

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Dr. Tahar Moulay SAIDA
Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة
كلية التكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE
Pour l'obtention du diplôme Master
En Génie des procédés
Option: Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par :

Rachida BERREZOUK & Safia SOUIDI

**Application d'un matériau à base
d'hydroxyapatite dans l'élimination des
polluants organiques**

Soutenu le 11 /09/2022

Devant le jury :

D ^R S. MERAH	Maître de Conférences A	Université de Saida	Président
M ^{me} F. O. BELARBI	Maitre Assistant A	Université de Saida	Examinatrice
D ^R F. Z. CHOUMANE	Maître de Conférences A	Université de Saida	Rapporteur

Promotion : 2021-2022

Remerciements

*Avant tout, nous remercions **DIEU** pour tout le courage et la force qu'il nous a donné pour faire ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à notre encadrant : l'enseignante **D^r Fatima Zohra CHOUMANE** à l'Université Dr. Moulay Tahar, pour l'excellent encadrement délivré au cours de notre projet de fin d'étude, pour sa gentillesse, sa patience et sa disponibilité.*

*Nous remercions également tout le personnel de laboratoire de chimie surtout madame **Saadia LAHRACHE**, pour son aide, disponibilité et ses encouragements.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury **Dr Salih MERAH** et Madame **Ouassyla BELARBI** pour l'intérêt qui ont portées en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur **Dr.DAoudi Soufiane** pour avoir contribué à la réalisation des analyses par IRTF.*

Nous tenons à témoigner notre reconnaissance aux cadres du Centre Universitaire Salhi Ahmed De Naama, pour leur coopération leur aide.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenus.

Enfin, nous tenons à exprimer nos gratitudes à l'ensemble des personnes qui nous ont contribué de près ou de loin lors de la réalisation de ce mémoire.

Merci...

Safia et Rachida

Dédicace

Je dédie ce présent travail :

À Mes chers parents, leurs prières pour moi ont été un pont vers mon succès, je prie dieu de les protéger pour moi et de prolonger leur vie.

À mon marie Bachir qui a continu à m'encourager et aider pour continuer mes études.

À mes enfants Douaa , Maroua, Maria et Mohammed

À mes frères et sœurs ainsi à toute ma famille.

À tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à maintenant.

À tous mes amis, et groupe de génie des procédés des matériaux MASTER 2.

Rachida

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*À mes très chers parents qui m'ont guidé durant le long de
Ma vie, merci mes parents.*

À mes très chers frères

À mes très chères sœurs

À toute ma famille sans exception.

À tous mes amis.

safia

Sommaire

Liste des abbréviations	I
<i>Liste des figures</i>	<i>III</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>V</i>
INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques	2
CHAPITRE I : LES COLORANTS	3
I.1.Introduction	3
I.2. Classification des colorants	3
I.2.1. Classification selon la structure chimique	4
I.2.2. Classification tinctoriale	7
I.3. classification selon le domaine d'utilisation des colorants	8
I.3.1. Colorants utilisés dans l'alimentation	8
I.3. 2. Colorants utilisés dans l'industrie	8
I.4. Colorants choisis dans cette étude	8
I.4.1. Colorant Rouge Congo	8
I.4.2. Colorant Vert de malachite	9
I.5. Toxicité des colorants	10
I.6. Normes algériennes	11
I.7. Impacts environnementaux	11
I.8.Procédés de traitements des colorants	12
I.9. Conclusion	13
Références Bibliographiques	14
CHAPITRE II : ADSORPTION	18
II. 1.Définition	18
II.2.Les différents types d'adsorption	18
II.2.1.Adsorption physique ou physisorption	19
II.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption	19
II.3.Paramètres affectant l'adsorption	20
II.3.1. Structure de l'adsorbant	20
II.3.2. Influence de l'adsorbat	20
II.3.3.Influence de la concentration	20

II.3.4. Influence du pH.....	20
II.3.5. Influence de la température	21
II.3.6. Polarité.....	21
II.4.Mécanisme d'adsorption.....	21
II.5. Cinétique d'adsorption	22
II.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre	22
II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre	22
II.5.3. Modèle de diffusion intra particulaire	23
II.6. Isothermes d'adsorption	23
II.7.Classification des Isothermes	24
II.8.Application de l'adsorption	25
II.9. Les adsorbants.....	25
II.9.1. Définition.....	25
II.9.2. Les principaux adsorbants	26
II.10.Les hydroxyapatites (HAP)	27
II.10.1.Définition.....	27
II.10.2. Structure de l'hydroxyapatite.....	28
II.10.3.Propriétés chimiques et physiques caractéristiques de l'hydroxyapatite	29
II.10.4. Propriétés de substitution.....	30
II.10.5.Méthode d'élaboration.....	30
II.10.5.1. Hydroxyapatite Naturelle.....	30
II.10.5.2. Hydroxyapatite Synthétique.....	32
II.10.6. Domaine d'utilisation	33
II.11. Conclusion	34
Références bibliographiques	35
CHAPITRE III : APPLICATION DE L'ADSORPTION DES COLORANTS PAR LES HAP.....	41
III.1.Introduction	41
III.2. Matériels et méthodes	41
III.2.1. Préparation du matériau choisi	41
III 2.2. Caractérisation du matériau étudié	41
III 2.2. a. Détermination du point de charge nulle (PCN) du matériau étudié	41
III 2.2.b. Caractérisation du matériau par spectroscopie IRTF	42
III.2.3. Colorants utilisés.....	44

III.2.4. Protocole de dosage	44
III.3. L'effet de différents paramètres sur l'adsorption des colorants RC et VM	47
III.3.1. Cinétique d'adsorption	47
III.3.2. Influence des conditions opératoires sur les cinétiques d'adsorption	49
III.3.2. a. Effet de la masse	49
III.3.2.b. Effet du pH	51
III.3.2. c. Effet de la température	52
III.3.2. d. Effet de la concentration.....	54
III.3.2. e. Etude du rapport solide-solution	55
III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption	57
III.4. 1. Le modèle du pseudo premier ordre	57
III.4. 2. Le modèle du pseudo second ordre.....	58
III.5. Etude thermodynamique	60
III.5.1. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption des colorants sur l'HAP	60
Références bibliographiques	62
CONCLUSION GENERALE	64

Liste des symboles et abréviations

A	Absorbance
C	l'ordonnée à l'origine
C ₀	Concentration initiale de soluté en (mg/l)
C _e	Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l)
C _t	est la concentration du colorant à l'instant t (mg/l)
m	Masse d'adsorbant en gramme (g)
q	Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g)
q _e	Quantité de colorant adsorbée au temps t (mg/g)
q _m	Quantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche
q _t	Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)
K ₁	Constante de taux de l'adsorption de pseudo premier ordre ($\text{g.mg}^{-1} .\text{min}^{-1}$)
K ₂	Constante de taux de l'adsorption de pseudo deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1} .\text{min}^{-1}$)
K ₃	Constante de taux de diffusion intra particulaire
K _c	la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption
K _L	Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg)
K _F	Coefficient d'adsorption de Freundlich ($\text{m}^{1-n} .\text{L}^n / \text{g}$)
n	Degré de non-linéarité
R	la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J/ mol K}$)
R%	le rendement d'élimination
R ²	Coefficient de corrélation
V	Volume du soluté en litre (L)
ΔH	Variation d'enthalpie (J. mol ⁻¹)
ΔG	Variation d'énergie libre (J. mol ⁻¹)

ΔS	Variation d'entropie (J. mol ⁻¹ .K ⁻¹)
λ	Longueur d'onde (nm)
DCO	Demande Chimique en Oxygène
HAP	Hydroxyapatite
POA	Procédés d'Oxydation Avancé
PCN	Le point de charge nulle
RC	Rouge Congo
TCP	Carbonate de calcium et de Phosphates tricalciques
VM	Vert de Malachite
UV	Ultraviolet-Visible

Liste des figures

Figure I.1 : Structure chimiques des colorants azoïques	4
Figure I.2 : Structure chimiques des colorants triphénylméthanes	4
Figure I.3 : Structure chimiques des colorants anthraquinoniques	5
Figure I.4 : Structure chimiques des colorants indigoïdes	5
Figure I.5 : Structure chimiques des phtalocyanines	5
Figure I.6 : Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés	6
Figure I.7 : Structure chimiques des colorants xanthènes	6
Figure I.8 : Structure de rouge Congo	8
Figure I.9 : Structure chimique du vert de malachite	9
Figure II.1 : Représentation particulière de l'adsorption	18
Figure II.2 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant	21
Figure II.3 : Classes des isothermes	24
Figure II.4 : Surface d'un cristal d'hydroxyapatite	28
Figure II.5 : Site tétraédrique des anions phosphores	29
Figure II.6 : Maille élémentaire de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$	29
Figure II.7 : quelques sources d'hydroxyapatite naturelle	32
Figure III.1 : point de charge nulle de l'HAP	42
Figure III.2 : Spectre, positions et intensités des bandes IR de l'HAP	43
Figure III.3 : Spectre visible d'une solution de colorant RC	45
Figure III.4 : Spectre visible d'une solution de colorant VM	45
Figure .III.5 : Courbe d'étalonnage de RC à $\lambda_{\text{max}} = 494 \text{ nm}$	46
Figure III.6 : Courbe d'étalonnage de VM à $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$	46
Figure III.7 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant sur HAP	48

Figure III.8 : Influence du temps du contact sur le rendement d'élimination des colorants sur le matériau (HAP)	49
Figure III.9 : Influence de la masse sur l'adsorption des colorants sur l'HAP	50
Figure III.10 : Influence de la masse sur le rendement d'élimination des colorants sur l'HAP	51
Figure III.11 : Influence du pH sur l'adsorption des colorants sur l'HAP	52
Figure III.12 : Influence du pH sur le rendement d'élimination des colorants sur l'HAP	52
Figure III.13 : Influence de la température sur l'adsorption des colorants par l'HAP	53
Figure III.14 : Influence de la température sur le rendement d'élimination des colorants sur l'HAP	54
Figure III.15 : Influence de la concentration sur le rendement d'élimination des colorants sur l'HAP	55
Figure III.16 : Influence du rapport solide - solution sur l'adsorption des colorants par l'HAP	56
Figure III.17 : Variation du rapport solide-solution dans l'élimination des colorants par l'HAP	57
Figure III.18 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption des colorants sur l'HAP	58
Figure III.19 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption des colorants par l'HAP	58
Figure III.20 : Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption des Colorants sur l'HAP.	60

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les principaux groupes chromophores et auxochromes	3
Tableau I.2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles	11
Tableau I.3 : les procédée de traitement des colorants	12
Tableau II.1 : Comparaison entre des adsorptions physique et chimique	19
Tableau III.1 : Quelques caractéristiques des colorants utilisés	43
Tableau III.2 : Conditions expérimentales de l'étude de la cinétique d'adsorption	44
Tableau III.3 : Les valeurs des quantités fixées des colorants à l'équilibre sur HAP	47
Tableau III.4 : Conditions expérimentales concernant l'étude de l'effet de la masse	49
Tableau III.5 : Conditions expérimentales concernant l'étude de l'effet de Ph	50
Tableau III.6 : Conditions expérimentales concernant l'étude de l'effet de la température	51
Tableau III.7 : Conditions expérimentales concernant l'étude de l'effet de la concentration	53
Tableau III.8 : Influence du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant de RC par le HAP	54
Tableau III.9 : Influence du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant de VM par le HAP	55
Tableau III.10 : constantes de vitesse du pseudo premier et second ordre de l'adsorption des colorants par l'HAP	56
Tableau III.11 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur l'HAP	59
Tableau III.12 : Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des colorants sur l'HAP	60
Tableau III.13 : Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des colorants sur l'HAP	61

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Le plus grand danger pour l'environnement est la dégradation des écosystèmes et la pollution des eaux, quelle soit accidentelle ou volontaire, cette pollution est le résultat de l'utilisation massive des polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Il est bien connu aujourd'hui que l'industrie textile constitue une source importante des effluents liquides chargés de polluants à cause du grand volume d'eau et de substances colorantes et non colorantes utilisées au cours des opérations d'impression, de teinture et de finissage[1].

De ce fait, les colorants sont connus comme étant des polluants fréquents qui par leurs toxicités représentent un réel danger pour la faune et la flore, ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels [2].

L'élimination de ce genre de polluants est toujours un grand défi. De nombreuses études ont développés plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques [3,4]. L'une d'elle l'adsorption qui présente de nombreux avantages, elle est viable économiquement car on peut exploiter des supports poreux, naturels ou synthétiques, et récupérer les métaux à haute valeur ajoutée, et elle est compatible avec les politiques de préservation de l'environnement. Néanmoins, l'efficacité d'adsorption dépend de nombreuses caractéristiques des supports utilisés, en particulier leur porosité et leur chimie de surface [5].

Les hydroxyapatites qui sont soit naturellement accessibles soit de synthèse simple, ou non ont montré une rentabilité prometteuse pour le piégeage des polluants. De ce contexte, l'objectif principal de notre travail est d'appliquer la technique d'adsorption pour l'élimination de deux colorants de structure différentes vert malachite et rouge Congo sur un matériau à base d'hydroxyapatite en poudre (HAP) et d'étudier l'influence de quelques paramètres sur le phénomène d'adsorption.

Notre manuscrit est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre présente est une synthèse bibliographique sur les colorants ; leurs toxicités et les différent procédés de traitement des colorants.

Le deuxième chapitre donne des généralités sur le phénomène d'adsorption et l'effet de quelques paramètres sur ce phénomène, ainsi une description générale sur les adsorbants.

le dernier chapitre décrit les résultats expérimentaux obtenus avec discussions Enfin, nous terminons avec une conclusion générale résumant les résultats majeurs de notre travail.

Introduction générale

Références Bibliographiques

- [1] H. Ali, Biodegradation of Synthetic Dye, A Review, Water, Air and Soil Pollution, 213 (2010) 251–273 BOUCHERIT Nabila. « Traitement des Colorants Textiles Par Procédés de Couplage : Fenton-enzyme »Thèse de Doctorat Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.2016.
- [2] BOUYAKOUB. A.Z, KACHA. S, OUHIB. R, BELLEBIA, SET LARTIGES. B, (2010), Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants réactifs par coagulation-floculation et électroflottation. Revue des Sciences de l'Eau 23(1) 89-103.
- [3] KRIFA. F, AISSA. A, JERRY. M ET KALLEL. M, (1990), Les colorants utilisés en Tunisie et leurs consommateurs : étude clinique. Rev. Fr. Allergol. Immunol. Clin., 30, 7-15.
- [4] UDDIN. M.T, RAKUNUZZAMAN. M, KHAETM. M.M, ISLAM. A, (2009), Adsorption of MB from aqueoussolution by jakfruit (Artocarpusheteropyllus) leaf powder:Fixed bed column study. J. Environ. Manage, 60, 3443-3450.
- [5] Achelhi Karima. «Organo-apatites et nanocomposites zirconehydroxyapatite pour le piégeage des métaux» Thèse de Doctorat Université Pierre et Marie Curie paris et Université Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc.2012.

CHAPITRE I

LES COLORANTS

I.1. Introduction

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés bien spécifiques indépendantes l'une de l'autre : la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [1]. L'action qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas : peinture, teinture, impression, enduction, ou bien une coloration dans la masse [1]. Les substrats dont on modifie la couleur sont des plus variés : papier, cuirs, textiles naturels et synthétiques, fourrures, matières plastiques, caoutchoucs, aliments, cires, cosmétiques, ...etc [2].

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés auxochromes [3]. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont cités dans **Tableau I-1** [4].

Tableau I-1. Les principaux groupes chromophores et auxochromes [4]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino(-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH) A	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon plusieurs manières [5] :

- La couleur,
- L'utilisation prévue,
- Le non commercial,
- La constitution chimique,
- La base de l'application.

Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.2.1. Classification selon la structure chimique

a. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $-N=N-$. Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophore azo rencontrés dans la molécule ; on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et par réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols (**Figure I.1**) [6,7].

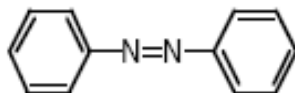


Figure I.1. Structure chimiques des colorants azoïques.

b. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques (**Figure I.2**). Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [8].

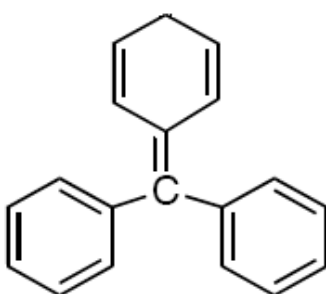


Figure I.2. Structure chimiques des colorants triphénylméthanés

c. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des

groupes hydroxyles ou amines (**Figure I.3**). Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyesters, acétate et tri-acétate de cellulose.

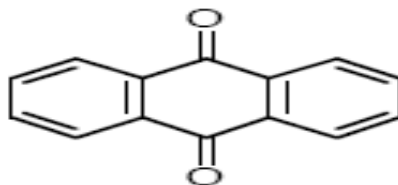


Figure I.3. Structure chimiques des colorants anthraquinoniques

d. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (**Figure I.4**). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [9,10].

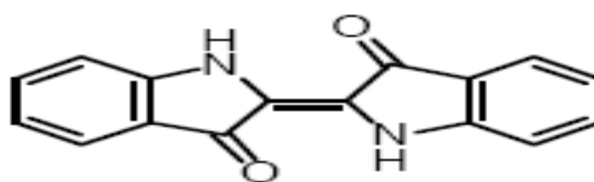


Figure I.4. Structure chimiques des colorants indigoïdes

e. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central (**Figure I.5**). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique [11].

