



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

BOUZALEKH Safia Wafa et **ZENTOU Nour El-Houda**

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Sciences et Génie de L'Environnement

OPTION : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

Synthèse et caractérisation de l'hydroxyapatite issu d'une valorisation de déchet naturel ; Application à l'adsorption de bleu de méthylène

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
HANNACHI Manelle	MCA	Président
TAOUTI Med Bachir	MCA	Examinateur
TAOUTI Med ben Abdallah	Prof	Rapporteur
BOUZALEKH Med Yacine	Doctorant	Co-Rapporteur

Promotion : JUIN 2021

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie des procédés de l'université de Aamr Thilidji de Laghouat. Au terme de ce travail, nous tenons à remercier toutes celles et tous ceux qui ont participé à sa réalisation. Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour effectuer ce travail. Nous tenons à remercier Mr TAOUTI Med Ben abdallâh de nous avoir accueillies dans son laboratoire et d'accepter de diriger ce travail. Nous lui témoignons aussi nos reconnaissances, pour tous les conseils qu'il nous a apportés, Grace à lui, nous avons beaucoup appris. Nos vifs remerciements à Mr BOUZALEKH Med Yacine pour ses précieux conseils et son soutien. Nous tenons également à remercier Mme la présidente HANNACHI Manelle pour avoir accepté de présider ce jury, ainsi que l'examineur Mr TAOUTI Bachir pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail. Nos meilleurs sentiments de respect s'adressent à tous les membres du Laboratoire de Génie des procédés (étudiants, enseignants, chercheurs). Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes ingénieurs et techniciens du laboratoire de Génie des Procédés. Nous tenons à témoigner notre gratitude particulièrement à toutes ses personnes. Enfin, Nous remercions tous ceux qui ont contribué chacun à sa manière au bon déroulement de ce travail

Dédicace

En témoignage d'affection, d'amour et de grande reconnaissance, aux êtres les

Plus chers qu'on a dans la vie, qui ont toujours été à nos côtés et qui nous

*Soutenu pendant les moments difficiles et nous prions Dieu le tout puissant de les protéger et
de leur accorder une longue vie.*

...nos parents,

A nos chères petites sœurs,

A nos chers frères,

A toute la promotion Génie d'environnement 2021.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma de la structure d'une coquille d'œuf.	4
Figure 2 : Synthèse à partir des coquilles d'œuf [10].	5
Figure 3 : Le poids total de la coquille d'œuf.	5
Figure 4 : Synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode de sol-gel [10,11].	6
Figure 5 : Synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode hydrothermale [10,11].	6
Figure 6 : Synthèse de l'hydroxyapatite par précipitation [10,11].	7
Figure 7 : Synthèse de l'hydroxyapatite à l'aide de la méthode à ultrasons.	7
Figure 8 : Projection de la maille hydroxyapatites sur le plan 001 [19].	9
Figure 9 : Illustration schématique d'applications biomédicales de l'hydroxyapatite [30].	13
Figure 10 : Les utilisations de l'hydroxyapatite.	14
Figure 11 : Les différents mécanismes de fixations.	15
Figure 12 : La coquille d'œuf brun et anatomie de la coquille d'œuf de poule.	18
Figure 13 : Synthèse de CaO à partir de la coquille d'œuf.	19
Figure 14 : Diffractogramme de rayon X de la poudre CaO (a) ; L'HAP synthétique (b).	21
Figure 15 : Spectre Infra rouge de L'hydroxyapatite HAP Erreur ! Signet non défini.	
Figure 16: Courbe de pH_{PZC} : pH point zéro de L'hydroxyapatite HAP.	24
Figure 17 : spectre visible du bleu de méthylène étudié (concentration $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).	27
Figure 18 : Evolution du taux d'adsorption des deux poudres en fonction du temps du séjour, [BM]=10ppm, [HAP] =0.5g , pH=6.776, T=25°C, Vrot=500tr/min.	28
Figure 19 : L'évolution du taux d'adsorption de HAP en fonction du temps pour les différentes Concentrations en BM ; pH=6,6, [HAP]=0.5g, Vrot=500tr/min et T=25°C 29	29
Figure 20 : L'évolution du taux d'adsorption de HAP en fonction du temps pour les différentes Valeur de pH ; [BM] = 10mg/l, [HAP]=0.5g, Vrot=500tr/min et T=25°C 31	31
Figure 21 : L'évolution du taux d'adsorption de HAP en fonction du temps pour les différentes Concentration de HAP ; [BM] = 10mg/l, pH = 9, Vrot=500tr/min et T=25°C..... 32	32

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les formes d'hydroxyapatite naturelle 2	2
Tableau 2 : Hydroxyapatite à partir de différentes sources biogéniques [14]. 3	3
Tableau 3 : Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'HAP disponibles dans la littérature, à 25°C [24]. 10	10
Tableau 4 : Surface spécifique en fonction de Ca/P [26]. 11	11
Tableau 5 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans la synthèse d'hydroxyapatite à partir des coquilles d'œuf. 18	18

TABLE DES MATIERES

REMRECIEMENT

DÉDICACE

LISTE DES FIGURES

LISTES DES TABLEAUX

TABLE DE MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

<i>CHAPITRE I</i>	2
I.I L'HYDROXYAPATITE	2
I.I.1 L'HYDROXYAPATITE NATURELLE.....	2
I.I.2 L'HYDROXYAPATITE SYNTHETIQUE.....	3
I.II LES METHODES DE SYNTHÈSE DE L'HYDROXYAPATITES	3
I.II.1 LA SYNTHÈSE PAR SOURCE BIOGÉNIQUE.....	3
I.II.2 La synthèse sol-gel.....	6
I.II.3 La synthèse hydrothermale	6
I.II.4 La synthèse par précipitation	7
I.II.5 La synthèse par ultrasonication.....	7
I.III STRUCTURE DE L'HYDROXYAPATITE.....	8
I.IV LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HYDROXYAPATITE	9
I.IV.1 La Stabilité chimique	9
I.IV.2 La Stabilité thermique.....	10
I.IV.3 La solubilité de l'hydroxyapatite	10
I.IV.4 La surface de l'hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface)	11
I.IV.5 La substitution.....	11
I.V LA CARACTERISATION DE L'HYDROXYAPATITE	12
I.VI LE DOMAINE D'APPLICATION DE L'HYDROXYAPATITE.....	12
I.VI.1 Le domaine Biomédical	13
I.VI.2 Le domaine industriel.....	13
I.VI.3 Le domaine environnemental.....	13
I.VI.4 Le domaine archéologie et climato-paléontologie	14
I.VII LES MECANISMES DE RETENTION DES POLLUANTS PAR LES APATITES	15

<i>CHAPITRE II</i>	17
II.I SYNTHESE DE L’HYDROXYAPATITE A PARTIR DES COQUILLES D’ŒUF	18
II.I.1 Nature de la matière première	18
II.I.2 Procédures expérimentales et mécanisme réactionnelle	19
II.I.3 Synthèse de CaO à partir de la coquille d’œuf.....	19
II.I.4 Synthèse de (HAp) par réaction chimique avec l’Oxyde de calcium	19
II.II TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS DES POUDRES	20
II.II.1 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	20
II.II.2 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	21
II.II.3 Détermination du pH charge point zéro (pH pZC)	22
<i>CHAPITRE III</i>	25
III.I PROTOCOLE EXPERIMENTAL	26
III.I.1 Préparation des solutions	26
III.I.2 Méthodes de dosage	26
III.II ETUDE DU PROCESSUS D’ADSORPTION	27
III.II.1 Mise en évidence des différents paramètres influant sur l’adsorption	27
III.II.2 Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat	27
III.II.3 Influence de la concentration initiale du BM.....	29
III.II.4 Influence du pH de la solution	30
III.II.5 Influence de la masse d’adsorbants.....	32
<i>CHAPITRE IV</i>	33
<i>CONCLUSION ET PRESPECTIVES</i>	33
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE	

*INTRODUCTION
GÉNÉRALE*

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est la plus importante ressource naturelle dont l'être humain a exploité. La quantité de l'eau utilisable est très limitée sur terre, bien que l'eau soit continuellement purifiée par évaporation et par précipitation, sa pollution est perçue comme l'un des plus grands problèmes environnementaux. Les polluants de l'eau sont à l'origine de plusieurs facteurs, à savoir : les facteurs physiques et/ou chimique, les facteurs biologiques, etc., [7]. Pour remédier à ce problème, il existe différents procédés d'élimination des polluants, chacun de ces procédés a ses avantages et ses inconvénients, mais les majeurs inconvénients les plus communs est leurs couts élevés ainsi que l'utilisation d'additifs persistants qui peuvent polluer l'eau traitée de nouveau [12]. Parmi les différentes techniques de traitement de l'eau décrites, l'adsorption est généralement la plus utilisée pour l'élimination de quelques polluants dissouts en raison de sa grande efficacité. À l'heure actuelle, il existe un intérêt croissant pour l'utilisation de matériaux alternatifs peu coûteux et non conventionnels ; tels que : les coquilles d'œufs ; les tiges de raisin, etc., qui sont considérés comme étant des déchets très utile pour l'élimination de certains polluants au lieu des adsorbants traditionnels. La plupart des cas ont confirmé que l'utilisation de grandes quantités de tels types de déchets pour le traitement de l'eau polluée est une option attrayante et prometteuse avec un double avantage pour l'environnement [6]. L'hydroxyapatite (HAP), synthétisée à partir de multiples sources biologiques (os d'animaux, coquilles d'œufs, etc.), a attiré une attention particulière en raison de sa forte capacité de sorption, de sa faible solubilité dans l'eau, de sa disponibilité, et de sa stabilité élevée dans des conditions d'oxydoréduction, etc., cependant, la production de HAP commerciale est encore coûteuse et une réflexion croissante a été donnée pour l'utilisation de méthodes plus économiques pour sa préparation. Les coquilles d'œufs, qui sont inutiles après l'utilisation du contenu de l'œuf, peuvent entraîner une pollution environnementale. Ces déchets, qui se trouvent en grande quantité dans les rejets de différentes industries agroalimentaires [1], peuvent être valoriser sous forme d'hydroxyapatite, très utile pour le traitement de l'eau. A cet effet, l'objectif de ce travail consiste, à une analyse caractéristique de l'hydroxyapatite, synthétisée à partir de coquilles d'œufs, et à tester sa capacité comme biosorbant de certains contaminants présents dans l'eau (certains anions).

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS
SUR
L'HYDROXYAPATITE

Les phosphates de calcium progressent dans un environnement naturel vers la structure apatitique. L'apatite est donc une espèce minérale phosphatée la plus abondante sur terre et se forme dans un grand environnement [1].

Les apatites ont révolutionné le domaine des traitements des eaux et ont montré des propriétés captivantes de stabilité thermique et chimique. Parmi ces apatites, l'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP), présente des propriétés physicochimiques importantes qui lui permettent d'envisager son application comme dépolluant d'une solution aqueuse contaminée.


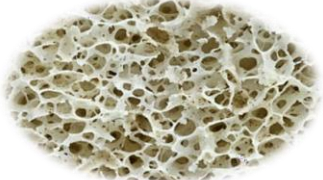

I.I L'HYDROXYAPATITE

Les hydroxyapatites (HAP) sont des matériaux minéraux importants en biologie et en chimie [3]. Les hydroxyapatites peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Elle est préparée par diverses méthodes [4].

I.I.1 L'HYDROXYAPATITE NATURELLE

Il existe deux types de sources d'apatite : une biologique comme les coquilles d'œufs, les coquillages, l'os et les dents et l'autre à partir des dépôts minéraux tels que les roches de phosphate noir [4].

Tableau 1 : Les formes d'hydroxyapatite naturelle

<i>Les coquillages</i>	
<i>L'os</i>	
<i>Source de dépôts minéraux</i> <i>Images</i>	
<i>Les roches de phosphate noir</i>	

I.I.2 L'HYDROXYAPATITE SYNTHETIQUE

En littérature plusieurs méthodes de préparations des apatites sont présentées, les différentes synthèses peuvent être réparties en deux familles ; [4,5]

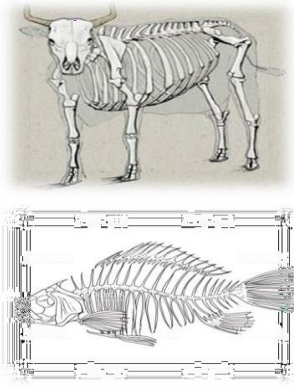



- La voie sèche qui fait intervenir des réactions en phase solide qui requiert des températures relativement élevées et des traitements thermiques assez longs. Ce mode de synthèse permet en retour d'obtenir des poudres stœchiométriques bien cristallisées.
- La voie humide qui fait intervenir des réactions de précipitation en phase aqueuse.

