



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



N° D'ORDRE : D...../2022

THESE

Présentée pour obtenir
LE DIPLOME DE DOCTORAT 3^{ème} CYCLE
SPECIALITE: GENIE DES PROCEDES
OPTION: Génie Analytiques et Environnemental

Par

M^{me} MEDJDOUB Aicha

Utilisation des Matériaux Synthétisé a base de la Biomasse
Marine dans L'adsorption des Métaux Lourds

Soutenance prévue Le 07 /07/ 2022 à 09h30 devant la commission
d'examen :

M^r. M. R.GHEZZAR	Professeur	Université Mostaganem	Président
M^{me}. S. BENDENIA	Professeur	Université Mostaganem	Examinatrice
M^r. N. GHALI	Professeur	Université Saida	Examineur
M^r. H. HAMMOUDI	M.C.A	Université Mostaganem	Examineur
M^{me}. F. NEMCHI	M.C.A	Université Mostaganem	Directrice de Thèse

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université de Mostaganem.

Je tiens à commencer par remercier celle qui a inspiré et dirigé ce travail, ma directrice de thèse et mon mentor Madame **NEMCHI Fadela** Maitre de conférences A à l'Université de Mostaganem. Je commence à peine à mesurer la chance que j'ai eu à effectuer ma thèse sous sa direction. Sans ses encouragements et aides je ne serais jamais arrivée à ce stade de ma formation. Elle a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Je remercie vivement Le Doyen de la faculté des sciences et de la technologie à l'université de Mostaganem, le Professeur **GHEZZAR Mouffok Redouane**, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Madame **BENDENIA Souhila** Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle m'accorde en acceptant d'examiner de ce travail.

Je remercie Monsieur **GHALI Noureddine**, Professeur à l'Université de Saïda et Monsieur **HAMMOUDI Habib** Maitre de conférences A à l'Université de Mostaganem qui, m'ont fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail qu'ils trouvent ici l'expression de mes meilleurs sentiments.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur Le Professeur **BESTANI Benouda** qui m'a accompagné dans mes recherches, j'ai beaucoup appris à son contact ; j'ai bénéficié de ses profondes connaissances scientifiques. Je le remercie pour ses précieux conseils qui ont été déterminants pour mener à bien ce travail.

Je tiens aussi à remercier Madame **BOURAHLA Sarra** Maitre de conférences B à l'Université de Mostaganem qui a contribué de manière significative à l'aboutissement de cette thèse, qu'elle trouve ici l'expression de mes meilleurs sentiments

Je remercie également mes deux chères amies et collègues, **DELALI Halima** et **BESSAHA Gania**, qui m'ont donné courage et la détermination pendant toutes ces années de recherches.

Je tiens à remercier aussi les membres du laboratoire de recherche : Structure, Elaboration et Application Matériaux Moléculaires (SEAMM) qui m'ont soutenue et qui ont contribué à différentes échelles dans la réalisation de ce travail de thèse, plus particulièrement Dr **BELAYCHI Hanane**, Dr **BELAYACHI Amel**, Dr **BAHNES Zohra**, M^{me} **MEDAGHRI Meriem**, Dr **BESSAHA Fatiha** et M^{me} **BENKHEMKHEM Nesrine** sans oublier les deux ingénieures du laboratoire M^{me} **TAHRA Hasna** et M^{elle} **SADJI Rabiaa**.

Je remercie aussi Monsieur **MEKHALEF BENHAFSA Fouad** Maître de recherches pour les différentes analyses de caractérisation qui ont été réalisées par ses soins au niveau du centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques.

J'adresse mes vifs remerciements à mes parents, mes enfants, mon mari, mon frère et mes sœurs pour leurs soutiens moral et financier ainsi que leurs conseils durant toutes ces années.

Je ne peux conclure sans remercier le Professeur **BELHAKEM Mostefa** Recteur de l'Université ORAN 1 qui m'a ouvert les portes de son laboratoire et m'a offert des conditions de travail propices à la recherche, il m'a aussi aidé par ses conseils avisés qui ont contribué fortement à l'aboutissement de cette thèse. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

Dédicace

*À mes deux adorables et agréables parents, mon guide dans ma
vie, le symbole de tendresse*

Ma chère mère et le généreux père

À mon autre moitié et mon soutien, mon mari

Aux deux prunelles de mes yeux, mes anges

Yasser et Younes

*À mon frère et mes sœurs, ainsi que leurs petites
familles*

*À toute mes amies et mes collègues le long de mes
Études*

Je dédie cette modeste thèse

IV.4.2.3 Synthèse par irradiation micro-ondes.....	14
IV.4.2.4 Synthèse par voie sol-gel.....	14
IV.4.2.5 Synthèse par voie solide.....	15
IV.4.2.6 Synthèse par voie micro-ondes à ultrasons.....	15
IV.5 Structure des HAP.....	15
IV.6 Propriétés de l'hydroxyapatite.....	16
IV.6.1 Stabilité chimique :.....	16
IV.6.2 Stabilité thermique :.....	17
IV.7 Solubilité de l'hydroxyapatite.....	17
IV.8 Origine de la charge de la surface de l'hydroxyapatite.....	17
IV.9 Greffage de l'hydroxyapatite.....	19
IV.9.1 Greffage par des ions.....	19
IV.9.1.1 Dopage par l'Europium.....	19
IV.9.1.2 Dopage en Zinc.....	19
IV.9.2 Greffage des polymères.....	20
V. Introduction.....	21
VI. Généralités sur le chitosane.....	21
VI.1 La chitine.....	21
VI.1.1 Extractions de la chitine.....	22
IV.1.1.1. Déminéralisation.....	23
IV.1.1.2. Déprotéinisation.....	23
VI.2 Le chitosane.....	23
VI.2.1 Structure du chitosane.....	24
VI.2.2 Production de chitosane à partir de la chitine.....	25
VI.2.3 Caractérisation physico-chimique du chitosane.....	27

IV.2.3.1 Détermination du degré de désacétylation (DDA).....	27
IV.2.3.2 Détermination de la masse molaire (MM).....	28
IV.2.3.3 La solubilité.....	28
IV.2.3.4 La cristallinité.....	29
VI.2.4 Intérêt du chitosane.....	29
VI.2.5 Modification du chitosane.....	30
IV.2.5.1 Modification Physique.....	31
VI.2.5.2 Modifications chimiques :.....	31
VII. Introduction.....	33
VII.1 Définition :.....	33
VII.2 Etude des interactions organique/inorganique.....	33
VII.3 Application.....	34
VII.3.1 Application biomédicale.....	34
VII.3.2 Application environnemental.....	34
Référence.....	35
<i>Chapitre II Généralité sur les métaux lourds et leurs procédés de dépollution des eaux contaminées</i>	
I. Introduction.....	46
II. Généralité sur les métaux lourds.....	46
II.1 Origines des métaux lourds.....	47
II.2 Impact des métaux lourds sur l'environnement et l'homme.....	48
III.1 Principaux métaux lourds :.....	48
III.1.1 Les métaux essentiels :.....	48
III.1.2 Métaux non essentiels :.....	48
III.2 Sources d'émission.....	48
III.2.1 Les sources agricoles.....	48

III.2.2	Les sources industrielles.....	49
III.3	Procèdes de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds.....	49
III.4	Choix de la technique.....	49
III.5	Aspects physico-chimiques des interactions métal-solide.....	49
III.5.1	Précipitation	50
III.5.2	Complexation	50
III.5.3	Adsorption.....	51
IV.	Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	52
IV.1	Définition.....	52
IV.2	Description du mécanisme d'adsorption.....	52
	1-La diffusion externe	52
	2-La diffusion interne.....	52
	3-La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant.....	52
IV.3	Types d'adsorption.....	53
IV.3.1	Adsorption physique	53
IV.3.2	Adsorption chimique	54
IV.4	Caractéristiques de l'adsorbat.....	54
IV.5	Caractéristiques de l'adsorbant.....	55
IV.6	Facteurs liés à la physico-chimie de la solution.....	55
IV.6.1	pH	55
IV.6.2	La température	56
IV.7	Autres facteurs.....	56
IV.7.1	La durée du contact.....	56
IV.7.2	Concentration des substances à adsorber	56
IV.7.3	Capacité d'adsorption.....	56
IV.8	Isothermes d'adsorption.....	58

IV.8.1	Classe L.....	58
IV.8.2	Classe S.....	59
IV.8.3	Classe H.....	59
IV.8.4	Classe C.....	58
IV.9	Modèles principaux d'isotherme d'adsorption.....	59
IV.9.1	Isotherme de Langmuir.....	59
IV.9.2	Isotherme de Freundlich.....	60
IV.9.3	Isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (BET).....	60
IV.10	Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption.....	61
IV.10.1	Coefficient de distribution K_d	61
IV.11	Cinétique d'adsorption.....	62
IV.11.1	Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	62
IV.11.2	Diffusion intraparticule.....	63
IV.12	Conclusion.....	64
	Référence.....	65

Chapitre III

Matériels et Méthodes

I.	Introduction.....	73
II.	La synthèse des biomatériaux.....	73
II.1	Les carapaces d'oursins comme source de carbonate de calcium CaCO_3	73
II.2	La carapace de crevette comme source de chitine et de chitosane.....	74
III.	Substance inorganique étudiée « Nickel ».....	74
III.1	Origines.....	75
III.2	Pathologie / Toxicologie.....	75
III.3	Comportement dans l'environnement.....	76
III.4	Normes admissibles.....	76
IV.	Matériel d'analyse.....	77

IV.1 Produits chimiques.....	77
IV.2 Méthodes.....	77
IV.2.1 Méthode de caractérisation des matériaux synthétisés.....	77
IV.2.2.1.1 Méthode BET.....	77
IV.2.1.2 Méthode de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(IRTF)	78
IV.2.1.2.1 Protocole expérimental	78
IV.2.1.3 Diffraction des rayons X	79
IV.2.1.4 Etude Thermogravimétrique ATD/ATG	80
IV.2.1.5 pH de point de charge Zero(pH _{pzc}).....	81
IV.2.1.5.1 Protocole Expérimental.....	81
IV.2.1.6 Spectroscopie UV-Visible	81
V. Méthodes expérimentales.....	82
V.1 Préparation des oursins.....	82
V.1.1 Synthèse d'Hydroxyapatite.....	82
V.1.1.1 Traitement chimique.....	82
V.1.1.1 Traitement Physique.....	83
V.2 Prétraitement des carapaces.....	84
V.2.1 Extraction de la chitine.....	84
V.2.1.1 Déminéralisation.....	84
V.2.1.2 Déprotéinisation	85
V.2.1.3 Préparation de chitosane à partir de la chitine (Processus de désacétylation).....	86
V.2.2 Solubilisation du chitosane :.....	87
V.2.3 Détermination du degré d'acétylation(DA).....	88
V.2.4 Préparation du nanochitosan.....	88
V.3 Synthèse des composites (chitosane/ Hydroxyapatite).....	89
V.4 Préparation des nanocomposite (nanochitosane/ hydroxyapatite).....	90
V.5 Application de l'adsorption.....	90

V.5.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	91
V.5.2 Effet de la dose d'adsorbant	91
V.5.3 Effet du pH	91
V.5.4 Isotherme d'adsorption des substances étudiées	92
V.5.5 Etude thermodynamique.....	93
V.5.6 Cinétiques d'adsorption.....	94
Référence.....	95

Chapitre IV

Résultat et Discussion

Partie I : Etude expérimentale sur la biomasse marine dans la synthèse des Hydroxyapatite

I.1 Introduction.....	98
II. Etudes préliminaires.....	98
II.1 Caractérisation de l'Hydroxyapatite synthétisée et du test d'oursin à l'état naturel.....	99
II.1.1 Caractérisation de la texture poreuse :.....	99
II.1.1.1 Interprétation BJ-H.....	100
II.1.2 pH de point de charge zéro (pH _{pcz}).....	101
II.1.3 Interprétation des spectres IRTF.....	102
II.1.4 Diffraction des rayons X.....	103
II.1.5 Analyses par Thermogravimétrie	104
III. Elimination du nickel	105
III.1 Introduction.....	105
III.2 Application à l'adsorption.....	105
III.2.1 Etalonnage de la solution	105
III.2.2 Effet du temps de contact.....	105
III.2.3 Effet de la dose d'adsorbant :.....	107

III.2.4 Effet de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption :	108
III.2.5 Paramètre de la Thermodynamique.....	110
III.2.6 Les isothermes d'adsorption.....	111
III.2.7 Cinétique d'adsorption deNi ²⁺	114
III.2.8 Diffusion –intraparticulaire	114
III.3 Conclusion :	119
Partie II: Etude expérimentale sur la biomasse marine dans la synthèse des CHIT, CS et NCS	
IV. Caractérisation physico-chimique des matériaux.....	120
IV.1 Résultat d'analyse de la chitine par le FTIR.....	120
IV.2 Le spectre IR de chitosane.....	121
IV.2.1 Degré de désacétylation du chitosane.....	124
IV.3 Études de diffraction XRD du chitosane et nanochitosane.....	125
IV.4 Analyse thermique.....	127
IV.5 Caractérisation texturale.....	129
IV.51 Isothermes d'adsorption d'azote.....	129
IV.6 Charge du point zéro des biomatériaux.....	130
IV.7 Application d'adsorption.....	132
IV.8 Paramètres d'adsorption.....	132
IV.8.1 Effet du temps de contact sur l'adsorption.....	132
IV.8.2 Facteur de la dose d'adsorbant.....	134
IV.8.3 Etude de l'influence du pH sur l'adsorption	135
IV.8.4 Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption	137
IV.8.5 Isotherme d'adsorption	138
IV.8.5.1 Mécanisme d'adsorption.....	142
IV.8.6 Cinétique d'adsorption du nickel par les Biomatériaux synthétisées.....	142

IV.8.6.1 D'après le modèle pseudo -premier et modèle pseudo -seconde ordre.....	142
V. Conclusion.....	146
Partie III: Etude expérimentale sur la biomasse marine dans la synthèse des composites	
VI. Les composites.....	149
VI.1 Caractérisation des composite HAP/CS et HAP/NCS.....	149
VI.1.1 Analyse de surface spécifique BET.....	149
VI.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	151
VI.1.3 Analyse diffraction des rayons X.....	153
VI.1.4 Analyse d'ATG/ATD.....	154
VI.1.5 pH de point de charge zéro (pH _{pcz})	157
VI.2 Etude de l'adsorption des ions de Nickel sur le composite CS/HAP et le nanocomposite NCS/HAP.....	158
VI.2.1 Effet du temps de contact.....	158
VI.2.2 Effet de la dose de l'adsorbant.....	159
VI.2.3 Influence du pH sur l'adsorption.....	160
VI.2.4 Etude thermodynamique	161
VI.2.5 Isotherme d'adsorption de Ni ²⁺	163
VI.2.6 Cinétique d'adsorption de Ni ²⁺	165
VII. Conclusion.....	165
Référence.....	169
Conclusion général.....	183

Résumé :

L'objectif principal visé par ce travail est de synthétiser des matériaux à base de biomasse marine tel que le test d'oursins (*Paracentrotus lividus*), et de la crevette (crustacée) pour l'élimination des ions métalliques. En tant que biosorbants naturels, ces matériaux ne sont pas coûteux et ne présentent aucun risque sur l'environnement. La carapace « le test » de l'oursin marin a été utilisée afin de synthétiser une hydroxyapatite (HAP-Test) suivant la méthode de précipitation du test de l'oursin calciné à une haute température avec une solution de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. La synthèse des nanoparticules du chitosane issues de la chitine extraite des déchets des crevettes par la méthode de gélification. Nous avons procédé à l'élaboration de deux composites CS-HAP et NCS-HAP avec un rapport massique de 20/80. Ces matériaux synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses FTIR-IR, DRX, ATG/ATD et BET. Les spectres de DRX montrent que l'hydroxyapatite est de bonne cristallinité. L'analyse FTIR révèle des nouvelles bandes caractéristiques du chitosane qui apparaissent sur le composite HAP/Cs. Ce processus de biosorption et de l'adsorption a été affecté par plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la dose, le pH optimum de la solution ainsi que l'effet de la température. Les isothermes d'adsorption ont été représentées par les modèles de Langmuir, Freundlich et Brunauer, Emmett et Teller. Les paramètres thermodynamiques déterminés à partir de cette étude montrent la spontanéité et la nature endothermique des processus d'adsorption.