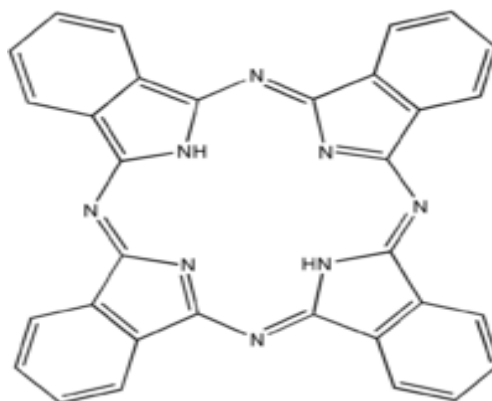


Figure I.5. Structure chimiques des phtalocyanines

f. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitées en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Figure I.6).

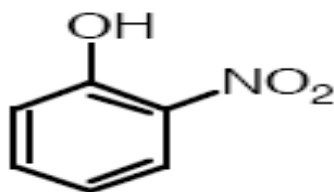


Figure I.6. Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés

g. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée (Figure I.7). Ils sont dotés d'une intense fluorescence par leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [12,13].

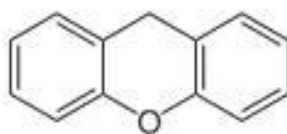


Figure I.7. Structure chimiques des colorants xanthènes

I.2.2. Classification tinctoriale**a. Colorants acides ou anioniques**

Ils sont Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité

colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [14,15].

b. Colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [15,16]. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

c. Colorants mordants ou à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [15].

d. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants, ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de types triaziniques ou vinylsulfones assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. Ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [12, 17, 18].

I.3. classification selon le domaine d'utilisation des colorants

I.3.1. Colorants utilisés dans l'alimentation [19].

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- La liquéfié telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc....
- La pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- La siroperie et la limonadière.
- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).
- Colorant jaune (structure azoïque) utilisé dans les beurres et les margarines ;

I.3. 2. Colorants utilisés dans l'industrie

Autre domaine d'utilisation des colorants [19]:

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire de décoration, de transport, textile à usage médicale ...)
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments)
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments)
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires)
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles
- Dans l'imprimerie (encre, papier)

I.4. Colorants choisis dans cette étude

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux colorants rouge Congo et vert de malachite comme polluants organique.

I.4.1. Colorant Rouge Congo

Le colorant rouge Congo a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER [20]. En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides....etc. néanmoins il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile [21].

Le rouge Congo est un colorant acide qui fait partie de la catégorie des poly azoïques (colorant direct) parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque (Figure I.8), c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués [22]

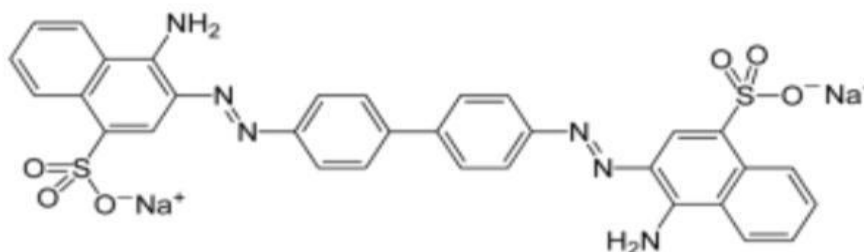


Figure I.8. Structure de rouge Congo

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du rouge Congo chez l'homme depuis de nombreuses années montrent qu'il peut causer des brûlures, toxicité d'ingestion et mortel à dose élevée, il est létal à 1,43 g/kg de poids humain. Le rouge Congo n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue externe de ce produit provoque une irritation de la peau et pollution des eaux [22].

I.4.2. Colorant Vert de malachite

Le colorant Vert Malachite VM (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de vert de malachite provient du nom du carbonate minéral, la malachite. Il est employé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques [23].

Le vert de Malachite est un colorant basique, utilisé comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie. Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution. Il possède deux zones de virages, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique [24].

Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il existait possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au niveau du foie. Sa consommation par voie orale est dangereuse, il cause des effets néfastes dans les branchies, rein, intestin [25].

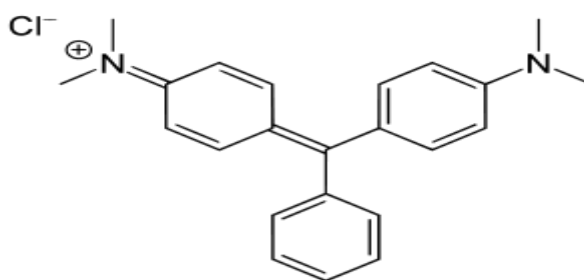


Figure I.9. Structure chimique du vert de malachite

I.5. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [26,27]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [28].

Les colorants contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux dans l'écosystème est une source de pollution ayant la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. Ils sont connus aussi par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leur poids moléculaire important qui explique leur résistance à la biodégradation. Par conséquent, ces colorants présentent un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [29].

Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques. [30]. Weber et Wolfe ont signalé que les colorants peuvent présenter un vrai danger s'ils sont décomposés dans des conditions anaérobies car les amines toxiques sont souvent les produits de la dégradation inachevée de ces substances par les bactéries [31].

I.6. Normes algériennes

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation **06-141** sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique [32]. Le Tableau I.2 précise les limites algériennes de ces rejets.

Tableau I.2.Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [8]

Paramètre	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg.L-1	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0,4	0,5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

I.7. Impacts environnementaux

Plusieurs colorants sont visibles dans l'eau même à des très faibles concentrations quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [33]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.8.Procédés de traitements des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement, face au préjudice environnemental, plusieurs technique biologiques, Chimiques et physique (dégrillage, tamisage, décantation, filtration, flottation) peuvent être efficaces mais sans élimination du polluant.

Le traitement physico-chimique de l'eau représente une étape intermédiaire, suivie la plupart du temps par un traitement biologique [34] peuvent être utilisées pour éliminer les colorants des rejets industriels. En général, chaque technique à ses propres limites, et l'utilisation d'un seul procédé peut souvent ne pas suffire pour obtenir une décoloration complète. Les techniques les plus importantes, sont discutées dans Tableau I-3.

Tableau I.3.les procédée de traitement des colorants

Procédée de traitement	Propriété de traitement
Traitement biologique	Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes. Les traitements aérobies en présence d'oxygène, efficace sur la composante organique colorée des rejets textiles [35-36]. Alors que le traitement anaérobie conduit à la formation du dioxyde de carbone, efficace pour décoloration des effluents, particulièrement ceux qui ont une DCO relativement élevée [37].
Traitement chimiques	Ces procédés s'appliquent aux colorants en faible concentration et qui résistent aux traitements de biodégradation. Les procédés d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O ₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂) en présence ou non de catalyseur. [38]. Cependant, les procédés d'oxydation avancée (POA) consistent à dégrader les molécules de colorants en CO ₂ et H ₂ O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [39].
Traitement physique	-Adsorption sur les phases solides est une méthode qui a donné des résultats prometteurs pour l'élimination des colorants. La coagulation-floculation est efficace pour l'élimination des colorants qui sont caractérisés par une structure chimique très complexe comme les colorants azoïques et les colorants anthraquinoniques. [40] -Les techniques membranaires On distingue quatre types de membranes utilisées pour l'élimination des colorants synthétiques, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration [41].

I.9. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels, notamment dans le domaine textile, chimique et alimentaire. La plupart de ces industries utilisent l'eau dans leurs fabrications et rejettent des effluents chargés de ces polluants et qui nécessitent un traitement, notre travail propose une méthode simple pour éliminer des colorants en phase aqueuse par adsorption.

Références Bibliographiques

- [1] Boudia Rabia. « Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et activé » Thèse de Doctorat Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès.2021.
- [2] Larbi Fatma. « Contribution à La Décoloration Des Eaux Résiduaire Textiles Par Des Eaux Résiduaire Textiles Par Des Argiles Naturelles » Mémoire de Magister Université D'Oran Es-Senia.(2008).
- [3] Elodie Zawlotzki Guivarche. « Traitement Des Polluants Organiques En Milieu Aqueux Par Procédé Electrochimique d'oxydation Avancé « Electro-Fenton », Application à La minéralisation Des Colorants Synthétique ».Thèse de Doctorat Université de Marne-la-Vallée.(2004).
- [4] Picard T., Cathalifaud –Feuillade G.,Mazet M. and Vabdensteendam C.(2000).”Cathodic Dissolution in the Electrocoagulation process Using Aluminum Electrodes.” Journal Of Environment Monitoring 2(1), P 77-80.
- [5] Mioque, M., Combert Farnoux, C. & Mskowitz.H (1990). « Abrégé de Chimie Organique , Tome 2, Ed » Masson, Paris
- [6] Robert, D; Parra, S; Pulgarin, C; Krzton, A; & Weber,J.V.(2000).” Chemisorptions of phenols and acids on TiO₂ surface. Applied”. Surface. Science. 167(1-2), p. 51-58.
- [7] Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., & Herrmann, J. M. (2003). “Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂”. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 158(1), 27-36.
- [8] FEDDAL Imène. « Contribution A L'Elimination d'Un Polluant Organique, En Milieu Hydrique : Bleu De Méthylène (BM), Sur Des Matériaux Argileux Modifiés » Thèse de Doctorat Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès. (2016).
- [9] Berrazoum Abdelkader. « Application Des Biomasses à La récupération Des Polluant Des Eaux Usées » Thèse de Doctorat Université Mustapha Stambouli de Mascara.(2017).
- [10] Meena, A. K., Mishra, G. K., Rai, P. K., Rajagopal, C., & Nagar, P. N. (2005). “Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent”. Journal of hazardous materials,122(1-2), 161-170.

- [11] Bentahar Yassine. « Caractérisation Physique-Chimique Des Argiles Marocaines : Application à L'Adsorption De L'Arsenic et Des Colorant Cationiques En Solution Aqueuse » Thèse de Doctorat de Université Abdelmalek Essaadi Faculte de Tetouan.(2016).
- [12] Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., & Yhya, A. I. (2008). "Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite". *Journal of Environmental Sciences*, 20(10), 1268-1272.
- [13] Oukil Samia. « Matériaux Mésoporeux à Base de NI/CO : Application à La Réaction Du Bleu De Méthylène » Thèse de Doctorat Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès.(2020)
- [14] Guillard, C., Disdier, J., Monnet, C., Dussaud, J., Malato, S., Blanco, J., ... & Herrmann, J. M. (2003)." Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications". *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(2), 319-332.
- [15] Ray-Castro, C., & Lodeiro, P. (2003). "Propriétés acide-base de biomasse d'algue. Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique ». *Entourer Sci Technol*, 37, 5159-5167.
- [16] Sawalha, M. F., Peralta-Videa, J. R., Romero-González, J., Duarte-Gardea, M., & Gardea-Torresdey, J. L. (2007)." Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*)". *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(3), 488-492.
- [17] Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2009)." Adsorption of congo red by three Australian kaolins". *Applied clay science*, 43(3-4), 465-472.
- [18] Ezeribe, A. I., Bello, K. A., & Adamu, H. M. (2014)." Synthesis and dyeing properties of novel bifunctional reactive dyes via 4-(4-methoxyphenyl)-thiazol-2-amine and 4-(4-bromophenyl)-1, 3-thiazol-2-amine on nylon fabric". *Academic Journal of Interdisciplinary Studies*, 3(5), 125.
- [19] Ben Messaoud Nour El Houda. « Possibilité D'Elimination D'Un Colorant Diazoïque (Rouge Congo) Par Coagulation-Floculation » Mémoire de Master Université Mohamed Khider – Biskra.(2019).
- [20] Abdelwahab, N. A., & Helaly, F. M. (2017). "Simulated visible light photocatalytic degradation of Congo red by TiO₂ coated magnetic polyacrylamide grafted carboxymethylated chitosan". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 50, 162-171.
- [21] McKay, G., Ramprasad, G., & Mowli, P. (1987). "Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Research*", 21(3), 375-377.
- [22] Nikfar, S., & Jaberidoost, M. (2014) « Dyes And Colorants A2 – Wexler , Philip. In *Encyclopedia Of Toxicology (Third Edition)* » Academic Press : Oxford: p 252-261

- [23] <https://inspection.canada.ca/salubrite-alimentaire-pour-les-consommateurs/fiches-de-renseignements/produits-et-risques/dangers-chimiques/vert-malachite/fra/1332268890141/1332268947157>].
- [24] Kadache Abdelkader. « Traitements Des Effluent Industriels et Urbains Par Différents Matériaux » Thèse de Doctorat Université Dr.Moulay Tahar –Saida. (2022).
- [25] R.Ahmad, R.Kumar, Journal of environmental management 91 (2010) 1032-1038.
Ahmad, R., & Kumar, R. (2010).” Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste”. Journal of environmental management, 91(4), 1032-1038.
- [26] Greene, J. C., & Baughman, G. L. (1996).” Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Scenedesmus capricornutum*”. Text. Chem. Color, 28(4), 23-30.
- [27] Little, L. W., Chillingworth, M. A., & ADM Institute. (1974). “Reports on selected dyes and their effect”. American Dye Manufacturers Institute, New York.
- [28] Clarke, E. A., & Anliker, R. (1980). “Organic dyes and pigments”. In Anthropogenic compounds (pp. 181-215). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [29] Leshaf, A., Ziani Cherif, H., & Benmansour, K. (2019). “Adsorption of acidol red 2BE-NW dye from aqueous solutions on carboxymethyl cellulose/organo-bentonite composite: characterization, kinetic and thermodynamic studies”. Journal of Polymers and the Environment, 27(5), 1054-1064. Dyes and Pigments, 2^{ème} édition VCH, (1991).
- [30] Specht, K., & Platzek, T. (1995). “Mittel zum Färben und Ausrüsten von Textilien-Anmerkungen zu gesundheitlichen und analytischen Aspekten”. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 91(11), 352-358.
- [31] Hammami Samiha. « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels » Thèse de Doctorat Université Paris-Est Institut Francilien des Sciences Appliquées / Université Tunis El Manar - Tunis.(2008).
- [32] Hannachi, A., Gharzouli, R., & Djellouli Tbet, Y. (2013, October).” Gestion et réutilisation des eaux usées en Algérie, un modèle de partenariat public-privé ». In Conference: 2^{ème} Colloque International sur la Gestion Intégrée des Ressources en Eau GIRE 2013 (pp. 22-23).
- [33] Soumia Abir Amiar / Sara Belhamri. « Synthèse des nanoparticules de ZnO par la méthode de précipitation. Application à la dégradation d'un polluant organique par voie photocatalytique en milieux aqueux » Mémoire de Master Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem.(2021).

- [34] Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review". *Environment international*, 30(7), 953-971.
- [35] Rai, H. S., Bhattacharyya, M. S., Singh, J., Bansal, T. K., Vats, P., & Banerjee, U. C. (2005). "Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment". *Critical reviews in environmental science and technology*, 35(3), 219-238.
- [36] Pagga, U., & Taeger, K. (1994). "Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge". *Water Research*, 28(5), 1051-1057.
- [37] Weber, E. J., & Lee Wolfe, N. (1987). "Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems". *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 6(12), 911-919.
- [38] Shirsath, S. R., Patil, A. P., Patil, R., Naik, J. B., Gogate, P. R., & Sonawane, S. H. (2013). "Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: a comparative study". *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(3), 914-923.
- [39] Ghodbane Zine El Abidine et Ghorab Chouaib « Etude Cinétique De L'Adsorption Des Colorants De Synthèse Sur Un Charbon Actif » Mémoire de Master Université Lararbi Ben M'Hidi -Oum El Bouaghi. (2020).
- [40] Yang C-L, McGarrah J: Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. *Journal of Hazardous Materials* 2005;127:40-47.
- Yang, C. L., & McGarrah, J. (2005). "Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization". *Journal of hazardous materials*, 127(1-3), 40-47.
- [41] Van der Bruggen, B., Lejon, L., & Vandecasteele, C. (2003). "Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes". *Environmental science & technology*, 37(17), 3733-3738.

CHAPITRE II

ADSORPTION

II. 1.Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans le solide sans interagir [1].

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [2]. C'est un phénomène de surface ; physico-chimique par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses (**Figure II.1**), se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

On appelle généralement «adsorbat» l'entité chimique qui s'adsorbe et «adsorbant» le solide sur lequel s'adsorbe l'adsorbat.

L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. [3].

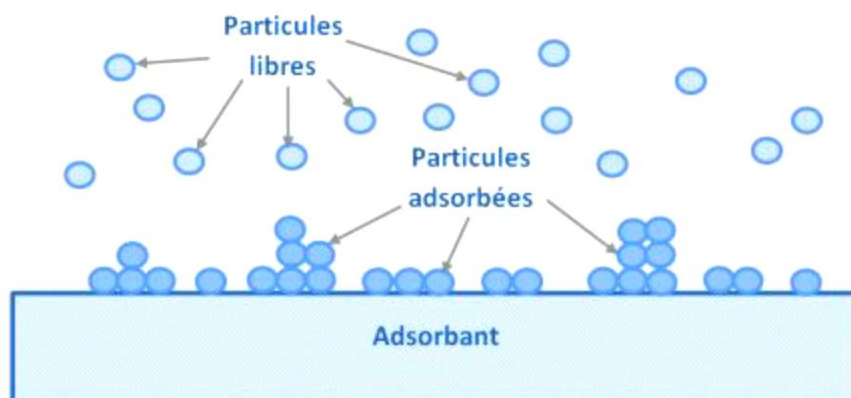


Figure II.1.Représentation particulaire de l'adsorption [4]

II.2.Les différents types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption selon la nature des interactions en jeu : la physisorption et la chimisorption.

