées d'incinérateurs rejetées dans l'atmosphère ou bien dans les eaux résiduaires à déverser dans des stations d'épuration urbaines ou directement dans la nature [1 - 7].

En outre, les normes imposées aux industries dont les rejets contiennent des métaux lourds sont de plus en plus exigeantes. Ceci est dû au développement des connaissances sur la toxicité des métaux lourds, qui intègrent la chaîne alimentaire humaine par accumulation dans les plantes et/ou les animaux. En effet, plusieurs techniques peuvent être utilisées pour dépolluer ces effluents : la précipitation et coprécipitation, l'électrodéposition, l'électrocoagulation, ...etc. Le choix judicieux d'une technique donnée nécessite la connaissance la plus exacte possible de la composition chimique du rejet liquide. La récupération de ces métaux dissous dans l'eau par ces méthodes classiques dites physico-chimiques est très onéreuse et inefficace surtout lorsque les métaux sont présents à l'état de traces. Cependant, l'épuration des eaux résiduaires par ces méthodes classiques telles que le traitement physico-chimique ou biologique reste bien limitée en rendement du fait de la présence de métaux lourds et autres substances toxiques qui inhibent fortement le bon déroulement de ces différents traitements actuellement utilisés [1-7].

Dans ce cadre précis, certains matériaux ont bénéficié d'un intérêt accru du fait de leur aptitude à adsorber et fixer les polluants. Parmi ces matériaux les phosphates de calcium apatitiques ont été identifiés comme étant des matériaux inorganiques présentant une forte aptitude à piéger par adsorption et échange ionique les métaux lourds [1 – 7].

L'hydroxyapatite est un phosphate de calcium dont l'utilisation est très courante dans le domaine médical sous forme de revêtements pour les prothèses ou de substituts osseux. Son intérêt résulte de sa parfaite biocompatibilité et de sa bioactivité [1-7].

L'utilisation de ce biomatériau dans les applications environnementales est plus récente et n'a connu un réel essor que depuis ces dernières années. La justification de cet emploi se trouve dans les propriétés même de l'hydroxyapatite. En effet, les phosphates de calcium apatitiques présentent plusieurs avantages parmi lesquels nous pouvons

principalement citer la capacité d'adsorption, l'échange cationique et anionique et la stabilité thermique [1-7].

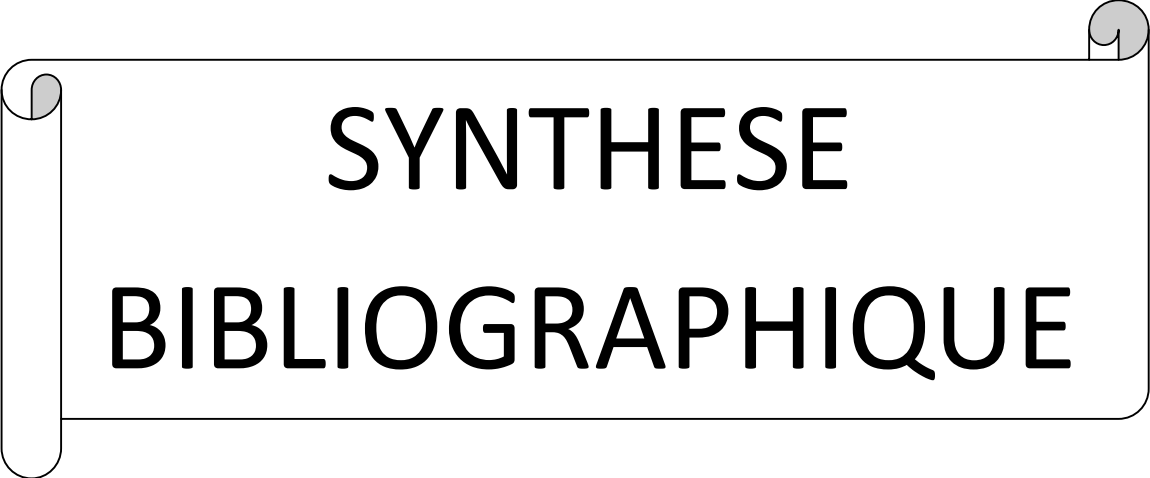
L'objectif essentiel de notre travail consiste à étudier l'effet de plusieurs paramètres opératoires (temps de contact, température, pH, granulométrie...) sur les cinétiques de sorption des ions Cu^{2+} sur des phosphates de calcium apatitiques naturels et synthétiques. Notre contribution fait suite aux travaux entamés dans le cadre de l'étude de l'élimination de la pollution métallique 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 2007 ; Hadioui.M 2007 ; Lateb.Y 2010 ; Boudia. S 2011 ; Saouli.H 2012).

Ce mémoire, composé de deux grandes parties, englobe un descriptif du travail réalisé. La première partie comporte une synthèse bibliographique, scindée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre, donne un aperçu sur les métaux lourds et l'environnement
- Le second chapitre porte sur des généralités concernant les techniques de dépollution en métaux lourds
- Le troisième chapitre rassemble toutes les théories de l'adsorption
- Le quatrième chapitre présente la nature et les propriétés des apatites et hydroxyapatites

La deuxième partie est la partie expérimentale dans laquelle tout le matériel et méthodes ont été rassemblés dans un premier chapitre. Ensuite un second chapitre dédié aux résultats obtenus et leurs interprétations.

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



SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE



CHAPITRE I

CHAPITRE I – METAUX LOURDS ET ENVIRONNEMENT

I-1- Généralités sur les métaux lourds

Les métaux sont des éléments chimiques qui possèdent des propriétés communes telles que l'aspect brillant, la structure cristalline, la dureté, la ductilité ou la malléabilité. D'un point de vue chimique, les métaux ont tendance à former des cations ou des liaisons ioniques. Les métaux lourds désignent des métaux (ou métalloïdes) possédant des masses volumiques supérieures ou égales à 5 g/cm^3 comme le plomb, le mercure, le cuivre, le cadmium,...etc. Généralement, ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en quantités très faibles.

Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils demeurent très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [1 , 2] . La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer leurs émissions en fixant des teneurs limites.

Souvent, les effets toxiques des métaux lourds touchent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes.

I-2-Le cuivre

Le cuivre est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de chaleur et d'électricité en font de lui un matériau très utilisé.

Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. Sous forme ioniques ou complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.) le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L . En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [2-4].

Le cuivre peut se retrouver sous deux états d'oxydation différents dans les eaux naturelles Cu(I) et Cu(II). Le cuivre (II) est l'espèce prédominante dans la plupart des eaux naturelles.

Quelques propriétés chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau -1.

Tableau -1- Propriétés chimiques du cuivre [5]

Numéro atomique	29
Masse atomique (g/mol)	63,546
Electronégativité dans l'échelle de Pauling	1,9
Masse volumique à 20°C	8,9 g/cm ³
Température de fusion	1083 °C
Température d'ébullition	2595 °C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0,128 nm
Rayon ionique (nm)	0,096 (Cu ⁺) ; 0,069 (Cu ²⁺)
Energie de 1 ^{ère} ionisation (KJ/mol)	743,5
Energie de 2 ^{ème} ionisation (KJ/mol)	1946
Potentiel standard (Volts)	+0.522 (Cu ⁺ /Cu) ; +0.345 (Cu ²⁺ /Cu)

I-3- Effets toxiques du cuivre

Le cuivre dissout se trouve dans beaucoup d'aliments, dans l'eau et dans l'air. C'est un élément essentiel pour la santé humaine mais à des doses bien définies. La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. Les composés solubles du cuivre constituent une grande menace pour la santé humaine.

Une inhalation à long terme de fumées contenant du cuivre peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux ainsi que des maux de tête et d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées [6-9]. Des prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent endommager les reins et le foie et entraîner parfois la mort [6-9].

De nombreuses études ont montré que la teneur totale en cuivre n'est pas un bon paramètre pour prédire sa biodisponibilité. C'est à dire que la spéciation du cuivre affecte grandement sa disponibilité pour les organismes aquatiques. La théorie de l'ion libre a été développé afin d'appréhender "l'importance universelle des activités des cations métalliques à l'état de traces dans la détermination de l'assimilation, l'accumulation ainsi que la toxicité des

métaux". L'élément cuivre doit ses propriétés toxiques à l'ion cuivrique Cu^{2+} dont les effets sont entre autres, d'inhiber la photosynthèse, la division cellulaire et la fixation de l'azote [9].

I-4- Spéciation et biodisponibilité des métaux lourds en milieux aqueux

En milieux aqueux, les métaux sont en présence d'entités chimiques organiques (urée, acides aminés, acides organiques, substances humiques) ou inorganiques (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-}) chargées ou neutres.

Les trois principaux processus qui contrôlent la spéciation, la solubilité et la biodisponibilité d'un métal dans les eaux sont : la complexation, l'adsorption et la précipitation. Les deux principaux ligands présents dans les eaux naturelles sont les hydroxydes (OH^-) et le carbonates (CO_3^{2-}).

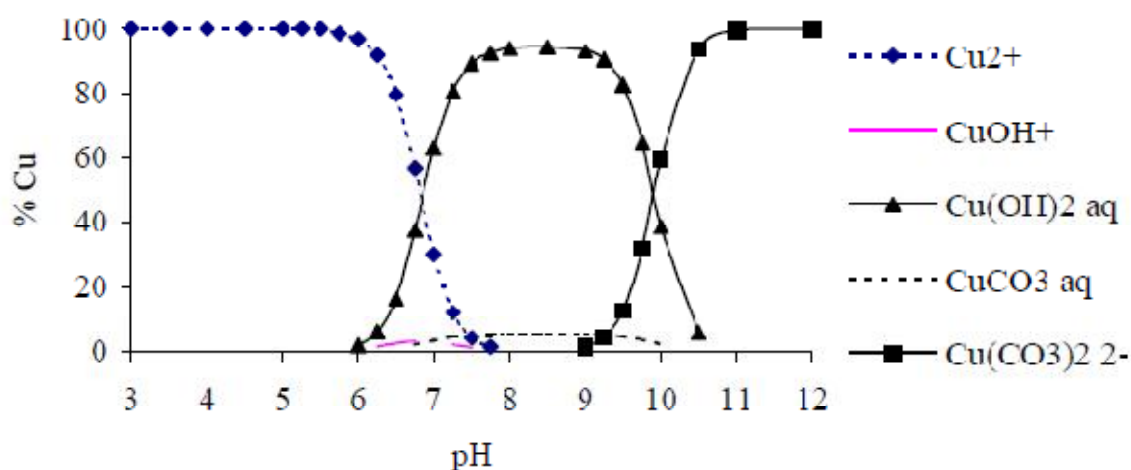


Figure -1- Diagramme de spéciation du cuivre ($1,2 \times 10^{-8} \text{ M}$) en milieu aqueux à 25°C [10]

La figure -1 montre que pour un pH inférieur à 6, la forme Cu^{2+} domine, puis entre pH 7 et 9,5 la forme $\text{Cu(OH)}_2 \text{ aq}$ devient dominante et enfin pour un pH supérieur à 10 c'est l'espèce $\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$ qui domine. Les teneurs en hydroxydes de cuivre $\{\text{CuOH}^+, \text{Cu(OH)}_2^\circ \text{ et } \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}\}$ dépendent du pH, alors que les teneurs en formes carbonatées $\{\text{CuCO}_3 \text{ et } \text{Cu(CO}_3)_2^{2-}\}$ dépendent de l'alcalinité de l'eau [10].



CHAPITRE II

CHAPITRE II – TECHNIQUES DE DEPOLLUTION EN METAUX LOURDS

II-1- Procédés chimiques

II-1-1- Précipitation des hydroxydes métalliques

C'est une méthode qui convient aux effluents très chargés en ions métalliques. Le principe consiste à ajouter des bases fortes pour élever le pH et précipiter les hydroxydes $M(OH)_x$. C'est une méthode pas très efficace et ne permet pas d'abaisser la concentration du métal en solution en dessous des normes du fait de la composition des effluents qui contiennent certains ligands tels que les phosphates, l'EDTA, les acides organiques, les cyanures,...etc [11].

II-1-2- Procédés d'oxydation classiques

Les techniques d'oxydation classique reposent sur l'utilisation d'oxydants forts tels que l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène en présence ou non de catalyseur. Ces procédés ont pour but de modifier la forme chimique des molécules présentes en solution et les rendre solubles, les précipiter ou les transformer en nouveaux produits moins toxiques [10].

II-1-3- Procédés d'oxydation avancée électronique

Ces procédés regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électroniques. Depuis quelques années, ces procédés ont soutenu l'attention des experts du traitement des rejets liquides, solides ou gazeux [10].

II-2- Procédés physico-chimiques

II-2-1- Extraction liquide-liquide

Cette technique consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, l'une aqueuse et l'autre organique. C'est une méthode qui peut être mise en œuvre facilement et convient surtout pour des effluents peu ou très chargés en pollution [12].

II-2-2- Coagulation – floculation

Ce procédé repose sur l'utilisation des ions métalliques par coagulation-floculation-décantation grâce à l'ajout des cations trivalents Fe^{3+} et Al^{3+} . L'ajout de ces cations trivalents permet de déstabiliser les particules colloïdales, de les agglomérer en micro floccs et de les décanter [13].