I.II LES METHODES DE SYNTHESE DE L'HYDROXYAPATITES

I.II.1 LA SYNTHÈSE PAR SOURCE BIOGÉNIQUE

L'extraction des déchets biologiques (principalement les os bovins, les écailles et les os de poissons) est le procédé plus répandu pour la préparation de l'HAP, ceci est une méthode intéressante, non seulement en raison d'une caractéristique supérieure du matériau extrait et aussi pour la rentabilité environnementale et économique issu de la valorisation de ces déchets [14,16].

Tableau 2 : Hydroxyapatite à partir de différentes sources biogéniques [14].

			
<p><i>Os de vache, os de poisson</i></p>	<p><i>Coquille d'œuf de poule et crocodile</i></p>	<p><i>Les coquillages</i></p>	<p><i>Zeste d'orange</i></p>
<p>➤ <i>Calcination, processus hydrothermal enzymatique hydrolise</i></p>	<p>➤ <i>Calcination a haut température</i> ➤ <i>Traitement chimique, addition de reactif PO₄</i></p>	<p>➤ <i>Calcination a haut température</i> ➤ <i>Traitement chimique, addition de PO₄</i></p>	<p>➤ <i>Extraction de biomolécule, addition de Ca et PO₄</i></p>



I.II.1.1 LA SYNTHÈSE A PARTIR DE LA COQUILLE D'ŒUF

La coquille d'œuf se compose principalement de matériaux en céramiques qui sont disposées de trois couches de surface extérieure nommée cuticule, une couche palissadique et une couche interne mamellaire [6].

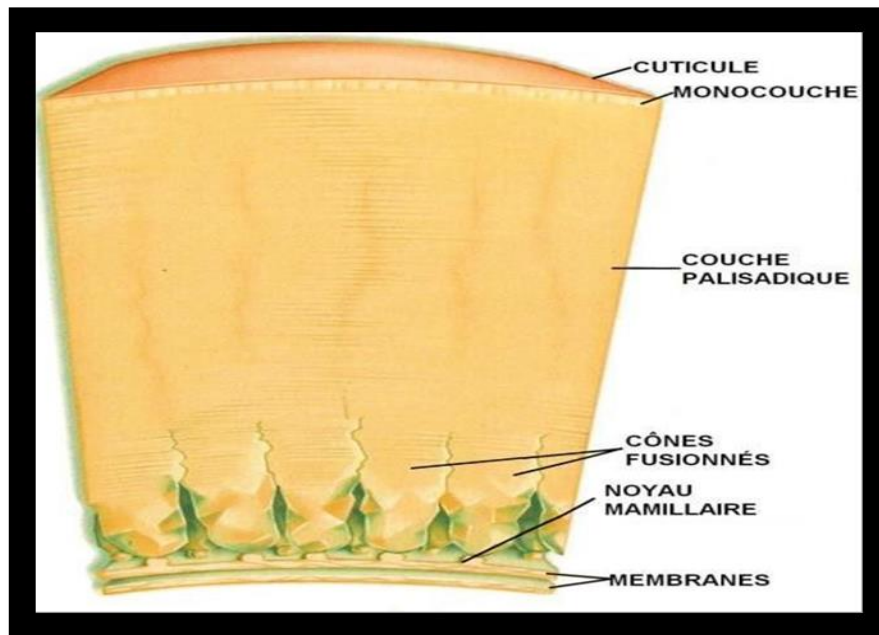


Figure 1 : Schéma de la structure d'une coquille d'œuf.

Vue la nature poreuse de la coquille d'œuf fait de lui un matériau captivant à utiliser comme absorbant et aussi pour la production et la synthèse de l'hydroxyapatite. Cette méthode semble donc être la plus appropriée à notre étude, car elle fournit des poudres modulables de point de vue de leur réactivité. Les coquilles d'œufs constituent les 11% du poids total de l'œuf et sont

constituées par le carbonate de calcium (94%), le phosphate de calcium (1%), la matière organique (4%) et le carbonate de magnésium (1%) [7].

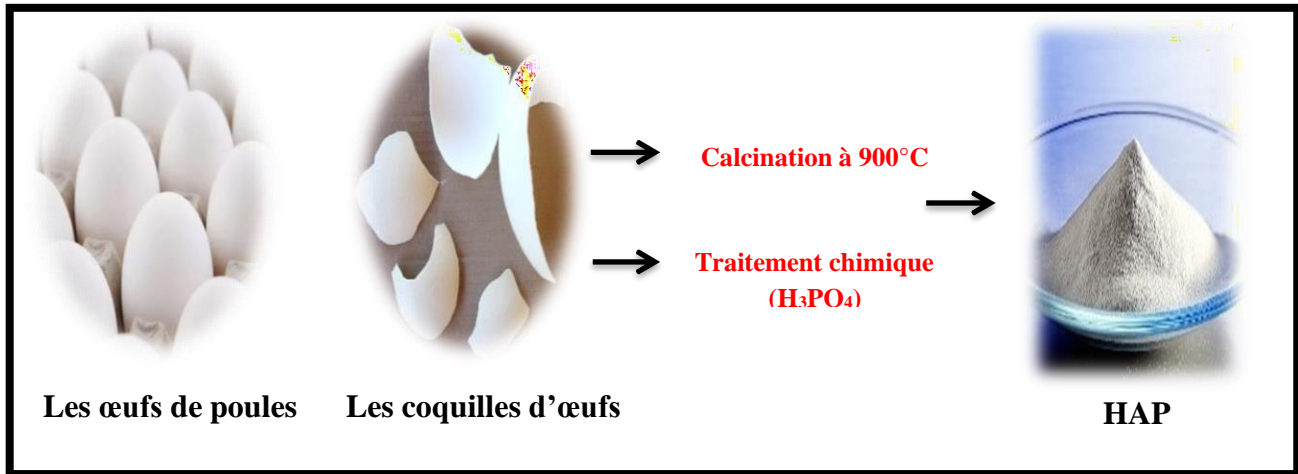


Figure 2 : Synthèse à partir des coquilles d'œuf [10].

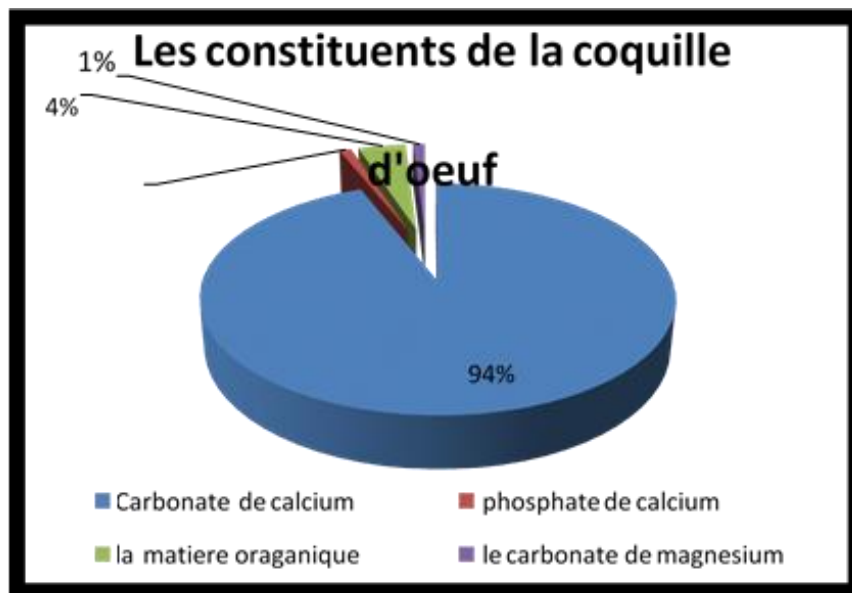


Figure 3 : Le poids total de la coquille d'œuf.

I.II.2 La synthèse sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode adéquate synthétiser des poudres de grande pureté grâce au contrôle précis des paramètres du processus. Les particules primaires ainsi obtenues sont caractérisées par des nano –dimension. De plus, la forte réactivité de la poudre sol-gel autorise une réduction de la température du procédé, et empêche les phénomènes de dégradation lors du frittage. La majeure limitation de ce procédé réside dans la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le coût élevé des réactifs [8,9].

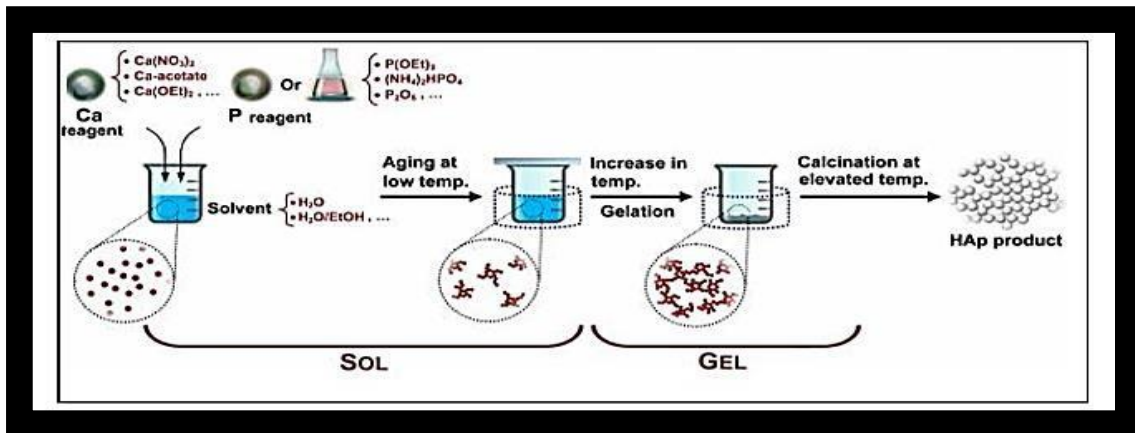


Figure 4 : Synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode de sol-gel [10,11].

I.II.3 La synthèse hydrothermale

Elle est établie sur des réactions acido-basiques entre des phosphates de calcium à caractère acide et des phosphates de calcium à caractère basique à basse température (200°C) pendant 45h cela conduit à une phase unique qui est l'hydroxyapatite [12].

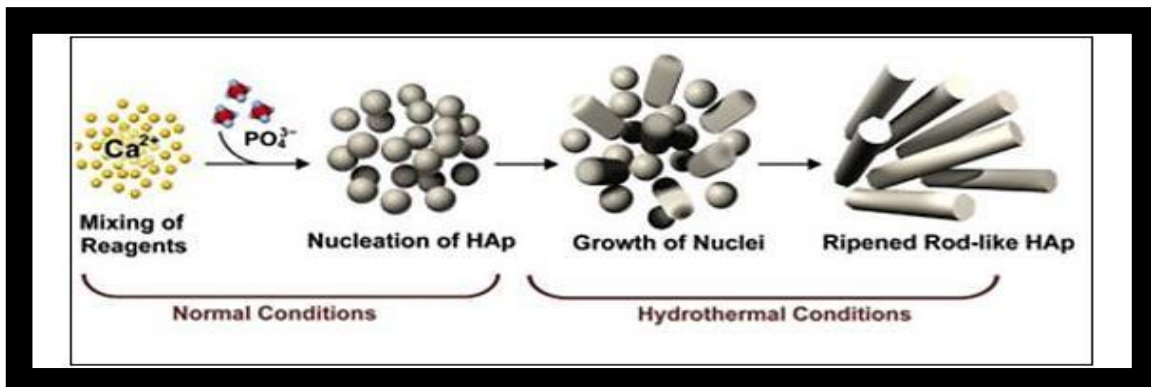


Figure 5 : Synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode hydrothermale [10,11].

I.II.4 La synthèse par précipitation

Cette synthèse est la seule méthode qui ne fait pas intervenir des températures hautes ce qui permet d'obtenir des apatites peu cristallisées présentant des surfaces spécifiques élevées. Le principe général de cette méthode est d'ajouter goutte à goutte ou d'un seul coup un réactif en phase aqueuse à l'autre réactif en phase aqueuse avant de laisser le mélange, mis au pH voulu, sous agitation à une température comprise entre 25°C et 100°C généralement pendant un temps variant de 5h à 24h [13].

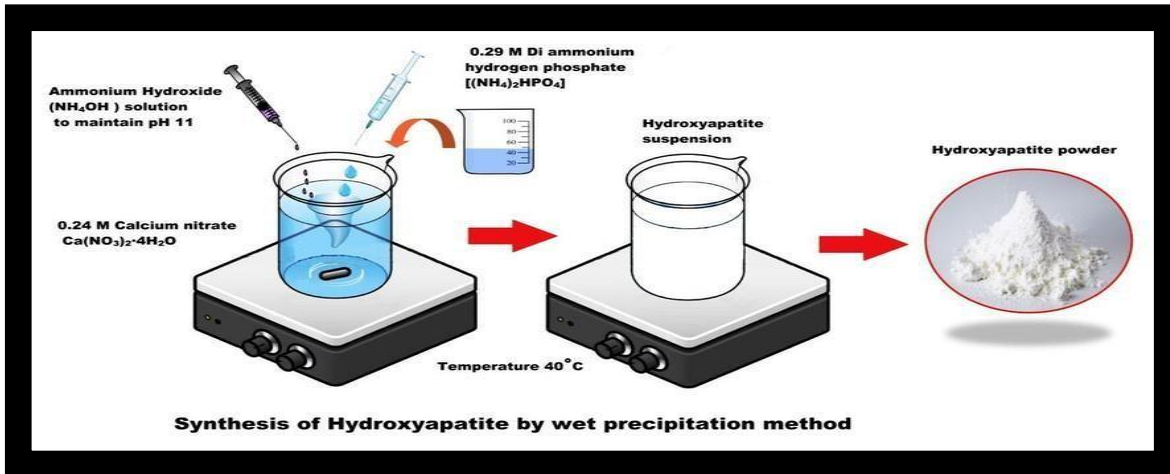


Figure 6: Synthèse de l'hydroxyapatite par précipitation [10,11].