II.2.1.Adsorption physique ou physisorption

La physisorption est un phénomène dans lequel la fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals (liaison de type électrostatique). Il se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement

réversible c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. La physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat [5].

II.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté, ces forces attractives de nature chimique provoque un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et 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 énergie de transformation élevée [6].

Tableau II.1. Comparaison entre des adsorptions physique et chimique [7].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	< 10 Kcal/mole	> 10 Kcal/mole
Energie mis en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

II.3. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Parmi ces paramètres, on peut citer :

II.3.1. Structure de l'adsorbant

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle déterminant dans la fixation des différents composés organique et inorganique. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté [8].

II.3.2. Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile.

Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire [9].

II.3.3. Influence de la concentration

L'adsorption dépend fortement de la concentration, En effet, elle est plus intense pour une concentration élevée quand l'équilibre d'adsorption s'établit entre les deux phases solide-liquide, L'adsorption dépend aussi de la masse moléculaire de la macromolécule, En général plus de la masse de la molécule est grande plus la quantité adsorbée est importante [10].

II.3.4. Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides ou moléculaires [9].

II.3.5. Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [9].

II.3.6. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine,...)[11].

II.4.Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale du processus (figure II.2).

- 1- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté (adsorbat) vers la surface des grains (adsorbant)) ;
- 2- Diffusion intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- 3- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [12].

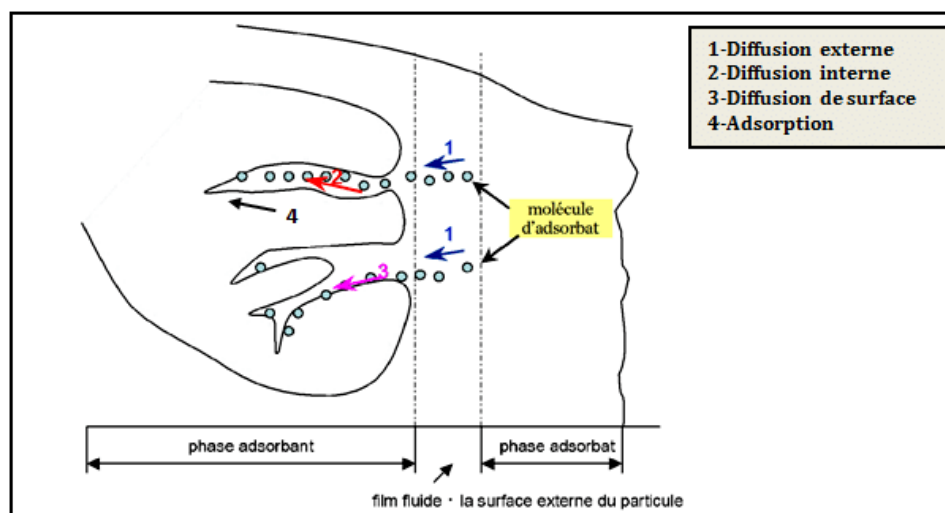


Figure II.2 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant [13]

II.5. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre. [14]

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention [15]. Il y a trois modèles de cinétiques.

II.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren [16] a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide. Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant [17, 18].

Il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible.

L'équation de pseudo premier ordre : exprimée par l'équation de Lagergren est donnée par [19]:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,3} t \quad (1)$$

Où

q_e et q_t sont les quantités du colorant adsorbé à l'équilibre et en temps t , en mg/g, et K_1 est la constante de premier ordre.

II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [15]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre.

L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre exprimé par l'équation (HO et MCKAY) obéit à la relation suivante [20]:

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

Où

q_t : est la quantité de colorant adsorbée au temps t (mg/g),

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

K_2 : est la constante de taux de l'adsorption de pseudo deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

II.5.3. Modèle de diffusion intra particulaire [21, 22,23]

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption.

L'équation cinétique de diffusion intra particulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$q_t = K_3 t^{0.5} + C \quad (3)$$

Où

C : l'ordonnée à l'origine ;

K_3 : la constante de taux de diffusion intra particulaire.

II.6. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants. La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante [24] :

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

Avec :

q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale de soluté en (mg/l)

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l)

V : volume du soluté en litre (L),

m: masse d'adsorbant en gramme (g)

II.7. Classification des Isothermes

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat- adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gille et coll [25].

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées [26]:

1. S (Sigmoïde)
2. L (Langmuir)
3. H (Haute affinité)

4. C (partition Constante).

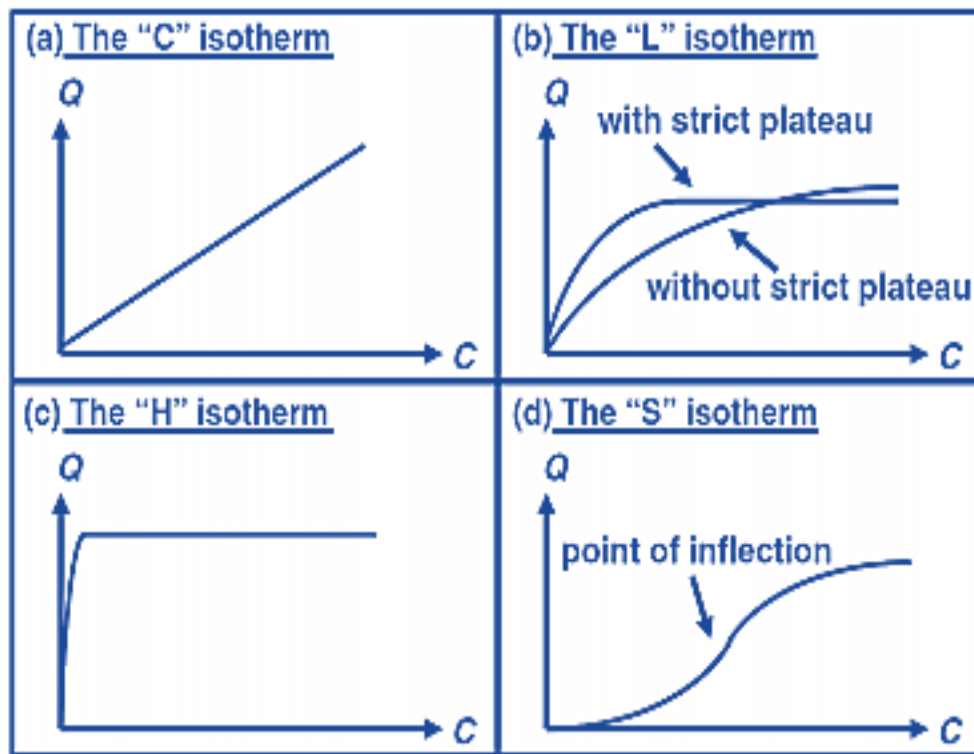


Figure II.3. Classes des isothermes

a) **Classe L** : Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [26].

b) **Classe C** : Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [27].

c) **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [28].

a) **Classe S** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [28].

II.8. Application de l'adsorption

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent : [29]

- La décoloration des jus sucrés ;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
- La dessiccation des produits organiques industriels

II.9. Les adsorbants

II.9.1. Définition

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m²/g et jusqu'à ou plus de 1000 m²/g) donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité [30].

Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne d'adsorbant, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [31].

II.9.2. Les principaux adsorbants

II.9.2.1. Le charbon actif

Est l'adsorbant le plus classique [32], particulièrement et couramment utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption, de la cinétique rapide [33]. Il est produit à partir de matières organiques (bois, tourbes...) carbonisées puis activées.

Il peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores, soit sous forme de grain. Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée ($700\text{-}1500\text{ m}^2/\text{g}$) et une porosité également très élevée [34].

- **Les argiles**

L'intérêt accordé aux argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [35]. Ces derniers confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles. Les argiles les plus fréquemment étudiés en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [35,36].

- **Les zéolithes**

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants [37].

II.9.2.2. Les adsorbants organiques

ce sont les résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et $750\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, leurs capacités sont très médiocres par rapport à celle du charbon actif, mais ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer [38].

II.9.2.3. Les biosorbants

Sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tels que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco et de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosques de riz, la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures et les champignons [39].

II.9.2.4. Les adsorbants minéraux

Les alumines et les oxydes métalliques divers, ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Seules les molécules chargées négativement sont adsorbées

sur les sites positifs. Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxyhydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc. [40]. Il y a beaucoup d'autres adsorbants minéraux tels que l'hydroxyapatites que nous allons utiliser pour tester son pouvoir d'adsorption.

II.10. Les hydroxyapatites (HAP)

II.10.1. Définition

L'apatite est un nom générique désignant des phosphates de chaux naturels, l'apatite est la forme la plus stable et la plus insoluble de tous les phosphates de calcium, c'est d'ailleurs celle qui subsiste dans la nature que ce soit dans les phosphates sédimentaire ou biologique (os et dents). Les apatites sont avérées intéressantes du fait de leur capacité élevée d'échange à la fois d'anions (fluorures, carbonates...) et de cations divalents [41].

Les apatites sont des composées isomorphes constituent une famille de minéraux définie par la formule chimique suivante $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ cristallisent dans le système hexagonal [42.43]

Me : peut être un cation généralement bivalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ...) pouvant être remplacé par des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Rb^+ ...) ou des cations tétravalent (U^{4+} , Pu^{4+} , Th^{4+} ...).

XO₄ : est un tétraèdre anionique souvent trivalent tel que (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ...) pouvant être substitué par un groupement tétravalent (SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-} ...) voir bivalent (SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...).

Y : est un site occupé par un anion souvent monovalent (OH^- , Cl^- , F^- ...) parfois bivalent (O^{2-} , CO_3^{2-} , ...).

D'autre part, les HAP synthétiques, souvent utilisées en tant que biomatériau, ont également un nombre d'applications croissantes en tant que catalyseur hétérogène pour un certain nombre de réactions organiques importantes. Afin de mieux cerner le fonctionnement de ces matériaux qui présentent souvent une réactivité basique atypique mais très intéressante en terme de conversion et de sélectivité, il faut s'intéresser aux différents paramètres (structure, substitution, stoechiométrie...) qui font de ce matériau un système singulier tant pour des applications en catalyse hétérogène que dans divers autres domaines.

II.10.2. Structure de l'hydroxyapatite

L'HAP cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial = $\text{P6}_3/\text{m}$) avec les paramètres cristallographiques suivants : $a = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$.

La maille cristalline contient un motif $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Sa structure peut être décrite en considérant un empilement hexagonal de groupements PO_4 qui laisse apparaître deux types de tunnels, parallèles à l'axe (C) tel qu'il est représenté dans la (figure II.4). [44]

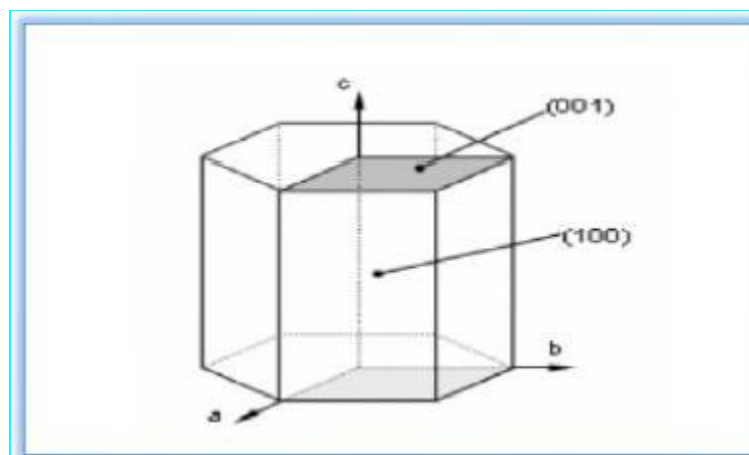


Figure II.4 : Surface d'un cristal d'hydroxyapatite [44]

Le contenu de l'unité asymétrique, en tenant compte des multiplicités des différentes positions de Wyckoff occupées par les atomes, conduit à un contenu de maille de dix cations calcium, six anions phosphores, deux cations hydrogènes et vingt six anions oxygènes (oxydes). Ceci donne une stoechiométrie en accord avec la formulation $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Les anions phosphores occupent des sites de coordination quatre, générés par l'arrangement de quatre anions oxygène premiers voisins (Figure II-5). La distance moyenne $\langle \text{dP-O} \rangle = 1,467 \text{ \AA}$ est inférieure à la somme des rayons ioniques de ces deux éléments $\Sigma \text{RI} (\text{P-O}) = 1,750 \text{ \AA}$. Ceci est conforme aux distances attendues pour l'anion $(\text{PO}_4)^{3-}$.

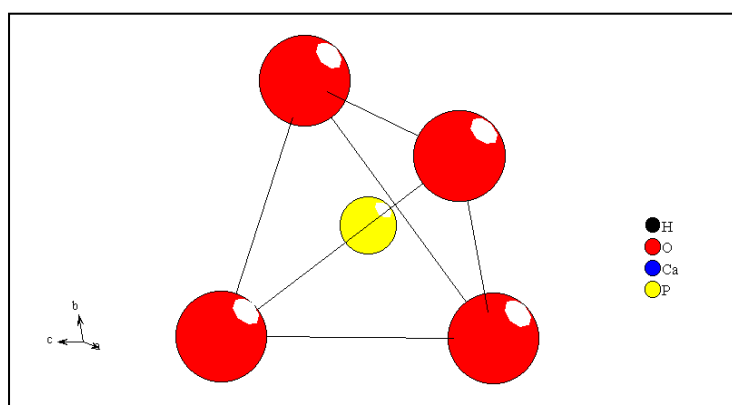


Figure II-5 : Site tétraédrique des anions phosphores [45].

La maille élémentaire de l'hydroxyapatite est représentée sur la figure II-6. La structure peut alors se décrire comme un arrangement d'anions $(\text{PO}_4)^{3-}$ stabilisé par des cations Ca^{2+} .

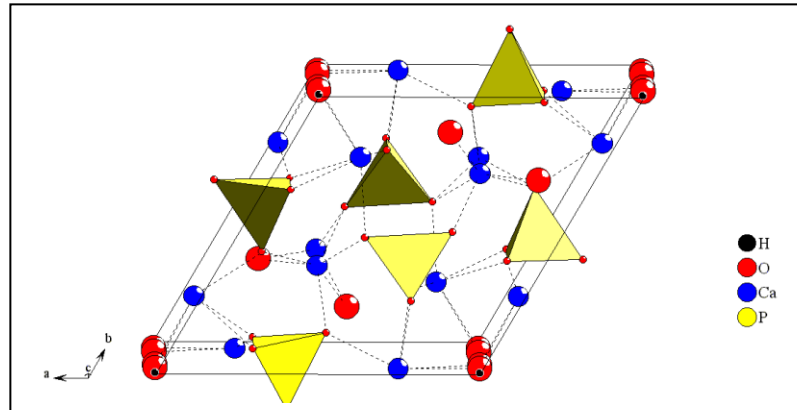


Figure II-6 : Maille élémentaire [45] de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$ [45].

Les tunnels jouent un rôle très important dans les propriétés physico-chimiques des apatites. Du fait de l'existence des tunnels, les apatites peuvent se comporter soit comme des échangeurs d'ions, soit comme des composés dans lesquels différents ions peuvent se substituer. [46]

II.10.3. Propriétés chimiques et physiques caractéristiques de l'hydroxyapatite

- **Stabilité thermique** : les apatites peuvent être préparées à haute température : leur stabilité, du moins à température inférieure à 1200°C , est connue. Cette stabilité est fortement dépendante de la composition de l'apatite.
- **Stabilité chimique** : la plupart des apatites naturelles sont des composés sédimentaires et sont donc relativement peu solubles. Le produit de solubilité est compris entre 10^{-117} et 10^{-115} pour l'hydroxyapatite et voisin de 10^{-121} pour la fluoroapatite.
- **Surface spécifique** : généralement, la surface spécifique est déterminée par adsorption d'azote selon la méthode de B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller). Pour l'os minéral, cette surface spécifique est de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, mais pour les apatites synthétiques elle est de l'ordre de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ et dépend de la méthode de synthèse utilisée. [47]

II.10.4. Propriétés de substitution[48]

Les HAp présentent des propriétés structurales qui leur confèrent une grande adaptabilité en termes d'aptitude à la substitution aussi bien sur le site du calcium que sur le site du phosphore ou des hydroxyles.

a) Substitutions cationiques.

Pour ce qui est des substitutions cationiques, le calcium des HAp peut être substitué avec plus ou moins de succès par une très grande variété de cations. De précédentes études rapportent l'insertion de Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , mais aussi de Ti^{4+} ou encore de Cu^{2+} , Li^{+} ou Na^{+} ou Y^{3+} . Dans certaines autres il est question de co-substitution Fe-Mn, Sr-Ba, Sr-Cd. [49]

b) Substitutions anioniques.