II-2-3- Techniques membranaires

Ces techniques sont des procédés de séparation par perméation à travers une membrane sous l'action d'un gradient de pression. La séparation est fonction de la taille des particules, de leurs formes, de leurs structures, de leurs stabilités,...etc [14].

Ces techniques regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. L'osmose inverse est la technique membranaire la plus efficace mais son coût est relativement très élevé [14].

II-2-4 Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé qui consiste à échanger des ions polluants présents dans l'effluent par d'autres ions qui constituent la matrice ou l'échangeur d'ions. C'est une méthode qui permet de récupérer des métaux précieux ou éliminer des métaux toxiques et les remplacer par d'autres tels que le sodium ou le calcium. C'est une technique qui permet d'échanger sans distinction les cations et les anions [15].

II-2-5- Adsorption

L'élimination des métaux dissous dans les eaux par adsorption requière la mise en contact d'un matériau adsorbant avec les ions en solution ou adsorbat ; au bout d'un certain temps de contact l'adsorbant retient à sa surface les ions métalliques ; la rétention est assurée par les différents mécanismes selon la nature du matériau : échange d'ions, complexation ou encore précipitation à la surface. Les adsorbants utilisés industriellement pour l'adsorption des métaux lourds sont : le charbon actif, les oxydes et hydroxydes métalliques (alumine activée, oxyde de fer, hydroxydes d'aluminium,...) ainsi que certaines zéolites [16].

Ces dernières années, le recours à la biosorption est de plus en plus marqué. Il s'agit d'une adsorption sur support d'origines biologiques. Les nombreuses études faites dans le domaine sont favorisées par les bonnes capacités épuratoires, le faible cout et la disponibilité de ces biosorbants [17].

Tableau -2 - Quelques procédés appropriés pour quelques métaux [18]

	Mg	Ag	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Co	Va
Préchloration	Améliore l'élimination de tous les métaux									
Coagulation	*	***	***	***	**	**				*
Filtre à sable	***	***	***	***	***		-	***	-	
Echangeur d'ions	**	**	***	**	**		***	***	**	**
Charbon actif	***	***	**	**	**	**	**	**	**	**

(-) : Pas d'effet

(*) : Peu d'effet

(**) : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur

(***) : Excellent



CHAPITRE III

CHAPITRE III – GENERALITES SUR L'ADSORPTION

III-1- Définition de l'adsorption

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 [19,20].

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.

III-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 [20].
- 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 [19]. 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.

III-3- Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat 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 III-1 [19].

ü 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 Å [19]. Etant donné que les diamètres sont de même ordre de grandeur que les dimensions d'une entité d'adsorbât, les pores se remplissent préférentiellement même aux faibles pressions. 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 [19].

ü Isotherme de type II

Ce type d'isotherme est très fréquent. Elle est obtenue dans le cas des solides poreux ou à macropores de diamètres supérieurs à 500 Å. Elle repose sur l'hypothèse que les multicouches n'apparaissent que lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés [19].

ü 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 [19].

ü 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 [19].

ü 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 [19].

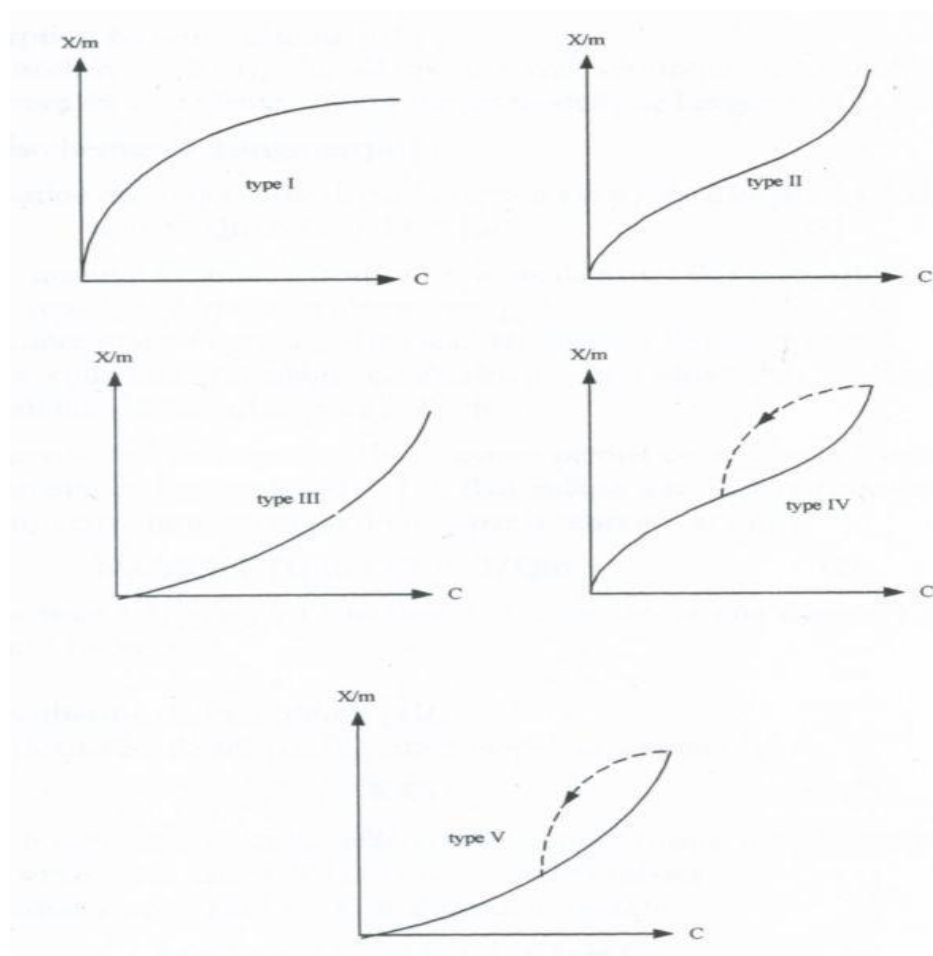


Figure -2 - Les cinq types d'isothermes d'adsorption [19]

III-3-1-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.

v 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 [21] :

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

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 (L/mg).

v Isotherme de Freundlich

Freundlich propose l'équation suivante pour représenter l'isotherme d'adsorption [22]

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

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.

III-4- Cinétique d'adsorption

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié. Plusieurs auteurs ont proposés des modèles mathématiques interprétant le phénomène d'adsorption. Ces modèles reposent sur quatre étapes :

- 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 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 vu comme 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 :

III-4-1-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 [21]. Ces modèles diffusionnels de transfert de masse ont été largement appliqués à l'adsorption de composés organiques sur charbon actif.

III-4-2-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 [23]. 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 [24] et du modèle du pseudo-second ordre de Ho et McKay [25].

v Modèle du pseudo-premier ordre :

L'expression générale de ce modèle est :

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

- 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 (min^{-1})

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

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

v Modèle du pseudo-second ordre :

L'expression générale est la suivante :

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

- 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:

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

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

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

Selon Ho et Mc kay [25], 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 IV

CHAPITRE IV – LES APATITES ET LES HYDROXYAPATITES

IV-1-Les phosphate 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ est composé par différentes phases solides présentées dans le tableau IV-1.

Tableau - 3 - Principaux phosphates de calcium [26]

Phosphates de calcium	Formule chimique	Nom abrégé	Ca/P
Phosphate mono calcique anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	0,50
Phosphate mono calcique hydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	MPCM	0,50
Phosphatedicalcique anhydre (monétite)	CaHPO_4	DCPA	1,00
Phosphate dicalcique hydraté (brushite)	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1,00
Pyrophosphate de calcium α , β ou γ	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$		1,00
Phosphate octocalcique triclinique	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	OCPt	1,33
Phosphate octocalcique apatitique	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{OH})_{0,5}$	OCPa	1,33
Phosphate octocalcique amorphe	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$	OCPam	1,33
Phosphate tricalcique α ou β	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP(α ou β)	1,50
Phosphate tricalcique apatitique	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	TCPa	1,50
Phosphate tricalcique amorphe	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	ACP	1,50
Hydroxyapatite phosphocalcique	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1,67
Phosphate tétra calcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

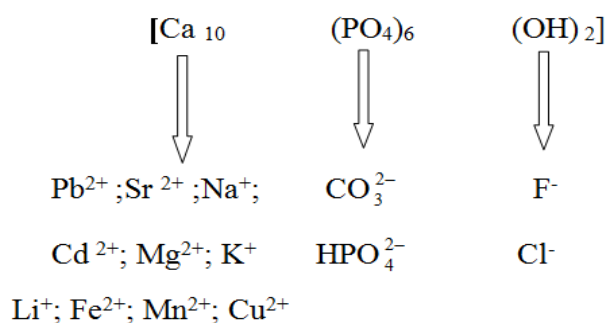
VI-2- Phosphates de calcium apatitiques

Le terme apatite provient du grec signifiant " décevant". Ce terme a été donné à une famille de minéraux répondant à la formule générique : $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_2\text{Z}_2$ où M représente généralement un cation divalent (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , . . .), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , MnO_4^{3-} , . . .) et Z un anion monovalent (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , . . .).

L'hydroxyapatite phosphocalcique HAP de formule théorique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 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 [27,28]. Sa structure permet de nombreuses substitutions ioniques [29,30] :

- PO_4^{3-} peut par exemple être substitué par 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 1,5 et 1,67.
- Les groupements (Ca^{2+}) et (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 PO_4^{3-} forment le squelette de la structure [30].

VI-3- Structure cristallographique de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal, elle appartient au groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$ avec comme paramètres de maille : $a = 9,421 \text{ \AA}$ et $c = 6,884 \text{ \AA}$ [31]. La figure VI-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 $3/4$

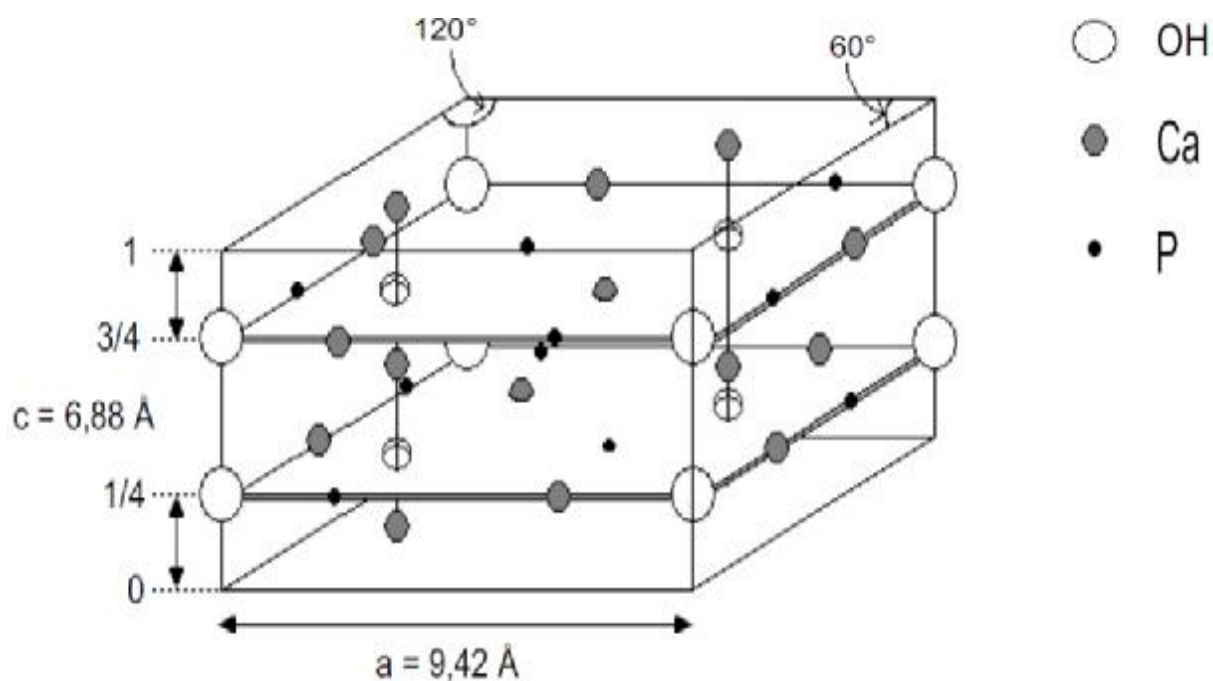


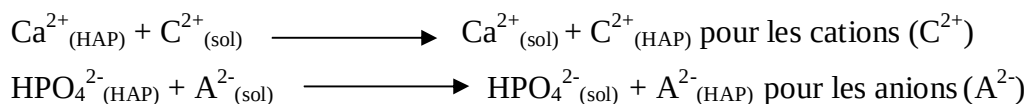
Figure -3 - Vue simplifiée d'une maille d'hydroxyapatite [31]

VI-4- Propriétés des hydroxyapatites

Mis à part ses propriétés mécaniques, représenté essentiellement par sa rigidité qui est plus ou moins proche des tissus durs (osseux, dentaires) ; les autres propriétés sont :

VI-4-1- La stabilité chimique : L'hydroxyapatite est d'une très grande stabilité à divers pH, elle est soluble en solutions acides ; d'une solubilité très faible dans l'eau distillée, qui augmente avec l'augmentation de la concentration en électrolytes. La vitesse de solubilité de l'hydroxyapatite est fonction de nombreux paramètres comme la différence de forme, la porosité, la taille des cristaux [32].