Mots clés : biomatériaux, Hydroxyapatite, chitosane, composites, nanochitosane, adsorption

Abstract:

The main objective of this work is to synthesize materials based on marine biomass such as sea urchin (*Paracentrotus lividus*), and shrimp (crustacean) test for metal ion removal. As natural biosorbents, these materials are inexpensive and pose no risk to the environment. The shell "test" of the sea urchin was used to synthesize a hydroxyapatite (HAP-Test) following the method of precipitation of the sea urchin test calcined at a high temperature with a solution of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. The synthesis of chitosan nanoparticles from chitin extracted from shrimp waste by the gelation method. We proceeded to the elaboration of two composites CS-HAP and NCS-HAP with a mass ratio of 20/80. These synthesized materials were characterized by different FTIR-IR, DRX, ATG/ATD and BET analysis techniques. The DRX spectra show that the hydroxyapatite has good crystallinity. The FTIR analysis reveals new bands characteristic of chitosan that appear on the PAH/Cs composite. This biosorption and adsorption process was affected by several parameters such as contact time, dose, optimum pH of the solution as well as the effect of temperature. The adsorption isotherms were represented by Langmuir, Freundlich and Brunauer, Emmett and Teller models. The thermodynamic parameters determined from this study show the spontaneity and endothermic nature of adsorption processes.

Keywords: biomaterials, Hydroxyapatite, chitosan, composites, nanochitosan, adsorption

الملخص:

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تركيب المواد على أساس الكتلة الحيوية البحرية مثل قنفذ البحر واختبار الجمبري (القشري) لإزالة أيونات المعادن. باعتبارها مواد ماصة طبيعية، فإن هذه المواد غير مكلفة ولا تشكل أي خطر على البيئة. تم استخدام "اختبار" قنفذ البحر لتوليف هيدروكسيباتيت (اختبار HAP) باتباع طريقة ترسيب اختبار قنفذ البحر المكلس عند درجة حرارة عالية بمحلول $NH_4H_2PO_4$. لتوليف جزيئات الكيتوزان النانوية من الكيتين المستخرج من نفايات الجمبري بطريقة التكوّن بالهلام. لقد شرعنا في تطوير مركب CS-HAP و NCS-HAP بنسبة كتلة 80/20. تميزت هذه المواد المركبة بتقنيات تحليل FTIR-IR و DRX و ATG / ATD و BET المختلفة. يوضح أطياف XRD أن هيدروكسيباتيت له تبلور جيد. يكشف تحليل FTIR عن نطاقات جديدة مميزة للكيتوزان تظهر على مركب هيدروكسيباتيت / كيتوزان. وقد تأثرت عملية الامتزاز الحيوي هذه بعدة عوامل مثل وقت التلامس والجرعة ودرجة الحموضة المثلى للمحلول بالإضافة إلى تأثير درجة الحرارة. تم تمثيل متساوي الحرارة الامتزاز بواسطة نماذج لانجموير , وفريوندليش, وبرونور وإيميت وتيلر. تظهر المعلمات الديناميكية الحرارية المحددة من هذه الدراسة العفوية والطبيعة الماصة للحرارة لعمليات الامتزاز.

الكلمات المفتاحية: المواد الحيوية ، الهيدروكسيباتيت ، الشيتوزان ، المركبات ، النانوكيتوزان ، الامتزاز

Liste des figures

Figure I.1 Différentes étapes d'élaboration des céramiques	09
Figure I.2 Différentes méthodes de synthèse de HAP.	12
Figure I.3 Projection de la structure de HAP sur les plans (001) et (010)	16
Figure I.4 Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH d'après les travaux de Wu et col.	18
Figure I.5 la structure chimique de la chitine.....	22
Figure I.6 Représentation générale de la chitine comme copolymère de glucosamine et N-acétylglucosamine	22
Figure I.7 : Structure chimique d'un monomère de chitine ou de chitosane.....	24
Figure I.8 : structure chimique du chitosane.....	25
Figure I.9 : (A) La désacétylation enzymatique ; (B) la désacétylation chimique de la chitine.	26
Figure I.10 : La réaction de désacétylation de la chitine	27
Figure I.11 : Différentes formes de chitosane.....	31
Figure II.1 : Phénomènes d'échange produisant au niveau de la zone intermédiaire solide –solution	50
Figure II.2 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux	53
Figure II.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	57
Figure III.1 : les carapaces d'oursins marins « test »	72
Figure III.2 : les carapaces de crevette collectée aux pêcheries de Mostaganem.....	74
Figure III.3 : Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.....	82
Figure III.4 : Schéma du protocole de préparation d'adsorbant avec du $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	83
Figure III.5 : processus déminéralisation avec l' HCl , et leur production de dioxyde de carbone CO_2	85
Figure III.6 : le produit déminéralisé après l'ébullition dans 400ml NaOH à 30% pendant 15 minutes à 95°C et l'observation visuelle des caroténoïdes séparés.	85
Figure III.7 : la déprotéinisation avec NaOH de 2 M à 60°C , pendant 12 heures, sous agitation constante.....	86
Figure III.8 : Aspect de la chitine après déminéralisation et déprotéinisation	86
Figure III.9 : Aspect du chitosane après désacétylation	87
Figure III.10 : la solubilisation du chitosane dans l'acide acétique 1%	87
Figure III.11 : (B) nanochitosane, (A) solution déposer sous forme des suspensions	89

Figure III.12: préparation des composites (Chitosane/Hydroxyapatite) (Cs/HAP)	90
Figure III.13: bain marie muni d'un thermostat	93
Figure IV.1: Isothermes d'adsorption /désorption de N ₂ / 77 Kpar (a) HAP-T et (b) Tn.....	99
Figure IV.2 : isotherme BJ-H HAP-T	100
Figure IV.3 : Points de charge nulle pour l'hydroxyapatite et test naturel HAP-t et Tn	101
Figure IV.4 : les spectres infra- rouge FTIR des Tn et HAP-T	102
Figure IV.5: XRD de la calcite CaCO ₃ (Tn) et HAP-Test.....	103
Figure IV.6 : courbe ATG/ATD des Hydroxyapatite	104
Figure IV.7: Influence du temps sur l'adsorption des ions Ni ²⁺ par le Tn.....	106
Figure IV.8: influence du temps sur l'adsorption des ions Ni ²⁺ par le HAP-T.....	106
Figure IV.9 : Effet de la dose pour l'adsorption du Ni ²⁺ Par HAP-T	107
Figure IV.10 : Effet de la dose pour l'adsorption du Ni ²⁺ par Tn.....	108
Figure IV.11 : Effet du pH pour l'adsorption du Ni ²⁺ Par Tn et HAP-T	109
Figure IV.12 : Evolution de Ln (K _d) en fonction de 1/T pour l'adsorption de Ni ²⁺	111
Figure IV.13 : L'isotherme de l'adsorption du Ni ²⁺ Par HAP-T et Tn selon le modèle de Langmuir	112
Figure IV.14 : L'isotherme de l'adsorption du Ni ²⁺ par HAP-T et Tn selon le modèle de Freundlich.....	112
Figure IV.15: Cinétique de pseudo –premier ordre pour l'adsorption de Ni ²⁺ par HAP-T	116
Figure IV.16 : cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Ni ²⁺ par Tn	116
Figure IV.18 : cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de Ni ²⁺ par Tn	117
Figure IV.19 : Diffusion intra-particulaire de Ni ²⁺ par Tn et HAP-T	Erreur ! Signet non défini.
Figure IV.20 : Spectroscopie FTIR de la chitine naturelle	120
Figure IV.21: Spectroscopie FTIR de Chitosane extrait de la chitine naturelle	122
Figure IV.22 : Spectroscopie à FTIR de nanochitosane	124
Figure IV.23: (a) le spectre DRX du chitosane, (b) le spectre DRX du nanochitosane	126
Figure IV.24: Courbe d'analyse thermique (ATG et ATD) du Chitosane (CS).....	127
Figure IV. 25: Représentation courbe ATG/ATD du nanochitosane (NCS)	128
Figure IV.26 : N ₂ adsorption–desorption isotherm (a) Chitine et (b) chitosane	129
Figure IV.27 : Adsorption–désorption de N ₂ par Nano chitosane.....	130
Figure IV.28 : Points de charge nulle pour la chitine, chitosane et nanochitosane	132
Figure IV.29 : Taux d'élimination des ions Ni ²⁺ sur la chitine, le chitosane et Nanochitosane en fonction du temps de contact	133
Figure IV. 30: Effet de la dose de l'adsorbant sur de Ni ²⁺ de la chitine C=30mg/L	134

Figure IV. 31: Effet de la dose de l'adsorbant sur de Ni ²⁺ du chitosane et nanochitosane.....	135
Figure IV.32 : Taux d'élimination des ions métallique sur la chit, CS et NCS en fonctions du pH	136
Figure IV.33 : Evolution de Ln(K _d) en fonction de 1/T pour l'adsorption des ions Ni ²⁺ par les différents matériaux utilisés	138
Figure IV. 34: isotherme d'adsorption des ions Ni ²⁺ par les trois adsorbants chitine, chitosane et naochitosane.	139
Figure IV. 35: Isotherme de Langmuir de l'adsorption des ions métallique Ni ²⁺ par Les trois matériaux CS, NCS et Chit	140
Figure IV. 36: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption des ions métallique Ni ²⁺ par Les trois matériaux CS, NCS et Chit	141
Figure IV.37: Représentation graphique de la cinétique du pseudo-secondeordre pour l'adsorption de Ni ²⁺ par (a) NCS, (b) CS et (c) Chit.....	142
FigureIV.38: Représentation graphique de la cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Ni ²⁺ par NCS, CS et Chit	143
Figure IV.39 : Courbe de cinétique de la diffusion intraparticulaire pour l'élimination du Nickel par les biomatériaux synthétisés Chitine, Chitosane et Nanochitosane.....	143
FigureIV.40 : Représentation graphique de la diffusion particulaire des trois adsorbants	144
Figure IV. 41: Adsorption-désorption de N ₂ par composite CS/HAP	149
Figure IV. 42: Adsorption-désorption de N ₂ par nanocomposite NCS/HAP	150
Figure IV.43 : Spectres FTIR du composite d'hydroxyapatite et de chitosane synthétisé.....	150
Figure IV.44 : Spectres FTIR du Nanocomposite d'Hydroxyapatite et de nanochitosanesynthétisé.....	152
Figure IV.45 : Diagramme DRX de composite (chitosane/ Hydroxyapatite).....	154
Figure IV.46 : Diagramme DRX de nanocomposite (nanochitosane/ Hydroxyapatite).....	154
Figure IV. 47 : Représentation courbe ATG/ATD de composite CS/HAP	156
Figure IV.48 : Représentation courbe ATG/ATD de composite NCS/HAP	157
Figure IV.49 : Points de charge nulle pour les deux composite CS/HAP et NCS/HAP.....	158
Figure IV.50: Taux d'élimination de Ni ²⁺ par HAP/CS et NCS/HAP en fonction du temps.....	159
Figure IV.51 : Taux d'élimination des ions Ni ²⁺ par CS/HAP et NCS/HAP en fonction de la dose.....	160
Figure IV.52: Effet du pH sur l'adsorption de Ni ²⁺ par CS/HAP et NCS/HAP	161
Figure IV. 53 : Evolution de Ln (K _d) en fonction de 1/T pour l'adsorption de Ni ²⁺	162
Figure IV.54 : Isotherme d'adsorption de Ni ²⁺ par NCS/HAP et CS/HAP	163

Figure IV.55: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Ni^{2+} par deux composites	164
Figure IV.56 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Ni^{2+} par deux composites.....	164
Figure IV.57 : Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Ni^{2+} par les deux composites (CS-HAP) et (NCS-HAP)	165
Figure IV.58 : Cinétique de pseudo-Seconde ordre pour l'adsorption de Ni^{2+} par les deux composites (CS/HAP) et (NCS/HAP).....	166
Figure IV.59 : Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de Ni^{2+} par (a) NCS/HAP et (b) CS/HAP	167

Introduction général

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

Les métaux lourds ont particulièrement posé une menace sérieuse pour la faune et la flore en raison de leur bioaccumulation, leurs propriétés non biodégradables et leur toxicité [1,2]. Les métaux couramment rencontrés (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{6+} , Co^{2+} , Ni^{2+} etc.) sont toxiques, tant sous leur forme chimiquement combinée que sous la forme élémentaire [3].

Le nickel est un métal couramment utilisé dans toute une série de procédés industriels tels que le revêtement électrolytique, les plastiques, les pigments, les piles nickel-cadmium, etc. Lorsqu'il est associé à d'autres éléments, il peut causer le cancer des voies respiratoires supérieures et la concentration limite autorisée est de $0,1 \times 10^{-3}$ mg/L [4]. Il devient de plus en plus important de développer des méthodologies pour l'assainissement des sites contaminés par les ions de Nickel. Les technologies conventionnelles pour l'élimination des ions de métaux lourds à partir de solutions aqueuses sont la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'osmose inverse, le traitement électrochimique et l'adsorption [5]. Parmi celles-ci, l'adsorption est une technologie prometteuse pour pallier au problème de pollution, étant donné qu'elle présente plusieurs avantages (efficacité, manipulation facile, disponibilité de différents adsorbants et haute rentabilité) [6].

L'efficacité de la technique dépend de la nature de l'adsorbant. Tels que le charbon actif [7], l'argile [8], l'alumine activée [9], le chitosane [10], silice [11], la zéolite [12] et l'hydroxyapatite [13] ont été utilisés pour l'élimination des métaux lourds.

Les biomasses marines et leur diversité constituent un ensemble de ressources exploitables et valorisables, utiles pour l'homme. Les océans, produisent une biomasse bien supérieure à celle provenant des terres émergées, mais seule une partie minime, issue des activités de pêche est directement exploitable. Cela représente tout de même, près de 85 millions de tonnes de produits divers (poissons, mollusques, crustacés, etc..) prélevé par an [14]. Environ 10% de captures globales des produits aquatiques sont des organismes riches en matière

Introduction général

chitineuse (10 à 55% en poids sec). Plus de 80 000 tonnes/an de chitine sont obtenus à partir des rejets marins. La chitine est une fibre naturelle, dans sa forme originale elle n'est d'aucune utilité. Toutefois, après transformation, le chitosane obtenu trouve des applications intéressantes.

Depuis une centaine d'année, de nombreuses études ont été réalisées sur les biomatériaux et de nombreux brevets ont été déposés vu les propriétés importantes de ces derniers et surtout la biocompatibilité, la biodégradabilité et la bio résorbable, ces propriétés rends ces matériaux utilisable dans plusieurs champs d'applications industrielles : médicale, biomédicale, pharmacie, agroalimentaire, en passant par l'environnement, l'agriculture, le textile, la papeterie et les cosmétiques.

Actuellement la science cherche à développer des matériaux de bonnes propriétés mécaniques et d'une grande stabilité thermique à partir des ressources naturelles renouvelables et cela grâce à leur disponibilité et biocompatibilité. La cellulose et la chitine sont les polymères naturels les plus abondants sur la terre d'où la notion des biomatériaux.

La chitine est un polymères naturels se trouve dans les carapaces des crustacés , la découverte de la chitine et de son dérivé désacétylé le chitosane, date du 18ème siècle, mais ce n'est que dans les années 1970 que ces polymères ont suscité un réel intérêt étant donné ses diverses propriétés et applications , de nombreuses études sont consacrés pour le chitosane.

L'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAp) est un minéral principal constituant des dents, des os et des roches minérales phosphatées. Il appartient à la famille minérale de l'apatite. HAP s'est avéré efficace pour l'élimination de nombreux ions métalliques toxiques tels que le plomb, le cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium et uranium en solutions aqueuses. Plusieurs travaux ont été menés en utilisant des biomatériaux pour la synthèse de l'HAP tel que la coquille des œufs [15]. D'où l'intérêt d'étudier l'oursin étant que biomasse marine dont la structure est presque similaire à celle des coquilles d'œufs. Sa forte porosité, sa composition calcaire (test) et calcite (piquant) et sa structure cubique monocristaline [16], sont des caractéristiques qui nous ont suscité à synthétiser une HAP à partir de ce dernier . Cependant, les caractéristique de l'HAp existant sous la forme de poudre blanche isolant ainsi les solides fins en suspension à partir de solutions aqueuses après adsorption des ions métalliques n'est pas facile. Par conséquent, il est nécessaire de lier HAp avec un polymère pour résoudre ce problème. Il existe plusieurs polymères disponibles dans la nature qui peuvent être utilisé comme matériau de liaison pour l'HAp. Grâce aux fonctions réactives du chitosane et de l'Hydroxyapatite plusieurs travaux ont été proposés pour l'élaboration des composites (chitosane/Hydroxyapatite) et des nanocomposite

Introduction général

(nanochitosane/Hydroxyapatite). Les (nano) composites polymères bioactifs/hydroxyapatite font actuellement l'objet d'études intensives en tant que matériaux favorisant la régénération et la reconstruction du tissu osseux. Les avantages des biomatériaux polymères, par rapport aux matériaux métalliques ou céramiques, sont la facilité de fabrication de composants de formes variées et complexes, leur coût raisonnable et leur capacité à posséder une large gamme de propriétés physiques et mécaniques [17].