Ces matériaux peuvent également être le lieu de substitutions anioniques avec le remplacement total ou partiel des ions PO_4^{3-} par CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ou SiO_4^{4-} ou encore la substitution des ions OH par du fluor, des ions Cl^{-} , des ions O^{2-} mais aussi des ions CO_3^{2-} . Ici encore les substitutions par des ions de charges différentes vont devoir être accompagnés de processus de compensation de charge. Dans le cas de SiO_4^{4-} , la substitution en site phosphate s'accompagne également d'une diminution de la teneur en hydroxyles pour obtenir une HAp de formulation $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ alors que la substitution par les ions carbonates ou sulfates va entraîner la diminution du nombre d'ion Ca^{2+} . [48]

II.10.5.Méthode d'élaboration

L'hydroxyapatite peut être d'origine naturelle ou synthétique. Elle est préparée par plusieurs méthodes.

II.10.5.1. Hydroxyapatite Naturelle

Il existe deux types de source d'apatites : une biologique comme l'os, les dents, les coquilles d'œufs, Les coquillages et une autre obtenue à partir de dépôts minéraux comme les roches de phosphate tel que le phosphate noir. [50]

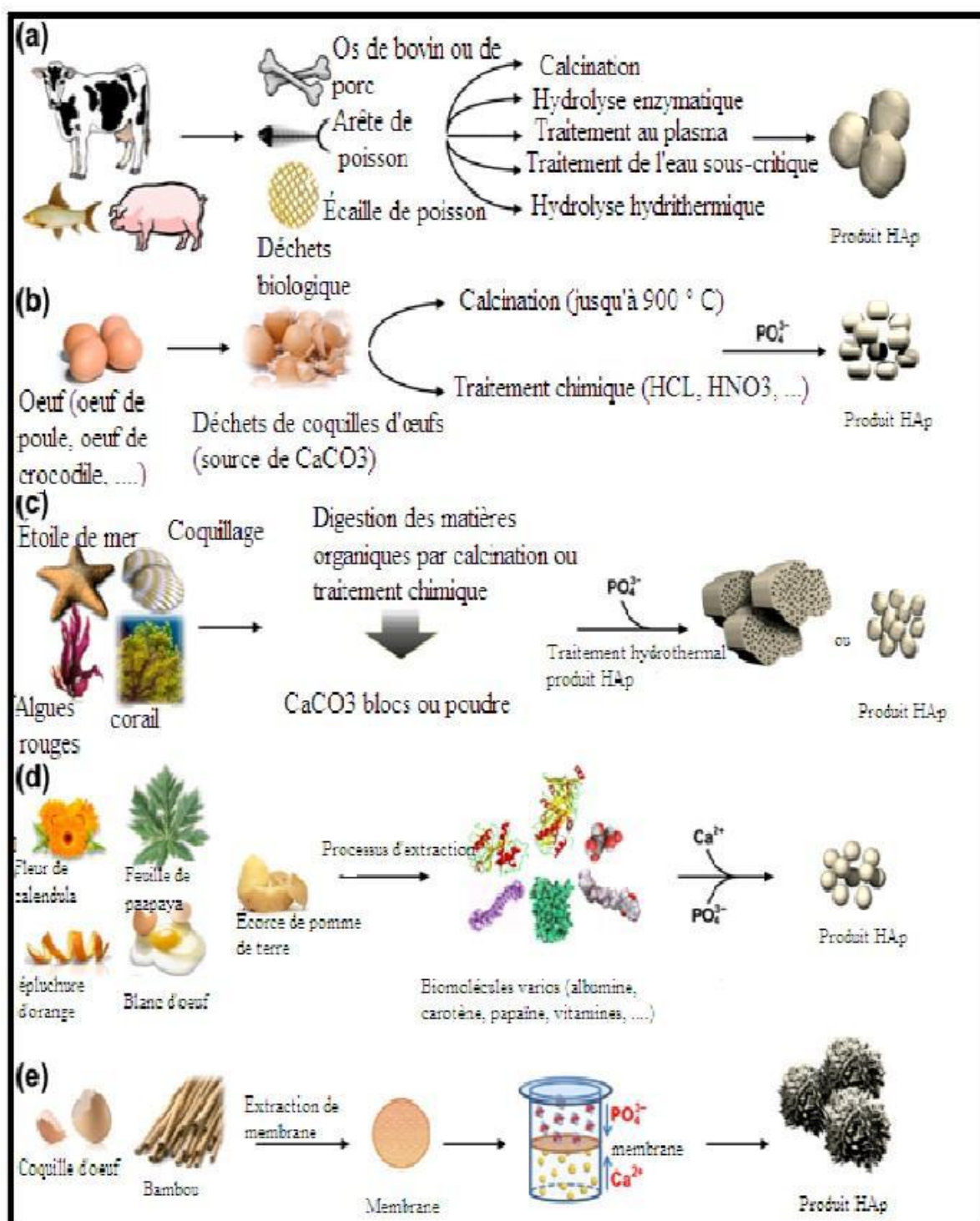


Figure II.7 : quelques sources d'hydroxyapatite naturelle. [51]

- (a) extraction de minéraux issus de bio déchets; (b) synthèse à partir de coquilles; (c) synthèse à partir d'exosquelette d'organismes marins; d) synthèse avec l'aide de biomolécules d'origine naturelle; et (e) synthèse à l'aide de biomembranes [51].

II.10.5.2. Hydroxyapatite Synthétique

La synthèse de l'hydroxyapatite est en général effectuée par précipitation en conditions basiques puis frittage à une température excédant les 1000°C.

Plusieurs grandes voies de synthèse sont utilisées pour la préparation des apatites, nous pouvons citer la voie sèche, la voie aqueuse, la réaction en sels fondus, le procédé sol – gel.

A) Synthèse par voie solide (Sèche)

Cette méthode se distingue des autres car elle ne fait pas partie des méthodes de synthèse par voie humide mais par voie sèche. Le principe repose sur la calcination, généralement entre 900°C et 1100°C de réactifs solides en quantités stoechiométriques. [52]

Les précurseurs utilisés peuvent être un mélange des carbonates de calcium et de Phosphates tricalciques TCP de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [53]. Pour l'obtention d'une HAP pure, cette méthode n'est pas nécessairement idéale car elle demande beaucoup d'énergie (très haute température), mais elle permet en revanche d'obtenir assez facilement des composés biphasiques type TCP/HAP ou HAP/CaO ce qui permet d'obtenir des ratios $\text{Ca/P} > 1.67$ [52].

b) Synthèse par voie humide (aqueuse)

Les méthodes humides ont été appliquées classiquement à la préparation de particules de HAP ayant une structure nanométrique avec une morphologie régulière. Les réactions chimiques humides présentent des avantages dans leur capacité à contrôler la morphologie et la taille moyenne de la poudre, et sur la base de nombreuses données expérimentales, elles sont les techniques les plus prometteuses pour la fabrication de HAP [51]. Cette voie de synthèse regroupe plusieurs méthodes, nous citons les plus répandues: la méthode de l'hydrothermale, de la précipitation et du sol-gel [47].

- **Méthode hydrothermale**

Elle est basée 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 .[54] La variété des précurseurs utilisés dans cette méthode est assez importante : pour les précurseurs calcium, on retrouve ceux utilisés classiquement pour la méthode de co-précipitation $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mais également des précurseurs moins usuels tels que CaCO_3 ou un mélange de précurseurs

phosphate et calcium : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ou CaHPO_4 qui jouent le rôle de source de calcium et de phosphore [55].

- **Méthode de Précipitation**

La technique la plus populaire et largement étudiée pour la synthèse de HAP est la technique de précipitation. Cette technique est également appelée précipitation humide ou précipitation chimique ou précipitation aqueuse. Cette technique est largement choisie pour synthétiser HAP à la différence d'autres techniques. Parce que, une quantité relativement importante de HAP peut être produite par technique de précipitation en l'absence de solvants organiques à un coût raisonnable [56].

Ces méthodes sont basées sur deux types de réaction : neutralisation (acide-base) ou réaction entre les deux sels. Dans le cas de l'hydroxyapatite synthétisée par précipitation chimique, l'obtention d'un produit caractérisé par une pureté élevée et la cristallinité dépend d'un certain nombre de paramètres de processus, tels que la température de synthèse, la concentration initiale des réactifs impliqués dans la réaction de synthèse, le pH de la réaction environnementale, la vitesse d'addition d'acide, la vitesse d'agitation des réactifs et les conditions de traitement thermique appliquées sous forme de poudres d'hydroxyapatite séchées [57].

- **Méthode sol-gel**

Le procédé sol-gel est une technique appropriée pour synthétiser des poudres de grande pureté grâce au contrôle précis des paramètres du processus, les particules primaires ainsi obtenues sont caractérisées par des nano-dimensions. 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 [58].

II.10.6. Domaine d'utilisation

L'hydroxyapatite joue un rôle important dans divers domaines :

II.10.6.1. Domaine biomédical

En raison de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité, l'hydroxyapatite est largement utilisée dans le domaine médical et dentaire [59], de la reconstitution osseuse [60]. Elle est utilisée dans le recouvrement des parties métalliques des prothèses de hanches ou de genoux. Elle peut être utilisée sous forme de granules ou de pièces macroporeuses pour le comblement en chirurgie réparatrice. Elle est aussi utilisée comme substituts osseux, système de libération de principes actifs, céramiques et ciments [61].

L'avantage principal de l'hydroxyapatite est de créer de fortes liaisons chimiques avec l'os, étant donnée sa composition très proche de celle des tissus calcifiés [62].

II.10.6.2. Domaine de traitement de l'eau

Pour remédier le problème de la pollution des eaux, il existe différents procédés d'élimination des polluants, parmi les différentes techniques de traitement de l'eau l'utilisation de matériaux alternatifs comme L'Hydroxyapatite (HAP), synthétisée à partir de multiples sources biologiques (os d'animaux, les coquilles d'œufs ; ... etc.), qui sont considérés comme étant des déchets très utile pour l'élimination de certains polluants.

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. 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 [49].

II.10.6.3. Domaine industriel

L'hydroxyapatite est utilisée comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, ainsi que dans l'industrie des sucres. L'hydroxyapatite synthétique est également utilisée couramment comme phase stationnaire, dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que les vitamines (vitamine D3) et les protéines [60].

II.10.6.4. Autres applications chimiques

Les HAP peuvent également être employées très fréquemment en chromatographie pour séparer les protéines et autres biomolécules. Les HAP sont efficaces grâce aux effets combinés des groupes calcium et phosphates exposés à la surface du cristal qui donnent au matériau une sélectivité pointue permettant la séparation de mélanges complexes. [63, 64].

II.11. Conclusion

La rétention des colorants présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que l'adsorption qui est considérée dans le présent travail comme une technique de dépollution, l'adsorbant utilisé dans nos expériences est l'hydroxyapatite synthétisé.

Références bibliographiques

- [1] Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2006). "Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods". *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 721-726.
- [2] Anissa Gadiri., « préparation des composites bentonite-dérives de p4vp : application a la rétention des colorants textile ». Mémoire de master, université de Tlemcen, (2013).
- [3] N.K. Cheikh, « Adsorption de Cu (II) par le sable de Martil: Études des paramètres influençant la réaction d'adsorption et modélisation », Thèse de Doctorat, université de Tanger, Maroc (2016).
- [4] S. Bekkouche, « Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25 », Thèse de Doctorat, université de Constantine, (2012).
- [5] Rehman, M. S. U., Munir, M., Ashfaq, M., Rashid, N., Nazar, M. F., Danish, M., & Han, J. I. (2013). "Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay". *Chemical engineering journal*, 228, 54-62.
- [6] B. Boulinguez, « Procédé d'adsorption et régénération électrothermique sur textile de carbone activé-Une solution pour la problématique des COV dans des gaz à fort potentiel énergétique », Thèse de Doctorat, Rennes 1, (2010)
- [7] Hamouche, A., « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels », Université de Boumerdes ,(2013).
- [8] Syafiuddin, A., Salmiati, S., Jonbi, J., & Fulazzaky, M. A. (2018)." Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents". *Journal of environmental management*, 218, 59-70.
- [9] Bergmann, C. P., & Machado, F. M. (Eds.). (2015). *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications* (pp. 1-105). New York: Springer International Publishing.
- [10] Fatima, H., Djamel, N., Samira, A., & Mahfoud, B. (2013). « Modelling and adsorption studies of removal uranium (VI) ions on synthesised zeolite NaY". *Desalination and Water Treatment*, 51(28-30), 5583-5591.
- [11] Acharya, J., Sahu, J. N., Mohanty, C. R., & Meikap, B. C. (2009). Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chemical engineering journal*, 149(1-3), 249-262.

- [12] DJILI, Bouchera. « Fabrication et Caractérisation et Test Biologique de Charbon Actif Médical A Base de Matière Végétale ». Thèse de doctorat. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.(2019).
- [13] BOUDIA. R, « Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et activé ». These de doctorat, Université djillali liabes,(2021).
- [14] Zeghache .H, « Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux charbon actif », These de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi,(2019).
- [15] De Carvalho, T., Fungaro, D., Magdalena, C., & Cunico, P. (2011). « Adsorption of indigo carmine from aqueous solution using coal fly ash and zeolite from fly ash”. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 289(2), 617-626.
- [16] Wagh, P. B., & Shrivastava, V. S. (2015). “Removal of indigo carmine dye by using palm wood cellulose activated carbon in aqueous solution: a kinetic and equilibrium study”. International Journal of Latest Technology in Engineering, Management & Applied Science, 4(7), 106-114.
- [17] Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerozohori, M., Shokrollahi, A., Shojaipour, F., Soylak, M. U. S. T. A. F. A., & Purkait, M. K. (2011).” A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green”. Desalination, 281, 226-233.
- [18] Rehman, R., Mahmud, T., & Irum, M. (2015). “Brilliant green dye elimination from water using Psidium guajava leaves and Solanum tuberosum peels as adsorbents in environmentally benign way”. Journal of Chemistry, 2015.
- [19] Tabara, A., Yamane, C., Abe, M., & Seguchi, M. (2011). “ Adsorption of xanthene food additive dyes to cellulose granules”. Cellulose, 18(1), 45-55.
- [20] Chabani, M., Amrane, A., & Bensmaili, A. (2007). « Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA 400 resin”. Desalination, 206(1-3), 560-567.
- [21] Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963).” Kinetics of adsorption on carbon from solution”. Journal of the sanitary engineering division, 89(2), 31-59.
- [22] Jain, C. K., & Sharma, M. K. (2002). “Adsorption of cadmium on bed sediments of river Hindon: Adsorption models and kinetics”. Water, air, and soil pollution, 137(1), 1-19.
- [23] Basibuyuk, M. E. S. U. T., & Forster, C. F. (2003). “An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system”. Process Biochemistry, 38(9), 1311-1316.
- [24] Y.BENTAHAR, « caractérisation physico-chimique des argile marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationique en solution aqueuses », Thèse de

doctorat ; Université de NICE-SOPHIA ANTIPOLIS –UFR Sciences ; Ecole doctorale de sciences fondamentales et appliquées.(2016).

[25] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of colloid and interface science, 47(3), 755-765.

[26] Bouziane N. « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre », Mémoire de Magister en Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).

[27] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement”. Applied geochemistry, 22(2), 249-275.

[28] Belmouden, M., Assabbane, A., & Ichou, Y. A. (2000). “Adsorption characteristics of a phenoxy acetic acid herbicide on activated carbon”. Journal of Environmental Monitoring, 2(3), 257-260.

[29] Chitour C.E.(2008), Physicochimie des surfaces : L’adsorption gaz-solide et liquide solide, p : 415-417.

[30] S. MOREAU (2003), “L’adsorption et l’environnement , culture science chimie, ENS. [https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/thermodynamique chimique/l-adsorption-et-l-environnement](https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/thermodynamique-chimique/l-adsorption-et-l-environnement)

[31] BAZINE. K ; ACHOUR.B ; « Elimination de composés phénoliques et vert malachite par adsorption sur des billes d'alginate/ charbon actif »; mémoire de master ; Université de Ghardaïa , (2021).

[32] Vedula, (2011), Flexible Nano-feeds of Carbide-derived Carbon. Advanced Energy Materials, vol 1, issue 3, <https://doi.org/10.1002/aenm.201190015>

[33] Kruk, M., Dufour, B., Celer, E. B., Kowalewski, T., Jaroniec, M., & Matyjaszewski, K. (2005). “Synthesis of mesoporous carbons using ordered and disordered mesoporous silica templates and polyacrylonitrile as carbon precursor”. The Journal of Physical Chemistry B, 109(19), 9216-9225.

[34] HACHEMI. F, MORTAD .W ; « Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d’escargot » ; mémoire de master ; Université Abou-bekr belkaid – Tlemcen; (2019).

[35] Scrano L (1997), Transformations photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. Thèse de Doctorat Européen (chimie industrielle), lyon1.