VI-4-2- Adsorption et capacité d'échange à la surface : Les ions qui se trouvent dans la couche hydratée de l'hydroxyapatites y sont maintenus avec des liaisons faibles ; ce ci rend possible l'échange de ces ions contre des ions du milieu aqueux environnant. Il a été démontré que l'équilibre d'échange ionique s'établit rapidement au bout de quelques minutes, et que chaque échange se fait entre un ion du solide contre un ion de la solution, sans altération de la composition de l'hydroxyapatite ni de stœchiométrie [33]. Ces réactions d'équilibre peuvent être représentées par l'isotherme de Langmuir, la constante d'affinité et la capacité d'échange dépendent à la fois de la nature de l'ion et de la composition du solide. Les mécanismes proposés pour ces échanges sont :



En plus de sa capacité d'échange d'ions, l'hydroxyapatite est connu par son pouvoir adsorbant vis-à-vis de solutés organiques et inorganiques. Ce pouvoir adsorbant sous entend l'existence selon le modèle de Gibbs d'une faible énergie d'interface solide et solution grâce à la couche hydratée. On cite que ces adsorptions sont généralement irréversible ; tel est le cas des apatites minérales qui confinent des éléments métalliques dans leur réseaux presque indéfiniment [34].

VI-5- Applications des hydroxyapatites

Les caractéristiques de surface de l'hydroxyapatite (différents groupements fonctionnels de surface, charge de surface, caractère hydrophile et porosité) lui ont donné deux majeures applications :

VI-5-1- Applications dans le domaine biomédical : en effet, l'hydrox apatite est le matériau de base utilisé pour l'implantation de tissus durs au remplacement des tissus osseux aux de dents ; et ce grâce à sa bonne affinité au tissus naturels et son caractère modulable. Encor plus, il est possible même d'adresser une molécule thérapeutique (antibiotique, polypeptide ou anti-inflammatoire) vers le tissu osseux en le fixant au préalable sur l'hydroxyapatite à implanter, ces molécules ne se libèrent de l'implant qu'après son durcissement [35].

VI-5-2- Applications dans le domaine environnemental : Les hydroxyapatites ont aussi montré leur efficacité à retenir différentes espèces polluantes à partir des eaux ou des sols pollués. Ainsi , les cations métalliques tels que Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} sont adsorbables [36-37] ;aussi les molécules anioniques tels que les sélénites radioactives(SeO_3^{2-}) sont bien adsorbées [38].

Autres applications : Un exemple est l'emploi de l'hydroxyapatite comme catalyseur hétérogène nano-structuré pour les réactions d'oxydation, grâce à l'incorporation de cations tels que le Ru^{3+} [39]. Notons aussi son utilisation en tant qu'adsorbant dans la chromatographie séparative [40].



PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V

Chapitre V – Matériels et méthodes

V.1 Présentation et caractérisation des poudres hydroxyapatitiques utilisées

La poudre d'hydroxyapatite naturelle (HAPN) utilisée pour les expériences de sorption d'ions Cu^{2+} sont préparées à partir d'os de canards calcinés à 850°C et broyés. Quand à la poudre d'apatite synthétique (HAPS) elle est fournie par le laboratoire LERISM de Toulouse.

Les os de canards 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 ;

Les poudres HAPN et HAPS ont été ensuite tamisés sur une série de tamis d'ouverture 106 – 355 – 500 – 710 – $1000\ \mu\text{m}$.

L'analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), à l'aide d'un appareil SHIMADZU 8400, a permis de mettre en évidence les groupements chimiques présents dans les poudres HAPN et HAPS et ce pour un de nombre d'onde allant de 400 à $4000\ \text{cm}^{-1}$.

La morphologie interne des grains de poudres HAPN et HAPS ont été explorées par usage d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque PHILIPS ESEM XL 30. Cette technique permet d'obtenir des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement.

V.2. Expériences de sorption d'ions Cu^{2+} par les poudres d'HAP

En mode batch, une masse m d'HAP est mise en contact avec 100ml de solution de Cu^{2+} dans des flacons en polyéthylène, placés dans un bain marie à agitation réglable. Au bout d'un temps de contact entre l'HAP et la solution, le mélange est filtré et la concentration résiduelle en Cu^{2+} est évaluée par dosage SAA. La quantité d'ions Cu^{2+} retenue par l'HAP est ensuite évaluée soit en pourcentage de rétention (équation 8) soit en mg d'ions retenu par gramme d'HAP (équation 9).

$$\% \text{ retention} = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) 100 \quad (8)$$

$$q = \left(\frac{C_0 - C_f}{m} \right) V \quad (9)$$

Avec :

C_0 : Concentration en ions Cu^{2+} de la solution initiale (en ppm)

C_f : Concentration résiduelle en ions Cu^{2+} dans le filtrat (en ppm)

m : Masse d'hydroxyapatite introduite en solution (en g)

V : Volume de la solution mise en contact avec l'HAP (0,1 litre)

L'effet de plusieurs paramètres sur le pourcentage de retention ou sur q ont été étudiés. Parmi eux l'effet du pH initial, la quantité d'HAP, la concentration initiale en ions Cu^{2+} de la solution, la vitesse d'agitation, la température, la granulométrie de la poudre d'HAP et le temps de contact. L'optimisation de tous ces paramètres va nous permettre par la suite d'établir les cinétiques et les isothermes de sorption des ions Cu^{2+} par les deux hydrox



CHAPITRE VI

Chapitre VI – Résultats et discussion

VI-1- Caractérisation des poudres HAPN et HAPS

VI-1-1- Analyse granulométrique

Nous représentons sur les figures 4 et 5, l'analyse granulométrique obtenue par tamisage respectivement des moutures (poudres) HAPN et HAPS.

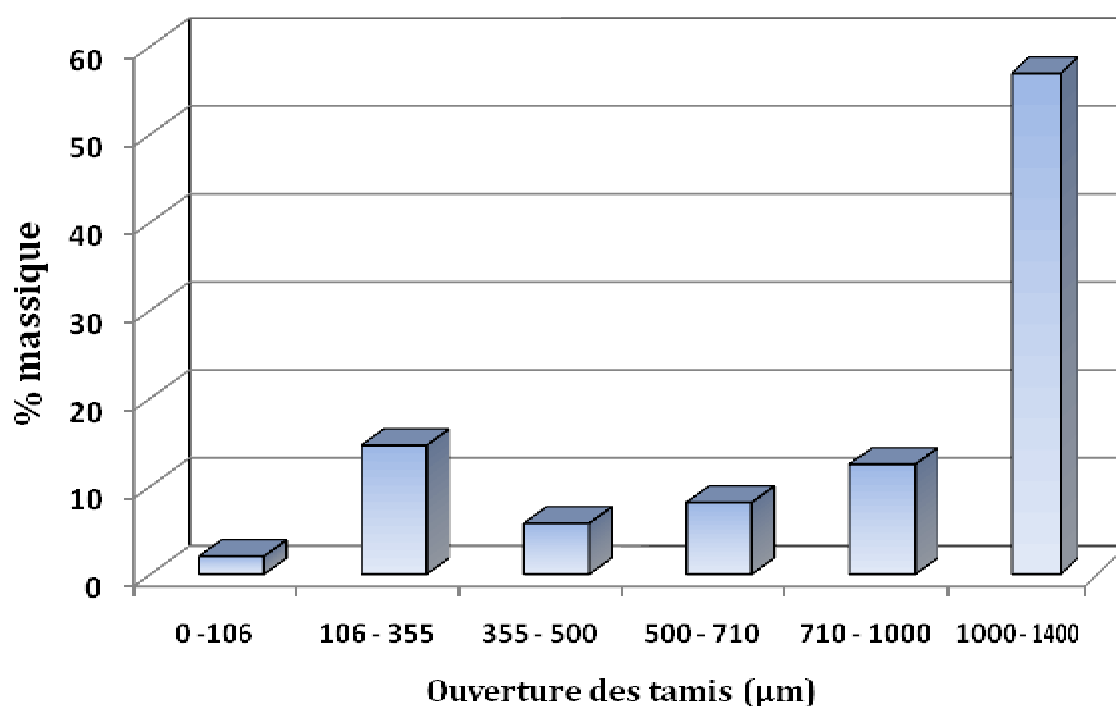


Figure 4 - Analyse granulométrique de la mouture HAPN

La figure 4 montre que la mouture HAPN est hétérogène. La granulométrie moyenne de cette mouture est d'environ 900 μm.

La figure 5 montre que la mouture HAPS est plus homogène que la HAPN. Sa granulométrie moyenne est d'environ 230 μm.

Pour l'optimisation de l'effet de la granulométrie sur le rendement de sorption en ions Cu^{2+} nous considérerons les granulométries moyennes suivantes $d_1 = 230\text{mm}$; $d_2 = 427\text{mm}$ et $d_3 = 855\text{mm}$.

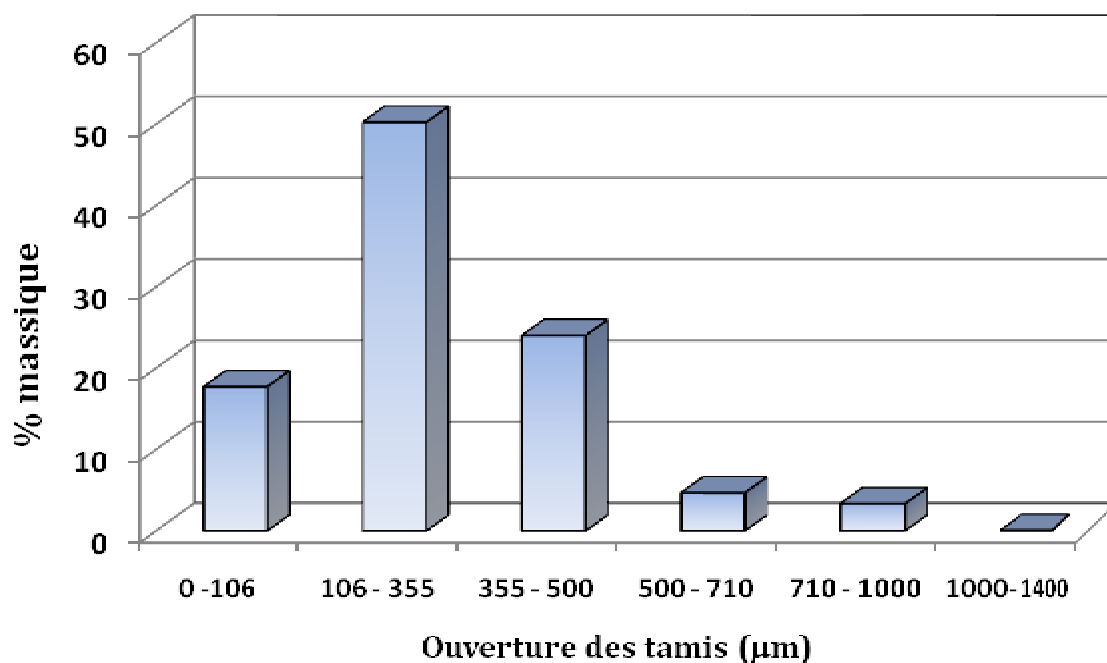


Figure 5 - Analyse granulometrique de la poudre HAPS

VI-1-2- Analyse infrarouge

Nous représentons sur les figures 6 et 7 les spectres IRTF respectivement des poudres HAPN et HAPS.