La raison du choix du chitosane dans notre travail comme liant matériau pour HAp à base d'oursin est sa grande abondance dans la nature et ses caractéristiques telles que l'hydrophilie, la biocompatibilité, la biodégradabilité, non-toxicité, propriétés d'adsorption, etc. La présence des groupes amino et hydroxyle du chitosane peuvent servir de sites actifs pour l'adsorption.

Le chitosane a la capacité d'adsorber d'importantes quantités d'ions métalliques sur une large gamme. Le chitosane est un polysaccharide qui est fabriqué à partir de la chitine présente dans les exosquelettes des différents crustacés. Le chitosan peut être préparé à partir de déchets de crevettes et de crabes à travers plusieurs des étapes de déminéralisation avec la solution acide, déprotéinisation avec une solution alcaline et désacétylation (DA) avec une solution alcaline concentrée [12].

Dans ce travail, il s'agit de synthétiser des biomatériaux à base de biomasse marine de la wilaya de Mostaganem, ces biomatériaux issus de tests et piquants d'oursin (Hydroxyapatite) et des carapaces des crustacées (chitosane et nanochitosan), afin d'éliminer des polluants inorganiques, particulièrement des métaux lourds tel que Le Nickel.

La présente thèse est structurée en quatre chapitres :

L'étude bibliographique est subdivisée en deux chapitres, le premier chapitre donne un aperçu sur la préparation des biomatériaux (Hydroxyapatite et chitosane), leur propriétés et caractérisation texturale. Le deuxième chapitre est réservé aux notions sur les métaux lourds, leurs classifications, les toxicités, l'impact environnemental et les méthodes de traitement des métaux, enfin des généralités sur l'adsorption, les facteurs influençant et la modélisation de ce phénomène.

Le troisième chapitre présente une description des matériels et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique utilisés y seront présentés, ainsi que les procédures expérimentales mises en œuvre pour la préparation et la caractérisation des matériaux synthétisés au laboratoire. Les capacités d'adsorption ont été étudiées par la mise en contact des adsorbants avec des solutions modèles.

Introduction général

Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse des biomatériaux ainsi que leurs caractérisations par différentes techniques disponibles suivie de l'adsorption du Nickel par ses matériaux synthétisés. Ce chapitre est divisé en trois parties la première partie dédiée à la synthèse d'une hydroxyapatite et la présentation du phénomène d'adsorption par les ions du Ni^{2+} sur le test d'oursin à l'état naturel et l'Hydroxyapatite synthétisée au laboratoire. Dans cette partie nous avons varié différents paramètres tels que : le temps, concentration en adsorbats, concentration de la suspension et le pH. Nous avons clôturé cette partie par la présentation d'une cinétique d'adsorption et des isothermes d'adsorption conformes à notre étude.

La deuxième partie consiste à l'extraction de la chitine à partir des carapaces des crevettes en éliminant les protéines et les sels minéraux, suivie d'une désacétylation de la chitine par un traitement alcalin pour obtenir le chitosane. Enfin une synthèse de nanochitosane par la méthode de gélification.

La troisième partie consiste à élaborer deux composites (Hydroxyapatite/chitosane) et (nanochitosane /Hydroxyapatite) sur les quels on a appliqué le phénomène d'adsorption du Nickel qui présente des résultats satisfaisant et prometteurs. Finalement, Nous avons terminé ce manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude. Ce travail a introduit un certain nombre de questions, que nous espérons résoudre éventuellement dans le cadre d'une suite à apporter à cette thématique. Celles-ci feront l'objet de perspectives.

Introduction général

Référence

- [1] Trivedi P., Axe L., Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides, *Environmental Science & Technology*, (2000).
- [2] Dong D.M., Hua X.Y., Li Y., Zhang J., Yan D., Chemical processes at the water-manganite (-MnOOH) interface, *Environmental Science & Technology*, 2003.
- [3] Saxena S., D'Souza S.F., Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral, *Environment International*, (2006).
- [4] F. Nemchi, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem, L. Duclaux, Enhancement of Ni²⁺ removal capacity of activated carbons obtained from Mediterranean *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algal species, *J. Environ. Chem. Eng.* (2017).
- [5] Elouear Z., Bouzid J., Boujelben A., Feki M., Jamoussi F., Montiel A., Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials*, (2008).
- [6] Mohammad A., Mohamed NPA., Physico-chemical adsorption treatments for minimization of heavy metal contents in water and wastewaters, *Journal of Scientific & Industrial Research*, (1997) .
- [7] Bailliez S, Nzihou A, Beche E, Flamant G. Removal of Lead (Pb) by hydroxyapatite sorbent. *Process Saf Environ Protect* (2004) .
- [8] Simon FG, Birmann V, Peplinski B. Uranium removal from groundwater using Hydroxyapatite. *Appl Geochem* (2008).
- [9] Choi S, Jeong Y. The removal of heavy metals in aqueous solution by hydroxyapatite/cellulose composite. *Fiber Polym* (2008).
- [10] Gerente, C.; Lee, V.K.C.; Cloirec, P.L.; McKay, G. (2007) Application of Chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*.
- [11] Gamage, A.; Shahidi, F. (2007) Use of chitosan for the removal of metal ion contaminant.
- [12] Ahing, F.A.; Wid, N. (2016) Optimization of shrimp shell waste deacetylation for chitosan production. *International Journal of Advanced and Applied Sciences*.
- [13] L. El Hammari, « Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, (2007).

Introduction général

[14] SOFIA - The state of world fisheries and aquaculture, In. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations: 1996.

[15] Biswadeep, Chaudhuri and all Materials Letters (2013).

[16] H.A. Schwarz, Gesammelte Mathematische Abhandlungen (1890) F.C. Meldrum et al. Chem. Comm. (2000) .

[17] Pielichowska K., Blazewicz S. (2010) Bioactive Polymer/Hydroxyapatite (Nano) composites for Bone Tissue Regeneration. In: Abe A., Dusek K., Kobayashi S. (eds) Biopolymers. Advances in Polymer Science, vol 232. Springer, Berlin, Heidelberg.

*Chapitre I**Biomatériaux et les composites***I. Historique**

"Biomatériau" est un terme polysémique. Les biomatériaux ont été définis comme "des matériaux non vivants utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec des systèmes biologiques" lors de la première réunion à Chester (Royaume-Uni) en 1986. La définition des biomatériaux a été affinée en 1992 lors de la deuxième conférence de Chester sur les biomatériaux : "Les matériaux destinés à interagir avec les systèmes biologiques pour évaluer, traiter, augmenter ou remplacer tout tissu, organe ou fonction du corps".

La notion de « biomatériau » est donc très vaste et regroupe plusieurs produits d'origine naturelle ou artificielle. Quelle que soit alors la définition des biomatériaux, on peut les classer en 4 classes selon leur nature chimique : les métaux et alliages métalliques, les céramiques, les polymères et les matériaux d'origine naturelle [I.1].

Récemment, la recherche scientifique sur les biomatériaux s'est accélérée, et le vocabulaire du domaine s'est enrichi de divers termes : biofonctionnalité, bioactivité, biocompatibilité et biodégradabilité. Le choix d'un biomatériau pour un usage spécifique est toujours une tâche difficile. Cette décision est influencée par les caractéristiques mécaniques, physicochimiques et biologiques de l'implant, ainsi que par le milieu biologique dans lequel il sera implanté. Les biomatériaux (métaux, céramiques, polymères et composites) ont des propriétés différentes selon leur composition. Les métaux et les polymères constituent la majeure partie des biomatériaux utilisés aujourd'hui. En raison de leurs qualités mécaniques exceptionnelles, les métaux sont fréquemment utilisés comme biomatériaux, tandis que les céramiques, malgré leur fragilité, présentent une grande résistance à la corrosion. Les biomatériaux sont divisés en trois groupes en fonction de leur réactivité biologique dans l'environnement physiologique : bioinert, bioactif et biorésorbable.

II. Classification du Biomatériaux :

On trouve différents types des biomatériaux dans la nature (métaux, greffes d'origine biologique, céramique,...), leurs applications biomédicales (prothèses, revêtements prothétiques, comblement de défauts osseux,...). Les propriétés des biomatériaux sont très diverse (stabilité à long terme de l'implant, dégradation contrôlée,...) [I.2]. Il existe donc une grande diversité de biomatériaux que l'on peut classer en quatre grandes catégories suivant leur nature [I.3], biomatériaux métalliques

(Alliages métalliques, métaux purs) ; les biomatériaux polymères ; biomatériaux céramiques Céramiques bioinertes (oxydes, carbures, carbone,...), céramiques bioactives (hydroxyapatite, verres bioactifs, sels de calcium, vitrocéramiques...) ; biomatériaux naturels (d'origine animale (chitine, chitosane, la laine,...), d'origine végétale (cellulose,...)).

II.1 Les métaux et les alliages

Un métal est un matériau extrait d'un minerai. C'est une substance généralement brillante, qui conduit bien l'électricité et la chaleur, On les extrait dans les mines, à partir de minerais retrouvés dans la croûte terrestre [I.3].exemple le fer, cuivre, aluminium et le titane.

Un alliage est un mélange homogène de deux ou plusieurs métaux dans le but d'obtenir des propriétés mécaniques précises. Les métaux sont rarement utilisés à l'état pur. Il permet de combiner les propriétés des différents métaux qui sont mélangés. On peut donc créer des matériaux qui possèdent exactement les propriétés adaptées à des besoins très précis. On peut, par exemple, augmenter la dureté d'un métal et ainsi accroître sa résistance à l'usure tout en conservant une bonne malléabilité. Par exemple les aciers non oxydables les alliages de titane [I.3, I.4].

II.2 Les polymères

Les polymères sont des matériaux organiques constitués de la répétition de monomères, La polymérisation s'effectue suivant deux procédés principaux, addition ou condensation, à la base de la structure tridimensionnelle de la macromolécule, ses propriétés physicochimiques et mécaniques. Le poids moléculaire et le degré de ramification de la molécule régissent la mobilité et l'arrangement spatial des chaînes entre elles [I.5].

Permet des polymères biocompatible [I.6], les acides polyglycoliques (PGA), les acides polylactiques (PLA), les polycaprolactones (PCL), les polypropylènes fumarate (PPF), les polyhydroxyalkanoates (PHA) et les polyorthoesters (POE) .

II.3 Les céramiques

Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins .On distingue les céramiques bio-inertes et les céramiques bioactives.

II.3.1 Les céramiques bio-inertes

Qui ne développent pas de lien avec l'environnement, ils sont utilisés comme matériau de frottement comme l'alumine le zircon [I.7, I.8].

II.3.2 Les céramiques bioactives

Les céramiques bioactives comme matériau de comblement ou d'accrochage en recouvrement de surface comme les phosphates de calcium et les bioverres [I.7, I.9].

II.3.3 Céramique de Phosphate de Calcium

Sont parfaitement tolérées, fragiles et de faible résistance mécanique qui limitent leur utilisation isolée en cas de contrainte importante. Elles possèdent d'excellentes propriétés d'ostéoconduction et de meilleure colonisation (porosité proche de celle de l'os naturel). Leurs compositions chimiques très proches de celle de la phase minérale de l'os, leurs propriétés biologiques et leur biocompatibilité en font d'excellents produits de substitution osseuse en chirurgie maxillo-faciale, neurochirurgie, odontologie et orthopédie.

Les différents produits sont : le phosphate tricalcique β (β TCP), l'hydroxyapatite (HAP) et les produits biphasés (BPC). Les différentes étapes d'élaborations des céramiques sont résumées dans l'organigramme suivant:

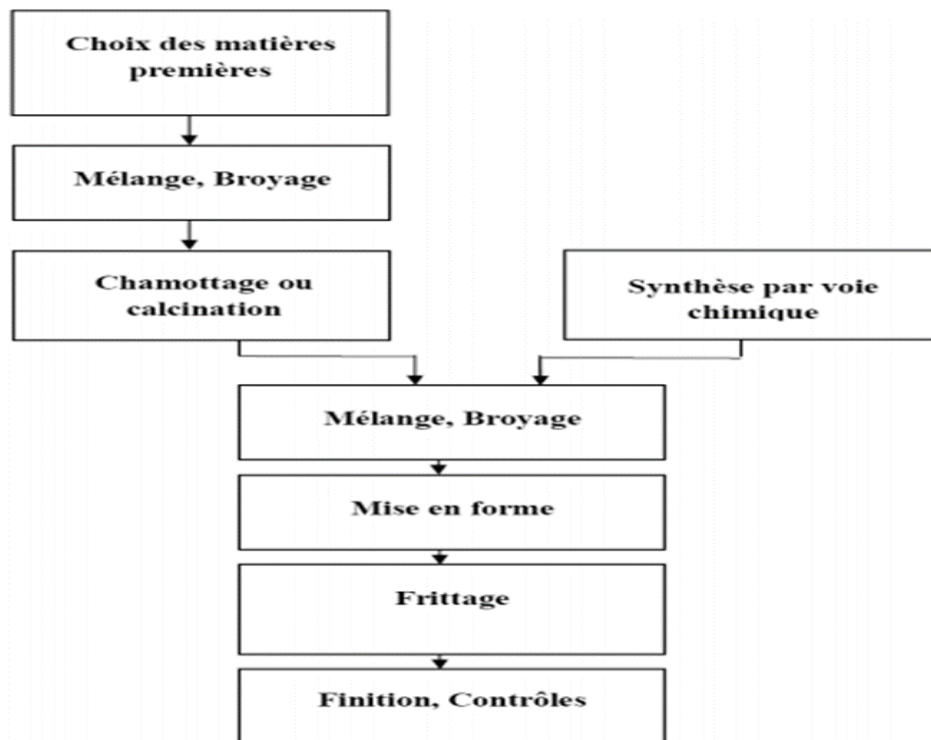


Figure I.1 : Différentes étapes d'élaboration des céramiques [I.10]

Hydroxyapatite

III. Introduction

Différentes matrices apatitiques sont actuellement utilisées, ou en développement, pour stabiliser des déchets provenant de diverses origines : cations métalliques, substances organiques. Parmi celles-ci, les Hydroxyapatite sont couramment étudiées pour piéger et stocker les métaux lourds contenus dans les effluents liquides. Les Hydroxyapatite souvent utilisées en tant que biomatériau, ont également un nombre d'applications croissantes en tant que catalyseur et adsorbant [I.10]. Ces apatites à base de phosphate de calcium qui ne présentent à priori aucun danger pour la consommation humaine [I.11].

IV. Généralités sur l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite est un biomatériau d'espèce minérale de la famille des phosphates, de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, usuellement écrite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ d'origine naturelle ou synthétique. Le HAP stœchiométrique est essentiellement composé de calcium et de phosphore avec un rapport molaire (Ca/P) égal à 1,67. Ce rapport s'est avéré le plus efficace pour favoriser la régénération osseuse [I.12, I.13]. Les Hydroxyapatites sont des matériaux basiques qui présentent l'avantage d'être des matériaux biocompatibles (donc non polluants) [I.14]. L'hydroxyapatite est thermodynamiquement stable à l'état cristallin dans le fluide corporel et a une composition très similaire à celle du minéral osseux [I.15]. Le HAP peut s'intégrer à l'os sans provoquer de toxicité locale ou systémique, d'inflammation ou de réponse du corps étranger [I.16]. Pour ces raisons, HAP a été largement utilisée pour des applications biomédicales, notamment en orthopédie, en odontologie et en tant que matériau de revêtement pour implants métalliques [I.17]. 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.