I.II.5 La synthèse par ultrasonication

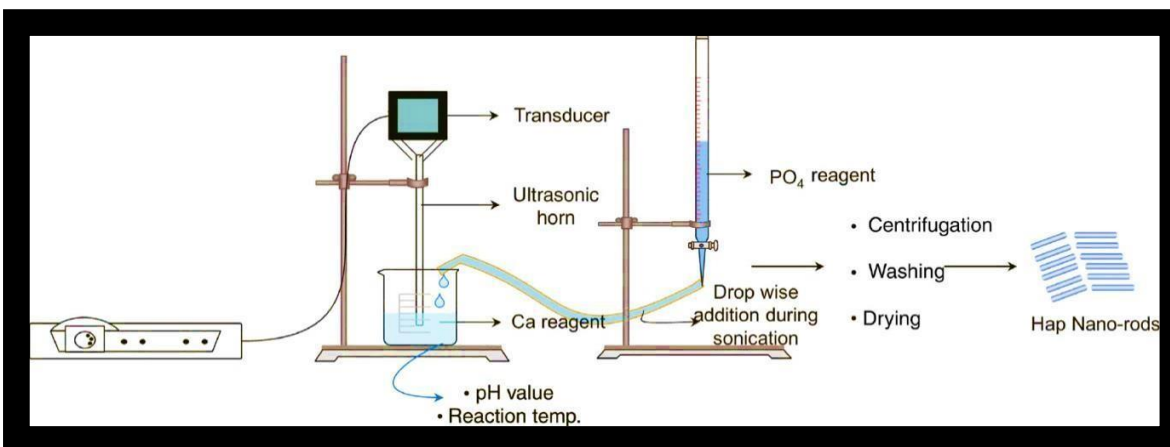


Figure 7: Synthèse de l'hydroxyapatite à l'aide de la méthode à ultrasons.

Avec l'augmentation de la demande de matériau HAP pour diverses applications, l'US de synthèse s'est avéré plus applicable avec des vitesses de réaction élevées et un meilleur rendement

d'énergie. La méthode de synthèse de HAP en utilisant l'US est présentée à la figure I.7. Le mécanisme physique derrière la synthèse sono chimique est la cavitation acoustique dans un milieu liquide où la formation, la croissance et l'effondrement implosif des microbulles / cavités se produisent créant des ondes de choc dans le milieu [14,15].

I.III STRUCTURE DE L'HYDROXYAPATITE

L'hydroxyapatite est de la famille des apatites de formule chimique $(Me)_{10}(XO_4)_6Y_2$, où Me représente un cation bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ...) distribué dans deux sites cristallographiques, XO_4 et Y sont respectivement des anions trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , ...) et monovalent (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , ...). Une caractéristique de cette structure consiste dans sa capacité de former des solutions solides et à accepter un grand nombre d'éléments substituant. Les cations bivalents peuvent être remplacés par des cations monovalents (Na^+ , K^+ , ...) ou trivalents (La^{3+} , Eu^{3+} , Ga^{3+} , ...). Les groupements $(XO_4^{3-})_3$ peuvent être substitué par des anions bivalents (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...) ou tétravalents (SiO_4^{4-}). Même, les groupements Y^- , peuvent être substitués par des ions bivalents (CO_3^{2-} , O_2^- , S^{2-} , ...) et/ ou par des lacunes. Les mécanismes de compensation de charges mis en jeu lorsque des ions de valence différente coexistent sur le même site, impliquent des modifications structurales et la création de lacunes cationiques (sites Me) et/ ou anioniques (sites Y) [17].

L'hydroxyapatite de formule chimique $Ca_{10}(PO_4^{3-})_6(OH^-)_2$ est un phosphate de calcium dont l'anion monovalent est un « OH^- », En général, l'HAP cristallise dans le système hexagonal P63/m, ses paramètres du maille sont: $a=b=9.432 \text{ \AA}$ et $c=6.881 \text{ \AA}$. Sa structure cristallographique admet un entassement de groupements phosphate qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c.

- Le premier tunnel coïncide avec l'axe ternaire de la structure. Ces tunnels sont occupés par des ions calcium notés Ca(I).
- Le second tunnel, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, est bordé par des atomes d'oxygène et les autres ions calcium, notés Ca(II), et est occupé par les ions OH^- .

HAP stœchiométrique est caractérisée par le rapport molaire (Ca/P= 1.67), dont le Ca représente 40.3% et 18.4% P (en masse) [18].

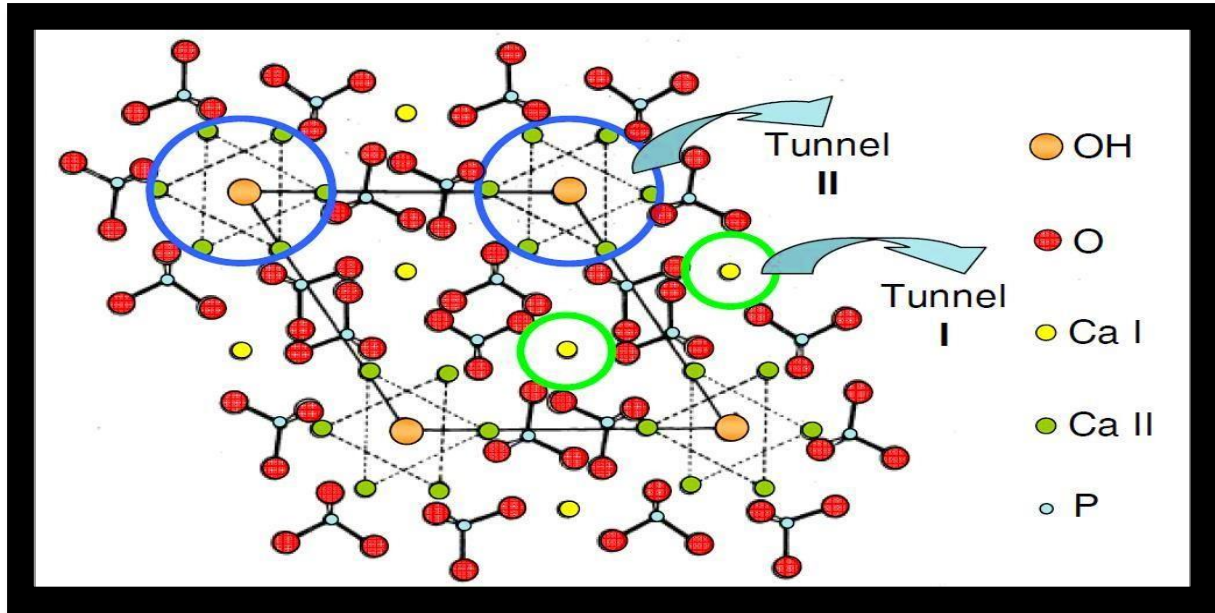


Figure 8 : Projection de la maille hydroxyapatites sur le plan 001 [19].

I.IV LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HYDROXYAPATITE

Les propriétés physico-chimiques des matériaux concernent absolument leur procédé de conception. Leurs caractéristiques physico-chimiques déterminantes sont en particulier leur surface spécifique et leur composition chimique [20].

La stabilité des apatites peut être influencées par plusieurs facteurs on peut citer la température, la pression et la composition chimique [21].

L'hydroxyapatite présente des propriétés marquantes ayant un enjeu dans le domaine de rétention des métaux lourds.

I.IV.1 La Stabilité chimique

L'hydroxyapatite est pourvu d'une stabilité chimique très importante, en milieux de PH=7 et basiques, qui est liée à sa faible solubilité rétrograde : elle diminue quand la température augmente [22]; et aux groupes fonctionnels de sa surface. Ces deux derniers sont considérés comme les principaux facteurs de rétention des métaux lourds [23].

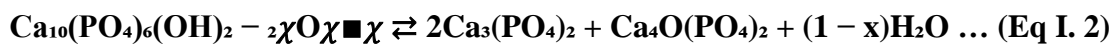
I.IV.2 La Stabilité thermique

L'hydroxyapatite est thermodynamiquement stable. Elle peut se décomposer en phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP) et phosphate tétracalcique $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (TCPM) à température très élevée, fonction de la pression de vapeur d'eau [13].

La déstabilisation de l'hydroxyapatite débute par sa déshydroxylation en Oxyhydroxyapatite à partir de 850°C sous air ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 3,5 \text{ kPa}$), selon la réaction : [4]



Quand la température de décomposition atteint environ 1400°C, l'Oxyhydroxyapatite se dissocie en TCPM et en TCP α , qui est une variété allotropique du TCP stable au-dessus de 1180°C, selon la réaction :



I.IV.3 La solubilité de l'hydroxyapatite

La réaction de solubilité de l'hydroxyapatite s'écrit sous forme [4]



Cette réaction nous donne une constante de dissolution K_{sp} nommée le produit de solubilité avec

$$K_{\text{sp}} = (\text{Ca}^{2+})^{10}(\text{PO}_4^{3-})^6(\text{OH}^-)^2$$

Tableau 3 : Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'HAP disponibles dans la littérature, à 25°C [24].

Ksp	Référence
$6,62 \cdot 10^{-126}$	71
$9,24 \cdot 10^{-126}$	72
$2,15 \cdot 10^{-126}$	73
$3,98 \cdot 10^{-126}$	74

I.IV.4 La surface de l'hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface)

D'après la littérature, l'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de nature différente : des groupements fonctionnels phosphate et des groupements fonctionnels hydroxyle. Raynaud et ses collègues [24], ont effectué des synthèses de HAP avec différents rapports atomiques Ca/P finaux, par précipitation à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Ils ont constaté que la surface spécifique diminue avec l'augmentation du rapport Ca/P des poudres. Cette évolution est associée à la température de synthèse. En élevant cette dernière le rapport Ca/P final augmente. Les données obtenues sont consignées dans le tableau I.4

Tableau 4 : Surface spécifique en fonction de Ca/P [26].

Ca/P (rapport atomique)	Surface spécifique (m^2/g)
1,511 ± 0,001	60 ± 1
1,535 ± 0,004	47 ± 0,5
1,631 ± 0,004	68 ± 1,5
1,643 ± 0,003	62 ± 1,5
1,655 ± 0,001	62 ± 1,5
1,663 ± 0,001	59 ± 1,5
1.667^{+0.005} -0.001	58 ± 1,5
1,71 ± 0,01	55 ± 1

I.IV.5 La substitution

Il existe deux types de substitution dans un réseau l'apatite

- Substitution par ion de même valence (stœchiométrique) que ceux de l'hydroxyapatite (apatite classique) les différences de rayon ionique RI apporte la dispersion de maille
- Substitution par ion de valence différente (non stœchiométrique) on a dans ce cas non seulement des dispersions de maille, mais aussi création de défauts ponctuels (lacunes) afin de d'assembler les charges. Sachant que ces défauts ponctuels n'apparaissent que sur les sites Me ou sur les sites Y [27].

I.V LA CARACTERISATION DE L'HYDROXYAPATITE

Ces caractéristiques peuvent se combiner à son aptitude à moduler les interactions physico-chimiques spécifiques par modification chimique de la surface.

L'hydroxyapatite peut être caractérisé par plusieurs méthodes d'analyse physique on cite :

- Absorption et la désorption gaz (BET).
- Analyse thermogravimétrique (TGA).
- Diffraction de rayonnements X (DRX).
- Microscopie électronique de transmission (MET).
- Microscopie électronique de balayage (MEB).
- Spectrométrie infrarouge avec transformé de Fourier (FTIR).
- Spectrométrie de Raman (SR).
- Spectrométrie photoélectron de rayon X (XPS).

Dans le cadre de notre mémoire de master, quelques méthodes seront mises en évidence ;

- Mesure de la surface spécifique et les isothermes par le biais du BET.
- Pour évoluer la stabilité thermique des poudres, la nature et la quantité des sous- produits se trouvant dans ces poudres hydroxyapatite une analyse thermogravimétrique (TGA) sera nécessaire.
- Pour montrer l'existence d'hydroxyapatite le spectre infrarouge par transformé de Fourier et diffraction de rayonnement X seront pris en compte.
- Afin de visualiser la morphologie des cristaux obtenue dans la poudre hydroxyapatite, la microscopie électronique de balayage (MEB) sera élaborée.