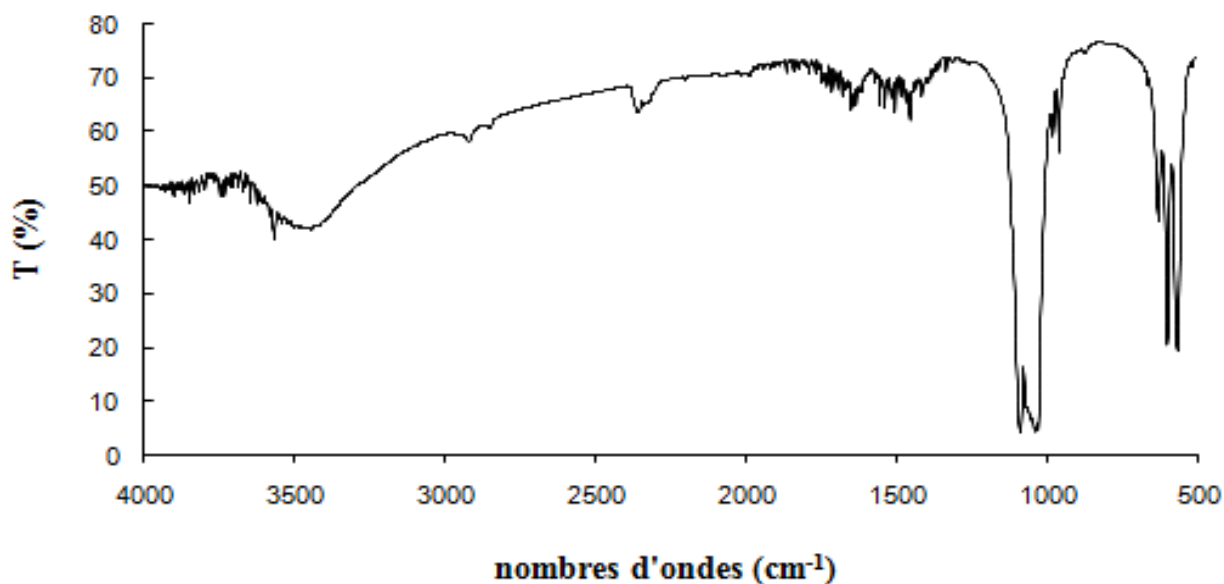


Figure 6 – Spectre IRTF de la poudre HAPN

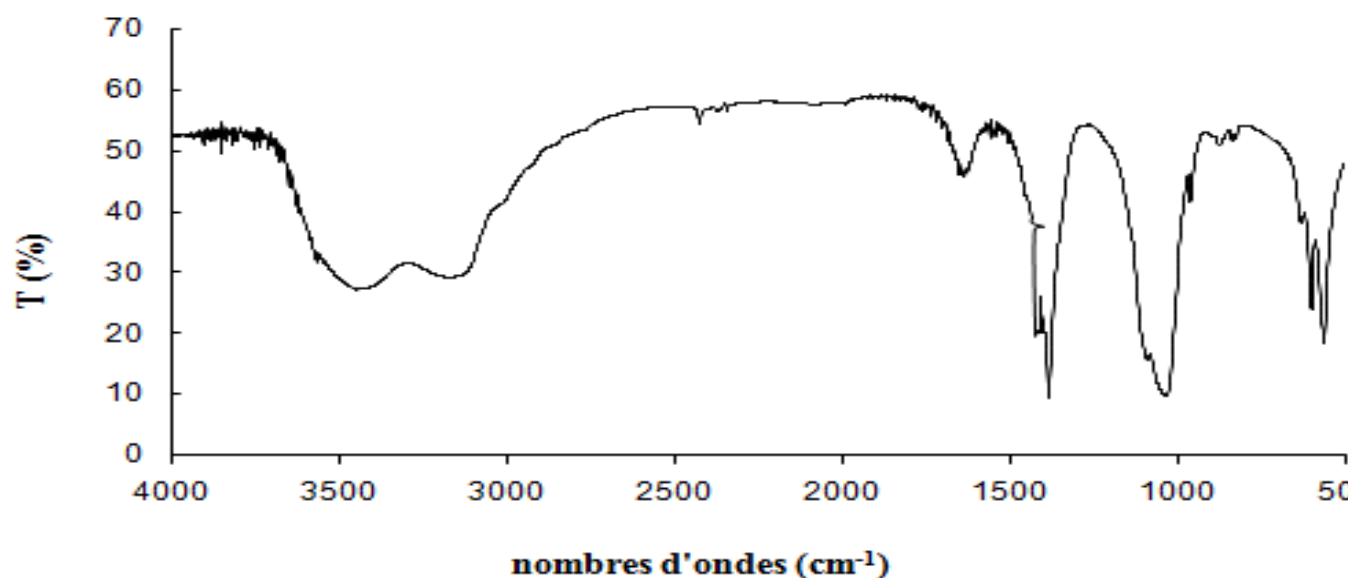


Figure 7 – Spectre IRTF de la poudre HAPS

Le spectre IRTF de la poudre HAPN présenté sur la figure 6 montre l'existence de deux pics pour les ions OH^- caractéristiques de l'hydroxyapatite (à environ 3600 et 630 cm^{-1}) attribués aux fréquences d'élongation O—H, des pics à 1089 ; 1049 ; 961 ; 600 et 569 cm^{-1} pour les ions PO_4^{3-} et un groupement de pics pour les ions carbonates aux alentours de 1600 cm^{-1} .

Pour l'hydroxyapatite synthétique HAPS (figure 7), nous observons la même série de pics mais à un pourcentage de transmittance faible comparé à celui de la poudre HAPN. Cependant le groupement de pics attribués aux ions carbonates est moins important comparé à celui obtenu pour la poudre HAPN.

VI-1-3-Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

Les images MEB obtenues pour les poudres HAPN et HAPS (figures 8 et 9 respectivement) dévoilent la structure microporeuse des grains de ces apatites. Ceci permet de prédire la propriété adsorbante que possèdent les grains des deux poudres HAPN et HAPS.

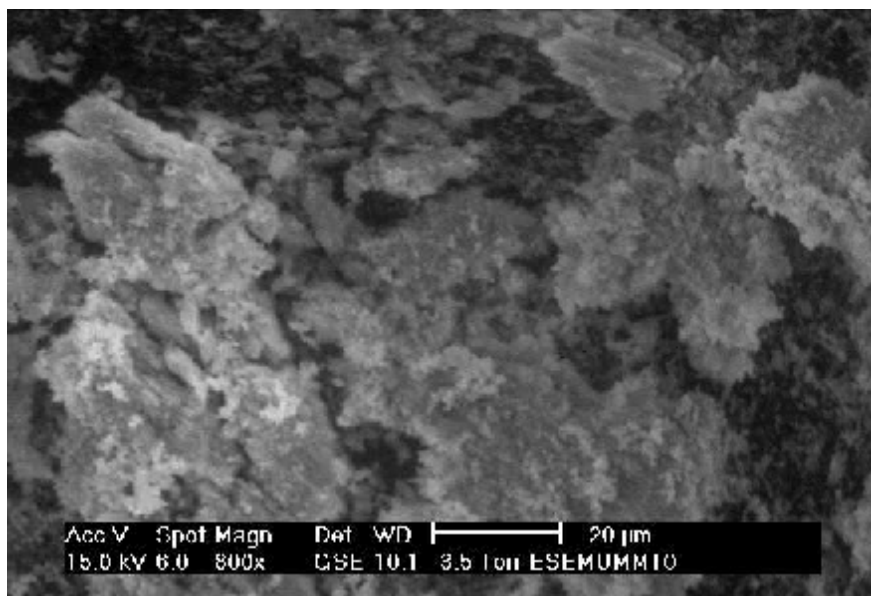


Figure 8 - Image MEB des grains de poudre HAPN

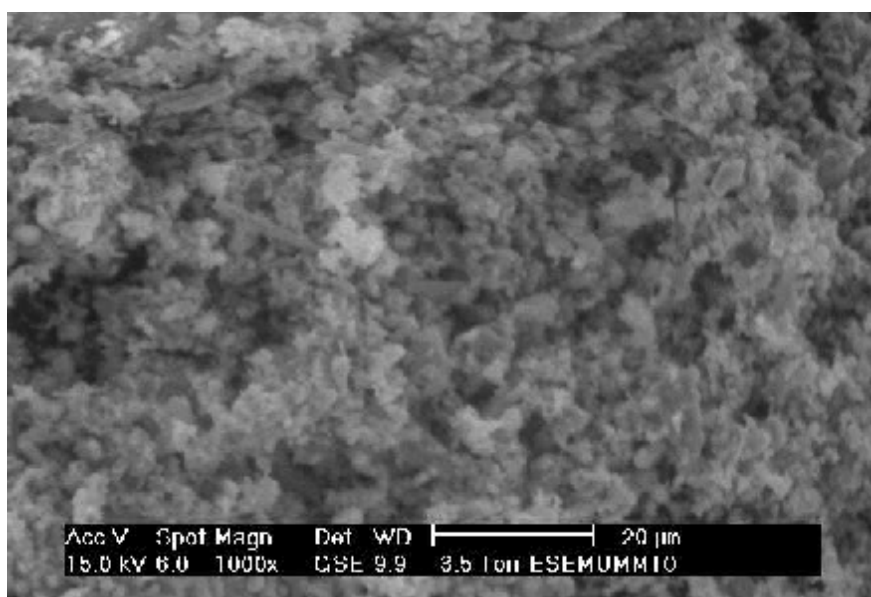


Figure 9 - Image MEB des grains de poudre HAPS

VI-2- Optimisation des paramètres opératoires

Les résultats de la variation de certains paramètres opératoires pour l'HAPN ne sont pas présentés puisqu'ils ont été reportés dans des travaux antérieurs de notre laboratoire.

VI-2-1- Effet du pH initial de la solution sur le pourcentage de rétention en Cu^{2+}

L'effet du pH initial de la solution sur le rendement de rétention des ions Cu^{2+} par la poudre HAPS est représenté sur la figure 10.

Pour une concentration initiale de 1000ppm, une température de 20°C, une vitesse d'agitation de 600rpm et un rapport solide/liquide de 10 g/L (1g d'HAPS par 100 ml de solution).

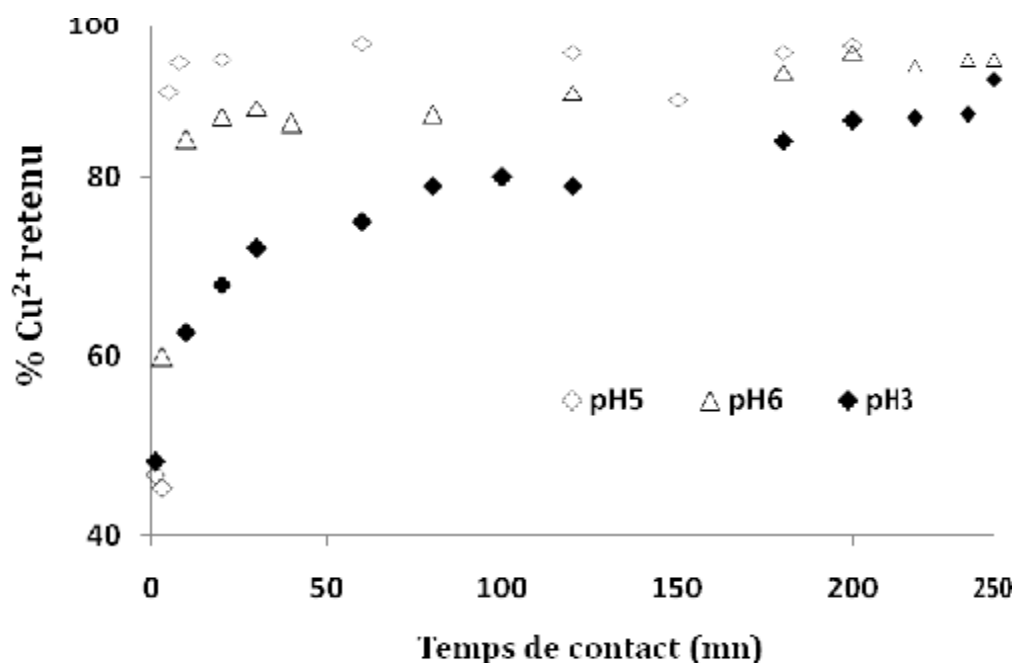


Figure 10 - Effet du pH initial sur le pourcentage de rétention des ions Cu^{2+} par l'hydroxyapatite HAPS (1000 ppm, 10 g HAP /l solution, $T = 20^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation 600 rpm)

Les courbes présentées sur la figure 10 montrent que les pH trop acides ($\text{pH} \leq 3$) inhibent la vitesse de rétention des ions Cu^{2+} par les grains de poudre HAPS. En revanche des pH proches de la neutralité (pH 5 et pH6) favorisent cette vitesse. Des résultats similaires ont été enregistrés pour la poudre HAPN et confirmés par plusieurs travaux antérieurs [41 – 44]. Par ailleurs, des pH trop acides ($\text{pH} < 3$) favorisent la dissolution des poudres apatitiques et entraînent une diminution de la capacité de rétention en métaux lourds par les hydroxyapatites [41 – 45].

Par conséquent et pour les expériences qui vont suivre nous travaillerons avec des solutions de pH 4 ou 5 pour éviter d'une part la dissolution de nos poudres apatitiques et d'autre part la formation des hydroxydes de cuivre en solution [41 – 45].

VI-2-2- Effet de la quantité d'HAP sur le pourcentage de rétention en ions Cu^{2+}

L'effet de la quantité initiale en poudre HAP sur le pourcentage de rétention en ions Cu^{2+} est représenté sur la figure 11.

Pour une concentration initiale de 1000ppm, une température de 20°C, une vitesse d'agitation de 600rpm et à pH 5.