IV.1 Composition des Hydroxyapatites

Les apatites naturelles les plus courantes sont les phosphates de calcium de stoechiométrie proche de la formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Y})_2$ où ($\text{Y} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$) [I.18]. La plupart des études menées sur les apatites ont porté leur plus grand intérêt aux phosphates de calcium, en raison notamment de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline. Ils forment une famille de composés chimiques de structures et de compositions variables. Ils peuvent apparaître sous différentes formes : hydratés, hydroxydes ou anhydres [I.19, I.20]. Ainsi, en fonction du rapport molaire (Ca/P), nous pouvons définir plusieurs familles d'ortho phosphate de calcium [I.21, I.22].

IV.2 Sources naturelles des Hydroxyapatites

L'hydroxyapatite HAP naturelle est habituellement extraite de sources biologiques ou de déchets comme les os de mammifères (par exemple bœuf, bovins, chameaux et chevaux), de sources marines (naturelle) ou aquatiques (par exemple os de poissons et écailles de poissons), de sources de coquillages (par exemple coques, palourdes, coquilles d'œufs et coquillages), les plantes et les algues ainsi que les sources minérales (par exemple le calcaire) [I.23, I.24].

IV.3 Utilisation des Hydroxyapatites :

L'apatite, principal minéral des roches phosphatées, a pris une importance considérable dans le domaine de la médecine. En effet, les apatites constituent la majeure partie minérale des tissus calcifiés (tels que les os ou les dents) des mammifères. Ainsi les apatites synthétiques sont utilisées comme [I.25] : Revêtement des prothèses en titane, chrome ou cobalt (genoux ou hanches) ; Complément osseux pour les applications dentaires ; Revêtement d'implants dentaires ; Implants oculaires ; Complément nutritionnel pour le traitement de l'ostéoporose (décalcification fonctionnelle).

L'apatite constitue de plus l'une des matières premières les plus importantes de l'industrie des engrais (environ 140 mt par an). L'apatite est aussi utilisée de façon plus marginale pour la chromatographie comme une phase stationnaire dans les colonnes pour la séparation de diverses molécules telle que la vitamine D [I.26.] Depuis quelques années, de nouvelles applications dans le domaine de l'environnement sont apparues. Les apatites sont utilisées pour le traitement des sols chargés en métaux lourds tels que les sols pollués d'anciens sites industriels [I.27, I.28]. Les apatites sont utilisées pour stabiliser les déchets radioactifs [I.14].

IV.4 Méthode d'élaboration

L'Hydroxyapatite peut être d'origine naturelle ou synthétique, plusieurs méthodes de préparation ont été proposées.

IV.4.1 Par voie naturelle :

Il existe deux types de source d'apatites : une biologique comme l'os, les dents, les coquilles d'œufs, les coquillages et la deuxième à partir des dépôts minéraux comme les roches de phosphate [I.29].

IV.4.2 Par voie synthétique :

HAP est utilisée sous plusieurs formes : poudres, granules et blocs poreux. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la synthèse de l'HAP, notamment la synthèse sol-gel [I.30], les réactions hydrothermales [I.31], la méthode ultrasonique et micro-ondes (U-M) [I.32], la méthode de co-précipitation [I.33] et la méthode sonochimique [I.34] comme décrit dans la figure I.2.

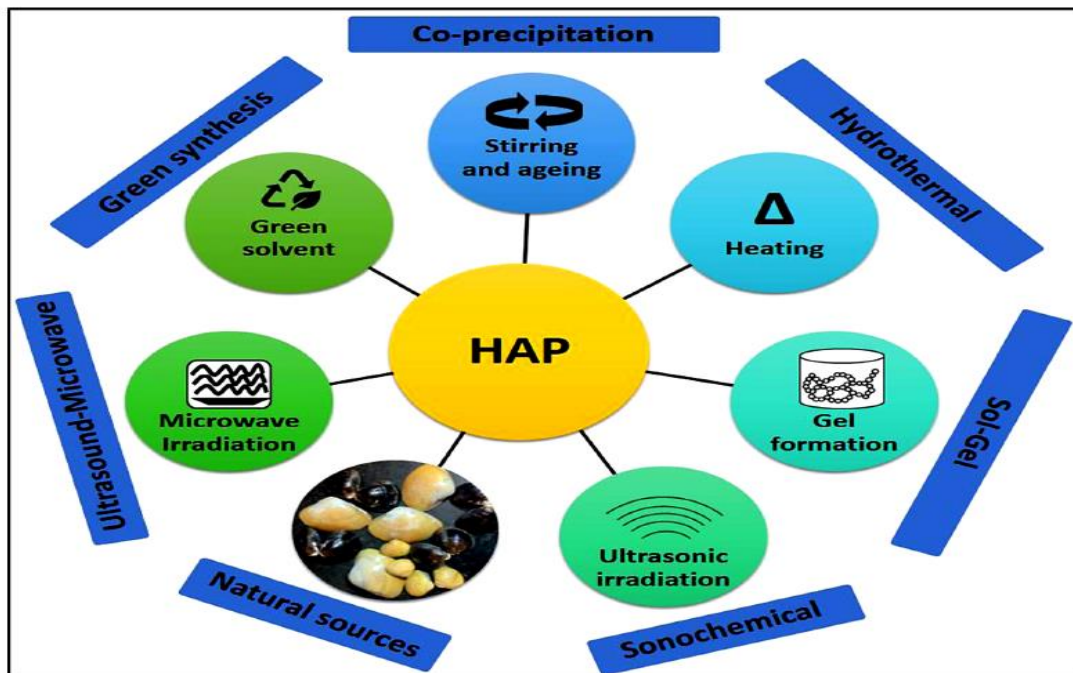


Figure I.2 : Différentes méthodes de synthèse de HAP [I.35].

IV.4.2.1 Synthèse par Co-précipitation.

Le principe général de cette méthode est d'ajouter goutte à goutte ou d'un seul coup un réactif en phase aqueuse à l'autre réactif en phase aqueuse avant de laisser le mélange, mis au pH voulu, sous agitation à une température comprise entre 25°C et 100°C généralement pendant un temps variant de 5h à 24h. Les réactifs communément utilisés peuvent être de deux types :

1) dans le cas d'une neutralisation directe Ca(OH)_2 et H_3PO_4 vont être les réactifs privilégiés et ce choix présente l'avantage de ne pas laisser de contre-ions résiduels [I.36] En revanche les HAP résultantes sont souvent assez carbonatées ce qui peut rendre complexe l'évaluation de leur réactivité basique.

2) dans le cas d'une double décomposition par précipitation continue on utilisera plutôt $\text{Ca(NO}_3)_2$ [I.37] et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [I.38] ou $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ car bien qu'il soit possible de trouver des traces de nitrates et d'ions ammonium dans les HAP finales, ces ions sont facilement éliminés par le chauffage. L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans les risques d'irreproductibilité surtout en termes de stoechiométrie. En effet le nombre de paramètres à contrôler avec précision est plus important pour cette méthode que pour les autres (pH, vitesse d'ajout, température de synthèse, réactifs de départ, vitesse d'agitation...). Mais cette versatilité est aussi l'avantage principal de cette technique puisqu'il est possible de faire varier un à un ces paramètres pour étudier leur impact sur le matériau final en terme de morphologie, de stoechiométrie ou d'activité catalytique et donc d'obtenir une grande variété d'échantillons [I.39]. Avec cette méthode de synthèse les particules obtenues sont souvent plus fines et les surfaces spécifiques plus élevées que celles obtenues pour une synthèse par méthode sèche qui nécessite des températures élevées [I.40].

IV.4.2.2 Synthèse par voie hydrothermale.

La méthode hydrothermale repose sur le mélange direct des réactifs qui sont mis sous pression dans un autoclave à une température donnée. 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 $\text{Ca(NO}_3)_2$ [I.41], [I.42] et Ca(OH)_2 [I.40, I.43] mais également des précurseurs moins usuels tels que CaCO_3 [I.44] 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. Il est aussi fait mention de Na_2HPO_4 [I.45] qui présente le désavantage d'avoir pour contre ion un cation possiblement insérable dans la structure apatite et qui peut avoir une influence intrinsèque sur les propriétés acido-basiques du matériau. Cette méthode a pour avantage d'être simple à mettre en place mais nécessite des temps de synthèse assez longs (plusieurs jours) pour obtenir des HAP pures [I.46]. Elle permet donc d'obtenir de manière assez reproductible des particules de formes relativement homogènes [I.41]. Néanmoins, si certains reportent pouvoir contrôler le rapport Ca/P via cette méthode [I.40], la plupart des articles ne mentionnent pas ce paramètre.

IV.4.2.3 Synthèse par irradiation micro-ondes.

La méthode d'irradiation par micro-ondes est une variante des méthodes plus classiques et utilise donc principalement les mêmes précurseurs (nitrate de calcium et phosphate d'ammonium). En effet par rapport à une synthèse en autoclave classique, le temps de synthèse et la température nécessaires sont largement abaissés. Néanmoins les propriétés, les textures et la morphologie des matériaux obtenus sont modifiées par rapport à une synthèse hydrothermale typique [I.46]. Dans ces synthèses, sont parfois ajoutés des agents chélatants type EDTA qui vont former des complexes Ca-EDTA. De la stabilité de ces complexes dépendra la croissance cristalline de la HAP [I.47]. De même par rapport à la co-précipitation, le temps de synthèse est beaucoup diminué on passe de 19 à 45 minutes contre 5 à 24h dans des cas classiques. De plus cette méthode de chauffage offre l'avantage d'une meilleure reproductibilité, d'une distribution de particules plus étroite et puisque la chaleur est générée de l'intérieur des matériaux et non en provenance d'une source extérieure de chaleur, contrairement aux autres méthodes de chauffage, la température est homogène sur tout le volume de solution [I.47].

IV.4.2.4 Synthèse par voie sol-gel.

La méthode sol gel présente le double avantage d'utiliser des températures très proches de l'ambiante et d'être donc économe en énergie et de permettre un mélange des précurseurs Calcium et phosphore au niveau moléculaire engendrant une augmentation de l'homogénéité de la HAP finale [I.48]. Elle est surtout développée dans le domaine des applications biologiques où elle propose une alternative à la projection thermique pour la fabrication de revêtements constitués de couches minces qui est un procédé difficile à contrôler et qui requiert des températures extrêmement hautes. De plus, elle autorise un

meilleur contrôle de la formation de certaines phases et garantit la pureté de ces dernières [I.49]. En revanche le procédé sol gel présente des risque d'hydrolyse des précurseurs phosphate utilisés [I.50] et réclame une quantité de précurseurs bien plus importante que dans les autres méthodes. Les précurseurs utilisés varient entre des précurseurs classiques tels que $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ou H_3PO_4 et des précurseurs moins classiques comme $(\text{CH}_3\text{O}_3)\text{P}$ ou KH_2PO_4 .

IV.4.2.5 Synthèse par voie solide.

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 stœchiométriques. Les précurseurs utilisés peuvent être un mélange des carbonates de calcium ou de TCP et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 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 $\text{Ca/P} > 1.67$ [I.51].

IV.4.2.6 Synthèse par micro-ondes à ultrasons

Dans cette technique, pendant le mélange du calcium et du phosphate, la solution est soumise à un traitement par ultrasons, puis à un traitement par micro-ondes. HAP a été synthétisé en utilisant la poudre de coquille de *Pomacea sp* avec de l'acide citrique sous radiation ultrasonique ; sous rayonnement ultrasonore. Le précurseur de phosphate a été ajouté à la poudre de coquille pour maintenir le rapport Ca/P de 1,67. Après le traitement aux ultrasons le mélange a été refroidi par micro-ondes, ce qui a permis d'obtenir des HAP avec d'excellentes propriétés [I.52]. Le sel de sodium du acide (poly styrène sulfonique) (PSS) a été utilisé pour synthétiser du carbonate de calcium en mélangeant ce sel avec du chlorure de calcium. Cette source de calcium ainsi que la source de phosphate a été mélangée à un pH basique et chauffée dans un réacteur à micro-ondes. Le produit obtenu a été filé dans une centrifugeuse et lavé. En utilisant l'irradiation par micro-ondes la taille et la morphologie peuvent être contrôlées [I.53].

IV.5 Structure des HAP

Les HAP sont connues pour cristalliser en symétrie hexagonale. L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP) de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la famille cristallographique des apatites de formule générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$ [I.54, I.55], composés

isomorphes possédant la même structure hexagonale. L'HAP a une composition théorique massique de 39,68% de calcium et 18,45% de phosphore avec un rapport molaire (Ca/P) égal à 1,667. La structure cristalllographique de la maille d'HA est présentée dans la figure I.3. Cette maille cristalline présente deux types de tunnels notés I et II, perpendiculaires au plan (001) (parallèles à l'axe Oz).

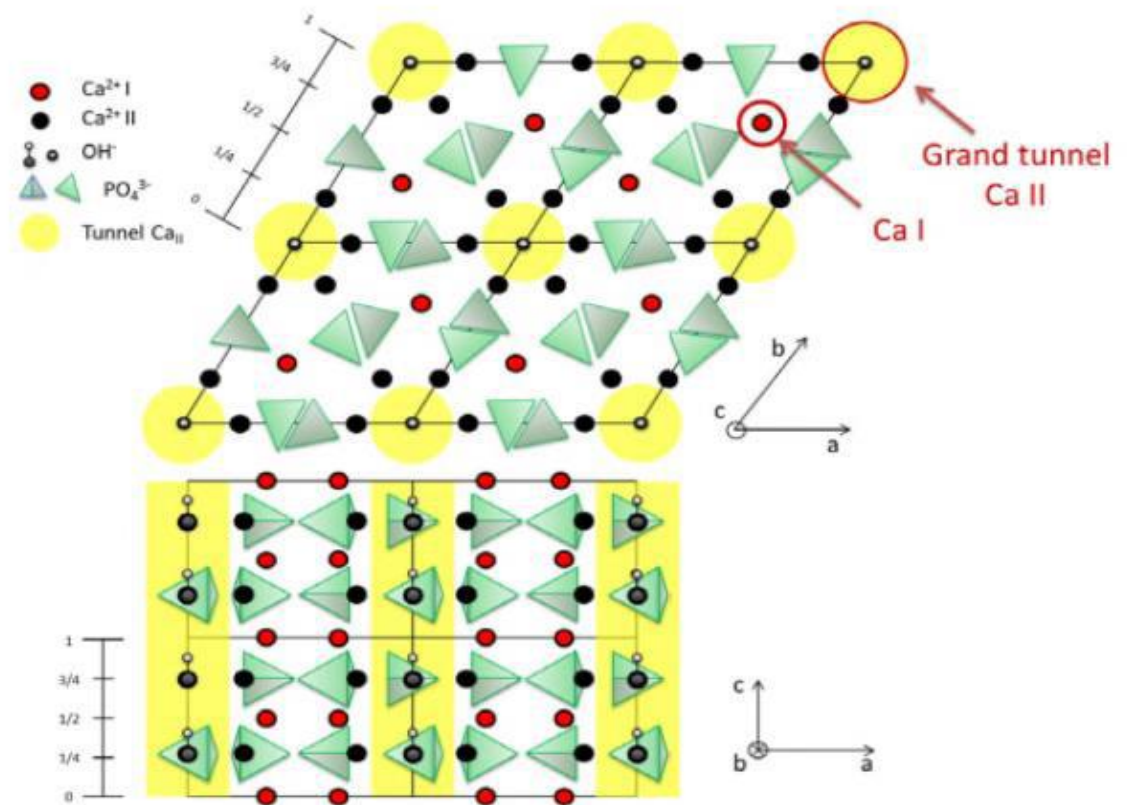


Figure I.3 : Projection de la structure de HAP sur les plans (001) et (010) [I.60].

IV.6 Propriétés de l'hydroxyapatite

Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P de la structure cristalllographique et de la surface spécifique [I.56].

IV.6.1 Stabilité chimique :

L'hydroxyapatite possède une stabilité chimique très importante, en milieu de pH neutres et basiques, qui est liée à sa faible solubilité rétrograde : elle diminue quand la température augmente [I.57] ; et aux groupes fonctionnels de sa surface. Ces deux derniers sont considérés comme les principaux facteurs de rétention des métaux lourds [I.58]. De plus, le réseau apatitique se restaure naturellement par accumulation d'énergie [I.57].