I.VI LE DOMAINE D'APPLICATION DE L'HYDROXYAPATITE

L'hydroxyapatite trouve un large domaine d'utilisation, les applications de l'apatite sont basées sur ses propriétés telles que sa composition chimique, sa surface spécifique et la réactivité de sa surface.

I.VI.1 Le domaine Biomédical

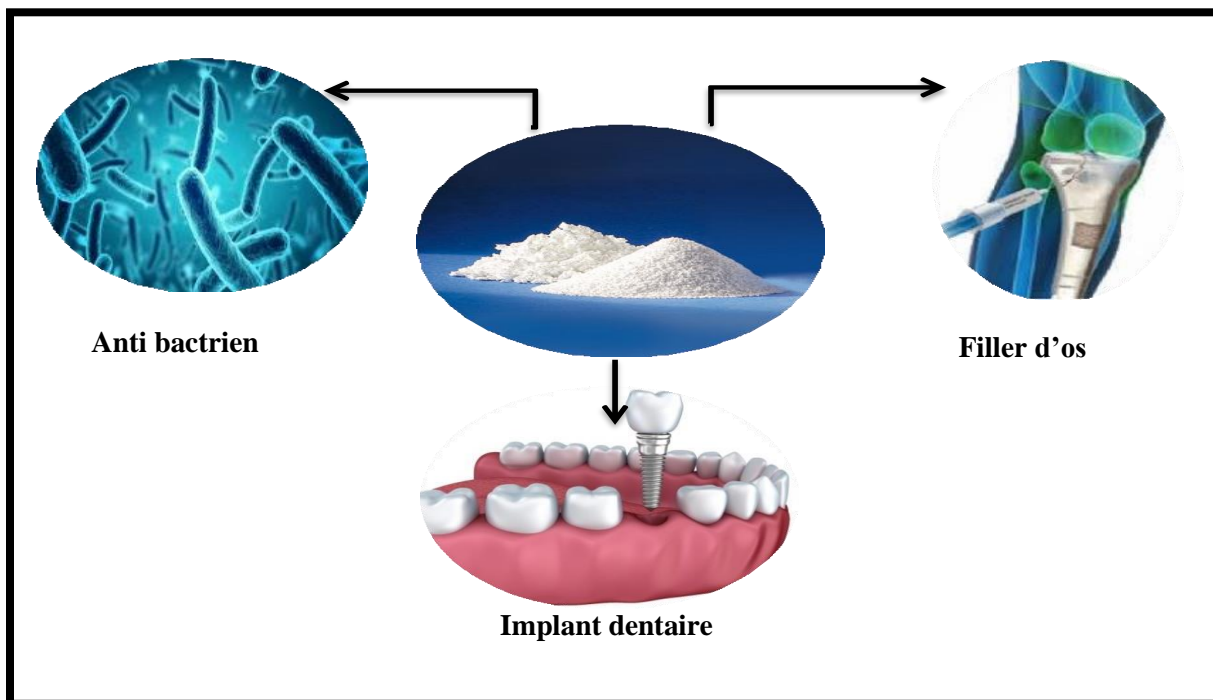


Figure 9 : Illustration schématique d'applications biomédicales de l'hydroxyapatite [30].

Vue les admirables propriétés de bio-activité et biocompatibilité que possède l'hydroxyapatite il a pu être ajouté dans le domaine reconstruction osseuse, Elle est utilisée comme substituts osseux, dentaires, ou encore dans le recouvrement des prothèses [28].

I.VI.2 Le domaine industriel

L'hydroxyapatite est employée comme catalyseur pour des réactions de déshydrogénation des alcools, elle constitue la base principale des engrais phosphatés et sert à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés. A moindre échelle, elle est également utilisée en pharmacie (excipient) et en chromatographie (colonne) [23].

I.VI.3 Le domaine environnemental

L'hydroxyapatite est utilisée comme absorbant minéral des métaux lourds (Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Ni,...) vue son efficacité à retenir ses différentes espèces polluantes à partir de sa capacité d'absorption, Elle est dans ce cas très exploitée dans le domaine de purification des eaux et des sols contaminés [29].

I.VI.4 Le domaine archéologie et climato-paléontologie

Les HAP sont des matériaux qui sont également étudiés en archéologie et en paléontologie. L'analyse des HAP provenant de restes humains ou animaux (dents, os), permet une reconstitution des modes d'alimentation de l'époque en question, et par là même de reconstituer la flore et de remonter ainsi au climat. En effet, il a été prouvé que le rapport strontium sur calcium (Sr/Ca) permet d'identifier le type d'alimentation de l'animal et permet même de faire le distinguo entre carnivores, herbivores et omnivores. De la même façon, il est reporté que la quantité et la répartition (site A ou B) des carbonates au sein de ces apatites fossiles doit permettre d'identifier, en étudiant les ratios isotopiques de ces carbonates, la nature des plantes ingérées par les animaux, et là encore et donc d'en déduire des données climatologiques de l'époque à l'endroit où ils vivaient [3].

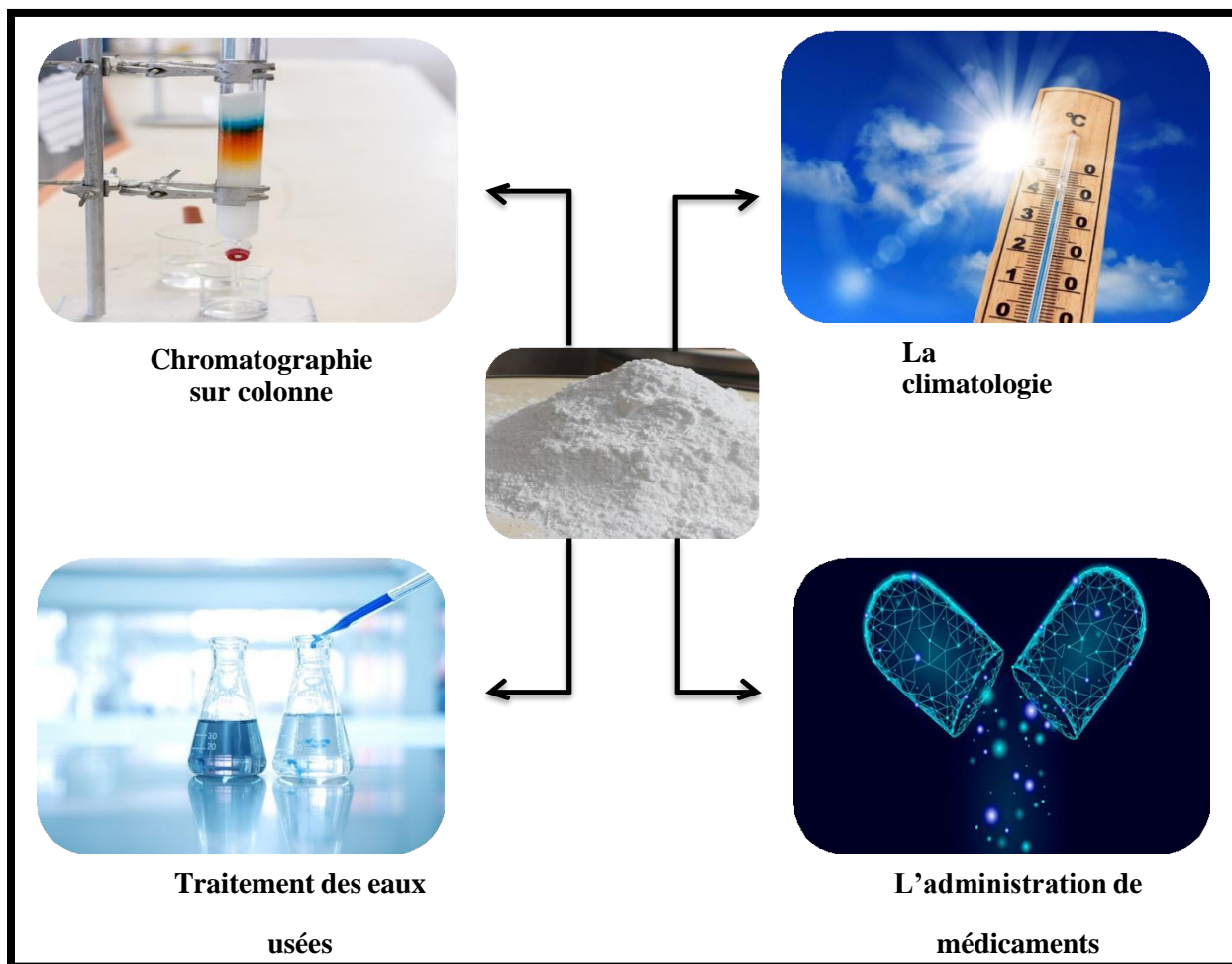


Figure 10 : Les utilisations de l'hydroxyapatite.

I.VII LES MECANISMES DE RETENTION DES POLLUANTS PAR LES APATITES

De nombreuses études ont été réalisées pour estimer le pouvoir de rétention des phosphates naturels et synthétiques vis-à-vis des polluants (organique, inorganique) contenus dans les sols et les eaux. Le processus de rétention dépend largement des caractéristiques physicochimiques de ces phosphates de calcium, en particulier leurs surfaces spécifiques et le rapport molaire Ca/P, ainsi que le pH est un paramètre essentiel pour comprendre le mécanisme et l'efficacité de rétention des métaux lourds, dans une solution aqueuse, par la roche phosphatée. La détermination des mécanismes responsable de la rétention des polluant est difficile, mais il apparaît qu'une combinaison de plusieurs mécanismes peut avoir lieu simultanément. L'étude de la rétention des polluants organiques sur les apatites est conditionnée par plusieurs paramètres à savoir le pH, la température, la concentration initiale du polluant, le temps de contact et la surface spécifique de l'adsorbant [31].

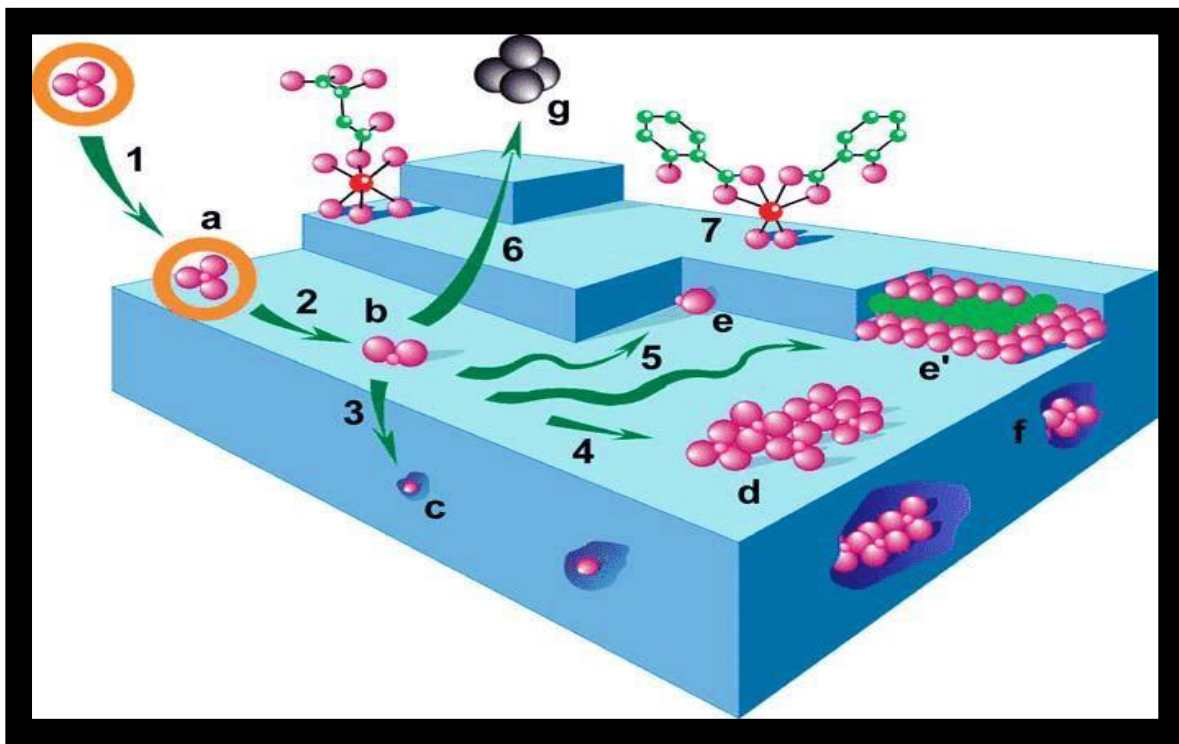


Figure 11 : Les différents mécanismes de fixations.