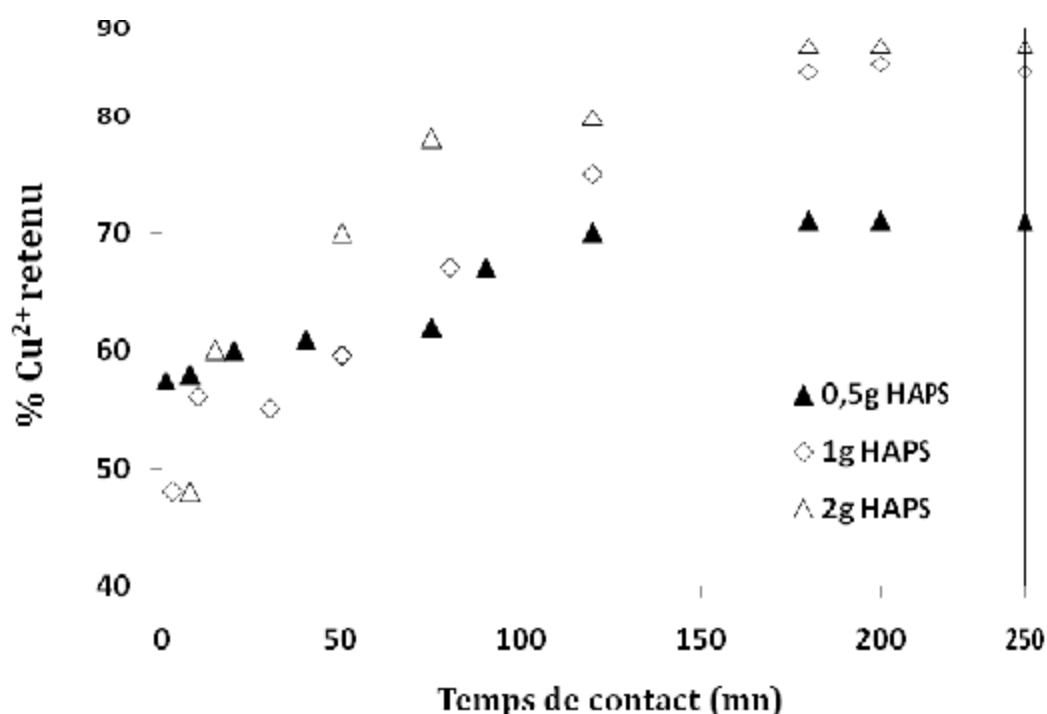


Figure 11 - Effet de la quantité initiale d'HAPS sur le % retenu en Cu²⁺ (1000 ppm, volume 100 ml, 20°C, pH 5, vitesse d'agitation 600 rpm, Ø= 427µm)

La figure 11 montre que le pourcentage de rétention en ions Cu²⁺ par la poudre HAPS croît avec l'augmentation de la quantité d'HAP mise en solution. En effet, plus la quantité de poudre d'hydroxyapatite est élevée, plus le nombre de sites de rétention à la surface de l'adsorbant est grand.

Pour un temps de contact de 200 mn et des masses d'HAPS de 1 g et 2 g nous avons enregistré des maximums de rétention d'environ 85 %. Ceci laisse supposer que pour des quantités d'HAPS de 1 à 2 g, les sites de sorption sur la poudre apatitique sont totalement saturés [44 – 46]. Des résultats similaires ont été enregistrés avec la poudre HAPN [41 – 42].

Pour les expériences qui vont suivre, nous maintiendrons une valeur de 10 g/L (1 g de poudre HAP dans 100 ml de solution) comme optimum du rapport solide/liquide.

VI-2-3- Effet de la concentration initiale en Cu²⁺ sur le pourcentage de rétention

L'effet de la concentration initiale en ions Cu^{2+} sur le pourcentage de rétention par l'HAPS est représenté sur la figure 12.

Pour un rapport de 10g d'HAPS par litre de solution, une température de 40°C , une vitesse d'agitation de 600rpm et un pH 5.

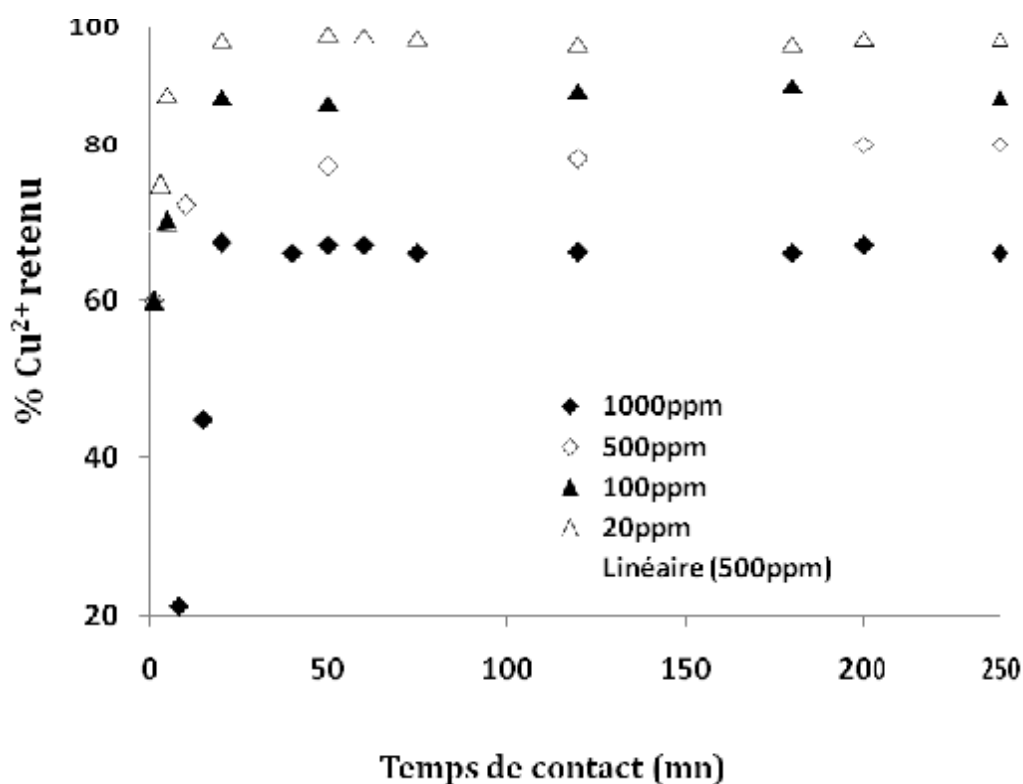


Figure 12 - Effet de la concentration initiale sur le % retenu en ions Cu^{2+} par la poudre HAP'S (10 g HAP' /l solution, pH 5, T = 40°C , vitesse d'agitation 600 rpm , granulométrie $427\mu\text{m}$)

La figure 12 montre que pour des concentrations initiales en ions Cu^{2+} de 20 ppm, 95% d'ions Cu^{2+} est éliminée en moins de 20min de contact. Pour des concentrations égales à 1000 ppm le pourcentage des ions Cu^{2+} éliminé est faible vu que 60% à 70% des ions Cu^{2+} sont éliminés au bout de 60 min de contact. Nous pouvons donc conclure que le rendement de rétention en ions Cu^{2+} par la poudre d'hydroxyapatite est inversement proportionnel à la concentration initiale.

Pour la suite de nos expériences, nous travaillerons avec la concentration 1000ppm.

VI-2-4- Effet de la vitesse d'agitation sur le taux de rétention en ions Cu^{2+}

L'effet de la vitesse d'agitation sur le pourcentage de rétention en ions Cu^{2+} par l'HAPS est représenté sur la figure 13.

Pour un rapport de 10g d'HAPS par litre de solution, une concentration initiale de 1000 ppm, une température de 40°C, une vitesse d'agitation de 600rpm, un pH 5, diamètre des grains de 230 μm .

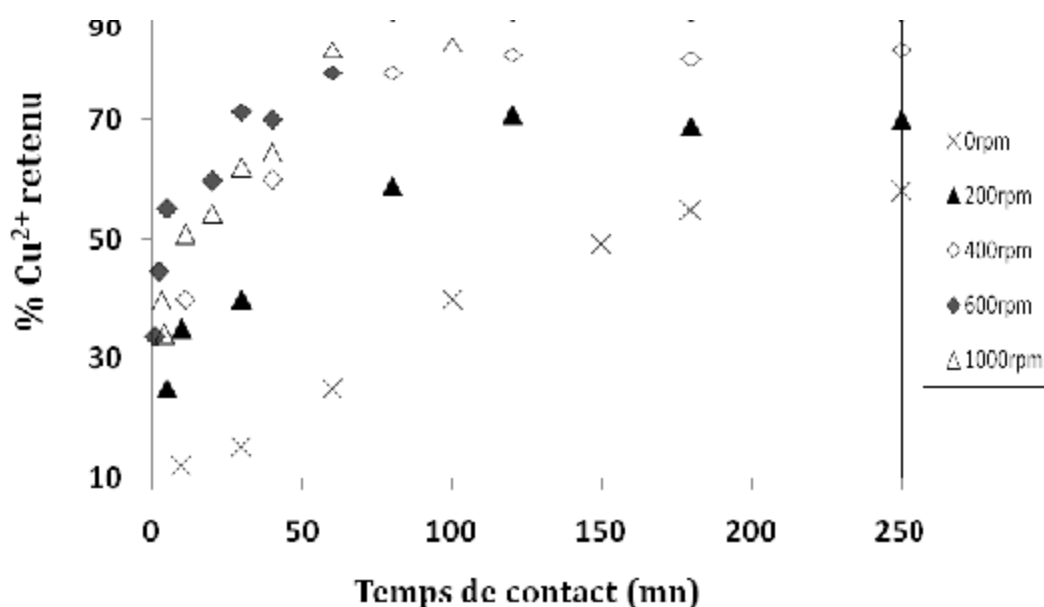


Figure 13 - Effet de la vitesse d'agitation sur le pourcentage de rétention en ions Cu^{2+} par la poudre HAPS (1000ppm, 10 g HAP /l solution, pH 5, T = 40°C, granulometrie 427 μm)

D'après les courbes de la figure 13 on constate que le pourcentage d'ions Cu^{2+} retenu augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Ceci évoque l'effet de la vitesse sur la diffusion au sein des grains par élimination de l'effet de la couche limite.

Cependant des vitesses d'agitation de 600 et 1000 rpm seront favorables pour la suite de nos expériences.

VI-2-5- Effet de la température sur le taux de rétention en ions Cu^{2+}

L'effet de la température sur le pourcentage de rétention en ions Cu^{2+} par l'HAPS est représenté sur la figure 14.

Pour un rapport de 10g d'HAPS par litre de solution, une température de 40°C, une vitesse d'agitation de 600rpm et un pH 5.

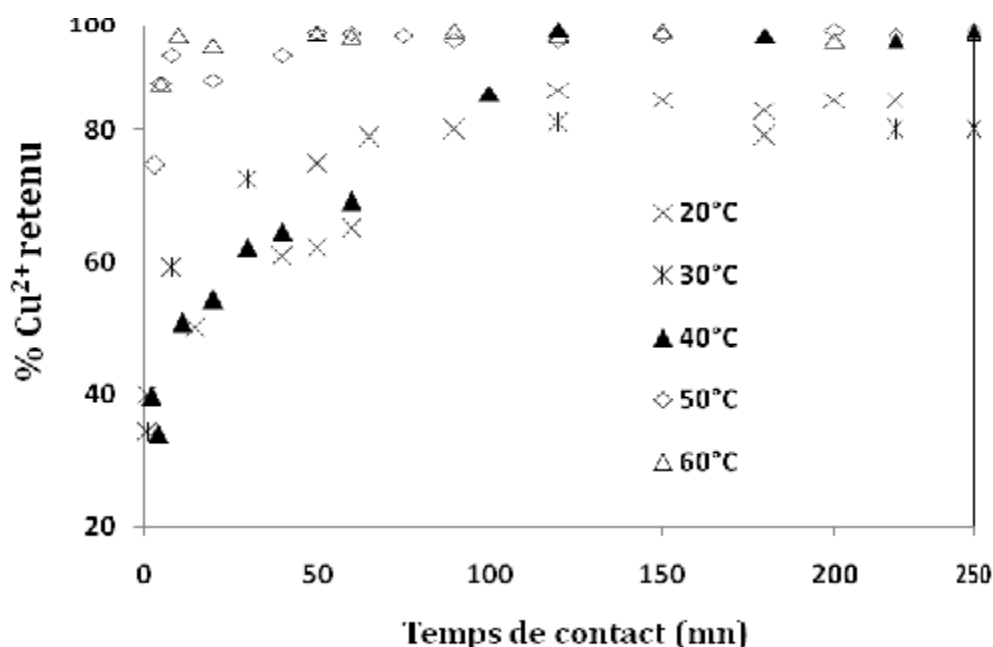


Figure 14 - Effet de la température sur le pourcentage de sorption en ions Cu^{2+} par l'hydroxyapatite HAPS (1000ppm, 10 g HAP /l solution, pH 5, 600rpm)

La figure 14 montre que la quantité d'ions Cu^{2+} retenue augmente avec le temps et la température. Pour un temps de contact de 50min, le % d'élimination des ions Cu^{2+} passe de 60% à 98 % pour une température allant de 20°C à 60°C. L'augmentation de la température favorise la mobilité des ions Cu^{2+} et produit un effet de gonflement de la structure interne de l'hydroxyapatite[27,28] . Elle permet aussi aux ions Cu^{2+} de pénétrer plus loin. 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 évoque probablement une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant.

Pour l'étude des cinétiques et isothermes nous maintiendrons les températures 40 et 20°C.

VI-2-6- Effet de la granulométrie sur le taux de rétention en ions Cu^{2+}

L'effet de la granulométrie sur le pourcentage de rétention en ions Cu^{2+} par l'HAPS est représenté sur la figure 15.

Pour un rapport de 10g d'HAPS par litre de solution, une température de 40°C, une vitesse d'agitation de 600rpm et un pH 4.