IV.6.2 Stabilité thermique :

La stabilité thermique des apatites dépend fortement de leur composition, de l'environnement et de la température de frittage [I.59]. Elles sont thermodynamiquement très stables [I.60]. En raison de sa structure stable, l'HAP ne se décompose, en absence de l'eau, qu'à des températures très élevées, Le comportement des phosphates de calcium à haute température dépend notamment du rapport molaire Ca/P, telle que la calcination d'une hydroxyapatite à des températures élevés dont le rapport Ca/P est supérieure à 1,67 conduit à une hydroxyapatite stoechiométrique [I.61].

IV.7 Solubilité de l'hydroxyapatite

La solubilité est contrôlée par l'équilibre thermodynamique de dissolution précipitation mais également par les équilibres acido /basiques des ions phosphates et calcium, et par le processus interfacial d'adsorption-désorption. En effet, l'hydroxyapatite placée au contact d'une solution aqueuse est capable de libérer ou de fixer des quantités non négligeables d'ions calcium et phosphates avant d'atteindre l'équilibre de dissolution –précipitation [I.62, I.63]. Il a été montré que ces ions contrôlent en partie l'équilibre de dissolution, et sont à l'origine des dissolutions incongruentes observées par certains auteurs [I.64, I.65]. La solubilité de l'HAP dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité...).

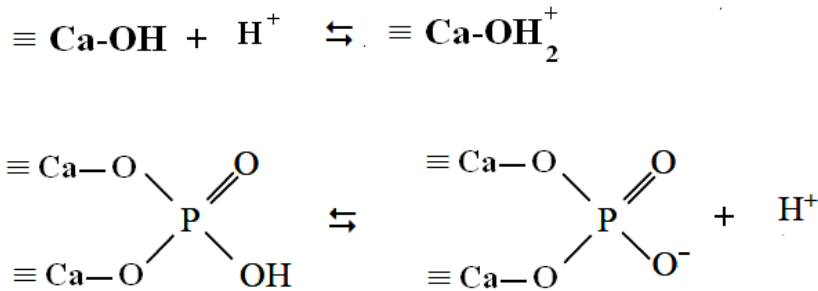
Notons par exemple que la présence de carbonates dans l'HAP augmente sa solubilité tandis que la présence de fluorures la diminue [I.66].

IV.8 Origine de la charge de la surface de l'hydroxyapatite

Les apatites possèdent incontestablement une charge de surface puisque cette dernière a été mise en évidence par exemple par des mesures de potentiel zéta. Cependant, quelle est l'origine de cette charge de surface ? En se basant sur des considérations d'ordre cristallographique, de la solubilité de l'hydroxyapatite [I.67, I.68] et d'évaluations de la concentration en sites de surface à l'aide de traceurs radioactifs ^{45}Ca et ^{32}P , plusieurs auteurs [I.69, I.70] ont supposé l'existence des sites suivants :



Ces groupements sont susceptibles d'adsorber ou de libérer les ions H^+ selon les réactions suivantes :



Les groupements $= PO^-$ et $= CaOH_2^+$ sont les sites prédominants pour une valeur de pH proche du pH_{ZPC} (charge nulle de la surface). Les sites $\equiv POH$ et $\equiv CaOH$ deviennent quant à eux significatifs, respectivement pour une valeur de pH inférieure et supérieure au pH_{ZPC}

Figure I.4

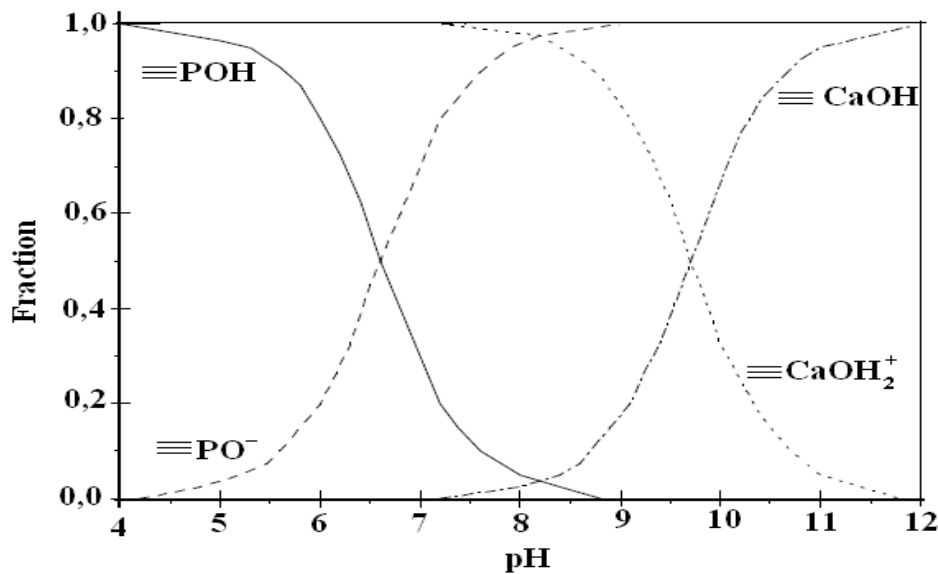
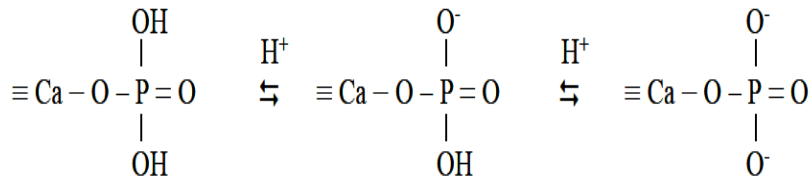
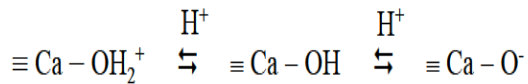


Figure I.4 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH d'après les travaux de Wu et col. [I.71].

Wu et col. [I.71] ont montré que les groupements phosphates peuvent être liés à un seul atome de calcium de surface pour assurer l'électroneutralité de l'interface. Les équilibres de protonation et déprotonation des groupements de surface ont été définis comme suit :



IV.9 Greffage de l'hydroxyapatite

IV.9.1 Greffage par des ions

IV.9.1.1 Dopage par l'euporium

L.V. Constantin [I.72] et ses collègues, ont réalisé le dopage de L'HAP par l'euporium. Les analyses de DRX préliminaires ont montré que Eu^{3+} a été greffé avec succès dans HAP, et nulle autre phase cristalline n'a été découverte à côté de la phase hydroxyapatite. Les échantillons Eu/HAP préparés conservent leur homogénéité régulière, et les résultats préliminaires des analyses dévoilent que l'hydroxyapatite pourrait être utilisée dans le champ d'environnement, en raison des propriétés physico-chimiques spécifiques qui permettent de fixer l' Eu^{3+} dans sa structure sans changement important de la structure.

IV.9.1.2 Dopage en zinc

Le dopage en zinc apporte des propriétés intéressantes : il modifie les processus de dissolution/précipitation et accélère la dégradation de l'hydroxyapatite. Au niveau cellulaire il inhibe les fonctions ostéoclastiques en favorisant la formation osseuse. Le zinc semble donc apporter des bénéfices comparés à l'utilisation d'une hydroxyapatite non-dopée. Cependant, une trop forte concentration en zinc peut entraîner une diminution de la solubilité de l'apatite [I.73].

IV.9.2 Greffage des polymères

Un certain nombre de composites hydroxyapatite-polymère ont été créés pour compenser la faiblesse mécanique de l'HAP [I.74]. Les composites HAP /polymères présentent une excellente activité biologique en raison de la teneur en HAP dans le

composite, et peut être adapté à répondre aux exigences de souplesse et de ténacité pour les substituts osseux. Les propriétés physiques et mécaniques des composites HAP / polymères sont influencées non seulement par la structure du polymère, la taille des particules et la fraction volumique de l'HAP, mais aussi par adhésion interfaciale entre le remplissage de l'HAP et la matrice du polymère. L'adhésion est généralement faible en raison d'importantes différences chimiques entre l'HAP et les polymères [I.75]. Il ya plusieurs polymères disponibles dans la nature qui peuvent être utilisé comme liant pour l'HAP, on site comme exemples [I.76]: les polyesters synthétiques biodégradables tels que poly (acide lactique) (PLA) et poly (lactide-co-glycolide) (PLGA) [I.77], le polymère acide phosphonique vinyle (PVA), le chitosane....etc.

Le Chitosane

V. Introduction

Compte tenu de la population mondiale, de la disponibilité des ressources naturelles, et les préoccupations liées à l'environnement, l'utilisation de matériaux bioressources fabriqués à partir de ressources naturelles est donc considérée comme une excellente solution d'origine biologique fabriquée à partir de ressources naturelles est donc considéré comme une excellente technique pour résoudre ce problème. Divers types de matériaux bioressources ont été développés depuis la recherche à l'échelle du laboratoire jusqu'à la commercialisation industrielle. Les matériaux bioressources sont polyvalents dans de nombreux secteurs de recherche tels que les pièces automobiles, la technologie médicale, les dispositifs électroniques et les matériaux d'infrastructure. Parmi les nombreux types de matériaux bioressources, le chitosane est considéré comme l'une des sources les plus efficaces [I.78].

VI. Généralités sur le chitosane

VI.1 La chitine

La chitine est le polysaccharide le plus abondant dans la biomasse après la cellulose, elle se trouve en énorme quantité dans l'environnement [I.79]. Elle est présente dans la plupart des familles des espèces vivantes, et constitue le polymère de structure des cuticules ou exosquelettes des arthropodes (crustacés, insectes, arachnides), de l'endosquelette des céphalopodes (calamars, seiches). Elle est également présente dans les parois cellulaires et la matrice extracellulaire de la plupart des champignons, de certaines levures et algues ; Il s'agit d'un copolymère linéaire constitué d'unités D-glucosamine et N-acétyl-D-glucosamine reliées par une liaison glycosidique [I.80, I.81]. La chitine, dont la structure chimique est représentée sur la figure.5, contient un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [I.82]. Elle est insoluble en milieu aqueux et dans les solvants organiques usuels [I.80]. La chitine se dissout difficilement dans les solvants et pratiquement insoluble dans l'eau, on ne peut l'utiliser que sous forme de chitosane [I.81, I.83].

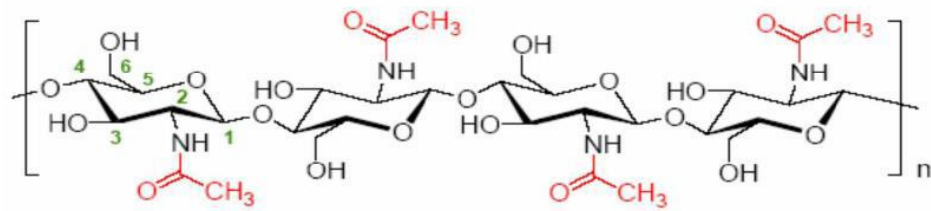


Figure I.5 : la structure chimique de la chitine [I.84].

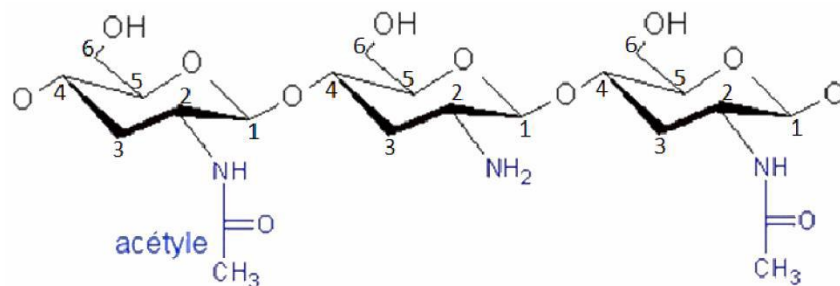


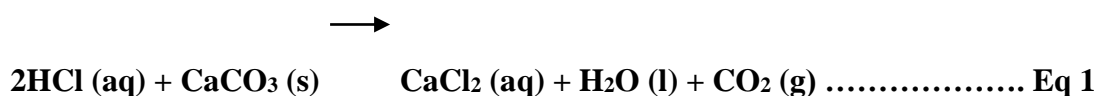
Figure I.6 : Représentation générale de la chitine comme copolymère de glucosamine et N-acétylglucosamine [I.84].

VI.1.1 Extractions de la chitine

La production typique du chitosane à partir des carapaces des crustacés est composée généralement de quatre étapes de base : la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et la désacétylation [I.85, I.86].

VI.1.1.1 Déminéralisation

Le traitement acide élimine les minéraux qui passent en solution sous forme de sels. Pour des raisons économiques, l'acide hydrochlorique (HCl) est privilégié. La concentration minimale, pour mener cette étape, est déterminée par l'équation chimique (Eq 1) de la réaction entre l'élément minéral majoritaire, le carbonate de calcium et HCl. En principe, la déminéralisation est complète dès lors où les proportions sont stoechiométriques, mais dans la pratique on utilise des solutions en excès.



Les concentrations en HCl rencontrées sont comprises entre 0,5 et 11 N et le ratio substrat/solvant entre 1:10 et 1:40. Le temps de la déminéralisation varie entre 15 min et 48 h et la température de réaction est choisit entre l'ambiante jusqu'à 50 °C 31,32[I.83, I .84]. La prolongation de la durée du traitement, une température élevée et une solution acide trop concentrée conduisent à l'hydrolyse des liaisons glycosidiques et par conséquent à la dépolymérisation de la chaîne carbonée de la chitine et du chitosane, ce qui provoque une diminution de la masse moléculaire [I.85, I.86].

VI.1.1.2 Déprotéinisation

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Ces protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO, Ca(OH)₂ ou NaPO₄, à des concentrations variables de 0.1 à 5 mol/L. la solution d'hydroxyde de sodium (10 % massique) est la plus souvent utilisée pour solubiliser les protéines. Selon un ratio compris entre 1:10 et 1:40, la durée du traitement basique est de l'ordre de 0.5 à 72 heures à des températures comprises entre 50° et 100°C. Ces deux paramètres sont liés. La durée de la réaction doit être augmentée si la température est basse, et réciproquement. L'augmentation de la concentration, de la durée et de la température de réaction améliorent la déprotéinisation [I .87]. Cependant, tout comme la déminéralisation, les conditions drastiques de la déprotéinisation modifient la structure originelle de la chitine.

VI.2 Le chitosane

Le chitosane est un copolymère naturel, non toxique, biodégradable, linéaire et flexible de 2-acétamido-2-déoxy-β-D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy-β-D-glucopyranose, possédant des propriétés antibactériennes. C'est un polysaccharide comme la cellulose. Cette macromolécule est obtenue par N-déacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine, extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes [I.88]. Il est disponible sous forme de solutions, granules, poudre ou fibre. Le chitosane disponible sur le marché a un DDA de 70 à 90 % [I.89].

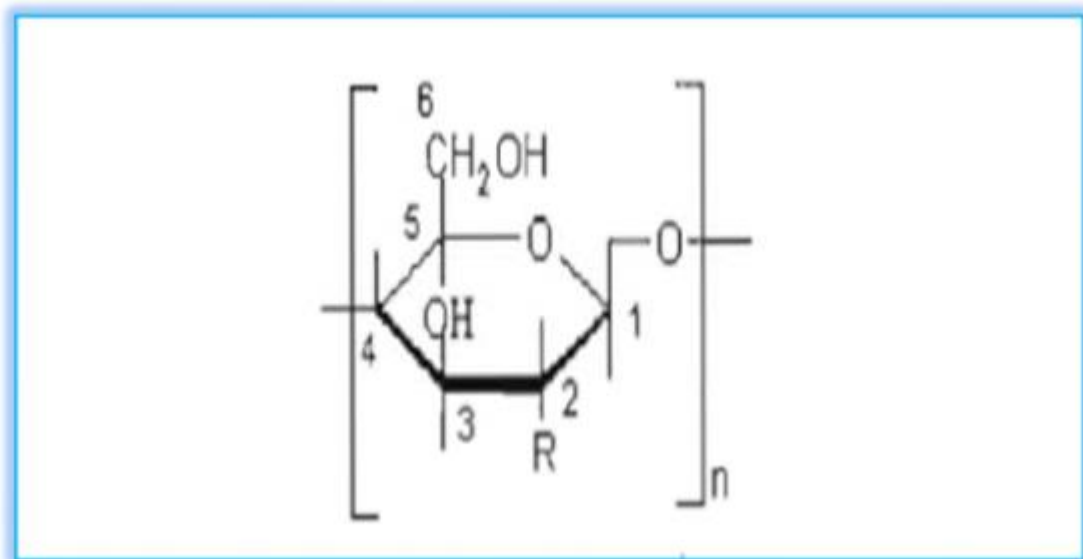


Figure I.7 : Structure chimique d'un monomère de chitine ou de chitosane [I.90].