Adsorption (1) sous forme de complexe de sphère externe (a) ; perte de la sphère d'hydratation (2) et formation d'un complexe de sphère interne (b) ; diffusion dans le réseau cristallin (3) et substitution isomorphique (c) ; diffusion latérale rapide (4,5) et formation d'un polymère de surface (d) ; adsorption sur un front de croissance du minéral (e et e') ; formation de polymère de surface et incorporation dans la matrice hôte après croissance cristalline (f). L'ion adsorbé peut éventuellement repasser en solution, suite par exemple à des réactions redox de surface ou d'un équilibre dynamique (g). (7) Complexation organo-minérale [34].

CHAPITRE II

PARTIE
EXPÉRIMENTALE

II.I SYNTHÈSE DE L'HYDROXYAPATITE À PARTIR DES COQUILLES D'ŒUF

Les coquilles d'œufs sont parmi les sources naturelles à partir desquelles l'hydroxyapatite est extraite. Il a été choisi puisqu'il est disponible en grande quantité sous forme de déchets résultant de l'utilisation quotidienne excessive des êtres humains.

II.I.1 Nature de la matière première

Une coquille d'œuf est une enveloppe minéralisée externe plus ou moins résistante recouvrant les œufs elle est composée de carbonates et de phosphates de calcium et de magnésium. Dans le cas de l'œuf de poule, elle est constituée à 95,1 % d'éléments minéraux, notamment de carbonate de calcium sous forme de calcite cristallisée ou amorphe, mais aussi 3,3 % de protéines qui constituent la trame initiale de la coquille et de 1,6 % d'eau [1].



Figure 12: La coquille d'œuf brun et anatomie de la coquille d'œuf de poule.

Produit chimique utilisée

Tableau 5 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans la synthèse d'hydroxyapatite à partir des coquilles d'œuf.

Acide phosphorique	
Produits chimique	
Molarité de la solution (M)	0.6
Apparence	liquide visqueux incolore
formule moléculaire	H ₃ PO ₄
État physique	Liquide
Masse moléculaire (g/mol)	97.9952
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1.834
Point de fusion (°C)	42.35

II.I.2 Procédures expérimentales et mécanisme réactionnelle

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

- Synthèse de CaO à partir de la coquille d'œuf
- Synthèse de la poudre d'HAp à partir de CaO et d'acide phosphorique

II.I.3 Synthèse de CaO à partir de la coquille d'œuf

Les coquilles d'œuf de poule ont été collectées, lavées avec l'eau du robinet et porté à ébullition dans l'eau distillée pendant 30 min puis la membrane a été séparée de la coquille, ces dernières ont été séchées 80 °C dans une étuve pendant 1 heure. Les coquilles d'œufs nettoyées ont été conservées dans un récipient de porcelaine et ont été calcinées dans un four à moufle à 900 °C pendant une durée de 5 heures. Toutes ces étapes sont illustrées dans La figure

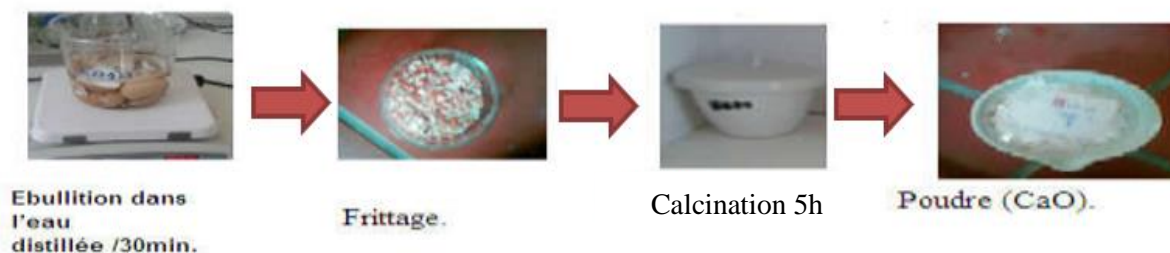
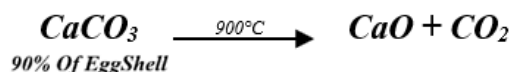


Figure 13: Synthèse de CaO à partir de la coquille d'œuf.

La coquille d'œuf dégage le dioxyde de carbone au-delà de 900° C et se transforme en oxyde de calcium suivant cette réaction :



II.I.4 Synthèse de (HAp) par réaction chimique avec l'Oxyde de calcium

Une quantité mesurée de coquille d'œuf calcinée a été prélevée dans un bécher et dispersée dans de l'eau distillée. Dans cette étape le CaO se transforme en Ca(OH)₂ suivant la réaction chimique ci-dessous :



Une solution de 0,6 M de l'acide phosphorique a été ajoutée aux coquilles d'œuf en solution goutte à goutte pour diminuer le pH jusqu'à 9. La formation d'un précipité a été observée à ce stade, La solution a encore été agitée pendant encore 60 minutes sur un agitateur magnétique. La réaction attendue pour ce le processus est le suivant :



Le précipité a été filtré avec du papier filtre et lavé soigneusement avec de l'eau distillée et à nouveau filtré avec du papier filtre. La matière résultante a été encore maintenue dans le four pendant 24 heures à 80 ° C pour le séchage. La poudre a été calcinée à 700 ° C pendant 5 heures dans le four. À la fin un agglomérat cristallins a été retrouvé au fond du creusé.

II.II TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS DES POUDRES

La caractérisation et l'étude structurale de la poudre (CaO) ainsi l'hydroxyapatite (HAP) préparé ont été réalisées en utilisant des techniques de caractérisation adéquates : La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).

II.II.1 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

II.II.1.1 a. Technique et principe de la DRX

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque Expert prof analytical type MPD / système vertical θ / θ . Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Elle permet d'expliquer la complexité des solides, en approfondissant la notion du corps solide par l'analyse de ses détails, et d'exploiter les défauts de réseaux [24]. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ donnée et les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espèce du réseau cristallin observé. Les rayons X de longueur d'onde λ peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle θ [17].

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

Avec : n : nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée, λ : longueur d'onde du rayon X ; d : distance entre plans réticulaires ; θ : angle entre le rayon X et le plan réflecteur

II.II.1.2 b. Résultats et interprétations

L'analyse par diffraction des rayons X des poudres CaO valorisée et HAP et préparée nous a permis d'obtenir les diagrammes de diffraction ci-dessous figure 1.

A l'aide de logiciel High score nous ont pu confirmer la transformation de la coquille d'œuf à l'oxyde de calcium CaO. La référence CD 96-900-8606 montre que tous les pics présentés dans la diffraction (a) est dédié à l'oxyde de calcium. Le diagramme (b) montré sur la figure 14 représente belle et bien la phase d'hydroxyapatite. En comparant les trois raies les plus intenses avec celle de la base des données des fichiers A.S.T.M (American Society for Testing Materials) du journal JCPDS (journal of compound Powder diffraction society), (01-086-0740) nous constatons que la carte la plus approprié de notre échantillon est celle numérotée plus intenses situées à : ($2\theta=31.973^\circ, 32.273^\circ, 33.157^\circ$). Cette carte représente paramètres suivants : ($a=b=9.3520$) $c=6,8820$ Å).

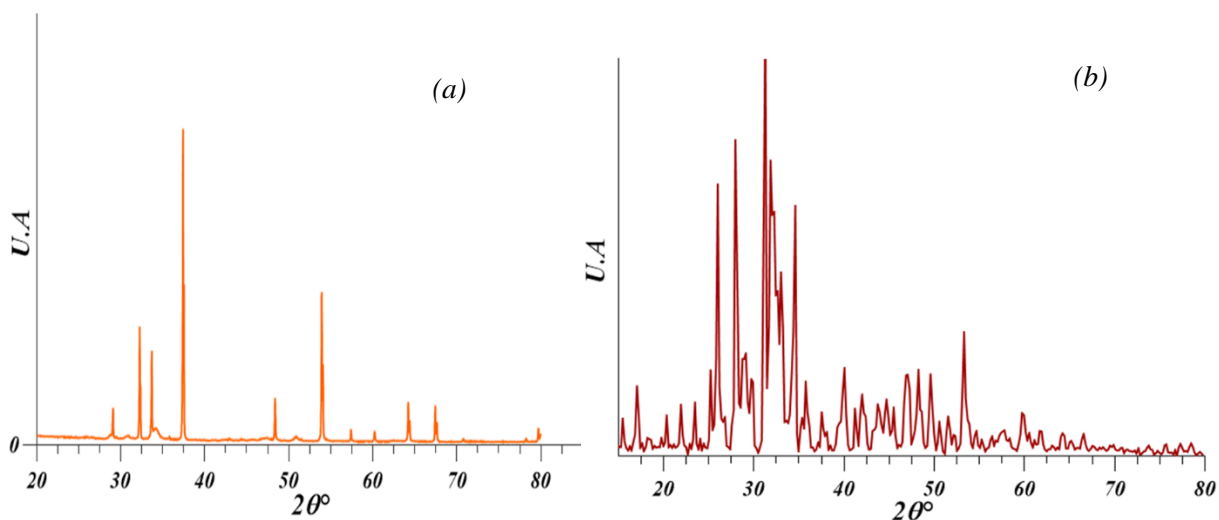


Figure 14: Diffractogramme de rayon X de la poudre CaO (a) ; L'HAP synthétique (b).

II.II.2 CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

II.II.2.1 Technique et principe de la spectroscopie infrarouge

La spectrométrie infra-rouge est une méthode d'analyse basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes bien définies [07]. Nous préparons le mélange de poudre à analyser en le broyant finement avec du KBr (2 mg de la poudre avec 300 mg de KBr) dans un mortier en agate. La pastille est préparée en comprimant le mélange dans une matrice en acier. Les spectres IRTF sont enregistrés dans l'intervalle du nombre d'onde compris entre ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF (Shimadzu) piloté par un microordinateur.

II.II.2.2 Résultats et interprétations

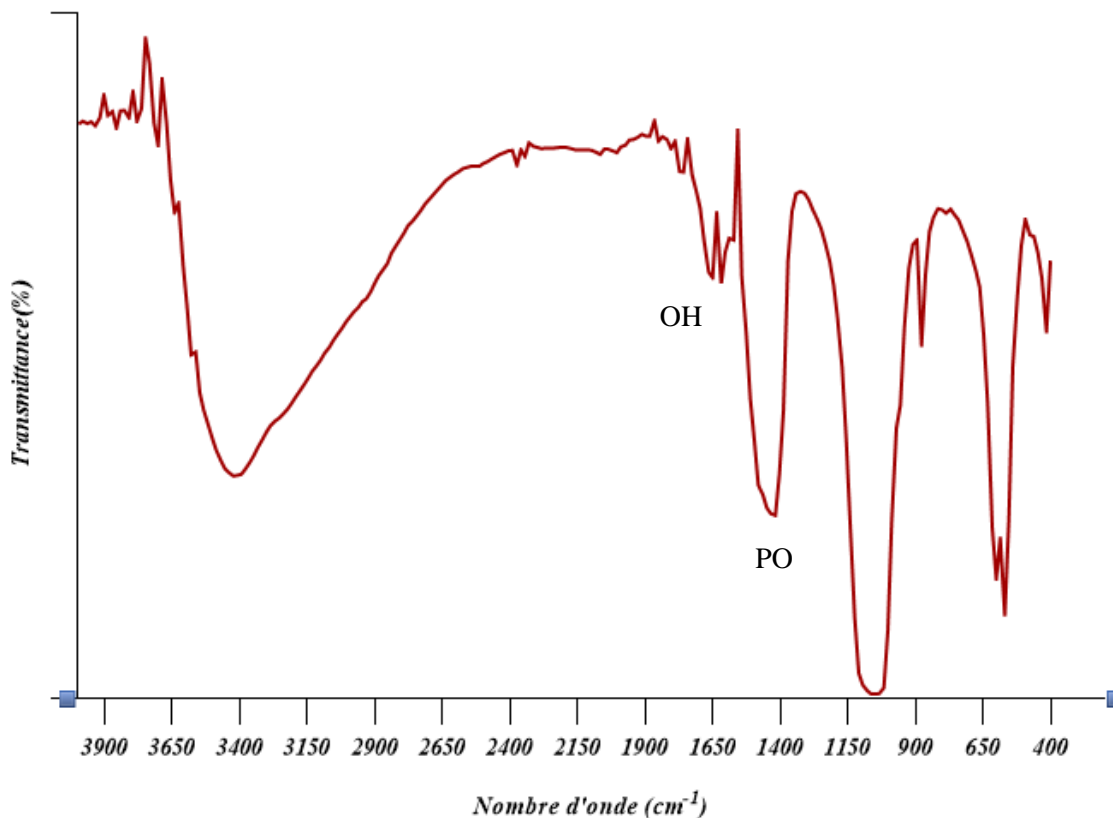


Figure 15: Spectre infrarouge IR de l'hydroxyapatite HAP

La figure 15 représente le spectre IR de la poudre d'hydroxyapatite synthétisée, il confirme la formation de l'hydroxyapatite contenant les bandes P-O et O-H des groupements phosphates et hydroxyles constitutifs de l'hydroxyapatite. Nous observons une bande à 1046 cm^{-1} correspondant au mode vibrationnel ν_3 des ions PO_4^{3-} tétrahydrrique et une bande à 566 cm^{-1} correspondant à la vibration d'allongement symétrique ν_4 de la liaison P-O des ions PO_4^{3-} . En outre, nous observons une large bande entre 3011-3688 cm^{-1} et une autre de faible intensité à 1643 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles des ions OH^- de la molécule d'eau, et aussi de nouvelles bandes à 1925 et 873 cm^{-1} qui correspondent aux modes vibrationnels ν_3 et ν_2 respectivement des carbonates. Par ailleurs, la bande d'absorption caractéristique aux fréquences de vibration des ions OH du réseau apatitique est située à 602 cm^{-1} .