- [36] Perrat C., « Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption ». Mémoire de DEA. INSA Lyon, France, (2001).
- [37] Munthali, M. W., Johan, E., Aono, H., & Matsue, N. (2015). "Cs⁺ and Sr²⁺ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination". Journal of Asian ceramic societies, 3(3), 245-250.
- [38] Howarth, A. J., Katz, M. J., Wang, T. C., Platero-Prats, A. E., Chapman, K. W., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2015)." High efficiency adsorption and removal of selenate and selenite from water using metal–organic frameworks". Journal of the American Chemical Society, 137(23), 7488-7494.
- [39] Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water research, 33(11), 2469-2479.
- [40] Saint Charles Dehou, « Etude du pouvoir adsorbant des oxy-hydroxydes de fer déposés sur un support naturel », thèse de doctorat, université Lille I France.(2015).
- [41] SAOULI, H , « Etude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement de de rétention des métaux lourds sur des phosphates de calcium, ». Université de Tizi Ouzou, mémoire de magister, (2012).
- [42] A. Ben Cherifa, A. Nounah, J.L. Lacout, M. Jemal, Synthèse et thermochimie de phosphates au cadmium: Partie II: Enthalpie standard de formation de fluorapatites calco-cadmiées, Thermochimica Acta, Volume 366, Issue 1,(2001),Pages 7-13,ISSN 0040-6031, [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00713-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00713-9).
- [43] S. SOULET, « Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique», Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay.(2000).
- [44] D.MARCHAT ;(2005). Fixation du cadmium par hydroxyapatite phosphocalcique:etude cinétique et thermodynamique.Thèse de Doctorat, Universite de limoges.
- [45] SCHMITT M., Contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux biphasés en phosphates de calcium, Thèse de Doctorat : Université de Nantes, 2000.
- [46] O.BRITEL , modelisation et optimisation par la methodologie des plans d'experiences de la synthese : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ,du phosphate tricalcique apatitique et du phosphate de calcium apatitique carbonate, Thèse de doctorat d'état, Université mohammed v – agdal faculté des sciences rabat, 2007
- [47] NEGGAZ. F . « Adsorption du chrome par une hydroxyapatite à base de test d'oursin *Paracentrotus lividus* », mémoire de master ; Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem. (2020).

- [48] Sarah Diallo Garcia. Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français.
- [49] J.L. Lacout, A. Nounah and M. Ferhat, Annales de Chimie, 23 (1998) 57.
- [50] AGGOUN Kahina & BENMOUFFOK Hamida, Elaboration d'un composite hydroxapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux, Mémoire de master, Université A.Mira-Bejaia .(2014).
- [51] Sadat-Shojai, M., Khorasani, M. T., Dinpanah-Khoshdargi, E., & Jamshidi, A. (2013). Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. Acta biomaterialia, 9(8), 7591-7621.
- [52] C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, "Bioactive Ceramics: Physical Chemistry", In book: Comprehensive Biomaterials (pp.187-221), Chapter: 1.111; Publisher: Elsevier, Editors: P. Ducheyne, K. Healy, D. Hutmacher, D.E. Grainger and J. Kirkpatrick
- [53] Rao, R. R., Roopa, H. N., & Kannan, T. S. (1997). "Solid state synthesis and thermal stability of HAP and HAP- β -TCP composite ceramic powders". Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 8(8), 511-518.
- [54] 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)
- [55] BEN ZATTA.A ; BEGHOURA.A . « Etude physico-chimique comparative entre l'hydroxyapatite élaboré à partir des précurseurs naturel et synthétique »; Mémoire de master. Université Mohamed Khider de Biskra.(2021).
- [56] Prabakaran, K., Kannan, S., & Rajeswari, S. (2005). Development and characterisation of zirconia and hydroxyapatite composites for orthopaedic applications. Trends Biomater. Artif. Organs, 18(2), 114-116.
- [57] Angelescu, N., Ungureanu, D. N., & Anghelina, F. V. (2011). Synthesis and characterization of hydroxyapatite obtained in different experimental conditions. Sci Bull Valahia Univ Mater Mech, 6(9), 15-18.
- [58] 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 de Bejaia, (2012).
- [59] W. LEMLIKCHI, « Elimination de la pollution des eaux industriel par différents procédures d'oxydation et de co-précipitation», Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri Tizi ouzou .(2012).

- [60] F. KHETAL, S. KHELI. « Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique », Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia.(2008).
- [61] M. BANU. « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse.(2005).
- [62] C. BENAQQA. « Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tri-calcique », Thèse de doctorat Ecole Doctorale Matériaux de Lyon.(2003).
- [63] Schubert, S., & Freitag, R. (2007).” Comparison of ceramic hydroxy-and fluoroapatite versus Protein A/G-based resins in the isolation of a recombinant human antibody from cell culture supernatant”. *Journal of Chromatography A*, 1142(1), 106-113.
- [64] Dattolo, L., Keller, E. L., & Carta, G.(2010).” pH Transients in hydroxyapatite chromatography columns—effects of operating conditions and media properties”. *Journal of Chromatography A*, 1217(48), 7573-7578.

CHAPITRE III

Application de l'adsorption des colorants par les HAP

III.1.Introduction

La pollution est un problème sérieux dans l'environnement, plusieurs méthodes de traitements ont été étudiées, la plus répandue ces dernières années est l'adsorption [1.2]. Le présent chapitre est consacré à l'étude de la rétention de deux colorants le Rouge Congo et le Vert de Malachite par un matériau synthétisé Hydroxyapatites.

III.2.Matériels et méthodes

III.2.1. Préparation du matériau choisi

Le matériau choisi a été préparé en suivant la méthode de synthèse par neutralisation, cette méthode de synthèse a été mise en œuvre par Wallayes [3] et améliorée par Trombe [4]. Récemment, d'autres auteurs s'intéressent à ce type de réaction à partir de l'acide phosphorique et l'hydroxyde de calcium [5,6]. En effet, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ présente des caractéristiques convenables pour la mise au point d'une telle synthèse en particulier pour sa basicité. Son attaque par l'acide conduit à la libération des ions OH^- en solution induisant ainsi la basicité nécessaire au milieu réactionnel.

III.2.1.1. Présentation de la méthode de synthèse par précipitation de l'hydroxyapatite

Cette méthode de synthèse de l'hydroxyapatite consiste à neutraliser rapidement, en présence de quelques gouttes de phenolphthaleine servant d'indicateur de fin de réaction une solution aqueuse de calcium par une solution aqueuse de phosphate.

La suspension ainsi obtenue est maintenue sous agitation, Le précipité obtenu est alors séparé de la solution par filtration, lavé à l'eau chaude puis séchée à 80 °C pendant une nuit.

III 2.2. Caractérisation du matériau étudié

a) Détermination du point de charge nulle (PCN) du matériau étudié

Le point de charge nulle correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives charge nette de la surface d'adsorbant est nulle. Le pH_{PZC} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les biomasses.

Le PCN est déterminé par une méthode électrochimique simple en ajoutant dans une série de béchers de 50 ml de NaCl (0.05M), le $\text{pH}_{\text{initial}}$ de chacun a été ajusté à des valeurs précises de 2 à 14 (par addition de NaOH et/ou HCl 0.1M) ensuite 0,1g d'adsorbant a été ajouté à chaque béchers. Les suspensions ont été maintenues en agitation constante à température ambiante pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le point de charge nulle (PCN) correspond à l'intersection de la courbe portant $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ en fonction de pH_i avec l'axe des abscisses. [7]

On note que lorsque le pH est inférieur au pH_{Hpzc}, la charge de surface nette de matériau HAP est positive, ce qui favorise l'adsorption des composés anioniques, alors que l'augmentation du pH par rapport au pH_{Hpzc} justifie que la charge de surface nette du matériau testé est négative, ce qui favorise l'adsorption de composés cationiques. D'après la figure.III. 1; la valeur du point de charge zéro obtenue pour le matériau HAP synthétisé est égale à 8.28.

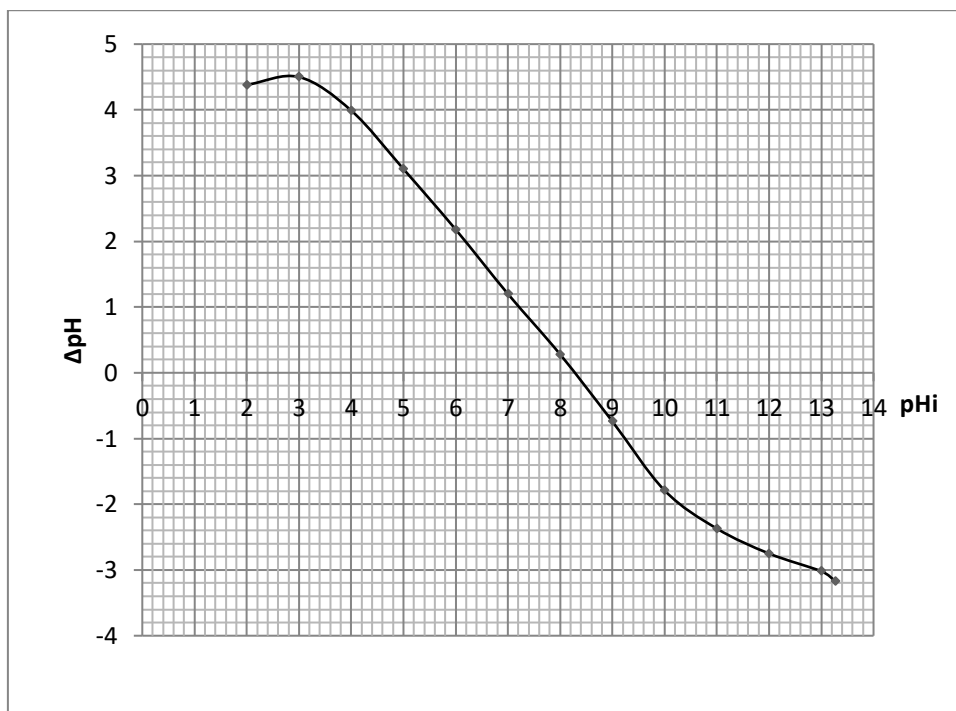


Figure.III. 1: point de charge nulle de l'HAP

b) Caractérisation du matériau par spectroscopie IRTF

Les propriétés physiques de l'hydroxyapatite ont été largement étudiées. Le spectre IR de l'hydroxyapatite montre une bande située vers 1595 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation du groupement OH de la molécule H_2O lié par des pont H [8,9]. Le spectre montre également une bande à 1114 et 565 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation symétrique de la liaison P-O des ions PO_4^{3-} qui correspondent à l'hydroxyapatite de calcium. La bande observée à 605 cm^{-1} est due à la vibration de déformation du phosphate [10,11]. D'autre part, le spectre présente une bande à $3450\text{-}3064\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la vibration d'élongation symétrique du groupes hydroxyle (OH) [12] qui est due à l'humidité du matériau. Le spectre FTIR a clairement montré la présence d'eau, de phosphate et de groupes hydroxyle dans la poudre d'hydroxyapatite préparée [8, 9] (figure III.2).

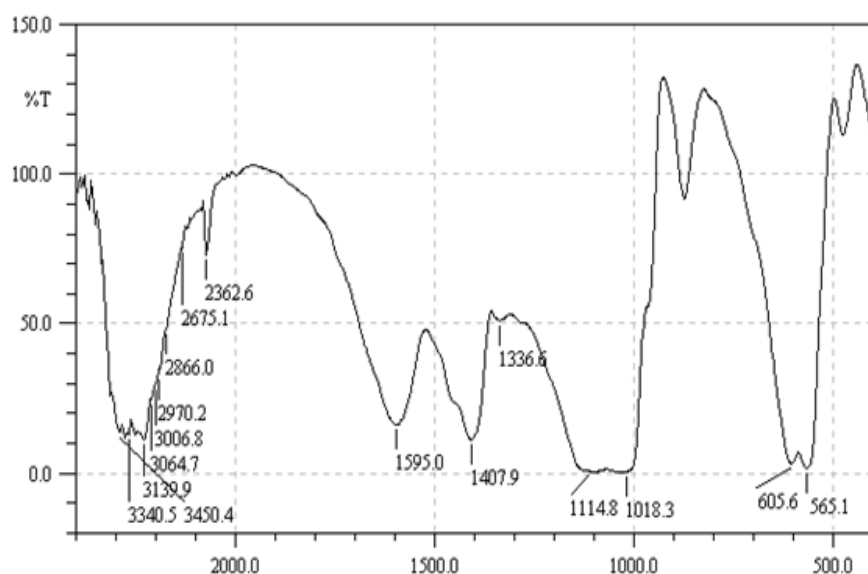


Figure. III.2: Spectre, positions et intensités des bandes IR de l'HAP

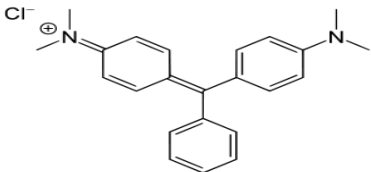
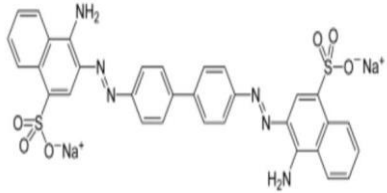
Tableau III.1: Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite synthétisé

Position des bandes (nombre d'onde (cm ⁻¹))	Nature (élongation/ déformation)
3450,4 -3064,7	Bande attribuée aux Vibrations d'élongation sym du groupement hydroxyle
1595	Bande attribuée à la vibration de déformation du groupement OH de la molécule H ₂ O liées par des ponts H.
1407,9	Bande attribuée aux modes vibrationnels des carbonates
1336,6	
1114,8	Bande attribuée aux vibrations d'Elongation antisymétrique de la liaison P-O triplement dégénéré
605 ,6	bande B attribuée aux vibrations d'élongation symétrique de la liaison P-O des ions PO ₄ ³⁻
565,1	

III.2.3. Colorants utilisés

Dans cette étude, nous avons choisi deux types de colorants le Rouge Congo (RC) et le vert Malachite (VM). Le tableau **III.1** présente les principales caractéristiques des colorants étudiés.

Tableau.III.2 : Quelques caractéristiques des colorants utilisés [13,14]

Nom du colorant	Vert malachite	Rouge Congo
Apparence	Cristaux vert foncé	Poudre rouge foncé
Famille /classe/	Colorant cationique (basique)	Colorant anionique (acide) azoïque
Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Nom IUPAC	4-[(4-diméthylaminophenyl)-phenyl-méthyl]-N, N-diméthyl-aniline	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Masse molaire (g/mol)	364.911 g/mol	696.66 g/mol
Structure		

Le Rouge Congo (RC) est un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques, alors que le vert malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique connu pour ses qualités de colorant bleu-vert.

III.2.4. Protocole de dosage

a) Détermination de la longueur d'onde maximale

Afin de déterminer les longueurs d'ondes correspondant au maximum d'absorbance, une étude du spectre UV-visible à des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, les spectres d'absorption des deux colorants sont représentés sur les figures. **III.3** et **III.4**.

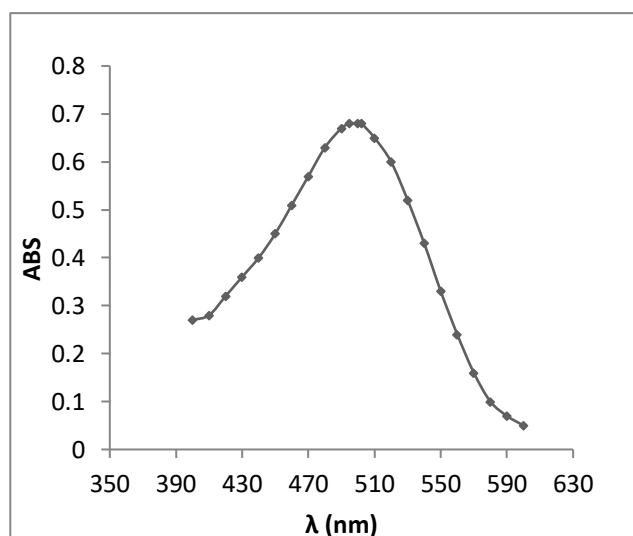


Figure.III.3: Détermination de la longueur d'onde maximale du colorant RC

La figure montre que l'absorption maximale du colorant RC correspond à une longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 494 \text{ nm}$, elle est à peu près similaire à celle qui est indiqué par Guiza et al [15].

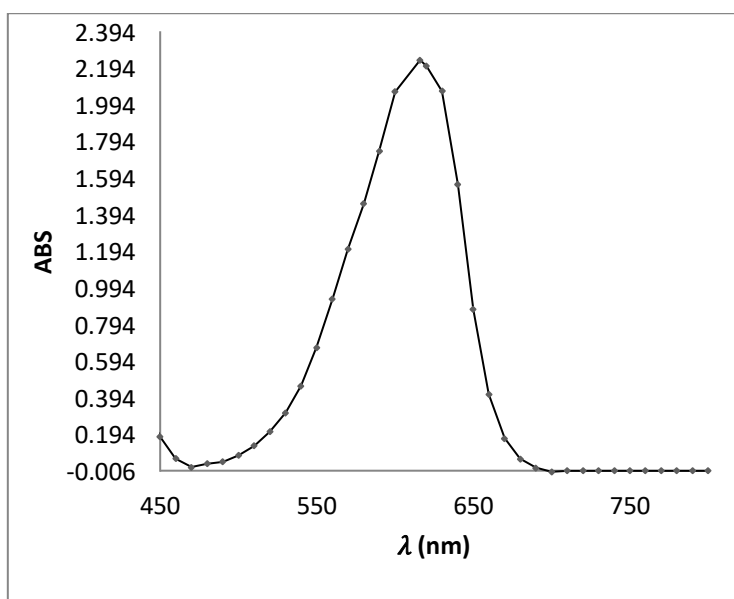


Figure.III.4: Détermination de la longueur d'onde maximale du colorant VM

La figure montre que l'absorption maximale du colorant VM correspond à une longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$, cette valeur coïncide avec celle indiquée dans la littérature [16].

b) Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de déterminer le domaine de concentration. L'obtention d'une droite avec une équation de type ($A=bC$) et d'origine (0,0) nous a confirmé que la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée.