Le chitosane est une macromolécule présente sur la carapace des crustacés et des crabes ainsi que sur certains champignons. Le chitosane est utilisé pour régénérer les tissus, particulièrement les tissus osseux.

VI.2.1 Structure du chitosane

Le chitosane complètement désacétylé est un polysaccharide régulier composé d'unités de glucosamine unies par des liens glycosidiques β (1-4). La structure du chitosane ne diffère de la structure de la cellulose que par la présence d'un groupe amine en position deux (C2) au lieu d'une fonction alcool (-OH) pour la cellulose. Cette particularité structurale confère au chitosane une plus grande variabilité au niveau des groupes fonctionnels [I.91]. La présence de trois groupes fonctionnels nucléophiles distincts par unité entraîne une souplesse potentielle des transformations chimiques régiosélectives. En ordre croissant de réactivité nucléophile, chaque unité de chitosane présente les groupes fonctionnels suivants: une fonction alcool secondaire en position 3 (C3), une fonction alcool primaire en position 6 (C6) et une fonction amine primaire en position 2 (C2). Grâce à ses groupements amines libres, ce composé possède des propriétés très intéressantes. Le chitosane en solution acide faible, possède une charge positive alors que la plupart des polysaccharides sont chargés négativement [I.92].

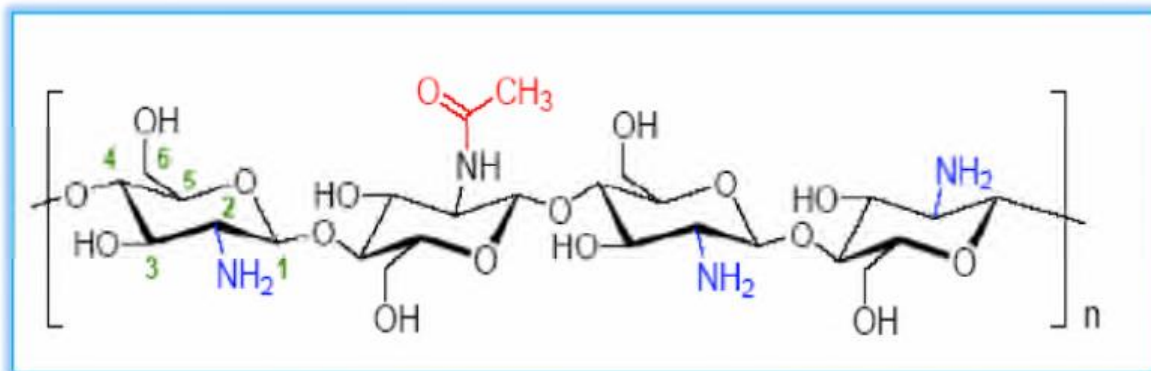


Figure I. 8 : structure chimique du chitosane [I.95].

VI.2.2 Production de chitosane à partir de la chitine

Les techniques actuelles permettent d'obtenir une chitine partiellement purifiée en effectuant une déminéralisation et une déprotéinisation de la carapace de crustacés (crevettes dans notre cas). En partant de la chitine, on peut moduler le degré d'acétylation (DA) et la masse molaire du polymère, pour obtenir des chitosanes variés grâce à des hydrolyses basiques contrôlées. Si l'extraction de la chitine est aujourd'hui facilement réalisable, l'étape la plus délicate reste la désacétylation qui nécessite de substituer suffisamment de groupements acétyles pour aboutir au chitosane, ce qui peut entraîner une réduction excessive de la longueur de la chaîne du polymère. En jouant sur la durée du traitement alcalin et sur la température, il est possible d'obtenir différents grades de chitosane à partir d'une même chitine.

Un DA inférieur à 10 % est rarement atteint par un procédé simple. La désacétylation totale nécessite plusieurs étapes. L'échantillon étant soit lavé, soit dissous et re-précipité entre deux cycles. La désacétylation est généralement effectuée par un traitement à la soude ou à la potasse concentrée (40-50 %) à une température ≥ 100 °C, pendant au moins 30 minutes pour enlever certains ou tous les groupements acétyles de la chitine [I.96].

La désacétylation ne peut pas être réalisée avec un réactif acide [I.91]. Il y a plusieurs facteurs qui affectent le rendement de la désacétylation comme la température, la durée du traitement, la concentration d'alcalin, les traitements préalables pour l'obtention de la chitine, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, la densité de la chitine et la taille des particules. Compte tenu de tous ces paramètres, l'objectif idéal de la désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé, non

réticulé et suffisamment soluble dans les acides organiques communs dilués (acides acétique, lactique et citrique).

La chitine peut être convertie en chitosane par :

- Voie chimique : une désacétylation alcaline homogène ou hétérogène (la plupart de ces méthodes utilisent NaOH ou KOH [I.97]).
- Voie enzymatique : avec la chitine désacétylase qui catalyse l'hydrolyse des liaisons N acétamide de la chitine [I.98].

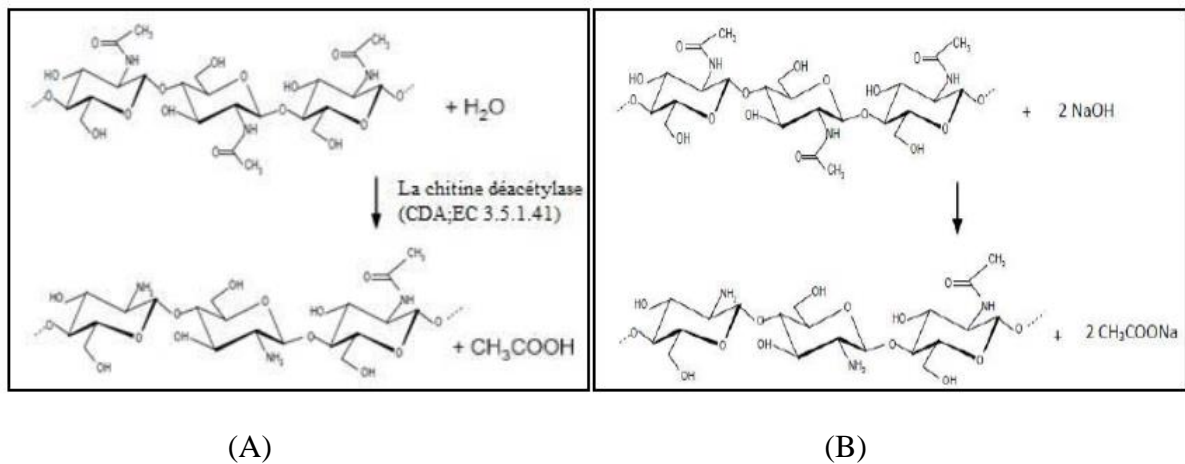


Figure I.9 : (A) La désacétylation enzymatique ; (B) la désacétylation chimique de la chitine [I.99].

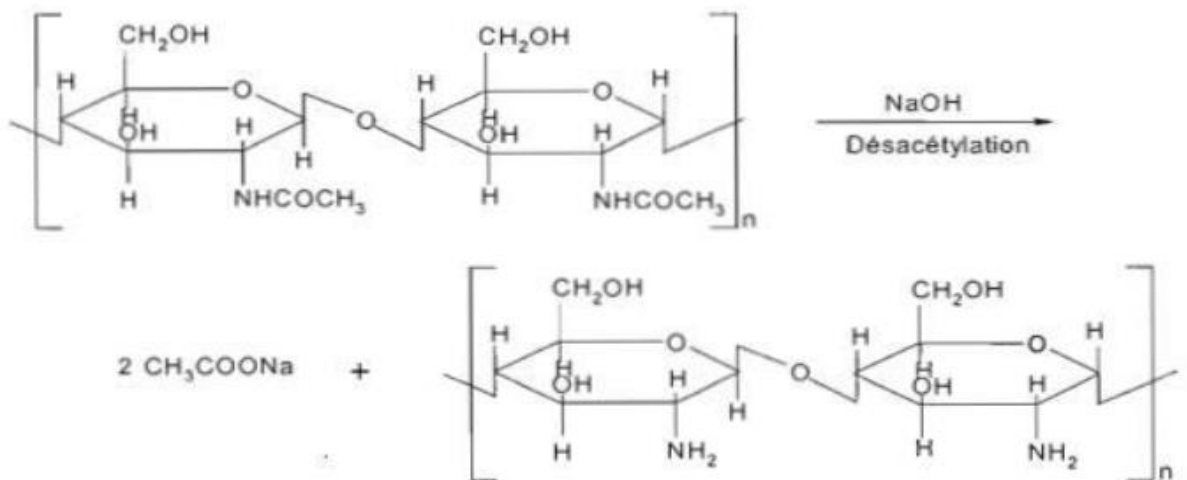


Figure I.10 : La réaction de désacétylation de la chitine [I.93].

VI.2.3 Caractérisation physico-chimique du chitosane

Le chitosane est un biopolymère linéaire polycationique, possédant un poids moléculaire élevé et une certaine solubilité dans l'acide acétique. Sa charge positive partielle, due à la prolongation des groupements amines en solution, lui confère ainsi d'intéressantes propriétés en termes d'adsorption de composés organiques [I.95]. Il importe aussi de souligner qu'il présente, vis-à-vis d'une grande variété de colorants, des capacités d'adsorption souvent supérieures à celles des charbons actifs commerciaux [I.96] ; Le chitosane peut être caractérisé par [I.97]:

La matière première dont il est issu ;

- ❖ Son degré d'acétylation ;
- ❖ Son poids moléculaire ou sa viscosité ;
- ❖ Sa pureté.

VI.2.3.1 Détermination du degré de désacétylation (DDA)

Le degré de désacétylation représente la proportion d'unités amine-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques. Le paramètre DDA est extrêmement important car il influe directement sur le comportement de ce polymère en solution, à savoir [I.98] :

- ❖ La solubilité du chitosane ;
- ❖ La flexibilité des chaînes macromoléculaire ;
- ❖ La conformation du polymère ;
- ❖ La viscosité des solutions.

De nombreuses techniques permettent la caractérisation du DDA du chitosane comme la spectrophotométrie IR, la RMN du proton (¹H) liquide, de l'azote (¹⁵N) et du carbone (¹³C) [I.99]. Le dosage conductimétrique et le titrage potentiométrique sont des méthodes sûres et justes pour déterminer le DDA ; Ce sont aussi des méthodes simples et peu coûteuses comparées aux autres méthodes d'analyse. Elles consistent à solubiliser du chitosane dans un excès d'acide chlorhydrique et ensuite dosé par une solution d'hydroxyde de sodium [I.100, I.101].

VI.2.3.2 Détermination de la masse molaire (MM)

Deux techniques sont principalement employées pour déterminer la MM du chitosane:

La viscosimétrie et la chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière [I.102]. La plus employée est la viscosimétrie. Elle nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink afin de déterminer la viscosité [I.103].

$$\eta = K Ma$$

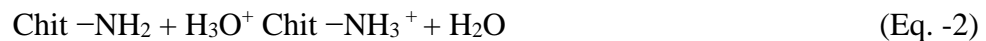
η : la viscosité intrinsèque.

M : le poids moléculaire moyen du polymère.

K et a : des paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une température donnée.

VI.2.3.3 La solubilité

Le chitosane est soluble dans les acides faiblement dilués (comme l'acide acétique, lactique, citrique,...) à des $\text{pH} < 6,0$ formant des sels. La solubilité du chitosane varie en fonction de son DDA et la méthode de la désacétylation mise en oeuvre. La distribution des groupes N- acétyl sur la chaîne polymérique peut contrôler aussi la solubilité des solutions données [I.103]. La solubilité du chitosane dépend de son DA cependant l'équilibre entre les fonctions amines du chitosane et les ions hydroniums est alors établi [I.102, I.104]:



VI.2.3.4 La cristallinité

La cristallinité de la chitine et du chitosane est un paramètre important. Elle contrôle un certain nombre de propriétés de gonflement dans l'eau et les propriétés diffusionnelles. Les chaînes de polymères peuvent être agencées de différentes manières suivant l'origine du matériau [I.98].

VI.2.4 Intérêt du chitosane

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études pour en développer ne cessent de se multiplier à cause de ses propriétés physico-chimiques et biologiques, de plus, son coût de fabrication est peu élevé [I.96]. Le chitosane joue un rôle important dans divers domaines comme les industries d'alimentations, de textiles, et de produits de beauté en plus des applications environnementales et biomédicales [I.103].

Tableau I.1 : Quelques applications du chitosane dans différents domaines d'exploitation [I.104].

Domain d'exploitation	Application
Biomédicale	Activité biologique (antifongique, antimicrobien, anti-infectieux), lentilles de contact, ophtalmologie, favorisation de la croissance du tissu.
Cosmétiques	Crème, shampooing, produits hydratants démêlant, les laques pour les cheveux.
Agriculture	Protection des plantes, augmentation des rendements de récoltes, traitement des sols
Traitement des Eaux	Agent flocculant de cations, Diminution des pouvoirs séquestrant (métaux lourds, colorants... etc.).
Clinique	Membrane de dialyse, pansements, matrice pour la régénération des os et de substitué de cartilage.
Pharmaceutique	Commandé des micros capsules, transporteur des médicaments produits dermatologic (traitement de l'acné).
Autres	Textiles (propriétés antibactériennes, résistance au mouillage), dentisteries (implants dentaires), additives alimentaires des animaux

VI.2.5 Modification du chitosane

Le chitosane est un matériau qui peut être modifié de manière relativement facile par voie physique ou par voie chimique (greffage de groupements fonctionnels spécifiques). Ces modifications ont pour but d'augmenter les performances de fixation (augmenter les sites fonctionnels), d'améliorer la sélectivité (en apportant des groupements spécifiques qui conduisent éventuellement à changer le mécanisme de fixation), d'accélérer le mécanisme de transfert (en minimisant la résistance aux mécanisme de transfert), de stabiliser le matériau (en limitant la dégradation ou la solubilisation du polymère), ou encore d'étendre le champ d'application du bioadsorbant (en modifiant en particulier la plage de pH)

VI.2.5.1 Modifications physiques :

La solubilité du chitosane en milieu acide permet de décliner le chitosane sous différentes formes. Le chitosane est mis en solution d'acide acétique avant d'être extrudé dans un fluide (air, gaz, solution...) au travers d'une aiguille à débit relativement lent pour préparer des

billes hydrogel [I.105], ou au travers d'une filière à débit plus élevé pour préparer des fibres. Dans le cas de la préparation des membranes la solution de chitosane est étendue sur une surface lisse [I.103]. L'étape de neutralisation est une étape commune à tous les conditionnements. Dans le cas des billes de chitosane, les dimensions obtenues vont généralement de quelques centaines de microns à quelques millimètres.

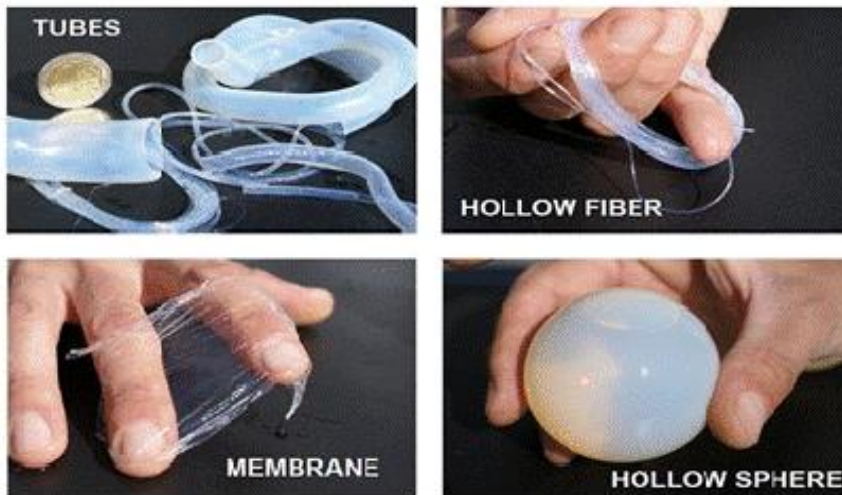


Figure I.11 : Différentes formes de chitosane [I.106]

VI.2.5.2 Modifications chimiques :

La modification chimique du chitosane peut répondre à différents objectifs :

- 1) Renforcement de la stabilité du chitosane.
- 2) Augmentation des capacités de fixation
- 3) Amélioration de la sélectivité de fixation.