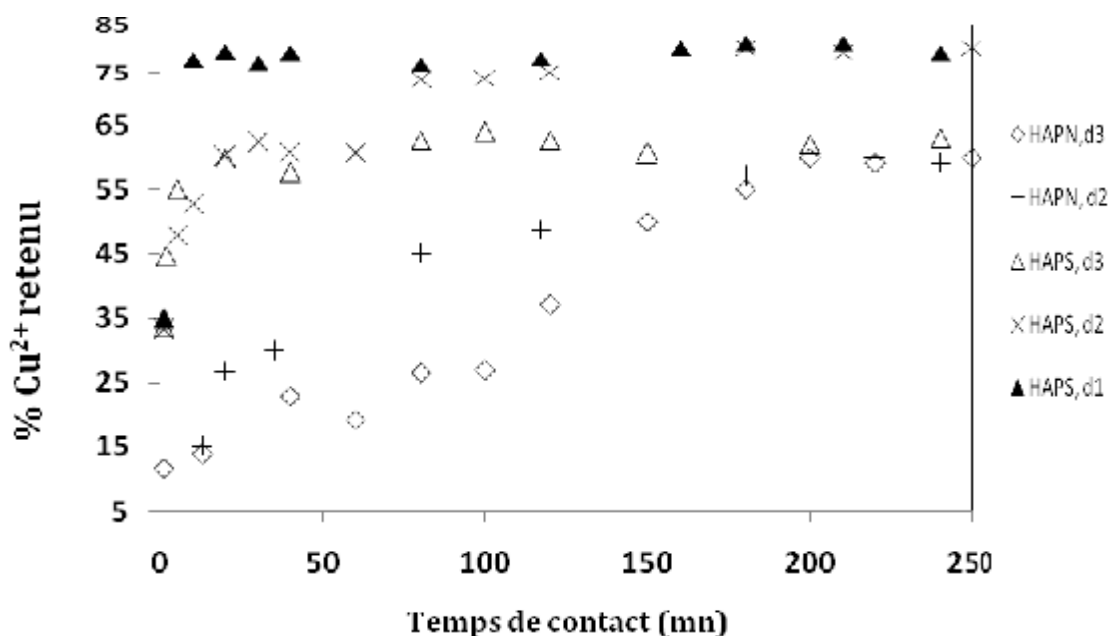


Figure 15 - Effet de la granulometrie des grains de mouture HAPS et HAPN sur le pourcentage de sorption en ions Cu^{2+} (1000ppm, 10g HAP /l solution, pH 4; 600rpm, T = 40°C)

La figure 15 montre que les faibles granulométries, 230 μm (d_1) et 427 μm (d_2), donnent les meilleurs pourcentages de rétention en ions Cu^{2+} comparativement aux granulométries élevées ($d_3 = 855\mu\text{m}$). Ceci est du à l'absence de l'effet de la couche limite qui peut retarder et inhiber le passage des ions Cu^{2+} vers les grains de poudre d'HAP.

Pour les études cinétiques, nous travaillerons avec les granulométries 427 et 855 μm afin d'inclure l'effet de la couche limite.

VI-3- Cinétiques de sorption des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPS et HAPN

Nous représentons sur les figures 16 et 17 l'évolution de la quantité d'ions Cu^{2+} adsorbée par gramme d'hydroxyapatite (HAPS et HAPN) en fonction du temps et ce pour deux cas différents en température et granulométrie.

Le but recherché à travers cette expérience est l'évaluation des constantes de vitesse évoquées par les modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre évoqués dans

le chapitre III. Ainsi nous pourrions dresser une comparaison entre les constantes de vitesse de rétention des ions Cu^{2+} en milieu aqueux par les deux hydroxyapatites HAPN et HAPS.

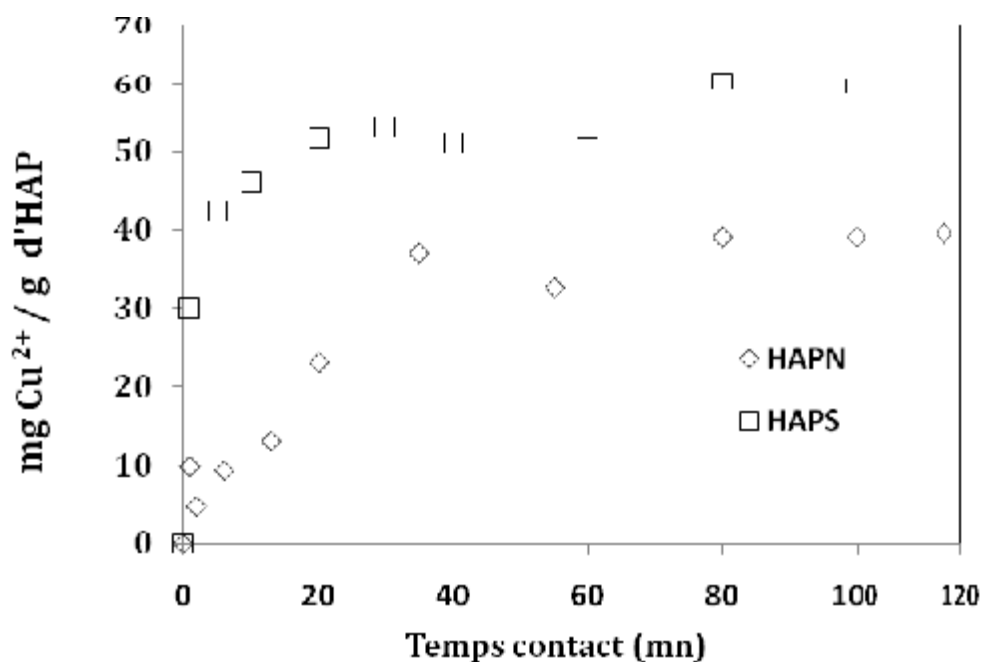


Figure 16 - Evolution de la quantité d'ions Cu^{2+} adsorbée par g d'HAP en fonction du temps (1000 ppm, 10g/L, 40°C, 600rpm, pH 4; 427 rpm)

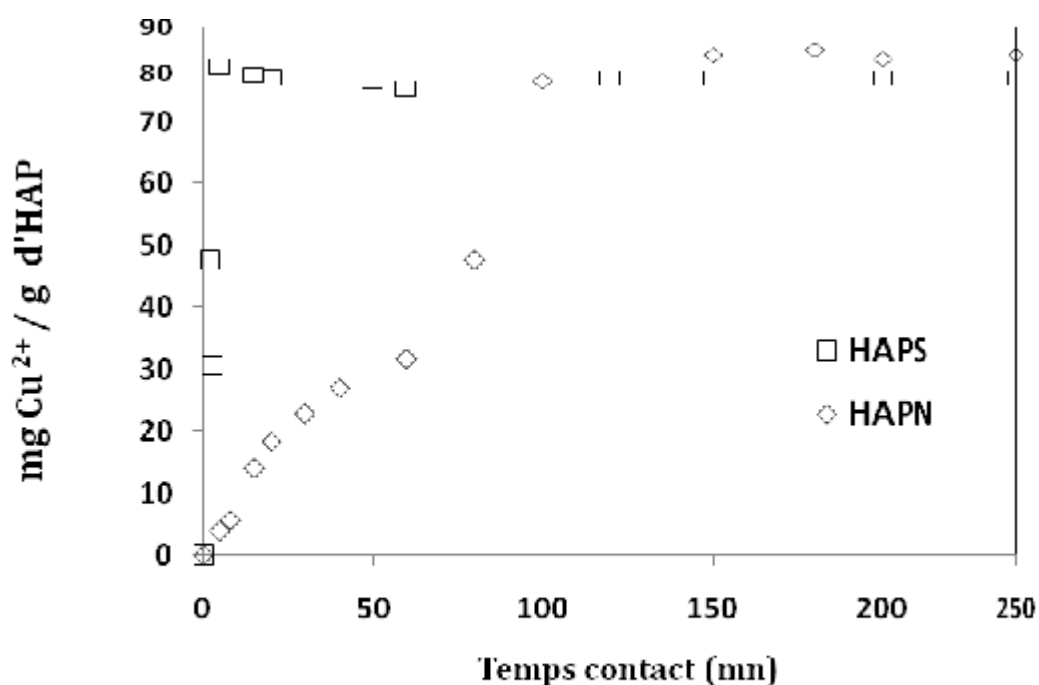


Figure 17 - Evolution de la quantité d'ions Cu^{2+} adsorbée par g d'HAP en fonction du temps (1000 ppm, 10g/L, 20°C, 600rpm, pH 4; 855 rpm)

Les figures 16 et 17, montrent que l'allure de la courbe de variation de la quantité d'ions Cu^{2+} retenue par gramme d'apatite dépend largement de la nature de l'hydroxyapatite.

Sur la figure 16, nous constatons que l'équilibre est atteint au bout de 80 mn de contact. Cependant la quantité maximale d'ions Cu^{2+} retenue par gramme d'apatite est de 59 et 39 mg/g respectivement pour la poudre HAPS et HAPN.

La figure 17, montre que l'équilibre est atteint plus rapidement avec la poudre HAPS. A moins de 10 mn de contact un taux maximal de rétention d'environ 79 mg/g est atteint avec l'HAPS. Tandis qu'avec la poudre HAPN une quantité maximale de 83 mg/g est atteinte au bout de 100 mn de contact.

Les données expérimentales véhiculées par les figures 16 et 17 confirment en plus de l'effet de la température et de la granulométrie, l'effet de la nature de l'hydroxyapatite est un paramètre non négligeable qu'il faut considérer lors de l'établissement des isothermes.

VI-3-1- Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Les figures 18 et 19 donnent le tracé des transformées linéaires du modèle cinétique du pseudo premier ordre respectivement pour (40°C , $427\mu\text{m}$) et (20°C , $855\mu\text{m}$).

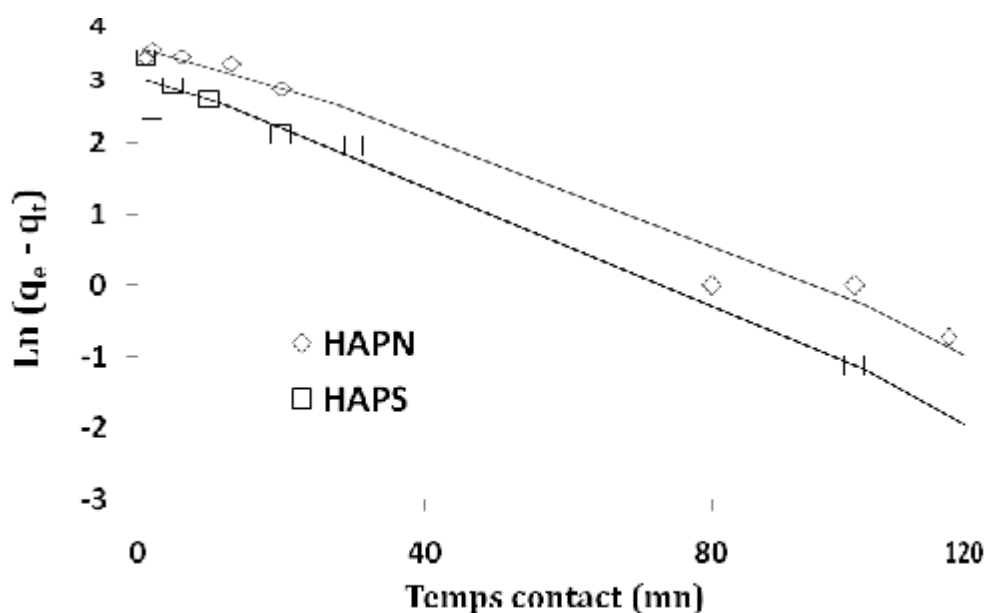


Figure 18 - Tracé de la transformée linéaire du modèle pseudo premier ordre (1000 ppm, 10g/L, 40°C , 600rpm, pH 4, $427\mu\text{m}$)

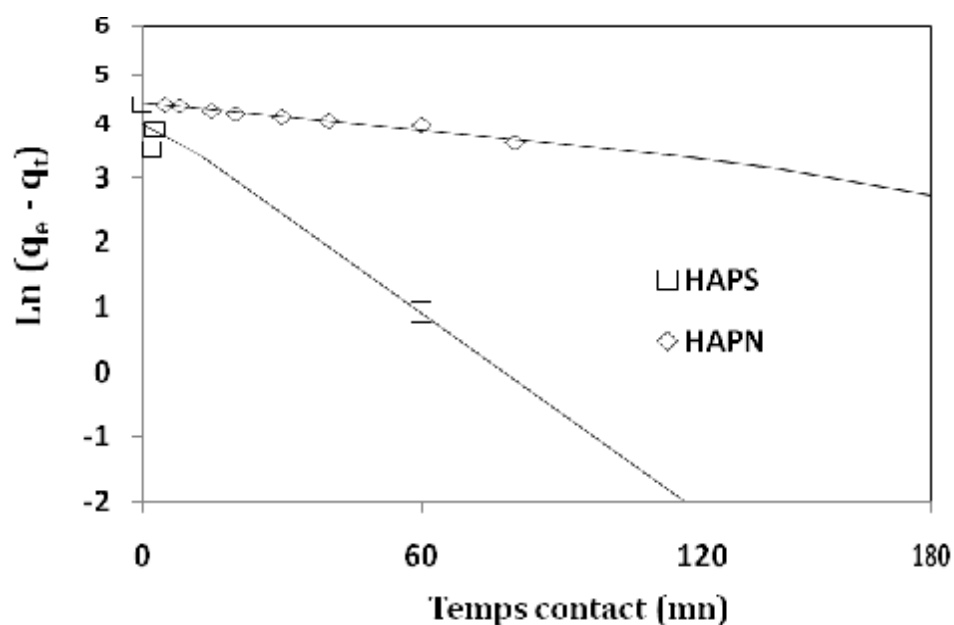


Figure 19 - Tracé de la transformée linéaire du modèle pseudo premier ordre (1000 ppm, 10g/l, 20°C, 600rpm, pH 4; 855 μm)

Nous regroupons sur le tableau 4, les valeurs des coefficients de régression (R^2) et de celles de la constante de vitesse de sorption K_1 .