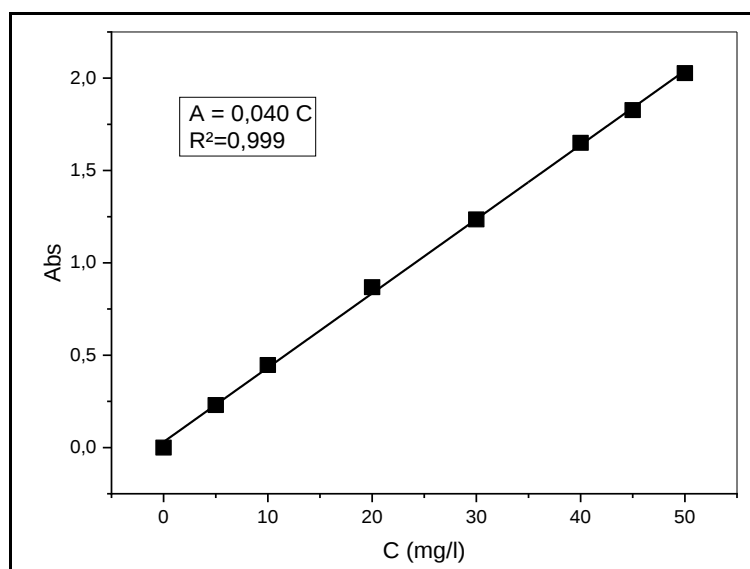


Figure .III.5: Courbe d'étalonnage de RC à $\lambda_{\max} = 494 \text{ nm}$

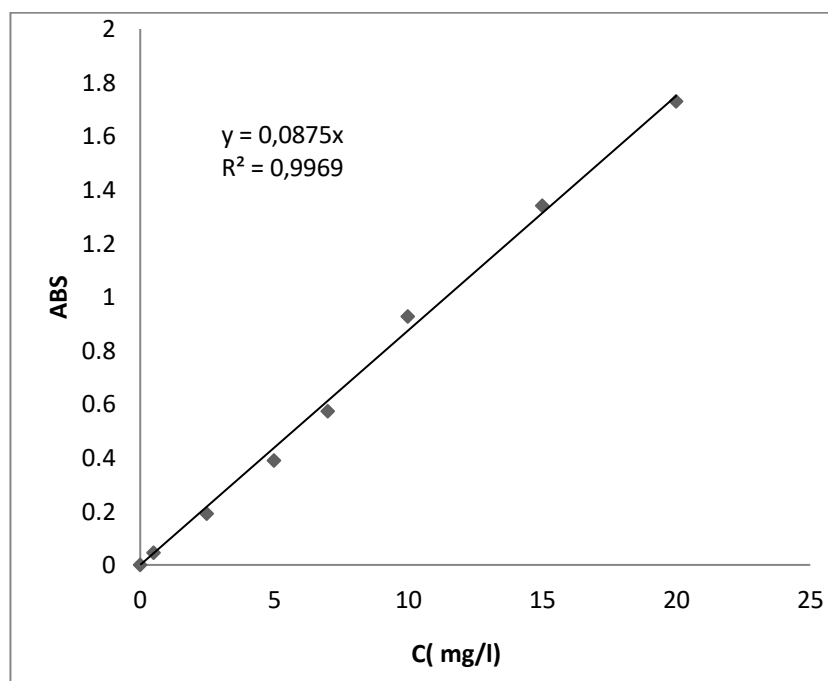


Figure. III.6: Courbe d'étalonnage de VM à $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$

Les résultats obtenus montrent que la loi de Beer-Lambert est respectée dans le domaine de concentration choisi pour chaque colorant.

III.3. L'effet de différents paramètres sur l'adsorption des colorants RC et VM

III.3.1. Cinétique d'adsorption

Les études de cinétique sont menées afin de déterminer la quantité d'adsorbat, les expériences d'adsorption ont été réalisées en batch, un volume de 100mL de solution à la concentration initiale de solution est mis en contact sous une agitation magnétique fixée avec une quantité d'adsorbant de 0,1g pour différents temps de contact au pH naturel de la solution et à la température ambiante. Le suivi de la concentration résiduelle de la solution en fonction du temps de contact est déterminé en faisant des prélèvements à des intervalles de temps bien définis. Les échantillons prélevés sont centrifugés puis analysés par mesure d'absorbance à la longueur d'onde déjà déterminée.

Tableau. III.3: Conditions expérimentales de l'étude de la cinétique d'adsorption.

Colorant	RC	VM
Masse(HAP)g	0,1	0,1
Volume (ml)	100	100
pHi	5,2	4,46
C ₀ (mg/l)	20	15
L'intervalle du temps de contact(min)	5-200min	5-240min

Le taux d'élimination R (%) et la quantité du colorant adsorbée q_t (mg g⁻¹) sur la poudre HAP à l'instant t, sont calculés par les équations suivantes :

$$R \% = \frac{(C_0 - C_t) \cdot 100}{C_0} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (3)$$

D'où

C₀ (mg l⁻¹) est la concentration initiale du colorant ;

C_t (mg l⁻¹) est la concentration du colorant à l'instant t ;

V (l) est le volume de la solution ;

R% : le rendement d'élimination

et m (g) est la masse de l'adsorbant,

Les résultats tracés dans les figures III.7 et III.8 montrent que la capacité d'adsorption des deux colorants augmente rapidement en fonction du temps de contact pendant les premières minutes de la réaction, cette phase correspond à un transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface du matériau jusqu'à atteindre un palier de saturation. Ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. Après cette phase, on remarque que l'adsorption devient plus lente ce qui est expliqué par l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption [17].

D'après les figures, pour le RC ; l'équilibre est atteint à partir de 60 min avec une quantité fixée égale à 19,23 mg/g. Cependant, pour le vert de malachite ; l'équilibre est atteint à partir de 180 min avec une quantité fixée à l'équilibre égale à 13,18 mg/g. Les taux d'élimination du RC et VM sont 96,5% et 87,88% respectivement.

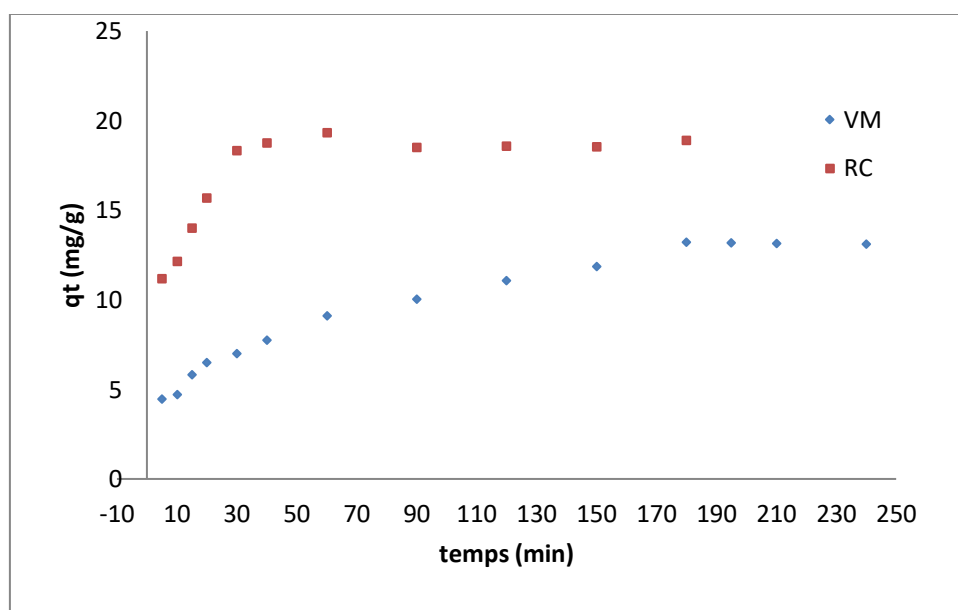


Figure.III.7 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant sur HAp
($V=100\text{ml}$, $[C_{RC}]=20\text{mg/l}$, $[C_{VM}]=15\text{mg/l}$, $m=0,1\text{g}$ $\text{pH}_{VM}=4,46$; $\text{pH}_{RC}=5,2$)

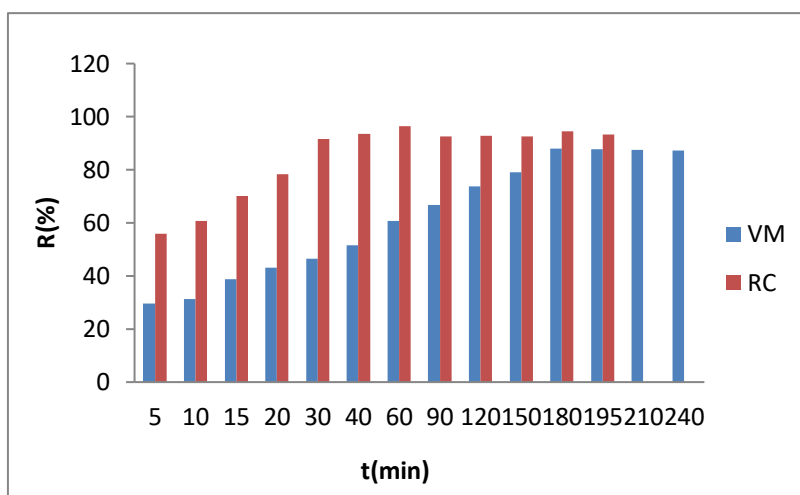


Figure.III.8 : Influence du temps du contact sur le rendement d'élimination des colorants sur le matériau HAP ($V=100\text{ml}$, $[C_{RC}]=20\text{mg/l}$, $[C_{VM}]=15\text{mg/l}$, $m=0,1\text{g}$ $\text{pH}_{VM}=4,46$; $\text{pH}_{RC}=5,2$)

Tableau.III.4: Les valeurs des quantités fixées des colorants à l'équilibre sur HAP

Colorant	RC	VM
Taux d'élimination %	96,5%	87,88%
quantités fixées $q_t(\text{mg/g})$	19,23	13,18

III.3.2. Influence des conditions opératoires sur les cinétiques d'adsorption

Quelques paramètres expérimentaux peuvent avoir un impact sur le déroulement de l'adsorption des colorants vert de malachite et Rouge Congo par le matériau HAP. Dans cette étude, nous avons choisi les paramètres les plus influents comme : la masse, le pH initial, la température, la concentration initiale, rapport solide-solution.

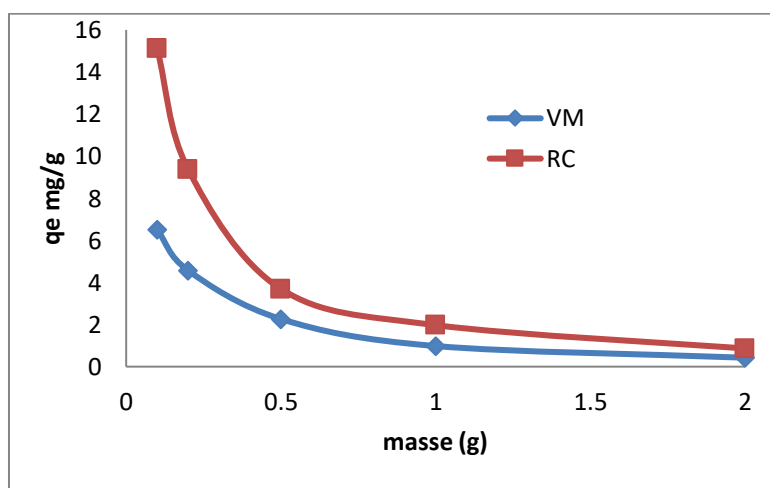
a) Effet de la masse

L'effet de la masse initiale de l'HAP sur l'élimination des colorants doit être étudié en mettant en contact chaque solution avec des masses différentes à températures ambiantes dans les conditions suivantes :

Tableau : III.5. Conditions expérimentales concernant l'étude de l'effet de la masse

Colorant	RC	VM
Masse g (HAP)	0.1-2	0.1-2
Volume (ml)	100	100
pH _i	5,2	4,46
C ₀ (mg/l)	20	15
La durée de l'expérience	60min	180min

D'après les résultats indiqués sur les figures (III.9 ; III.10), on peut constater d'une façon générale que les quantités adsorbées diminuent en fonction de l'augmentation de la masse d'HAP; une masse de 1g d'HAP donne un bon rendement d'adsorption du colorant du Rouge Congo de 98.62% alors qu'une masse de 0.5g d'HAP donne un rendement d'adsorption du colorant de vert de malachite de 75%.

**Figure.III.9 :** Influence de la masse sur l'adsorption des colorants sur l'HAP

(V=100ml, [C_{RC}]=20mg/l, [C_{VM}]=15mg/l, m=[0,1-2]g, pH_{VM}=4,46 ; pH_{RC}=5,2)

L'augmentation de la dose de l'adsorbant fait croître le nombre des sites disponibles pour la fixation des colorants, ce qui favorise par conséquent le phénomène de décoloration [18]. En effet, l'ajout d'adsorbant 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 et par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant [19].

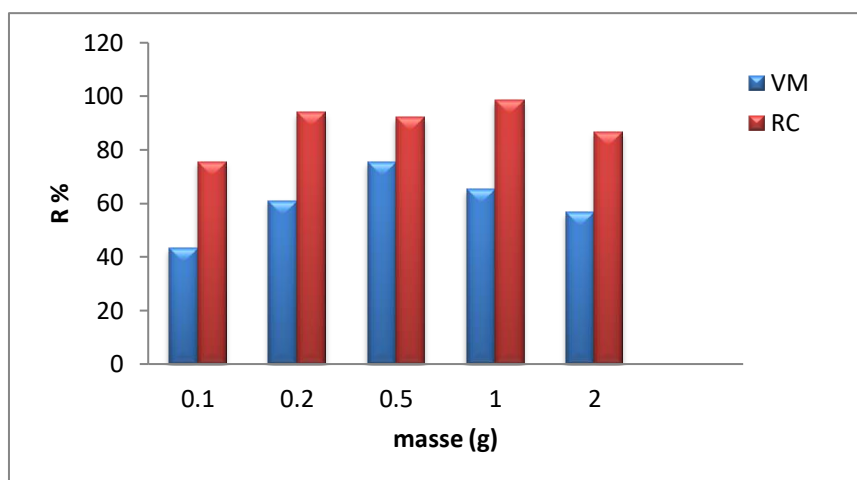


Figure.III.10 : Influence de la masse sur le rendement d'élimination des colorants sur l'HAP
($V=100\text{ml}$, $[C_{RC}]=20\text{mg/l}$, $[C_{VM}]=15\text{mg/l}$, $m=[0,1-2]\text{g}$ $\text{pH}_{VM}=4,46$; $\text{pH}_{RC}=5,2$)

b) Effet du pH

Pour évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité de l'adsorption et afin de déterminer le pH optimal, nous avons mené une série d'expériences à température ambiante en ajustant le pH initial en utilisant les solutions NaOH (0,1) et HCl (0,1M) pour les différentes valeurs de pH étudiées comprise entre (2 - 12) dans les conditions expérimentales suivantes :

Tableau. III.6: Conditions expérimentales concernant l'étude de l'effet de pH

Colorant	RC	VM
Masse(HAP)g	0,1	0,1
Volume (ml)	100	100
pHi	2 -12	2 -12
$C_0(\text{mg/l})$	20	15
La durée de l'expérience	60min	180min

Les résultats représentés sur les figures (III.11 ; III.12), montrent que la quantité adsorbée et le rendement d'élimination du rouge Congo diminue en fonction de l'accroissement du pH, le milieu acide avec un $\text{pH}=2$ donne un taux d'élimination de l'ordre de 94.87%; par contre pour le vert de malachite, on remarque que la quantité adsorbée et le rendement d'élimination augmentent en fonction de l'augmentation du pH ce qui explique que l'adsorption est favorable dans les milieu basiques pour un $\text{pH}=12$ avec un rendement de 95.6%.