Le chitosane étant soluble dans la majorité des solutions acides, il est nécessaire de renforcer sa stabilité chimique. Ceci peut être réalisé par une réticulation du polymère. Ce procédé consiste à créer de nouvelles liaisons entre les chaînes du biopolymère pour diminuer sa sensibilité à l'hydrolyse des liaisons β (1 \rightarrow 4). Divers agents réticulants ont été expérimentés, tels que l'épichloridrine (EPI), l'éthylène di-glycidyl-éther, l'hexaméthylène disocyanate ou les cyclodextrines, mais la majorité des travaux publiés sur la réticulation du chitosane utilisent le glutaraldéhyde (GLU) comme agent réticulant [I.107]. Dans ce

type de réaction l'aldéhyde réagit avec les groupements aminés portés par le chitosane pour former une liaison imine. La réaction de l'aldéhyde avec la fonction aminée réduit la réactivité de l'azote pour les mécanismes de complexation.

Les Composites

VII. Introduction

Les matériaux hybrides ``organique-inorganique`` représente actuellement un gros potentiel de travaux, ils ont fait l'objet d'un intérêt immense des travaux actuels, en permettant d'avoir à la fois des matériaux avec des propriétés inorganique et des propriétés des polymères. Cette symbiose entre deux mondes de la chimie a amené à des propriétés nouvelles. Récemment, de nombreuses essais ont été effectuée concernant la préparation de nouveau matériaux à base de chitosane et des matériaux céramiques cristallins tel que Hydroxyapatite [I.108].

VII.1 Définition

Le composite hydroxyapatite / chitosane est un matériau biopolymère unique qui a été exploré récemment pour diverses applications biomédicales. Le composite est biodégradable et biocompatible [I.109]. Des travaux antérieurs ont démontré que les composites de HAP/chitosane ont une grande résistance mécanique, lorsque des conditions de traitement sont optimisées [I.99], ainsi l'incorporation de HAP dans le chitosane a été réalisée pour améliorer sa résistance mécanique et augmenter l'ostéoconductivité (régénération de l'os) [I.110]. Récemment, le composite HAP /chitosane a attiré une attention considérable en tant que substitut osseux dans les tissus. Une autre étude de l'adsorption des protéines sur le composite HAP /chitosane sera cruciale pour éclairer le mécanisme y compris la biocompatibilité HAP /chitosane et la croissance osseuse chez le corps humain [I.107]. Il a été aussi prouvé que les composites HAP/Cs peuvent améliorer l'efficacité régénératrice des tissus [I.106].

VII.2 Etude des interactions organique/inorganique

Les fonctions réactives du chitosane sont les groupements alcool, amide et amine formant des liaisons hydrogène, covalentes ou ioniques, sur cette base, Xianmiao et al. [I.111] proposent une possible interaction entre l'amine du glucosamine du chitosane et les groupements hydroxyles de l'Hydroxyapatite.

Ils constatent en effet un déplacement des bandes des groupements polaires du chitosane et une disparition de la bande des OH de l'apatite. A ces arguments vient s'ajouter une diminution de la cristallinité du chitosane en présence des nano particules d'apatite ce qui permet aux auteurs de supposer une interaction de type liaison hydrogène entre les deux

phases. Fang et al .[I.112] proposent, quant à eux, une possible liaison de coordination entre le calcium et la fonction amide du chitosane en se basant sur un décalage observé sur le spectre infrarouge de la bande des amides II (C-N),selon eux, l'amide formerait un complexe avec le calcium grâce à une stabilisation par des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau environnantes[I.113].

VII.3 Application

Le composite Hydroxyapatite/Chitosane est un biopolymère unique qui a été exploré récemment dans diverses applications biomédicales, environnementale [I.114].

VII.3.1 Application biomédicale

Des travaux antérieurs ont démontré que les composites de HAP/chitosane ont une grande résistance mécanique, dans des conditions de traitement optimisées [I.115], ainsi l'incorporation de HAP dans le chitosane a été réalisée pour améliorer sa résistance mécanique et augmenter l'ostéoconductivité (régénération de l'os) [I.116]. Récemment, le composite (HAP /chitosane) a attiré une attention considérable en tant que substitut osseux dans les tissus. Une autre étude de l'adsorption des protéines sur le composite (HAP /chitosane) sera cruciale pour éclairer le mécanisme y compris la biocompatibilité (HAP /chitosane) et la croissance osseuse chez le corps humain [I.117]. Il a été aussi prouvé que les composites (HAP/Chitosane) peuvent améliorer l'efficacité régénératrice des tissus [I.118].

VII.3.2 Application environnementale

L'adsorption de métaux lourds en solution par les composite chitosane a été massivement étudiée et fait le recensement de plusieurs travaux qui ont été effectuées sur le cadmium, le mercure, le plomb, le chrome, le cuivre, le nickel et le zinc, aussi ils ont utilisées pour adsorber des éléments ioniques en solution, dont les colorants anioniques [I.119, I.120].

Références

- [I.1] Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., et al, *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*, 2nd Ed. Boston: MA : Elsevier Academic Press, 2004.
- [I.2] M. Arioua, thèse d'état, Institut national des sciences appliquées de Lyon, école doctorale des matériaux de Lyon, élaboration et caractérisation d'un substitut osseux poreux à base de verre bioactif, 2007.
- [I.3] L. Hench, *Bioactive materials: the potential for tissue regeneration*, Founders Award, Society for Biomaterials 24th annual Meeting, San Diego, 1998.
- [I.4] C. Chaussin et G. Hilly, *Métallurgie, élaboration des métaux*, édition Dunod Paris, 1972
- [I.5] J.-L. Halary et F. Lauprêtre, *De la macromolécule au matériau polymère*, Belin, coll. Échelles, 2006
- [I.6] L.G. Donaruma, L. L. Hench, E. C. Ethridge, *Biomaterials - an interfacial approach*, Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1983
- [I.7] J.L. Chermant, «*Les céramiques thermomécaniques*, » Presses du CNRS, ISBN 2-87682-021-8, (1989).
- [I.8] S. F. Hulbert, L. L. Hench, D. Forbers, *History of bioceramics*, Ceramics International, 1982
- [I.9] Levin and D. Brandon, «*Metastable alumina polymorphs: crystal structures and Transition sequences*», J. Am. Ceram. Soc., .81, 1998.
- [I.10] -Masato Wakamura, Kazuhiko Kandori, Tatsuo Ishikawa, *Materials Science and Engineering*, (2008).
- [I.11] -P.J. Pantiex, «*Synthèse et caractérisation de conducteur ionique à structure apatitique*», Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2005).
- [I.12] M. Akram, R. Ahmed, I. Shakir, W.A.W. Ibrahim, R. Hussain, *Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural resources*, J. Mater. Sci. 49 (2014).
- [I.13] A.L. Boskey, *Natural and Synthetic Hydroxyapatites. Biomaterials Science: an Introduction to Materials: third ed., Third Edit*, Elsevier, (2013)
- [I.14] N. Filali, «*utilisation des composés naturels (phosphate) dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds* », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, (2015)
- [I.15] M. Sadat-Shojai, M.T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, *Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures*, Acta Biomater. (2013).

- [I.16] P. O'Hare, B.J. Meenan, G.A. Burke, G. Byrne, D. Dowling, J.A. Hunt, Biological responses to hydroxyapatite surfaces deposited via a co-incident microblasting technique, *Biomaterials* (2010).
- [I.17] A.A. Hendi, Hydroxyapatite based nanocomposite ceramics, *J. Alloy. Comp.* (2017).
- [I.18] R. Tisserand, Thèse de Doctorat, (2004).
- [I.19] K. Aggoun, H. Benmouffok, « Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux », Mémoire Master, Université A. Mira de Bejaia, (2014).
- [I.20] L. El Hammari, « Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques: processus d'adsorption », Thèse de doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, (2007).
- [I.21] O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, (2007).
- [I.22] F. Errassifi, « Mécanisme d'adsorption du risedronate par des phosphates de calcium biologique : application aux biomatériaux », Thèse de doctorat, Université de Cadi Ayyad, (2011).
- [I.23] A. Ibrahim, Y. Zhou, X. Li, L. Chen, Y. Hong, Y. Su, H. Wang, J. Li, « Synthesis of rodlike hydroxyapatite with high surface area and pore volume from eggshells for effective adsorption of aqueous Pb(II) », *J. Mater. Res. Bulletin*, 62 (2015).
- [I.24] S. V. Dorozhkin, « Nano dimensional and Nano crystalline Apatites and Other Calcium Orthophosphates in Biomedical Engineering, Biology and Medicine », *J. Mater II*, (2009).
- [I.25] Nounah.A, Les apatites calcocadmées : introduction, localisation et extraction du cadmium. Thèse de Doctorat: INP de Toulouse. (1992).
- [I.26] Benmoussa.A, Delaurent.C, Lacout.J.L, Determination of cholecalciferol and related substances by calcium phosphate hydroxyapatite and calcium phosphate fluoroapatite high performance liquid chromatography, *Journal of chromatography A*, (1996).
- [I.27] Ma.Q.Y., Logan.T.J., Traina.S.J. Lead immobilization from aqueous solutions and

contaminated soils using phosphate rocks. *Environ. Sci. Technol*(1995).

[I.28] Nzihou.A., Sharrock.P., Hydroxyl apatite sol-gel process for chloride extraction and heavy metal stabilization. Application to fly ash. Second European Congress of Chemical Engineering, Montpellier, (1999).

[I.29] L. Bernard, M. Freche, J. L. Lacout, Preparation of hydroxyapatite by neutralization at low temperature-Influence of purity of the raw material, *Powder Technology*, (103), 1999 .

[I.30] P. Phatai, Structural characterization and antibacterial activity of hydroxyapatite synthesized via sol-gel method using glutinous rice as a template, *J. Solgel Sci. Technol.* 89 (2019) .

[I.31] J. Chen, J. Liu, H. Deng, S. Yao, Y. Wang, Regulatory synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocrystals by a microwave-assisted hydrothermal method, *Ceram. Int.* 46 (2020).

[I.32] J. Nyoo, N. Handoyo, V. Kristiani, S. Adi, Pomacea sp shell to hydroxyapatite using the ultrasound – microwave method (U – m), *Ceram.* (2014).

[I.33] S. Banerjee, B. Bagchi, S. Bhandary, A. Kool, A facile vacuum assisted synthesis of nanoparticle impregnated hydroxyapatite composites having excellent antimicrobial properties and biocompatibility, *Ceram. Int.* 44 (2018).

[I.34] S. Utara, J. Klinkaewnarong, Sonochemical synthesis of nano-hydroxyapatite using natural rubber latex as a templating agent, *Ceram. Int.* 41

[I.35] Shraddha Pai , Srinivas M Kini, Raja Selvaraj, Arivalagan Pugazhendhi ,A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater *Journal of Water Process Engineering* 38 (2020) .

[I.36] C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, *Comprehensive Biomaterials*, Elsevier, Oxford, (2009).

[I.37] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Catal.*, 259 (2008).

[I.38] Y.S. Wu, Y.H. Lee and H.C. Chang, *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.*, (2009).

[I.39] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, (2009).

- [I.40] H.S. Liu, T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, K.H. Chung, C.S. Chang and M.T. Lui, *Ceram. Int.*, 23 (1997).
- [I.41] J.S. Earl, D.J. Wood and S.J. Milne, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 26 (2006) 268.
- [I.42] M. Andrés-Vergés, C. Fernández-González and M. Martínez-Gallego, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998).
- [I.43] J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang and H. Yan, *Ceram. Int.*, 29 (2003) 629.
- [I.44] X. Zhang and K.S. Vecchio, *J. Cryst. Growth*, 308 (2007).
- [I.45] X. Du, Y. Chu, S. Xing and L. Dong, *J. Mat. Sci.*, 44 (2009).
- [I.46] J.A. RiveraI, G. FetterI and P. BoschII, *Revista Matéria*, 15 (2011).
- [I.47] S.J. Kalita and S. Verma, *Materials Science and Engineering: C*, 30 (2010).
- [I.48] D.-M. Liu, T. Troczynski and W.J. Tseng, *Biomaterials*, 22 (2001) 1721.
- [I.49] A. Jillavenkatesa and R.A. Condrate Sr, *J. Mat. Sci.*, 33 (1998) 4111.
- [I.50] J. Livage, P. Barboux, M.T. Vandenborre, C. Schmutz and F. Taulelle, *J. Non-Cryst. Solids*, (1992).
- [I.51] R.R. Rao, H.N. Roopa and T.S. Kannan, *J Mater. Sci.-Mater. M.*, (1997).
- [I.52] J. Nyoo, N. Handoyo, V. Kristiani, S. Adi, Pomacea sp shell to hydroxyapatite using the ultrasound – microwave method (U – m), *Ceram. Int.* 40 (2014).
- [I.53] W. Xiao, H. Gao, M. Qu, X. Liu, J. Zhang, H. Li, Rapid microwave synthesis of hydroxyapatite phosphate microspheres with hierarchical porous structure, *Ceram. Int.* 44 (2018) 6144–6151, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.247>.
- [I.54] M. Y. Kay and R. A. Young, Crystal structure of hydroxyapatite, *Nature*, 204 (1964), 1050-1052.
- [I.55] A. Boyer, « Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo silicatées », *Biotechnologies*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2014).
- [I.56] Duc. M., (2002), Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide- liquide. Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes. Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris.

- [I.57] F. Charles, Jr. Base, E.M. Robert, The Hydrolysis of cations. a Wiley- Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York. London. Sydney. Toronto
- [I.58] G. Macchi, D. Marani, M. Pagano, G. Bagnuolo, A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation, *Water Research*, 1996.
- [I.59] I. J. Buerge, S. L. Hug, Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron (II). *Environmental Science and Technology* 1997.
- [I.60] J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica, *Journal of Hazardous Materials* 2009.
- [I.61] D. Rai, B.M. Sass, D.A. Moore, Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorg. Chem.* (1987).
- [I.62] S.V. Dorozhkin, "A review on the dissolution models of calcium apatites". *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*: (2002).
- [I.63] I. D. Smiciklas, S. K. Milonjic, P. Pfenndt and S. Raicevic, The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite". *Separation and Purification Technology* (2000).
- [I.64] Y. Avnimelech, E. C. Moreno and W. E. Brown, Solubility and surface properties of finely divided hydroxyapatite, *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, (1972).
- [I.65] A. N. Smith, A. M. Posner, J. P. Quirk, Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 48, (1974).
- [I.66] J. C. Elliot structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphate, *studies Inorganic chemistry* 18, 1msterdam, London, New York, Tokyo, Elsevier 1994.
- [I.67] L. Wu, W. Forsling, P. W. Schindler, Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution". *Journal of Colloid and Interface Science*,(1991).
- [I.68] A. N. Smith, A. M. Posner and J. P. Quirk, Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite, *Journal of Colloid and Interface Science*, (1974).
- [I.69] M. Kukura, L.C. Bell, A. M. Posner, J.P. Quirk, Radioisotope determination of the surface concentrations of calcium and phosphorous on hydroxyapatite in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry* (1972).
- [I.70] J.M. Cases, P. Jacquier, S. M. Smani, J. E. Poirier, J.Y. Bottero, Propriétés électrochimiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité, *Revue de l'Industrie Minérale*, Janvier-Février: (1989).