II.II.3 Détermination du pH charge point zéro (pH pZC)

Le point de charge nulle est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son acido-basicité [33], il est défini comme étant le pH de la solution

aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre, et pour lequel les espèces $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont adsorbées en quantité égale (cela ne veut pas forcément dire qu'aucune charge n'est présente en surface) La détermination du point de charge nul (PZC) doit donc être réalisée en l'absence d'ions possédant une affinité pour la surface de l'hydroxyapatite ; comme par exemple les ions Na^+ qui peuvent se substituer aux ions Ca^{2+} [33]. L'électrolyte et les solutions permettant d'ajuster le pH ont été choisis après étude de la littérature. Ainsi, la force ionique de la solution est fixée par le sel KNO_3 , et le pH est ajusté par ajout d'une solution de HNO_3 ou de KOH [19].

II.II.3.1 Mode opératoire

Pour déterminer le pH_{pzc} nous avons procédé à un titrage potentiométrique ; On prépare deux solutions de KCl à deux normalités différentes (0,01N, 0,03N) dans des fioles de 500 ml, en ajustons leur pH à différentes valeurs (2 ; 4; 6; 8 ; 10; 11 et 12) et à l'aide des deux solutions ainsi préparées (solution basique de KOH et une autre acide HCl à 0,1N), On introduit des quantités de 0,1g de la poudre d'hydroxyapatite dans des volumes identiques de 40ml de la solution de KCl à une concentration et un pH défini puis on laisse les mélanges sous agitation magnétique en batch. Après 24h, ces derniers sont filtrés, et des mesures de pH final correspondantes à chaque solution sont prises. Enfin pour obtenir la valeur du pH_{pzc} de notre poudre, on trace les courbes représentatives du Delta pH ($pH_{final} - pH_{initial}$) en fonction du pH initial pour les deux normalités de KCl , et d'après Barkou et al.[26]. La valeur pour laquelle se forme un palier représente la valeur du pH_{pzc} .

II.II.3.2 Résultats et interprétations

Le protocole a été bien suivi pour la détermination du point de charge nulle de la poudre d'hydroxyapatite. Le résultat obtenu est représenté sur la figure 16 suivante :

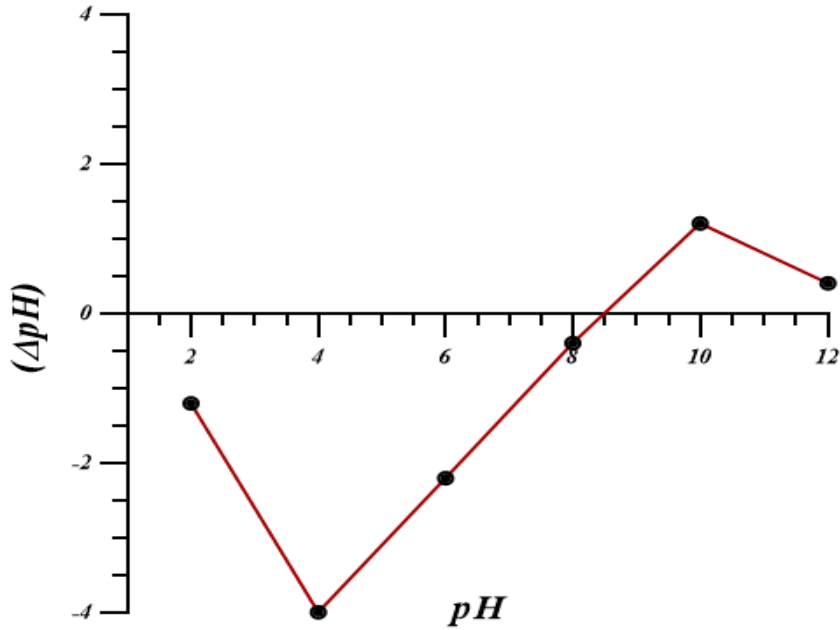


Figure 17: Courbe de pH_{PZC} : pH point zéro de L'hydroxyapatite HAP en fonction PH initial -Ph final

D'après la courbe nous constatons que le point de charge nulle est de 8,6. Cette valeur de pH_{PZC} déterminée est équivalente à celles présentées par S.K. Nicol, A.J. Clarke [33] et L. C. bell et al [08] dans les mêmes conditions. Ainsi, en dessous de cette valeur de pH_{PZC} , la surface de l'hydroxyapatite est globalement positive, et au-dessus globalement négative.

CHAPITRE III

*ADSORPTION DU
BLEU DE
MÉTHYÈNE PAR
L'HYDROXYAPATITE*

Le but de ce chapitre est la détermination des conditions opératoires optimales de mise en œuvre de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur l'hydroxyapatite. Dans la première partie de ce chapitre nous présentons le protocole expérimental suivi des essais d'adsorption et de différentes analyses. La seconde partie est réservée à l'étude de l'influence de certains paramètres (temps de séjour, pH initial de la solution, la quantité d'adsorbant mise en solution et teneur initiale en adsorbat).

III.I PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les expériences d'adsorption ont été effectuées à différentes valeurs initiales de pH, de la température, de la concentration en colorant et de la masse d'adsorbant. Les expériences de l'adsorption ont été réalisées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un bêcher contenant un volume de 100 mL de solution du colorant bleu de méthylène à concentration voulue. Les prélèvements ont été effectués toutes les 5 min dans les premiers temps puis 10mn, et vers la fin toutes les 30 min. La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 5000 rpm pendant 5 min. L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée en utilisant un spectromètre (UV-Vis) à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ($\lambda_{\max} = 664$).

III.I.1 Préparation des solutions

Une solution mère de BM à une concentration de 1000ppm a été préparée en dissolvant 1g de BM dans une fiole de 1L, A partir de cette solution nous préparons des solutions filles à différentes, concentrations (1 ; 5 ; 10 ; 20 ; 30 et 40ppm) dans des fioles de 100ml par dilution,

III.I.2 Méthodes de dosage

Spectrophotomètre UV-VIS : Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre à mono faisceau de marque OPTIZEN. Il permet de doser les molécules présentes en solution qui sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 400nm-800nm [66]. L'absorbance (A) de la solution a été calculée à partir de la loi de Beer Lambert

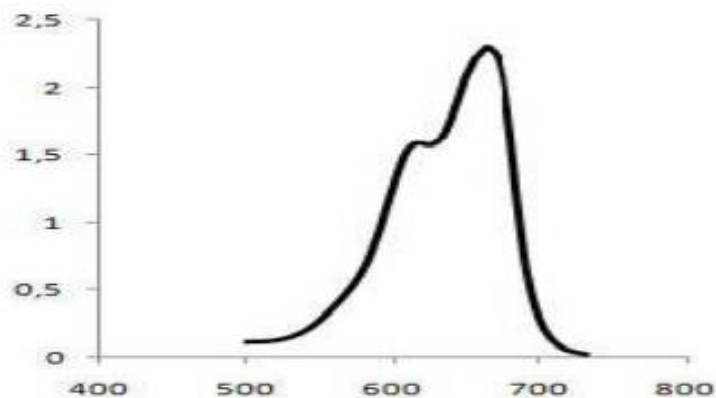


Figure 18: spectre visible du bleu de méthylène étudié (concentration 20 mg•L⁻¹)

• Détermination du taux d'élimination du colorant (%)

Le taux d'élimination a été déterminé par l'équation suivante :

$$R\% = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100$$

R : taux d'élimination

C₀ : concentration initiale de la solution de colorant ;

C_t : concentration de colorant à l'instant t

III.II ETUDE DU PROCESSUS D'ADSORPTION

III.II.1 Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption

Comme nous l'avons cité auparavant dans la première partie de ce chapitre, les conditions opératoires influent considérablement sur le mécanisme d'adsorption, tels que le temps de séjour, pH initial de la solution, la quantité d'adsorbant mise en solution, teneur initiale en adsorbant et la température du milieu réactionnel. Pour cela nous avons réalisé une étude inspirée des travaux déjà réalisés au laboratoire et de certains résultats de la bibliographie. En effet, les valeurs prises pour chaque paramètre sont celles qui s'approchent le mieux des données bibliographiques.

III.II.2 Influence du temps de contact adsorbant-adsorbant

L'un des facteurs connus pour son influence sur l'adsorption est le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant. Nous avons donc suivi la quantité de BM adsorbé sur notre adsorbant préparé (HAP) pendant une durée de 3 heures Pour une concentration de 10ppm. La figure 18

indique que l'équilibre est atteint au bout de 90 minutes avec un taux d'adsorption de 65%. L'allure de la courbe correspondant à l'évolution du taux d'adsorption en fonction du temps de séjour montre également que l'adsorption se fait en deux étapes. Au début de l'expérience, l'adsorption est rapide, ce qui est dû à la disponibilité de sites actifs vacants sur la surface de l'adsorbant. Cette étape est suivie d'une seconde étape plus lente car il y a de moins en moins de sites actifs sur lesquels le BM se fixe. La quantité de BM qui s'adsorbe tend à se stabiliser ce qui est mis en évidence par l'apparition d'un palier

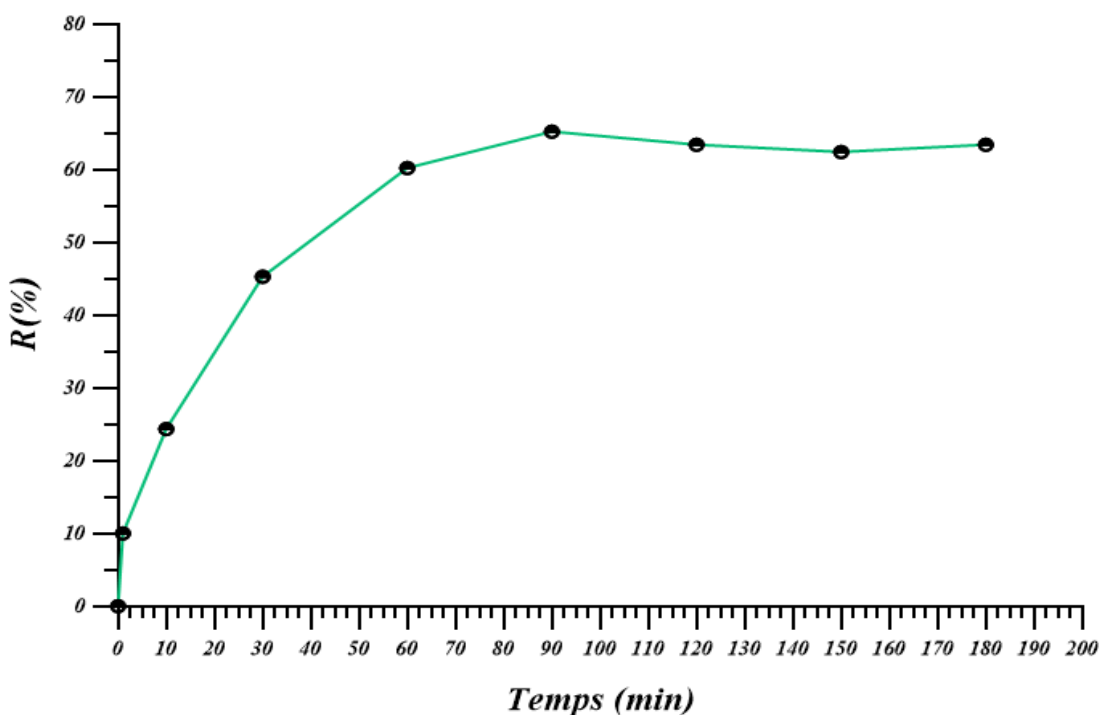


Figure 19: Evolution du taux d'adsorption des deux poudres en fonction du temps du séjour, [BM]=10ppm, [HAP] =0.5g , pH=6.776, T=25°C, V_{rot} =500tr/min.