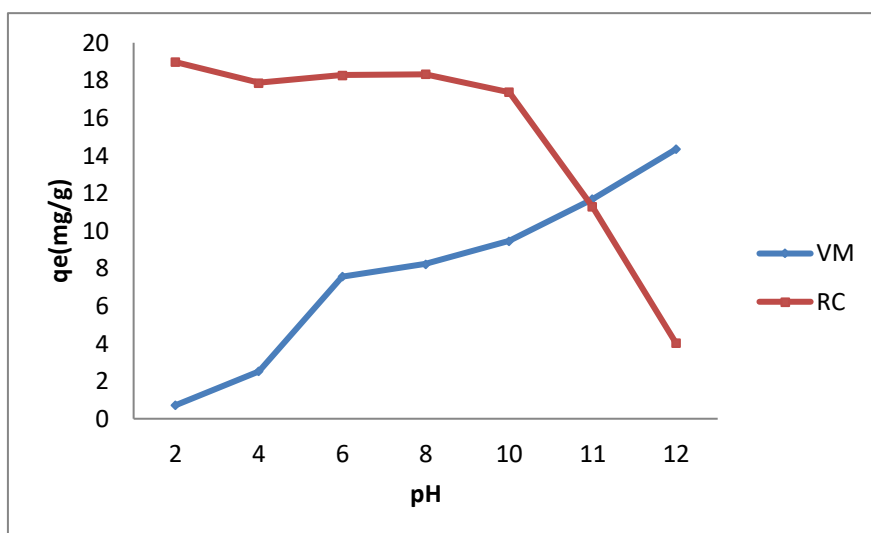


Figure.III.11 : Influence du pH sur l'adsorption des colorants sur l'HAP

($V=100\text{ml}$, $[C_{RC}]=20\text{mg/l}$, $[C_{VM}]=15\text{mg/l}$, $m=0,1\text{g}$, $\text{pH}=2-12$)

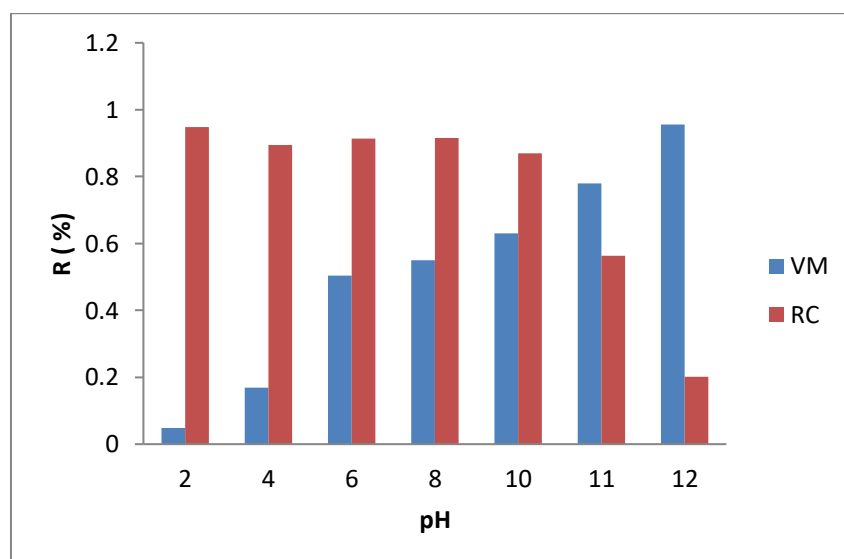


Figure.III.12 : Influence du pH sur le rendement d'élimination des colorants sur l'HAP

($V=100\text{ml}$, $[C_{RC}]=20\text{mg/l}$, $[C_{VM}]=15\text{mg/l}$, $m=0,1\text{g}$; $\text{pH}=2-12$)

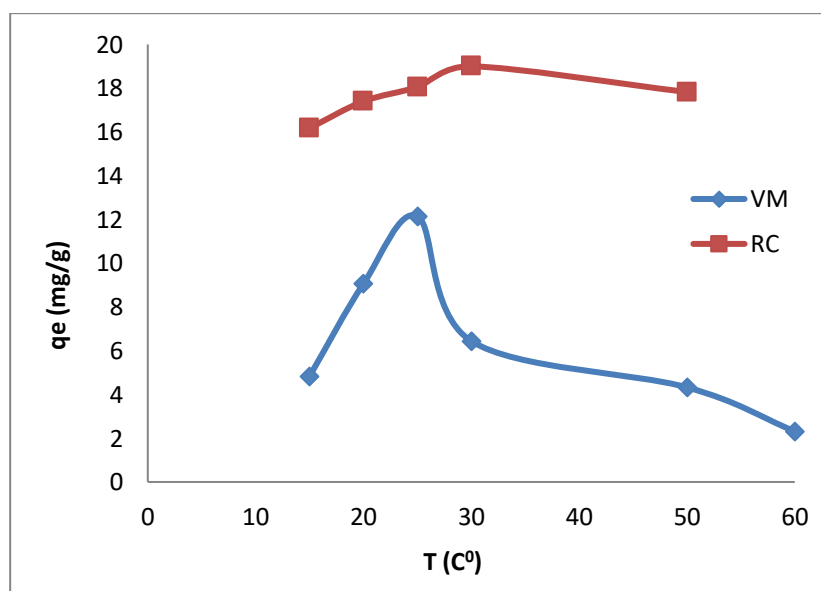
c) Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée avec un volume de 100ml de solution à différentes températures (15-50 °C), les expériences sont mises en contact avec une masse de 0,1g d'adsorbant.

Tableau. III.7: Conditions expérimentales concernant l'étude de l'effet de la température

Colorant	RC	VM
Masse g (HAP)	0.1	0.1
Volume (ml)	100	100
pHi	5,2	4,46
C ₀ (mg/l)	20	15
La durée de l'expérience	60min	180min
T°C	15-50	15-60

Lorsque la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique, alors que l'adsorption est exothermique lorsque la quantité adsorbée diminue avec l'élévation de la température. Les résultats montrent que l'adsorption s'est améliorée par une augmentation de la température jusqu'à 30°C pour le RC et 25°C pour le VM avec des taux d'élimination de l'ordre de 95% et 80,95% pour les deux colorants respectivement (figures III.14). D'après ces résultats, on constate que la température du milieu est un paramètre important, l'augmentation de la température influe sur le phénomène d'adsorption. [20].

**Figure.III.13 :** Influence de la température sur l'adsorption des colorants par l'HAP

(V=100ml, [C_{RC}]=20mg/l, [C_{VM}]=15mg/l, m=0,1g ; T=15-60, pH_{VM}=4,46 ; pH_{RC}=5,2)

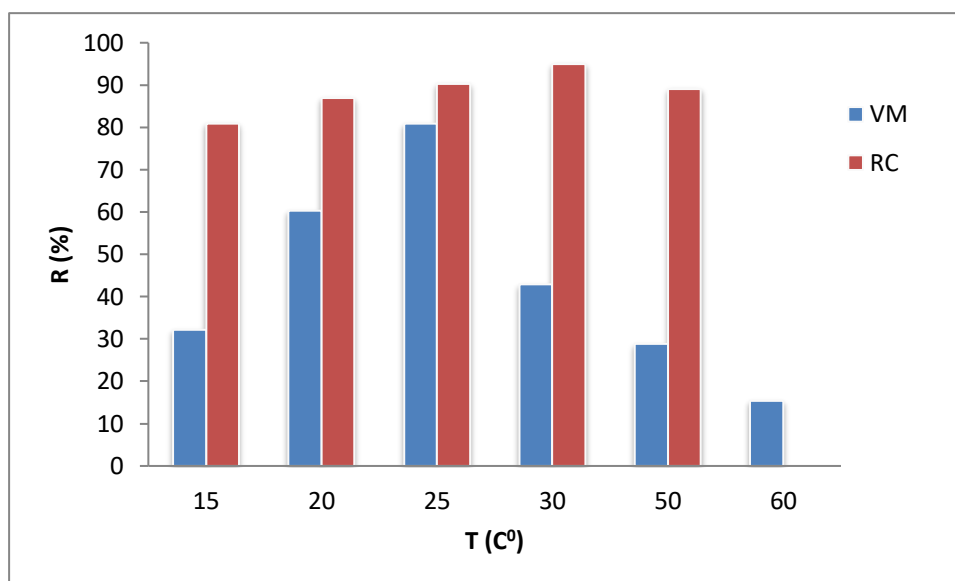


Figure.III.14 : Influence de la température sur le rendement d'élimination des colorants sur l'HAP ($V=100\text{ml}$, $[C_{RC}]=20\text{mg/l}$, $[C_{VM}]=15\text{mg/l}$, $m=0,1\text{g}$; $T=15\text{-}60$, $\text{pH}_{VM}=4,46$; $\text{pH}_{RC}=5,2$)

d) Effet de la concentration

L'effet de la concentration initiale des colorants sur l'adsorption a été étudié dans une gamme de concentration allant de 5 à 30mg/l pour le rouge Congo et de 5 à 20 pour le vert de malachite en présence d'une masse des HAP de 0,1g.

Tableau. III.8: Conditions expérimentales concernant l'étude de l'effet de la concentration

Colorant	RC	VM
Masse g (HAP)	0,1	0,1
Volume (ml)	100	100
pHi	5,2	4,46
$C_0(\text{mg/l})$	5-30	5-20
La durée de l'expérience	60min	180min

Les résultats présentés sur la figure **III.15** montrent que la concentration initiale du colorant affecte clairement la quantité du colorant adsorbée, et que l'adsorption est lente avec les concentrations faibles. Le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, il est de l'ordre de 92% avec le RC et 50% avec le VM.

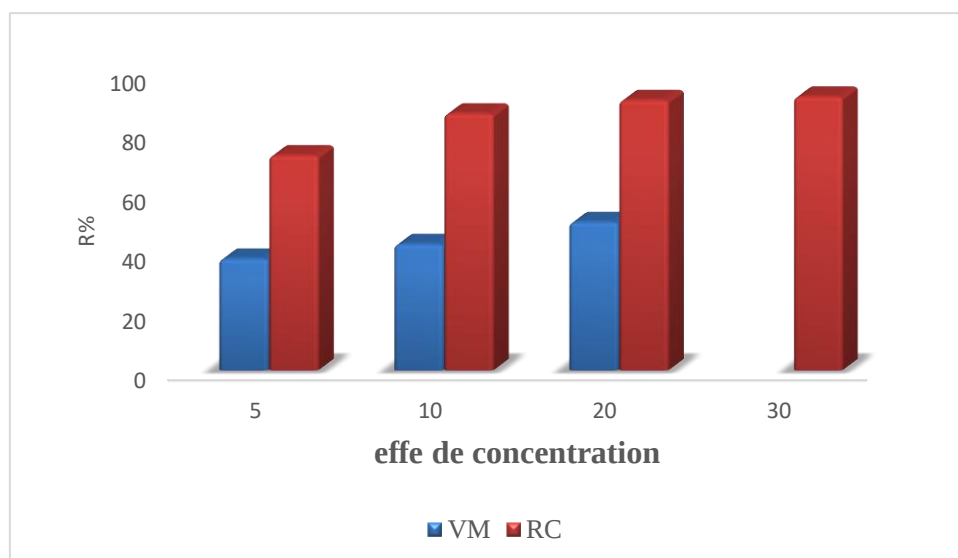


Figure.III.15 : Influence de la concentration sur le rendement d'élimination des colorants sur l'HAP ($V=100\text{ml}$, $[C_{RC}]=5\text{à}30\text{mg/l}$, $[C_{VM}]=5\text{à}20\text{mg/l}$, $m=0,1\text{g}$; $\text{pH}_{VM}=4,46$; $\text{pH}_{RC}=5,2$)

e) Etude du rapport solide-solution

Cette étude nous a permis de déterminer la masse de solide optimale exprimée en gramme par litre de la suspension à traiter. Dans une série d'erlenmeyer, on met des suspensions de matériau testé HAP 0,1g dans des volumes différents du colorant, avec la concentration initiale du colorant est constante, le mélange est agité pendant le temps du contact déjà déterminé, puis séparés par centrifugation, et analysés à la longueur d'onde déjà déterminée.

Tableau. III.9: Influence du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant de RC par le HAP

Volume (ml)	250	200	100	50
Masse (g)	0,1	0,1	0,1	0,1
Rapport solide/solution (g/l)	0,4	0,5	1	2
Concentration initiale (mg/l)	20	20	20	20
Abs	0,361	0,206	0,044	0,024
Ce (mg/l)	9,025	5,15	1,1	0,6
qe(mg/g)	27,43	29,7	18,9	9,7
R (%)	54,87	74,25	94,5	97
pHi	5,2	5,2	5,2	5,2

Tableau. III.10: Influence du rapport solide sur solution dans l'élimination du colorant de VM par le HAP

Volume (ml)	250	200	100	50
Masse (g)	0,1	0,1	0,1	0,1
Rapport solide/solution (g/l)	0,4	0,5	1	2
Concentration initiale (mg/l)	15	15	15	15
Abs	0,494	0,448	0,427	0,388
Ce (mg/l)	5,64	5,12	4,88	4,43
qe(mg/g)	23,4	19,76	10,12	5,28
R (%)	62	65	67	70
pHi	4,46	4,46	4,46	4,46

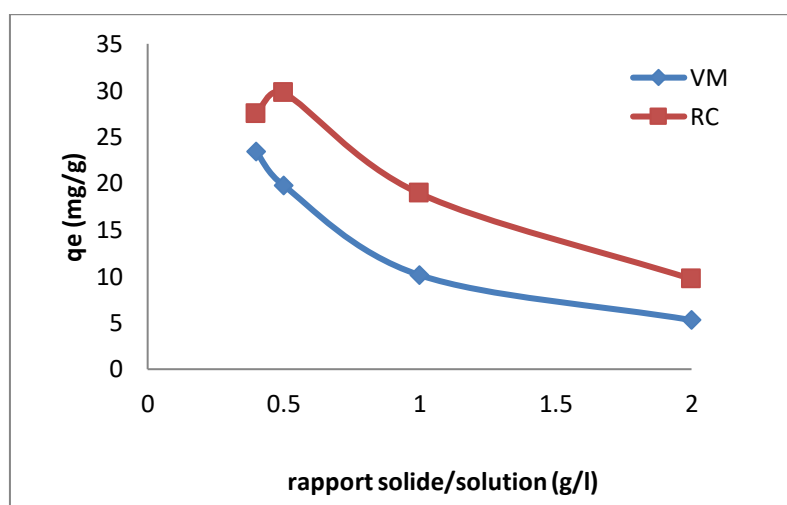


Figure.III.16 : Influence du rapport solide - solution sur l'adsorption des colorants par l'HAP

L'examen des histogrammes des couples RC -HAP et VM -HAP montre que le rapport solide sur solution optimum est de 2g pour un volume optimum du colorant RC et VM de 50ml contenant une masse de 0,1g des HAP. La figure. III.17 montre que l'élévation du

rapport solide-solution fait augmenter le rendement d'élimination des colorants par le matériau HAP.

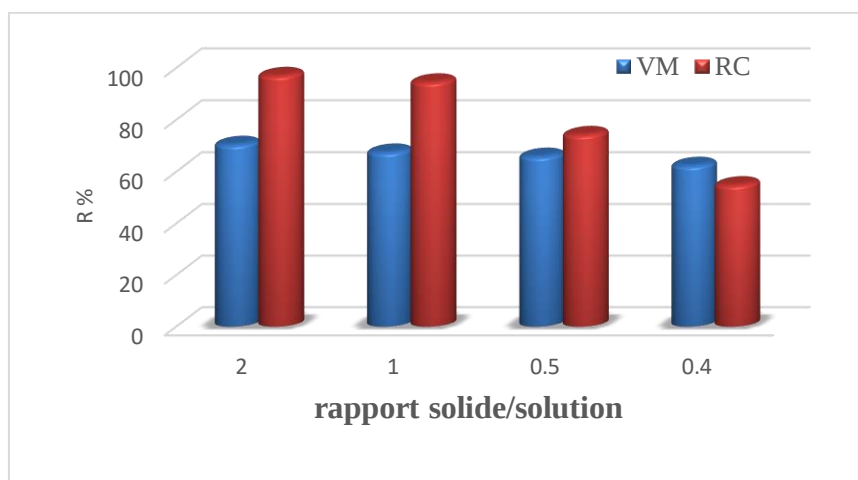


Figure.III.17 : Variation du rapport solide-solution dans l'élimination des colorants par l'HAP

III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de déterminer l'ordre de la cinétique de rétention des deux colorants et les constantes de vitesse de l'adsorption sur l'HAP, nous avons adopté deux modèles cinétiques :

a) Le modèle du pseudo premier ordre

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés dans le tableau **III.10**. Ce modèle repose sur le tracé de la droite $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps(t) (figure **III.18**).

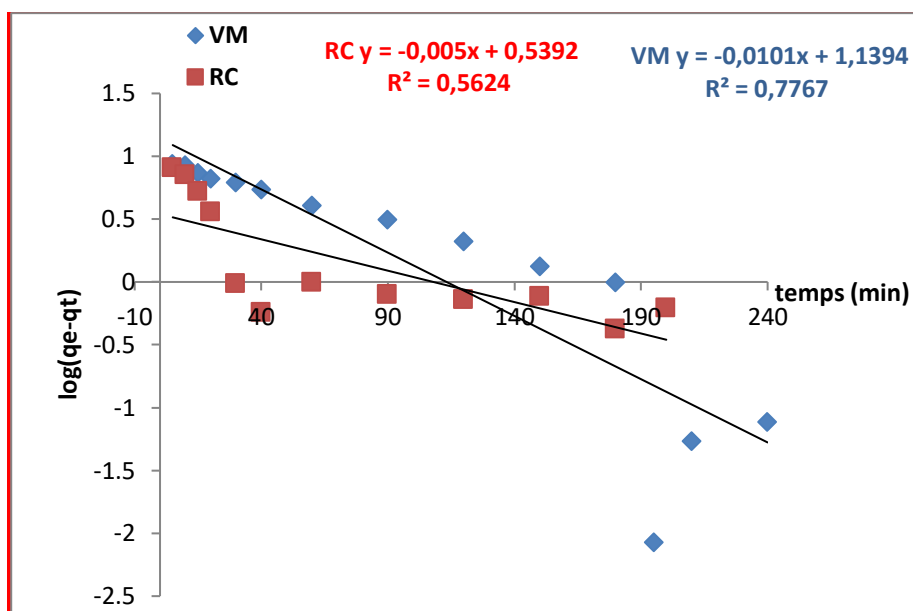


Figure.III.18 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption des colorants sur l'HAP

b) Le modèle du pseudo second ordre

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) et la constante du pseudo-second ordre K_2 (g/mg.min) peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite t/q_t en fonction du temps t . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure. III.19 et le tableau. III.10.