Tableau 4 – Valeurs de R^2 et K_1 du modèle cinétique de pseudo-premier ordre

	HAPN		HAPS	
	20°C ; 855mm	40°C ; 427mm	20°C ; 855mm	40°C ; 427mm
R^2	0,957	0.982	0,952	0,967
K_1 (mn ⁻¹)	4,41	3,59	3,98	3,04

VI-3-2- Modèle cinétique du pseudo second ordre

Les figures 20 et 21 donnent le tracé des transformées linéaires du modèle cinétique du pseudo second ordre respectivement pour (40°C, 427 μm) et (20°C, 855 μm).

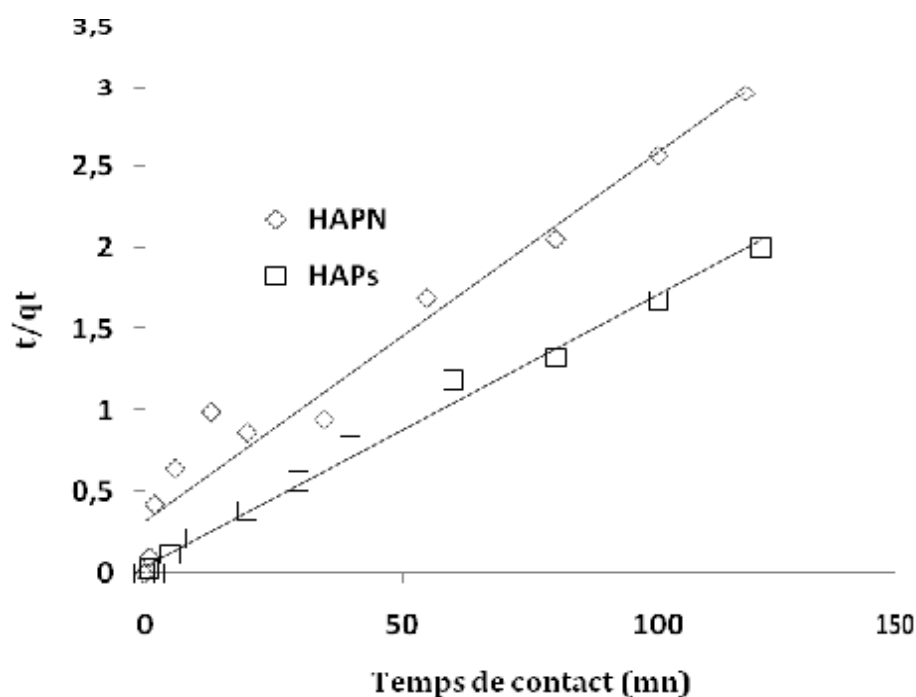


Figure 20 - Tracé de la transformée linéaire du modèle pseudo second ordre (1000 ppm, 40°C, 600rpm, pH 4, 427 µm)

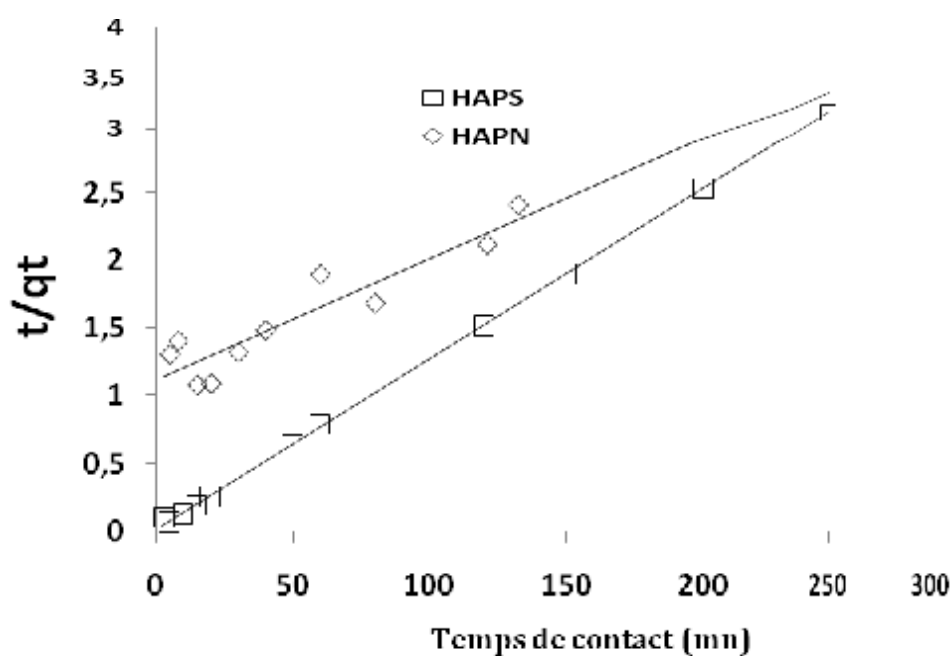


Figure 21 - Tracé de la transformée linéaire du modèle pseudo second ordre (1000 ppm, 20°C, 600rpm, pH 4, 855 µm)

Nous rassemblons sur le tableau 5, les valeurs des coefficients de régression (R^2) et celles de la constante de vitesse de sorption K_2 .

Tableau 5 – Valeurs de R^2 et K_2 du modèle cinétique de pseudo-second ordre

	HAPN		HAPS	
	20°C ; 855mm	40°C ; 427mm	20°C ; 855mm	40°C ; 427mm
R^2	0,862	0,958	0,999	0,992
K_2 (g/mg.mn)	1,12	0,32	0,01	0,04

Les valeurs du coefficient de régression R^2 regroupées sur les tableaux 4 et 5 montrent que les cinétiques de sorption des ions Cu^{2+} en milieu aqueux par les poudres HAPS et HAPN sont bien décrites par les deux modèles cinétiques pseudos premier et second ordre.

Quant aux valeurs obtenues pour les constantes de vitesse K_1 et K_2 elles nous permettent de conclure que le modèle cinétique du pseudo second ordre est mieux adapté pour les cinétiques de sorption des ions Cu^{2+} sur les deux poudres HAPS et HAPN.

VI-4- Isothermes de sorption des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPS et HAPN

Nous représentons sur la figure 22 les isothermes de sorption à 20°C et pH 4 des ions Cu^{2+} par les deux poudres HAPS et HAPN.

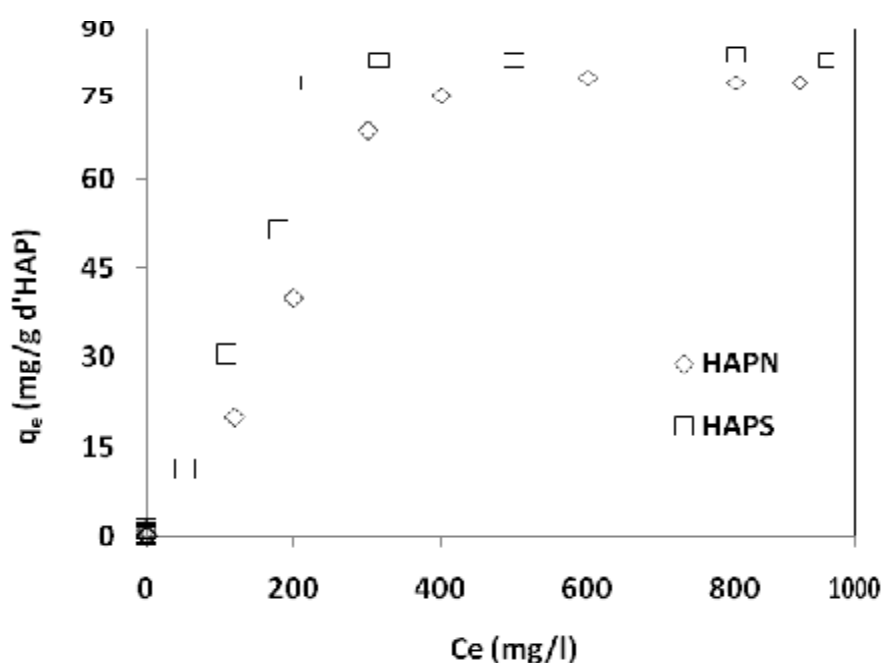


Figure 22- Isotherme de sorption des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPS et HAPN (10g/L, 20°C, 120 mn, 600 rpm, pH 4)

Les isothermes présentées sur la figure 22 sont de type I. Afin de modéliser ces deux isothermes, nous représentons sur les figures 23 et 24 les transformées linéaires des modèles de Langmuir et Freundlich.

Les coefficients (R^2) et les droites de régression nous permettront d'évaluer les paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich.

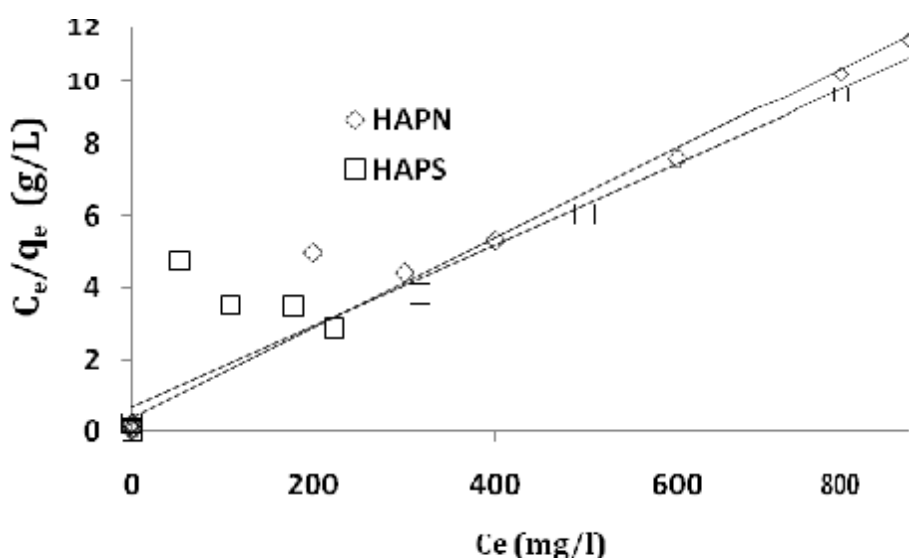


Figure 23 - Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir (20°C, 120 mn, 600 rpm, pH 4)

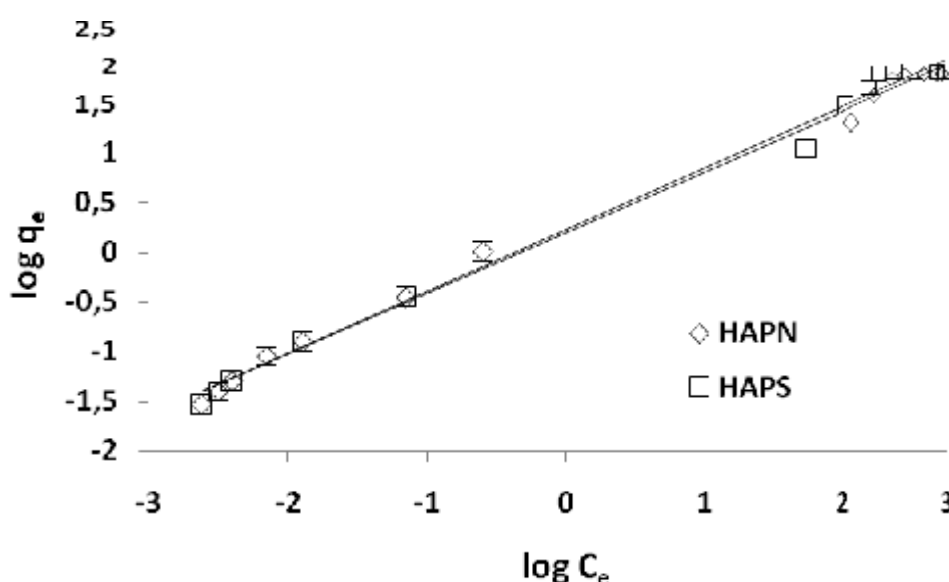


Figure 24 - Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Freundlich (20°C, 120 mn, 600 rpm, pH 4)

Le tableau 6 regroupe les valeurs du coefficient de régression (R^2) et ceux des paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.