III.II.3 Influence de la concentration initiale du BM

Cette étude est menée afin de déterminer les quantités de BM fixées par l'adsorbât depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre dynamique. Toutes les conditions opératoires sont conservées constantes, on fait varier uniquement la concentration initiale du BM de 5 à 25 mg/L. Les conditions sont les suivantes : - vitesse d'agitation : 500tr/min, - volume de la solution de colorant : 100mL, - pH de la solution de colorant : 6,5. - masse de l'adsorbant : 0,5g, - température ambiante. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous :

Comme nous l'avons montré ci-dessous, les figures donnent la variation du taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale de la solution traitée. Les résultats révèlent que le taux d'adsorption diminue au fil du temps avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution. Cette diminution peut s'expliquer par la saturation de plus en plus importante des pores présents sur la surface de l'HAP et au phénomène de désorption. L'influence de la concentration initiale en BM sur le taux d'adsorption est représentée sur les figures suivante :

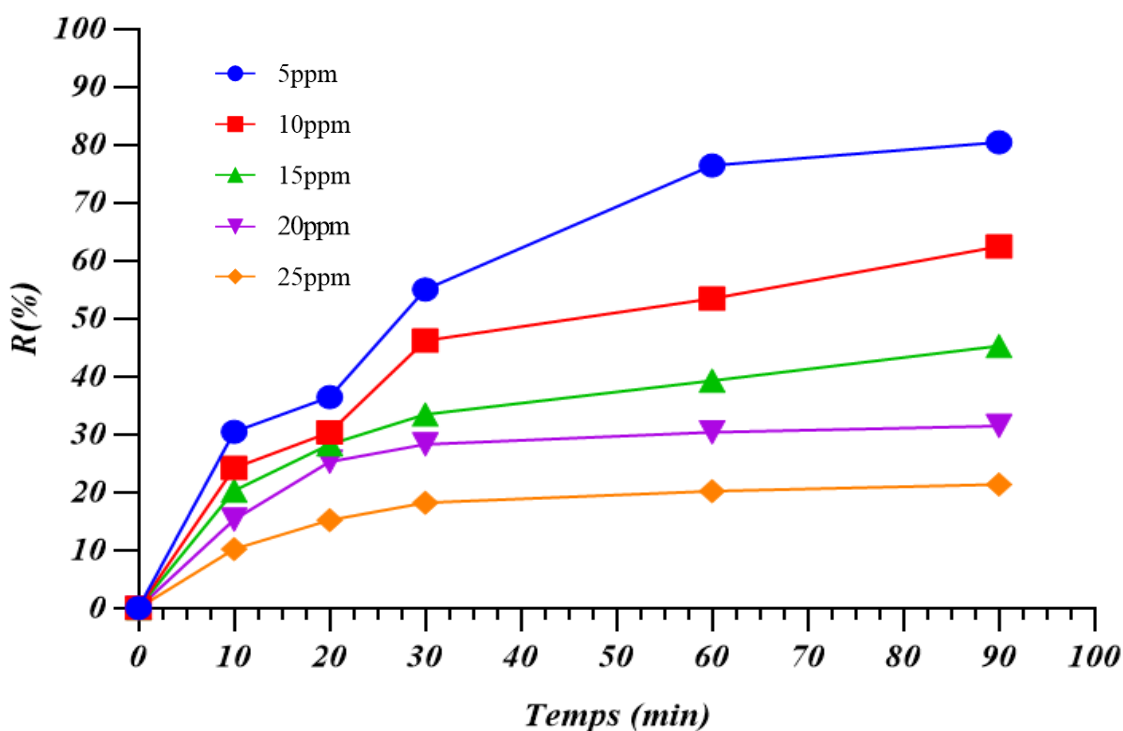


Figure 20: L'évolution du taux d'adsorption de HAP en fonction du temps pour les différentes Concentrations en BM ; pH=6,6, [HAP]=0.5g, Vrot=500tr/min et T=25°C

Dans le domaine de faibles concentrations (inférieures à 15mg/l), le taux d'adsorption augmente rapidement avec la teneur initiale en adsorbat. Cet accroissement de la capacité d'adsorption est dû au fait qu'en présence d'une grande quantité de molécules d'adsorbat, la vitesse de diffusion de celles-ci vers les sites de l'adsorbant s'accélère lors de l'adsorption. A partir d'une teneur de 20mg/L, le rendement d'adsorption sur l'HAP décroît, impliquant l'existence de phénomène de désorption dû à un effet d'agglomération des molécules en solution qui fait affaiblir ainsi l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat ; Ou peut être expliquer par la saturation de plus en plus importante des pores présents sur la surface d'HAP.

III.II.4 Influence du pH de la solution

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

Pour l'étude de l'influence du pH sur le taux d'adsorption du cadmium, le même protocole expérimental a été suivi que dans les études précédentes, seul le PH de la solution de BM à 10ppm est varié à des valeurs de (3 ; 5 ; 7 ; 9 ; 11) par ajustement avec la solution de HCL et KOH à 0,1N. La variation du taux d'adsorption mesuré à un temps de séjour de 90 minutes pour chaque valeur du pH est représentée sur la figure 20.

Nous avons gardé constantes les autres conditions expérimentales excepté la concentration du BM, nous l'avons fixé à 5 mg/L.

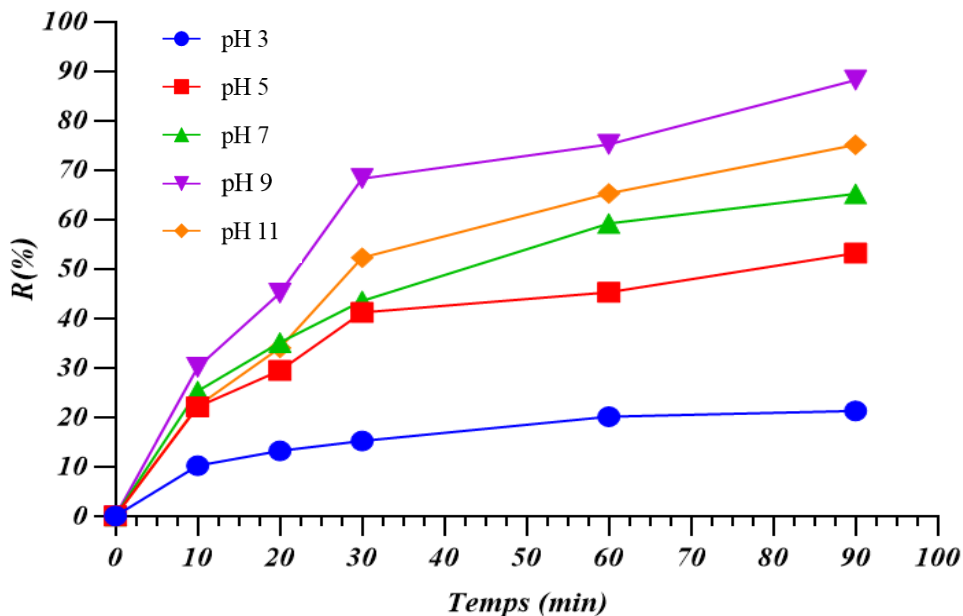


Figure 21: L'évolution du taux d'adsorption de HAP en fonction du temps pour les différentes Valeur de pH ; [BM] = 10mg/l, [HAP]=0.5g, $V_{rot}=500tr/min$ et $T=25^{\circ}C$

Les résultats montrent que la quantité adsorbée de BM par l'HAP est d'autant plus importante pour le pH est basique. Les taux d'adsorption pour les Cinq pH étudiés sont les suivants : pH=3 ; 21,31%, pH= 5 ; 53,21 pH=7 ; 65,62%, pH= 9 ; 88,30 et pH=11 ; 75,13%, Ainsi, il est clair que le procédé d'adsorption dépend du pH de la solution. Le taux d'adsorption augmente quand le pH augmente jusqu'à 9, le taux maximal est enregistré à pH=9.

En solution aqueuse, le BM est sous forme de cationique. Son adsorption sur l'HAP dépend essentiellement de la charge superficielle de celle-ci. En effet, elle est influencée par les équilibres acido-basiques des groupements en surface pouvant être neutre et ionisé (Fonction OH) Cependant, lorsque le $pH \leq pH$ point zéro de L'HAP (8,6), la surface de l'adsorbant est chargée négativement cela favorise l'attraction entre l'HAP et le BM (cationique +), quand le $pH \geq PH$ point zéro de l'adsorbant la surface est chargé positivement cela crée une répulsion entre l'HAP et le BM est par conséquent le taux de l'adsorption démunie.

Lorsque le milieu est fortement acide une compétition des H^+ avec le BM peut avoir lieu causant ainsi une diminution du taux d'adsorption. Dans toutes les expériences qui suivent, nous avons fixé le pH à 9.

III.II.5 Influence de la masse d'adsorbants

L'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée, a été étudiée par la mise en contact des solutions de colorant (BM) à une concentration initiale de 10 mg/L avec des masses variables d'adsorbant : 0,01 ; 0,025 ; 0,05 ; 0,075 et 0,1 g. La vitesse d'agitation a été maintenue à 500 tr/min, volume de la solution traité 100ml et le temps d'équilibre est de 90 minutes. Les résultats de cette analyse sont représentés sur la figure 21.

Nous remarquons sur la figure 21, que l'augmentation de la masse de l'adsorbant a pour effet d'améliorer le taux d'élimination du BM, masse accrue d'adsorbant implique une plus grande surface d'HAP et, par conséquent, un plus grand nombre de sites actifs possibles. Mais pour une grande quantité d'adsorbant le taux d'adsorption diminue. Ce comportement peut être expliqué : quand la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. Par contre L'ajout d'adsorbant en excès permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ; Une grande quantité d'adsorbant peut créer des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant [18].

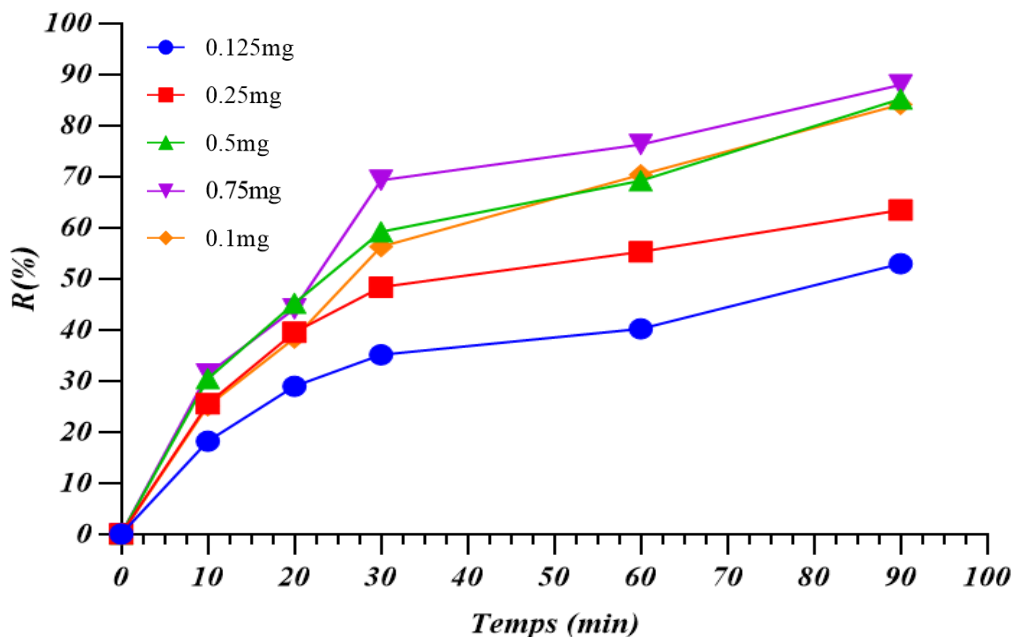


Figure 22: L'évolution du taux d'adsorption de HAP en fonction du temps pour les différentes Concentration de HAP ; [BM] = 10mg/l, pH = 9, Vrot=500tr/min et T=25°C

CHAPITRE IV

*CONCLUSION ET
PRESPECTIVES*

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion L'objectif de ce travail est d'une part, la synthèse de l'HAP à partir des coquilles d'œufs, par précipitation chimique en présence d'acide ortho phosphorique et son utilisation comme adsorbant de bleu de méthylène comme polluant soluble dans l'eau et d'autre part la caractérisation physicochimique de l'adsorbant. Une quantité finale de HAP qui est 50 % du poids initial de coquille d'œuf, a été synthétisée. L'analyse de la structure, nous a permis de situer notre matériau qui est comparable à celui présenté dans la fiche ASTM. Sur les différents diagrammes IR nous avons retrouvé les différents groupements contenus dans l'hydroxyapatite. Ceux-ci nous ont rassurés sur la composition de notre bioadsorbant. Et nous avons pu conclure que, la méthode de précipitation est une méthode appropriée à la synthèse de l'HAP, qu'on peut considérer comme adsorbant potentiel de polluants. :

Concernant l'adsorption du BM, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- ❖ L'adsorption du BM par l'hydroxyapatite est très intéressante avec des taux d'adsorption remarquables.
- ❖ L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 90 minutes pour les faibles concentrations (5ppm) et d'une heure pour de fortes concentrations (10 et 20ppm).
- ❖ Le taux d'adsorption du BM sur la poudre de HAP augmente avec l'augmentation de la concentration de la suspension en solution.
- ❖ Le taux d'adsorption diminue avec l'évolution de la concentration initiale du BM en solution.
- ❖ Le pH de la solution influe fortement sur l'adsorption vu les interactions de Van der Waals d'attraction et de répulsion dues à la charge négative portée par la surface de notre adsorbant.