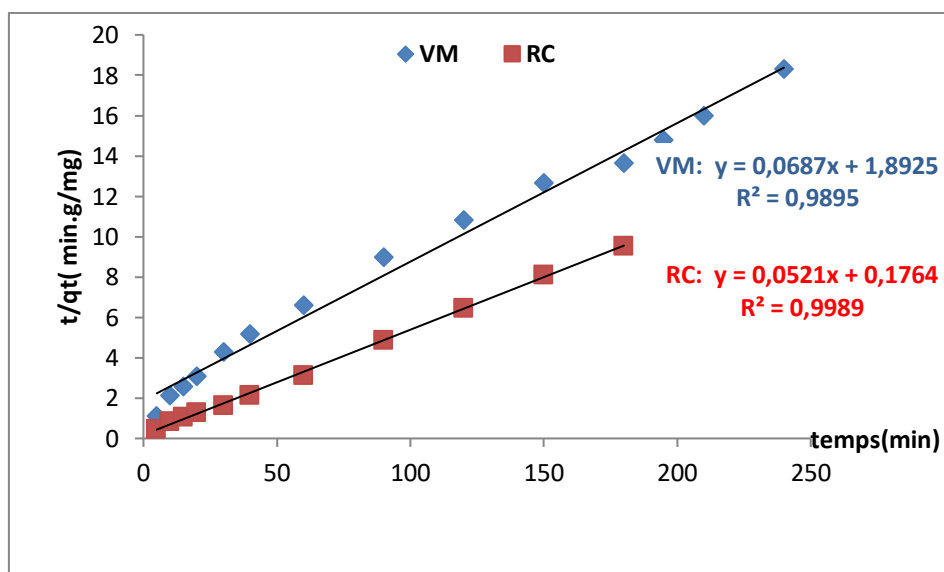


Figure.III.19 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption des colorants par l'HAP

Tableau. III.11 : constantes de vitesse du pseudo premier et second ordre de l'adsorption des colorants par l'HAP

Constantes des vitesses du pseudo premier ordre					
Adsorbats	Adsorbants	K ₁ (min ⁻¹)	R ²		
RC	HAP	0,0115	0,562		
VM	HAP	0,023	0,776		
Constantes des vitesses du pseudo second ordre					
Adsorbats	Adsorbants	q _e (mg/g) cal	q _e (mg/g) exp	K ₂ (min ⁻¹ .g/mg)	R ²
RC	HAP	19,23	19,23	0,0153	0,998
VM	HAP	14,7	13,18	0,0024	0,989

D'après les résultats obtenus, on peut dire que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la vitesse de l'adsorption des deux colorants RC et VM par l'HAP. Ce modèle donne des bons coefficients de corrélation R^2 proche ou égal à 1, en plus les valeurs de la capacité d'adsorption calculées graphiquement ($q_{e\text{cal}}$) sont très proches à celles déterminées expérimentalement ($q_{e\text{exp}}$).

III.5. Etude thermodynamique

III.5.1. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption des colorants sur l'HAP

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [18] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_e \quad (5)$$

$$\ln K_e = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (6)$$

Où :

ΔG° : l'énergie libre ; ΔH° : l'enthalpie ; ΔS° : l'entropie ;

R : la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$) ;

K_e : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption ;

$$Kc = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (7)$$

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat ;

C_e : la concentration à l'équilibre de l'adsorbat ;

Si nous portons graphiquement $\ln Kc$ en fonction de $1/T$, nous aurons une droite de pente $-\Delta H^\circ / R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ / R$.

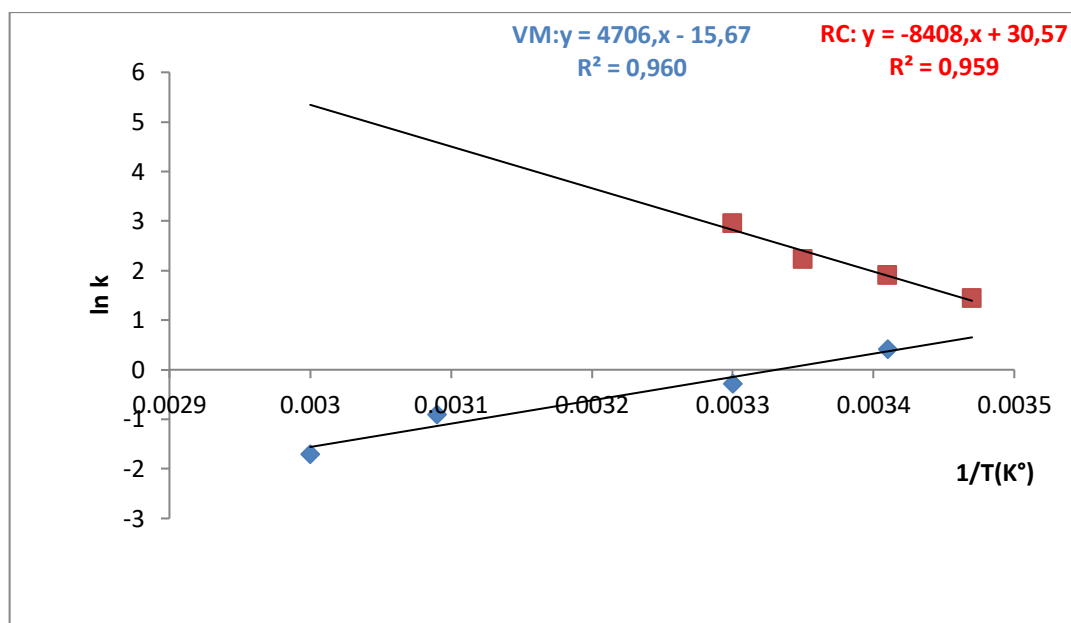


Figure.III.20 : Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption des Colorants sur l'HAP.

Tableau.III.12 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur l'HAP

Colorants	ΔH° (KJ/mole)	ΔS° (KJ/mole.K)	R^2
RC	69041,11	254,15	0,959
VM	-39125,68	-130,28	0,96

Tableau.III.13 : Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des colorants sur l'HAP

colorants	ΔG (K.J/mole) à 288°K	ΔG (K.J/mole) à 293K	ΔG (K.J/mole) à 298°K	ΔG (K.J/mole) à 303°K
RC	-4,15	-5,42	-6,69	-7,96
VM	-77,21	-78,6	-81,2	-82,5

D'après le tableau ci-dessus, la réaction d'élimination du vert de malachite par l'hydroxyapatite suit un processus exothermique, ceci est confirmé par la valeur négative de ΔH . La valeur négative de ΔS indique une diminution du désordre.

Par contre pour le rouge Congo, la valeur positive de ΔH confirme que la réaction d'élimination du rouge Congo par l'hydroxyapatite suit un processus endothermique. Une augmentation du désordre pour des valeurs de ΔS ($\Delta S > 0$).

L'enthalpie libre ($\Delta G^\circ < 0$), montre que le processus d'adsorption est spontané et favorisé par le chauffage pour les deux colorants.

Références bibliographiques

- [1] Syafalni, R.Abdullah,I.Abustan,A.N.Mohd Ibrahim,International Journal of environmental sciences ,4(2013)379-391.
- [2] N.Gupta , A.K.Kushwaha,M.C.Chatopadhyaya , Advanced Materials Letters,2(2011)309-312.
- [3] WALLAEYS R., Contribution à l'étude des apatites phosphocalciques, Ann. Chim., 1952, vol. 7, p. 808-848.
- [4] TROMBE J.C., Contribution à l'étude de la décomposition et de la réactivité de certaines apatites hydroxylées carbonatées ou fluorées alcalino-terreuses, Thèse,Université Paul - Sabatier Toulouse, 1972.
- [5] OSAKA A.; MIURA Y.; TAKEUCHI K.; ASADA M.; TAKAHASHI K.,Calciumapatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid, J. Mater. Sci.Mater.Med., 1991, vol. 2 p. 51-55.
- [6] YOSHIKO S.; HIDEO B.; MINEO M.; HAJIME S .,Synthesis of compositionally regulated hydroxyapatite from calcium hydroxide and phosphoric acid, J. Ceram. Soc. JPN, 1993, vol. 101, p. 659-664.
- [7]S. Boumchita1, A. Lahrichi, Y. Benjelloun, S. Lairini, V. Nenov, F. ZerrouqJ. Mater. Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel S.Environ. Sci. 7 (1) (2016) 73-84.
- [8] D. badareddine, effet de traitement thermique sur la stabilité de la structure de l'hydroxyapatite), mémoire de master, université Mohamed Khider Biskra ,2014.
- [9] K. Himanshu, P. Satya, Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Eggshell, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2016, 4, 119-126.
- [10] N. Angelescu, D. Ungureanu, A. Catangiu, Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions, Revista de Chimie 62 (2011) 702–706.
- [11]J. Vilchis-Granados, F. Granados-Correa, C.E. Barrera-Díaz ; Surface fractal dimensions and textural properties of mesoporous alkaline-earth hydroxyapatites, Applied Surface Science 279 (2013) 97– 102.
- [12] Yingkai, L., Dedong, H., & Guanghou, W. (2004). A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods. Materials Chemistry and Physics , 86, 69-73.
- [13] Mcky.G,Ramprasad.G,Mowlo.P ,Desorption and regeneration of dye colors from low cost materials,water ressearch,1987.

- [14] R.Egli ,Peter ,H,Freeman ,Color chemistry.The design and synthesis of organic dyes and pigment ;Elsevier, London,1991.
- [15] S.Guiza,M.Bagane ;Kinetics study of Congo red dye adsorption from aqueous solutions onto bentonite ;Journal of Water Science ;Volume 26, numéro 1, 2013, p. 39–50
- [16] Kadache Abdelkader. « Traitements Des Effluent Industriels et Urbains Par Différents Matériaux » Thèse de Doctorat Université Dr.Moulay Tahar –Saida. (2022).
- [17] Luo P., Zhao Y., Zhang B., Liu J., Yong, J. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes Water Research, 44 p: 1489-1497. (2010).
- [18] Jiang M., Wang Q., Jin X., Chen Z., Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, Hazardous Materials, 170 p: 332-339, (2009).
- [19] Ramesh A., Lee D.J., Wong J.WJournal of Colloid and Interface Science,291, pp : 588,(2005).
- [20] Abd El-Rahman K.M., El-Kamash A.M., El-Sourougy M.R., Abdel-Moniem N.M. Journal of Radioanalytical and NuclearChemistry, 268, p: 221, (2006)

Conclusion générale



Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a eu pour but de contribuer à l'étude de l'application d'un matériau à base d'hydroxyapatite dans l'élimination des polluants organiques des colorants rouge congo et vert de malachite.

Dans la première partie de ce mémoire, une étude bibliographique sur les colorants, l'adsorption et les adsorbants (l'hydroxyapatite) a été menée.

L'étude expérimentale a porté sur la détermination des conditions optimales de l'adsorption des colorants (le rouge congo et le vert de malachite) par l'hydroxyapatite .

Nous sommes parvenus à dégager quelques points essentiels sur les paramètres qui influent l'adsorption comme effet de la concentration du colorant étudié, effet du Temps du contact, effet de la masse, effet de la température étudiée et l'effet du pH.

- Le point de charge nulle « PCN » est de 8,28 pour les HAP, ce qui signifie que la surface d'adsorbant est chargée positivement aux pH inférieurs à cette valeur, et négativement aux pH supérieurs de cette valeur enregistrée.
- Le temps au quel le matériau HAP fixe le maximum du colorant le Rouge Congo et le Vert de Malachite est de 60 min et 180min respectivement.
- Le taux d'élimination du colorant RC est de 96.5% alors qu'il est de l'ordre de 87.88% pour le VM.
- La modélisation de la cinétique des colorants étudiés a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre.
- Le rendement d'adsorption augmente en fonction de l'augmentation de la masse jusqu'à une masse bien définie, une masse de 1g Pour le RC et 0,5g pour le VM , au de-là de cette masse le rendement diminue.
- Le pH initial du milieu influe sur l'adsorption des colorants par l'hydroxyapatite; les meilleurs rendements d'adsorption du colorant vert de malachite et rouge Congo par les HAP ont été obtenus en milieu basique (pH = 12, R%= 95,6%) et en milieu acide (pH=2, R%=94,87%) respectivement.
- Le rapport solide sur solution du couple (colorant –HAP) montre que le rapport solide sur solution optimum est de 2 pour un volume de solution de 50ml, alors que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

Conclusion générale

- L'augmentation de la température influe sur le phénomène d'adsorption. Le mécanisme d'adsorption du VM par HAP est exothermique et spontané, cependant, il est endothermique et spontané pour l'élimination du RC.

Les résultats des tests nous ont permis de confirmer l'efficacité du matériau HAP pour l'adsorption des colorants.

Dans cette étude, nous avons tenté de tester un autre matériau HAP naturel, mais à cause du temps limité, cette partie restera pour les prochaines études.

Comme perspectives :

- Nous incitons à mettre en pratique ces résultats pour traiter des effluents réels.
- Tester le matériau HAP dans l'élimination des polluants par d'autre méthode du traitement.

ملخص

الغرض من هذا العمل هو تطبيق ظاهرة الامتزاز في إزالة اثنين من أصباغ الأحمر الكونغو (RC) وأخضر المالاخيت (VM) في المحاليل المائية باستخدام مادة مركبة هيدروكسي أباتيت (HAP). استند العمل إلى تحسين القياسات التشغيلية أو العملية مثل وقت التلامس وتركيز الصبغة الأولي والكتلة الامتصاصية ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة. تبلغ معدلات التخلص من RC و VM 96.5٪ و 87.88٪ لوقت الاتصال 60 دقيقة و 180 دقيقة على التوالي. يتم وصف التتبع الحركي جيداً من خلال معادلة الترتيب الثاني الزائفة لكل من الأصباغ أخضر المالاخيت و الأحمر الكونغو (RC) ذات معاملات الارتباط الجيدة. زيادة كتلة HAPs تقلل من الكميات الممتزة من الأصباغ. بينما يزداد معدل الامتزاز مع زيادة تركيز الصبغة الأولي. الامتزاز مناسب لـ VM و RC في الوسائط الأساسية والحمضية على التوالي. تؤثر الزيادة في درجة الحرارة على ظاهرة الامتزاز، آلية امتزاز VM بواسطة HAP هي طاردة للحرارة وليست تلقائية، ولكنها آلية حرارة داخلية وعفوية للقضاء على RC، أكدت نتائج الاختبارات فعالية مادة HAP لامتزاز الصبغة.

الكلمات المفتاحية: أصباغ، الأحمر الكونغو، أخضر الملكيت، هيدروكسي أباتيت، الامتزاز.

Abstract

The aim of this work is to apply the phenomenon of adsorption in the removal of two dyes Congo Red (CR) and Green of Malachite (GM) in aqueous solutions using material synthesized hydroxyapatites (HAPs). The work was based on the optimization of operational parameters such as contact time, initial dye concentration, adsorbent mass, temperature and pH. The elimination rates of CR and GM are 96.5% and 87.88% for a contact time of 60min and 180min respectively. The kinetic follow-ups are well described by the pseudo-second-order equation for the two dyes green of malachite and Congo red with good correlation coefficients. The increase in the mass of HAPs decreases the adsorbed amounts of dyes. While the rate of adsorption increases with the increase in the initial concentration of the dye. Adsorption is favorable for GM and CR in the basic and acidic medium respectively. The increase in temperature affects the phenomenon of adsorption. The mechanism of adsorption of GM by HAPs is exothermic and not spontaneous, but endothermic and spontaneous for the elimination of CR. The results of the tests allowed us to confirm the effectiveness of HAPs material for the adsorption of dyes.

Keywords: Dyes, Congo Red, Green of Malachite, Hydroxyapatite, Adsorption.

Résumé

Le but de ce travail est d'appliquer le phénomène de l'adsorption dans l'élimination de deux colorants Rouge Congo (RC) et vert Malachite (VM) en solutions aqueuses en utilisant un matériau synthétisé les hydroxyapatites (HAP). Le travail a été basé sur l'optimisation des paramètres opérationnels comme le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant, température et le pH. Les taux d'élimination du RC et VM sont 96,5% et 87,88% pour un temps de contact de 60min et 180min respectivement. Les suivis cinétiques sont bien décrits par l'équation de pseudo-deuxième-ordre pour les deux colorants vert de malachite et rouge Congo avec des bons coefficients de corrélation. L'augmentation de la masse d'HAP fait diminuer les quantités adsorbées des colorants. Alors que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. L'adsorption est favorable pour le VM et le RC dans le milieu basique et acide respectivement. L'augmentation de la température influe sur le phénomène d'adsorption. Le mécanisme d'adsorption du VM par HAP est exothermique et non spontané, mais endothermique et spontané pour l'élimination du RC. Les résultats des tests nous ont permis de confirmer l'efficacité du matériau HAP pour l'adsorption des colorants.

Mots-clés : Colorants, Rouge Congo, Vert de Malachite, Hydroxyapatite, adsorption.