Tableau 6 – Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

	Langmuir			Freundlich		
	R^2	$q_{\max}(\text{mg/g})$	K_L	R^2	n	K_F
HAPN	0,97	79,36	0,032	0,995	1,64	1,57
HAPS	0,90	88,49	0,016	0,992	1,61	1,67

Les valeurs du coefficient de régression R^2 montrent que l'équation de Freundlich modélise parfaitement les isothermes de sorption des ions Cu^{2+} sur les deux poudres HAPS et HAPN en milieu aqueux.

Les quantités maximales $q_{\max}$ sont proches de celles prédites expérimentalement lors des études cinétiques avec une petite recrudescence de la valeur observée pour la poudre HAPS.



COCNLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était l'étude des cinétiques et isothermes de sorption en batch des ions Cu^{2+} par des hydroxyapatites naturelle (HAPN) et synthétique (HAPS) en solution aqueuse.

La poudre naturelle HAPN est une mouture d'os de canard calcinés à 850°C, broyé et tamisé. Ces deux poudres ont été caractérisées par IRTF et MEB. Les résultats de la caractérisation confirment leur structure hydroxyapatitique. La présence de microstructure poreuse révélée par les images MEB confirme la propriété adsorbante des deux poudres.

Au préalable, plusieurs paramètres influant le rendement et la capacité de sorption des ions Cu^{2+} par les poudres HAPN et HAPS ont été optimisés. Parmi ces paramètres : la température, la concentration initiale en ions Cu^{2+} , le rapport solide/liquide, le pH, la vitesse d'agitation et la granulométrie des grains de poudre HAP.

Les conditions opératoires optimales sont une température de 20 et 40°C, un pH entre 4 et 5, un rapport solide/liquide de 10g/L, une granulométrie moyenne de 427µm, une vitesse d'agitation de 600rpm.

A l'aide des paramètres opératoires optimisés nous avons ensuite établi les cinétiques et les isothermes de sorption des ions Cu^{2+} pour les deux poudres HAPN et HAPS.

Les résultats des cinétiques et isothermes ont montré l'efficacité des deux hydroxyapatites pour l'adsorption des ions Cu^{2+} .

Les valeurs des rendements de sorption enregistrées montrent que l'hydroxyapatite naturelle HAPN est autant efficace que la poudre HAPS.

Nous avons enregistré une capacité d'adsorption maximale d'environ 79 et 88 mg d'ions Cu^{2+} par grammes respectivement d'HAPN et HAPS.

Toutefois, les cinétiques de sorption des ions Cu^{2+} sont du pseudo second ordre vues les valeurs des constantes de vitesse enregistrées.

Les isothermes obtenues sont de type I et adhèrent parfaitement aux modèles de Freundlich.

Tous ces résultats permettent de juger l'efficacité des phosphates apatitiques dont les hydroxyapatites font partie pour la décontamination des eaux chargées en métaux lourds.

Il serait judicieux qu'à l'avenir, l'accent soit mis sur la perspective d'utilisation de ces matériaux à l'échelle industrielle.



ANNEXES

Annexe I : 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.

I.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 n (en Hz) qui la relie à son énergie par la relation de Planck :

$$E = h n$$

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

Elle est aussi définie par sa longueur d'onde λ (nm) ou son nombre d'onde σ (cm^{-1}) avec :

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

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 :

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

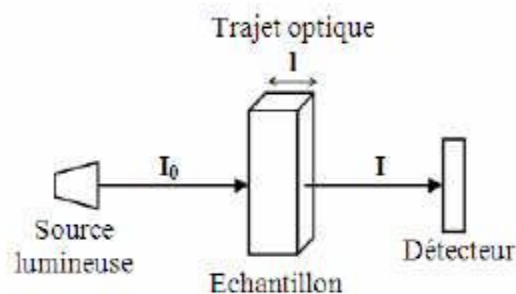


Figure 25- Absorption d'un rayonnement lumineux par un échantillon de matière

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:

$$A = \sum e_i l C_i$$

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

C_i : la concentration de l'espèce i (mol. l⁻¹),

ε_i : le coefficient d'extinction molaire (l.mol⁻¹.cm⁻¹).

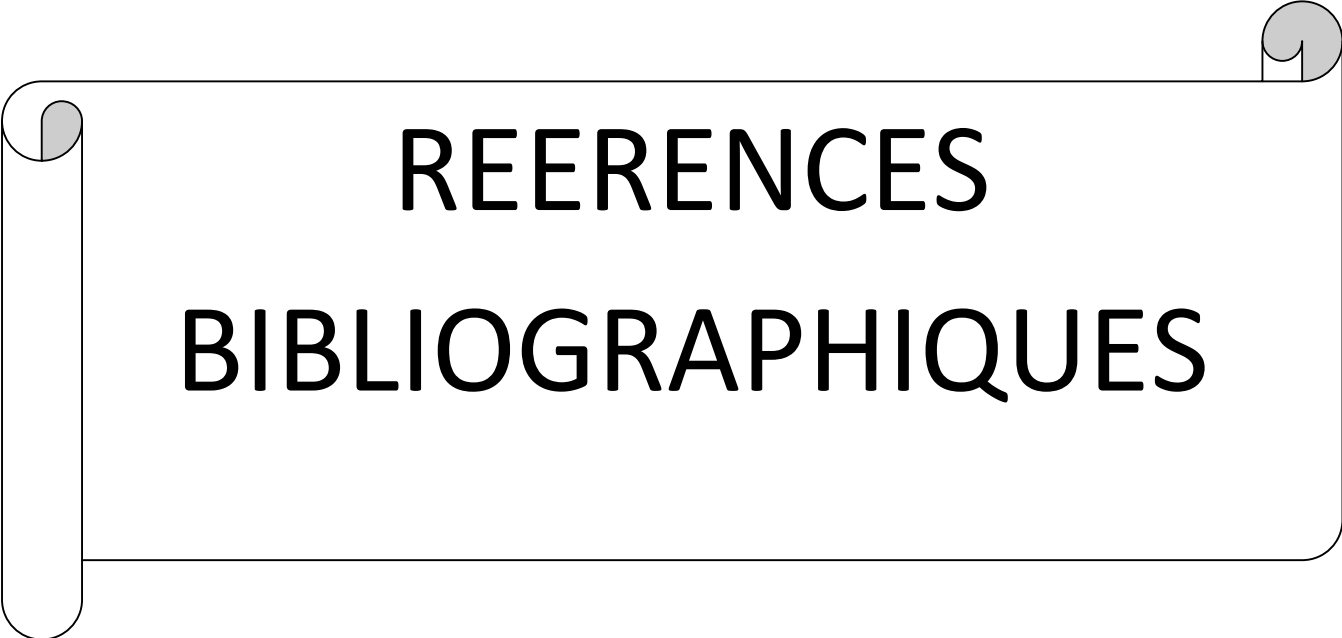
Le tracé de l'absorbance ou de la transmission en fonction du nombre d'onde (ou de la fréquence) d'une radiation lumineuse ayant interagit avec un échantillon de matière constitue un spectre. Ces mesures sont effectuées à l'aide de spectromètres.

I.2. Microscopie 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).

A decorative graphic of a scroll with a light gray background and a thin black border. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges showing a slight curve. The text is centered on the unrolled portion.

REERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] **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.
- [2]**Baudouin.J. Joberd.P et Moline.J (1985)** Les troubles pulmonaires chez les ouvriers de l'industrie des métaux durs. Revue française des maladies respiratoires. 3pp 343-362.
- [3]**Hartemann. P (2004)**. Contamination des eaux en milieu professionnel .EMC-Toxicologie-Pathologie.1pp.63-78
- [4]**Stocker. A. Schramel. P et Bengsch. E.(2005)**. Trace and mineral elements in royal jelly and homeostatic effects. Journal of trace elements in medicine biology. 19.
- [5]**Guillaume.I. Constant.J. Brisou.J. (1990)**, Rôle de certaines bactéries dans la corrosion du cuivre, du nickel et zinc en milieu doux et marin. Electrochemica Acta. 15 pp 1445-1454.
- [6]**Steven.S. Zumdahl. U(2002)**, Chimie Générale. Traduction de la 4e édition Américaine. De Boeck Universités. Paris Masson.
- [7]**Hejl Garcia. C, Vrignaud.D. Cepp. F (2009)**, Du gène à la maladie : les anomalies des transporteurs de cuivre. Pathologie Biologie. 5 pp272-279.
- [8]**Yadavs. S. K (2010)** Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role glutathione and phytochelalins in heavy metal stress tolerance of plants. South Africa journal of botany. 76 pp167-179.
- [9]**Florence. T. M. Pewell. J. L(1992)**, Toxicity of lipid – soluble copper (II) complexes to the marine diatom nitzschia closterium: Amelioration by humic substance. Water Research. 26(1992)1187-1193.
- [10] **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.
- [11] **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 natural materials. Water research, vol.37.
- [12] **Buch. A (1989)**, Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel (2) par la 2-éthylhexanaloxy et un mélange de 2-éthylhexanaloxy et d'acide di-2-(éthylhexyl) phosphorique. Thèse de doctorat de l'université Paris6 spécialité chimie analytique.
- [13] **Kabdasli. I, Gurel. M etTunay. O (2000)**, Characterization and treatment of textile printing wastewaters. Environmental technology, vol.21, p1147-1155.
- [14] **Cardot. C. (1999)**, Les traitements de l'eau. Première édition .Paris: TEC et Doc ,247p.

- [15] **Slokary. M et Le marechal A. M (1998)**, Methods of decoloration of textile wastewaters. Dyes and pigments,vol.37,p335-356.
- [16] **Inglezakis.V; et Grigoropoulou.H(2004)**, Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors.journal of hazardous materials, B112,pp.37-43
- [17] **Demirbas. A. (2008)**, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials.Areview.Journal of hazardous materials,157, pp.220-229.
- [18] Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents technologiques. Rev.sci.eau.12/4(1999)687-711.
- [19] **Chitour C. E. (1992)** Chimie des surfaces. Vol. II ed. OPU.
- [20] **Sattler K. et Freindt H. J. (1995)**, Thermal separation process: Principles and design. Weinhein: VCH, p545.
- [21] **Ruthven D. M. (1984)**, Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids.Molecular Sieves,7, p 1-43.
- [22] **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.
- [23] **Ho Y. S. (2006)**, Review of second-order models for adsorption systems.journalof hazardous materials.B136, p 681-689.
- [24] **Lagergren S, Vetenskapsakad S. Hand. Band (1998);1: 24 (4) 1.**
- [25] **Ho. Y. S, Mc Kay G (1996)** . Process Biochemistry; 34:451.
- [26] **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).
- [27]**Liu Y ; Hou D. & Wang G. (2004)**, A simple wet chemical synthesis and characterizationof hydroxyapatite nanorods », Mat. Chem. Phys., vol. 86, 69–73.
- [28]**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.
- [29]**Landi E. Tampieri A ; Celotti G; Vichi L. & Sandri M. (2004)**, Influence of synthesis and sintering parameters on the characteristics of carbonate apatite , Biomat, vol. 25, p1763–1770.
- [30]**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.

- [31] **Verwilghen C. 2006**, Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incineration d'Ordures Ménagères, thèse de doctorat, université Paul Sabatier, Toulouse (France).
- [32] **Park J. 2008**. Bioceramics : Properties, Characterizations, and Applications, Springer.
- [33] **Rey C; Combes.C(2007)**, Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites:Implications for biominerals and materials science and Engineering,C27,pp.198-205.
- [34] **Bradl H. B. (2005)**, Interface science and technology: Heavy metals in the environment(Vol.6)ELSEVIER.
- [35] **Yamamoto K. (1999)**. Adsorption of pharmaceutical organic compounds onto porous materials. In surface of nanoparticles and porous materials(PP.763-780).
- [36] **Coles C. A. et Rao. S. R (2000)**, R. N. Yong, Environ. Sci. Techol. 34 - 996.
- [37] **Raicevic S; Kaludjerovic-Radoicic T. et Zouboulis A. I. (2005)**, Journal of Hazardous Materials B, p117 - 141.
- [38] **Monteil-Rivera F; Fedoroff M; Jeanjean J; MinelM; Barthes M. G et Dumonceau J (2000)**, Sorption of Selenite on hydroxyapatite : An Exchange Process, Journal of Colloid and Interface Science 221,291-300.
- [39] **Aissa A; Debbabi M. (2009)**, Sorption of tartrate ions to lanthanum(III)-modified calcium fluor- and hydroxyapatite.Journal of Colloid and Interface Science,330,pp.20-28.
- [40] **Sheha R. R. (2007)**, Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatites. Journal of Colloid and Interface Science, 310, p18-26.
- [41] **Fernane F. et al (2008)**, Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxylapatite particles. Materials characterization 59 , 554 – 559
- [42] **Fernane.F et al (2010)** Hydroxyapatite interactions with copper complexes. Materials Science and Engineering C 30, 1060–1064
- [43] **Wei Zheng et al (2007)** Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste” Journal of Hazardous Materials 147, 534–539
- [44] **Josep Olivaa et al (2011)** Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite IITM: Column experiments, Journal of Hazardous Materials 194, 312–323
- [45] **Dengjun Wang et al (2011)** Transport behavior of humic acid-modified nano hydroxyapatite in saturated packed column: Effects of Cu, ionic strength, and ionic composition, Journal of Colloid and Interface Science 360, 398–407

[46] Kaya .A et al (2005), Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. Journal of Hazardous Materials, B125, p183-189.