Ce travail ouvre la voie à un grand nombre de perspectives dont nous citerons quelques-unes :

- ❖ Déterminer les isothermes d'adsorption pour les différents adsorbants.
- ❖ Étudier plus profondément le système HAP avec d'autres polluants.
- ❖ Introduire d'autres techniques de caractérisation telles que le MEB, ATD/ATG.
- ❖ Utiliser deux ou plus polluants afin de suivre l'interaction des différents polluants (cationique et anionique) sur les sites d'adsorption.
- ❖ Étude de la régénération des adsorbants.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Wei GAO, « Synthèse et caractérisation de revêtement de silicate de lanthane de structure apatite élaborés par projection plasma dédiés aux piles a combustibles ITSOFCs », Thèse de Doctorat, Université Belfort-Montbéliard, (2008).
- [2] F.Khetal et S.Khelifi, «Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique», Mémoire de Master, Université de Bejaia,(2007).
- [3] S.Diallo-Garcia, « Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2012).
- [4] K. Aggoun, H. Benmouffok, « Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux », Mémoire Master, Université A. Mira de Bejaia, (2014).
- [5] F. Yataghene, N. Ferguene, « préparation de l'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs : application pour l'adsorption du plomb », Mémoire d'ingénieur, Université de A. Mira Bejaia, (2009).
- [6] Idris Abdulrahman, Hamzat Ibiyeye Tijani, Bashir Abubakar Mohammed, et al., "From Garbage to Biomaterials: An Overview on Egg Shell Based Hydroxyapatite," Journal of Materials, vol. 2014, Article ID 802467, 6 pages, 2014. doi:10.1155/2014/802467.
- [7] Singh, V., Mehta, N., Synthesis of Nano Crystalline Hydroxyapatite from Egg Shells by Combustion Method. Volume 1,2012, Issue 3, 94 p.
- [8] S. Meski, « Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et élaboration des apatites par les plans par des expériences », Thèse de Doctorat, Université A. Mira de Bejaia, (2012).
- [9] C. Verwilghen, « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères », Thèse de Doctorat, Université Paul SABATIER de Toulouse III, (2006).
- [10] Sadat-Shojai, M., Khorasani, M.-T., Dinpanah-Khoshdargi, E., Jamshidi, A, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. Acta biomaterialia 9, 7591-7621,2013.

[11] M. Boujenoun, « Traitement de l'eau de mer par hydroxyapatite synthétisée à partir de coquilles d'œufs », Mémoire de Master, Université Djilali Bounaama, Khemis Miliana, (2017).

[12] M.Hadioui, « Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2007).

[13] O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de Doctorat, Université de Mohammed V, (2007).

[14] George, S., Mehta, D., & Saharan, V. K, Application of hydroxyapatite and its modified forms as adsorbents for water defluoridation: an insight into process synthesis. Reviews in Chemical Engineering, 3 pages, 2017.doi : 10.1515/revce-2017-0101.

[15] Jarag KJ, Pinjari DV, Pandit AB, Shankarling GS. Synthesis of chalcone (3-(4-fluorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one): advantage of sonochemical method over conventional method. Ultrason Sonochem 2011 ; 18 : 617–623.

[16] Mondal, S., Mahata, S., Kundu, S., Mondal, B.,2010. Processing of natural resourced hydroxyapatite ceramics from fish scale. Advances in Applied Ceramics 109, 234-239.

[17] J. P. Lafon, « synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2004).

[18] R. G. V. Hancock., M. D. Grynpsas and B. Alpert, J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 110, 1987, pp. 283-291.

[19] G. Montel, G. Bonel, J-Christian Trombe, J-Claude Heughebaert, C. Rey, Pure & Appl. Chem., Vol. 52,1980, pp. 973-987.

[20] S. El Asri, « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales », Thèse de Doctorat, Université de Mohammed V- AGDAL, (2009).

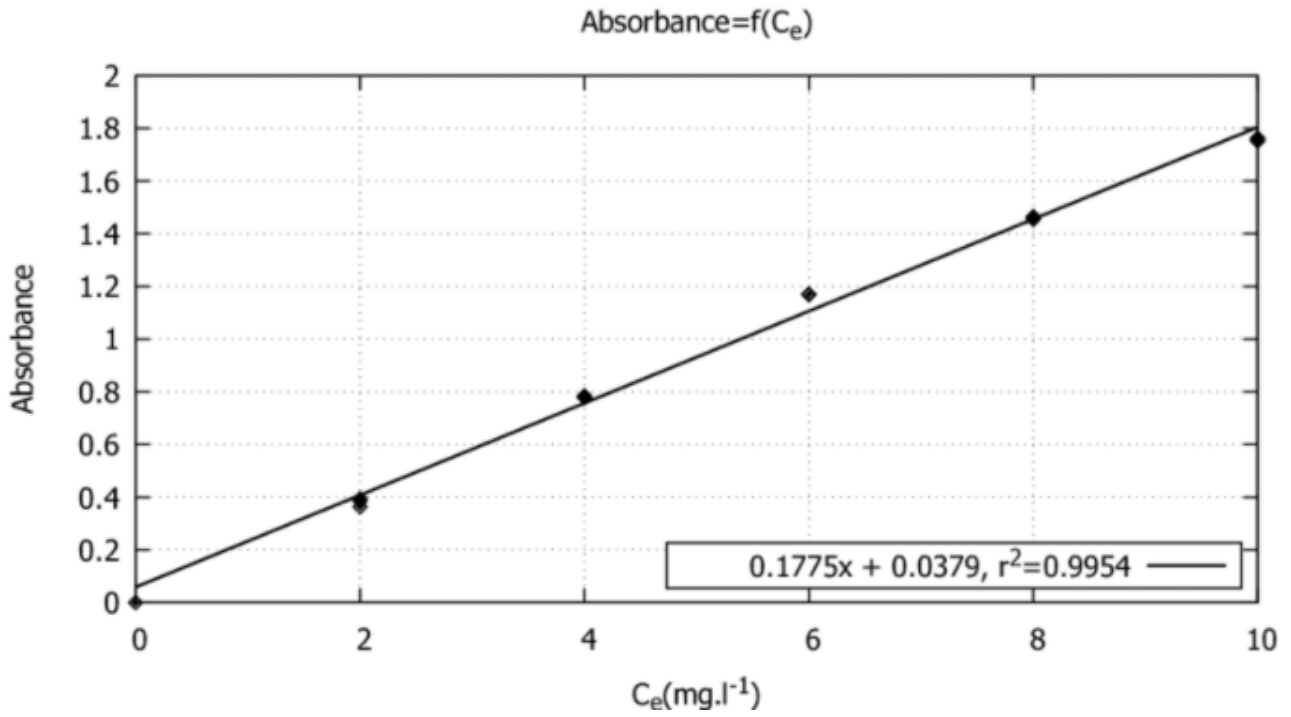
[21] Larbi EL Hammari, « Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : processus d'adsorption », Thèse de Doctorat, Université de Mohammed V- AGDAL, (2007).

- [22] B. Bourvellec, « Elaboration et caractérisation de céramiques hydrothermales d'apatite et de phosphate de zirconium chargé en césium -Application au conditionnement du césium radioactif », Ecole supérieur d'ingénieurs de Chambéri, (2003).
- [23] D. Marchat, « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2005).
- [24] F.Banat, S.Al-Asheh and F.Mohai, «Batch zinc removal from aqueous solution using dried animal bones », Separation and Purification Technology, 2000,21 155-164 .
- [25] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant & J. P. Laval, « Determination of calcium/phosphorus atomic ratio of calcium phosphate apatites using X-ray diffraction », J. Am. Ceram. Soc, vol. 84, 2001, pp 359–366.
- [26] S. Barkou, S.Ankik, «Fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de chitosane », Mémoire d'ingénieur, Université de Bejaia, (2013).
- [27] Y. Xu, F. W. Schwartz, « Lead immobilisation by hydroxyapatite in aqueous solution », Journal of contaminant hydrology, 1994, 15 pp 187-206.
- [28] Mihai Banu, « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005).
- [29] J.D.Smičiklas, S.K.Milonjić, P.Pfendt and S.Raičević, « The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite », Separation and Purification Technology, 18 185-194, 2000.
- [30] Szcześ, A., Hołysz, L., & Chibowski, E. (2017). « Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications ». Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 249, 2017, Pp 321-330.
- [31] N.Tazibt, N.Moussaoui, « Elaboration et caractérisation d'une hydroxyapatite : Application pour la rétention du cadmium », Mémoire de Master, Université A. Mira de Bejaia, (2018).
- [32] S. Saoiabi, « Matériaux fonctionnels à base de phosphate de calcium à applications environnementales », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, (2011).

[33] S.K. Nicol, A.J. Clarke « Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution: 1. Surface protonation at fluorapatite—water interfaces », *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 147, Issue 1, November 1991, Pages 178-185

Annex

➤ Courbe d'étalonnage bleu de méthylène



عنوان المذكرة: تحضير وتحليل هيدروكسيباتيت من استعادة النفايات الطبيعية - تطبيق في امتزاز أزرق الميثيلين

اللقب: زانتو الاسم: نورالهدى المؤطر: تاوتي بن عبد الله
بوزالغ وفاء صفية بوزالغ محمد ياسين

ملخص: الهدف من هذا العمل هو تحضير مسحوق هيدروكسيباتيت من المخلفات الحيوية لقشر البيض، وتحليل المسحوق المحضر بطريقتين تحليليتين: (XRD) و (FTIR). ثم تم اختياره في امتزاز أزرق ميثيلين. استنادا على مصادر التي تم الحصول عليها، نجحنا في تحضير هيدروكسيباتيت HAP بتقنية الترسيب، واستخدام HAP مع امتزاز أزرق ميثيلين يكشف عن نتائج مشجعة وفقاً للمعايير المحسنة (pH = 9) ؛ [BM] = 5 ملغ / لتر ؛ (HAP) = 0.75 جم ؛ وقت = 90 دقيقة) ، مما يفتح طريقاً للإجراء تحقيقات أخرى حول هذه المادة في إزالة تلوث المياه.

كلمات المفتاحية: التثمين، قشر البيض، هيدروكسيباتيت، الامتزاز، الميثيلين الأزرق

Memory title: Synthesis and characterization of hydroxyapatite from natural bioweste
; Application to the adsorption of methylene blue

Name: BOUZALEKH First name: Safia Wafa Directed by: TAOUTI BenAbdallah

ZENTOU

NOUR EL-Houda

BOUZALEKH Med Yacine

Abstract: The aim of this work is to prepare hydroxyapatite powder from eggshell biowaste, the prepared powder was characterized by two analytical methods: (XRD) and (FTIR). Then tested as a methylene blue adsorbent. Following the characterization references obtained, we succeeded in synthesizing the hydroxyapatite HAP by the precipitation technique, the use of HAP with methylene blue adsorption reveals encouraging results according to optimized parameters (pH = 9; [BM] = 5mg/l; (PAH) = 0.75g; contact time = 90 minutes), which opens up an interesting avenue for other investigations of this material in water depollution.

Key words: Valorization, Eggshell, Hydroxyapatite, Adsorption, methylene blue

Titre du mémoire : Synthèse et caractérisation de l'hydroxyapatite issu d'une valorisation de déchet naturel ; Application à l'adsorption de bleu de méthylène

Nom : BOUZALEKH Prénom : Safia Wafa Encadreur : TAOUTI Med BenAbdallah

ZENTOU

Nour El-Houda

BOUZALEKH Med Yacine

Résumé :

L'objectif de ce travail consiste à préparer la poudre d'hydroxyapatite à partir d'une valorisation de la coquille d'œuf, la poudre préparée a été caractérisée par deux méthodes d'analyses : (DRX) et (FTIR). Puis tester comme adsorbant de bleu de méthylène. Suivant les références de caractérisation obtenue on a réussi à synthétiser l'hydroxyapatite HAP par la technique de précipitation, l'utilisation de HAP a l'adsorption de bleu de méthylène révèle des résultats encourageants suivant des paramètres optimiser (ph = 9 ; [BM] = 5mg/l ; (HAP) = 0,75g ; t_{séjour} = 90 minutes), cela ouvert une piste intéressante pour d'autre investigations de ce matériau dans la dépollution des eaux.

Mots clés : Valorisation, Coquille d'œuf, Hydroxyapatite, Adsorption, Bleu de méthylène