- [I.71] L. Wu, W. Forsling, P. W. Schindler, Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, (1991).
- [I.72] M-V. Ruby. A Davis and A. Nicholson. In Situ Formation of Lead phosphates in Soils as a Method to Immobilize, *Environ. Sci. Technol.* (1994).
- [I.73]- L. V. Constantin, S. Iconaru, S. Ciobanu, «Europium doped hydroxyapatite for applications in environmental field» (2011).
- [I.74]- P. Laquerriere, A. Grandjean-Laquerriere, E. Jallot, M. Nardin, P. Frayssinet, J. Nedelec, D. Laurent-maquin, « Influence des propriétés physico-chimiques d'hydroxyapatite sur le comportement cellulaire» *ITBM-RBM* 200–205, (2005).
- [I.75]- Hong-ping Zhang, Xiong Lu, Yang Leng, Liming Fang, Shuxin Qu, Bo Feng, Jie Weng, Jianxin Wang, «Molecular dynamics simulations on the interaction between polymers and hydroxyapatite with and without coupling agents», Article in press, (2008).
- [I.76] Neha Gupta, Atul K. Kushwaha, M.C. Chattopadhyaya, «Adsorptive removal of Pb²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution», *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 125–131, (2011).
- [I.77]- Peibiao Zhang, Zhongkui Hong, Ting Yu, Xuesi Chen, Xiabin Jing, «In vivo mineralization and osteogenesis of nanocomposite scaffold of poly (lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite surface-grafted with poly(L-lactide) », *Biomaterials* 30 (2009) 58–70, (2008).
- [I.78] V. Trakoolwannachai a, P. Kheolamai b, S. Ummartyotina, Development of hydroxyapatite from eggshell waste and a chitosanbased composite: In vitro behavior of human osteoblast-like cell (Saos-2) cultures *International Journal of Biological Macro molecules* (2019)
- [I.79] M. L. Pêcheres, Cerfo, « Etude sur le potentiel d'utilisation du chitosane comme facteur de croissance et de protection des plants contre le gel et les maladies, Considération sur les propriétés phytosanitaires et antifongiques du chitosane et de ses dérivés », Centre collégial de transfert de technologie en foresterie, Juin (2002).
- [I.80] Analysis of Chitin and Chitosan IN "Chitin chemistry". Roberts, G. A. F. *MacMillan Press Ltd. London.* (1992): 94-95
- [I.81] Tolaimate A, Desbrieres J, Rhazi M, Alagui A: Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer*, 44(26), 7939-7952, (2003).

- [I.82] Lavall RL, Assis OBG, Campana SP: beta-Chitin from the pens of *Loligo* sp.: Extraction and characterization. *Bioresour Technol*, 2007, 98(13), 2465-2472
- [I.83] Osorio-Madrado A, David L, Trombotto S, Lucas JM, Peniche-Covas C, Domard A: Kinetics Study of the Solid-State Acid Hydrolysis of Chitosan: Evolution of the Crystallinity and Macromolecular Structure. *Biomacromolecules*, (2010).
- [I.84] A. pernet-poil-chevrier, « Nouvelle méthode de préparation de chitooligosaccharides possédant une structure et une architecture contrôlées présentation du chitosane », thèse de doctorat, université de Lyon, (2009).
- [I.85] De Holanda HD, Netto FM: Recovery of Components from Shrimp (*Xiphopenaeus kroyeri*) Processing Waste by Enzymatic Hydrolysis. *J Food Sci*, (2006) .
- [I.86] Chitin, Pergamon IN Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application, Press, Oxford, chap 2 Muzzarelli, A. Riccardo, (1977).
- [I.87] Yang, B.Y. & Montgomery, R. Degree of acetylation of heteropolysaccharides., *Carbohydr*. (2000).
- [I.88] Al Sagheer FA, Al-Sughayer MA, Muslim S, Elsabee MZ: Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydr Polym*, (2009).
- [I.89] Shahidi, F., Arachchi, J. K. V., & Jeon, Y.-J. Food applications of chitin and chitosans. *Trends in Food Science & Technology*, (1999).
- [I.90] M. Keddou, « Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères a base de chitosane », Mémoire magistrale, Université M'Hamed Bouguera Boumérdes, (2008).
- [I.91] No H.K, Meyers S.P., and Lee K.S. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *J. of Agric. and Food chem* (1989).
- [I.92] Hirano, S., & Nagano, N. Effects of chitosan, pectic acid, lysozyme and chitinase on the growth of several phytopathogens., *Agricultural and Biological Chemistry*, (1989).
- [I.93] Frehaut, G. Un procédé "propre" de production du chitosane. *Bulletin Électronique (BE) Allemagne*, pp 121, (2002).
- [I.94] C. Lafleur, J. Fortier, L. Kharoune, M. Kharoune, «Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles», (2008).
- [I.95] Hirano, S., & Nagano, N. Effects of chitosan, pectic acid, lysozyme and chitinase on the growth of several phytopathogens., *Agricultural and Biological Chemistry* (1989).

- [I.96] L. Payet, « Viscoélasticité et structure de gels a base de chitosane-relation avec les propriétés difusionnelles de macromolécules dans ces biogels», Thèse de doctorat, Université de Paris 7, (2005).
- [I. 97] Ifremer – Août 2010 – v1 – Fiche réalisée pour Bibliomer : <http://www.bibliomer.com/>.
- [I.98] S. Kadouche, «Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux », Thèse de Doctorat, Université de Mouloud AmmramerI Tizi Ouzou, (2013).
- [I.99] K. R. Mohamed, Z. M. El-Rashidy, A. A. Salama, « In vitro properties of nanohydroxyapatite/ chitosan biocomposites », *Ceramics International* (2011).
- [I.100] E. Assaad, « Etude du processus coagulation-floculation du système montmorillonite chitosane dans l'élimination de métaux de transition», Université du Québec a Montréal, (2006).
- [I.101] Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, (2006).
- [I.102] Codex oenologique international Chitosane COEI-1-CHITOS, (2009).
- [I.103] Djelad Amel thèse doctorat « Préparation des matériaux composites chitosane – zéolite application dans l'adsorption du cuivre » (2010-2011)
- [I.104] A. Venault de Bourleuf, « Elaboration d'hydrogels composites chitosane/charbon actif a visée cicatrisante par procédés d'inversion de phase», Thèse de doctorat, Université Montpellier II (2010).
- [I.105] M. Keddou, « Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères a base de chitosane», Mémoire magistrale, Université M'Hamed Bouguera Boumérdes, (2008).
- [I.106] S. Kadouche, «Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux », Thèse de Doctorat, Université de Mouloud AmmramerI Tizi Ouzou, (2013).
- [I.107] Xuan Cai, Hua Tong, Xinyu Shen, Weixuan Chen, Juan Yan, Jiming Hu, « Preparation and characterization of homogeneous chitosan–polylactic acid/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering and evaluation of its mechanical properties », *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 561– 568, (2011).
- [I.108] Chao Xu, Deliang He, Liping Zeng, Shenglian Luo, « A study of adsorption behavior of human serum albumin and ovalbumin on hydroxyapatite/chitosan composite », *Journal of Advanced Research*, (2013).

- [I.109] J. C .Elliot, « structure and chemistry of the apatite and other orthophosphates, studies in inorganic chemistry », Elsevier Editor, Amesterdam-London-New York-Tokyo (1994).
- [I.110] Cui-Cui Ding, Shu-Hua Teng, He Pan « In-situ generation of chitosan/hydroxyapatite composite microspheres for biomedical application» Materials Letters (2012).
- [I.111] Xuan Cai, Hua Tong, Xinyu Shen, Weixuan Chen, Juan Yan, Jiming Hua, « Preparation and characterization of homogeneous chitosan–polylactic acid/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering and evaluation of its mechanical properties », Article in press, (2009).
- [I.112] S. Ben Abdelkadera, I. Khattecha, C. Reyb, M. Jemala, « Synthèse, caractérisation et thermochimie d'apatites calco-magnésiennes hydroxylées et fluorées», (2001).
- [I.113] O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, (2007).
- [I.114] 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).
- [I.115] P. J. Panteix, « Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2005).
- [I.116] F. Devedec, «Séparation des oligomères du chitosane par chromatographie d'affinité sur ions métalliques immobilisés», Université du Québec a Montréal, (2008).
- [I.117] C. Benaqqa, « Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tri–calcique », Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, (2003).
- [I.118] B. Bourvellec, « Elaboration et caractérisation de céramiques hydrothermales d'apatite et de phosphate de zirconium chargé en césium -Application au conditionnement du césium radioactif », Ecole supérieur d'ingénieurs de Chambéri, (2003).
- [I.119] J. C .Elliot, « structure and chemistry of the apatite and other orthophosphates, studies in inorganic chemistry », Elsevier Editor, Amesterdam-London-New York-Tokyo, (1994).

[I.120] H. Mc Dowell, T. M. Gregory and W .E Brown ,Solubility of $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5,15,25 and 37C°,Journal of Research of the national Bureau of Standards,81pp273-281, (1977).

Chapitre II*Généralité sur les métaux lourds et leurs procédés de dépollution des eaux contaminées***I. Introduction**

Les métaux lourds, ou éléments en traces métalliques, sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement (air, eau et sols) [II.1]. A l'état de traces, ils sont nécessaires aux êtres vivants [II.2, II.3]. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [II.4]. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Ces métaux lourds posent un problème particulier, car ils ne sont pas biodégradables [II.5]. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration et leur spéciation [II.1]. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent [II.6]. Il devient de plus en plus important de développer des méthodologies pour l'assainissement des sites contaminés par les métaux lourds.

II. Généralité sur les métaux lourds

Généralement, on appelle métaux lourds, tous les éléments métalliques naturels ou dans autre cas métalloïdes. L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique [II.7]. Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre [II.8, II.9] et dépend du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser [II.1]. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme tous les métaux caractérisés par une densité élevée, supérieure à 5 g.cm⁻³ [II.1, II.7, II.10, II.12]. En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...). En science du sol, il est convenu de parler d'éléments trace métalliques qui désignent des composés naturels présents à très faible concentration. En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes

sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme [II.11]. Le géologue, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C₆H₅N) [II.13]. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de la pollution et de la toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome(Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn) [II.1, II.11]. Ils englobent l'ensemble des métaux présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement [II.11]. La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante [II.14]. Certains de ces éléments, présents à l'état des traces, sont essentiels pour les organismes vivants (Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn) mais l'augmentation de leur concentration peut aboutir à des phénomènes toxiques. D'autres métaux lourds tels que Pb, Hg, Cr et Cd sont, en revanche, très toxiques même à l'état de traces [II.1, II.11, II.15]. La toxicité des métaux lourds vis-à-vis des organismes vivants dépend de leur nature, la concentration, le mode d'action, la spéciation et leur biodisponibilité [II.1].

II.1 Origines des métaux lourds

Les métaux lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, les incendies de forêts, l'altération des continents et de la roche mère du sous-sol [II.1, II.11, II.15, II.16]. Mais la quantité la plus importante introduite dans l'environnement est liée à l'activité humaine. Cette contamination a plusieurs origines telles que [II.1, II.11, II.15, II.17] :

- ❖ Activités pétrochimiques et minière;
- ❖ Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment);
- ❖ Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations);
- ❖ Incinération de déchets;
- ❖ Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents);
- ❖ Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères);
- ❖ Agriculture (pesticides, engrais,...etc.).

II.2 Impact des métaux lourds sur l'environnement et l'homme

Les métaux lourds sont dangereux car :

- ❖ Ils ne sont pas dégradables au cours du temps [II.7, II.18];
- ❖ Ils sont toxiques à de très faibles concentrations [II.18];

III. Ils s'accumulent au cours de processus minéraux et biologiques [II.7, II.18];

- ❖ Ils sont exposés par inhalation [II.1], d'eau contaminée [II.7] et l'exposition à des sols contaminés de déchets [II.11, II.13, II.19, II.20]; Ils peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion ou inhalation [II.13, II.17] Qui provoque des effets chroniques ou aigus [II.7, II.11, II.21, II.22].

III.1 Principaux métaux lourds :

Les métaux essentiels, également appelés oligo-éléments, et les métaux non essentiels, également appelés métaux dangereux, sont divisés en deux catégories.

III.1.1 Les métaux essentiels :

Pour les êtres vivants, onze éléments sont considérés comme essentiels. Le fer, le cuivre, le zinc, le cobalt, le manganèse, le chrome, le molybdène, le vanadium, le sélénium, le nickel et l'étain font partie de ces métaux [II.23].

III.1.2 Métaux non essentiels :

Ces métaux n'ont pas de signification biologique et sont absorbés à l'état de traces, présentant un danger (plomb, cadmium, mercure). Ce sont des éléments qui ne sont pas réglementés.

Lorsque le seuil particulier de chaque métal est dépassé, tous les métaux essentiels et non essentiels deviennent relativement dangereux [II.24].

III.2 Sources d'émission

Il distingue plusieurs sources d'émission :

III.2.1 Les sources agricoles

Les métaux-traces se retrouvent dans deux types d'intrants agricoles : les engrais minéraux et, dans une moindre mesure, les amendements organiques [II.25]. Les engrais phosphatés sont fabriqués à partir de minerais riches en potassium qui peuvent contenir ou non du cadmium, selon la source [II.26].

III.2.2 Les sources industrielles

Les métaux sont utilisés dans de nombreuses industries. Les poussières et les gaz, ainsi que les rejets des sites industriels, qui sont aujourd'hui pour la plupart sous contrôle, ont auparavant entraîné une grave contamination sur de longues périodes de temps [II.27].

III.3 Procèdes de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds

Les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux vu que l'eau entre dans la composition de toute entité, vivante ou non et constitue ainsi une matrice responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds dans l'eau, d'où la nécessité de réduire au maximum la concentration en métaux de ces eaux [II.18]. Les principales technologies utilisées pour l'élimination des métaux lourds de ces effluents sont la précipitation chimique [II.18, II.28], la bioprécipitation [II.29], l'échange d'ion [II.30, II.31], la biosorption [II.32], la séparation (physique [II.33], électrochimique [II.34] et membranaire [18]), l'extraction par solvant [II.35], la flottation [II.36], la cémentation [II.37, II.38], l'électrolyse [18], la coagulation-floculation [II.39] et l'adsorption [II.40].

III.4 Choix de la technique

Le choix d'une technique de dépollution des effluents chargés en métaux lourds dépend de plusieurs facteurs. Les plus importants d'après les études effectuées dans ce domaine [II.41] sont les contraintes technique, économiques et sociales [II.18, II.42]. De nombreux travaux de recherche ont été réalisés aux cours des dernières décennies afin de développer des procédés efficaces et peu coûteux pour traiter les effluents chargés en métaux [II.43, II.44]. Parmi les techniques de traitement développées jusqu'à nos jours, l'adsorption reste la méthode la plus utilisée pour l'enlèvement des métaux des eaux [II.45, II.46], grâce aux avantages suivants [II.47] : L'efficacité d'élimination pour les grandes ou les faibles concentrations; La possibilité d'utiliser des adsorbants à faible coût; Minimisation des boues générées par le procédé, dans le cas où l'adsorbant est réutilisable.

III.5 Aspects physico-chimiques des interactions métal-solide

Un système à deux phases est constitué de particules solides dispersées dans une solution aqueuse. Les deux phases « solide-liquide » en contact sont séparées par une interface où s'effectuent des échanges, qui mettent en jeu des réactions physiques et/ou chimiques. La figure II.1 schématisée représente les échanges d'espèces qui peuvent se produire à l'interface solide-solution.

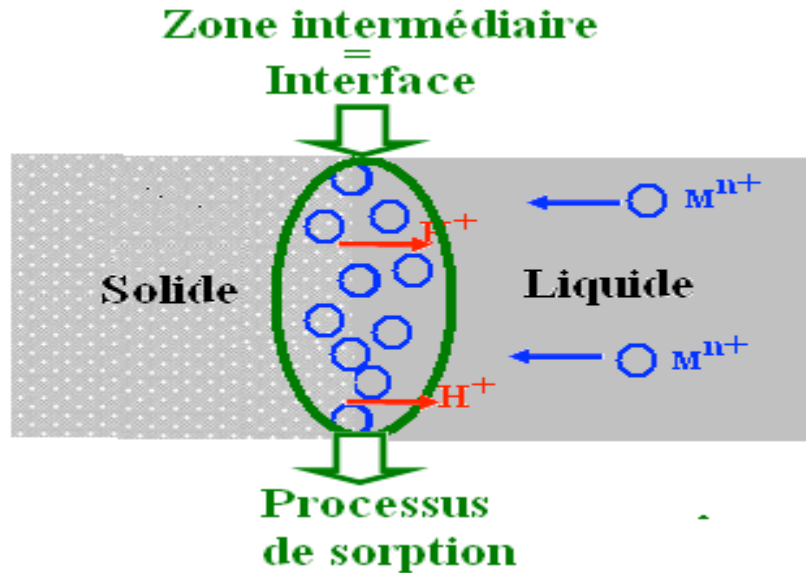
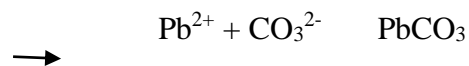


Figure II.1 : Phénomènes d'échange produisant au niveau de la zone intermédiaire solide –solution [II.48]

III.5.1 Précipitation

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous formes d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures [II.49, II.50]. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (K_s). L'équilibre de la réaction ci-dessous illustre un exemple de la précipitation de $PbCO_3$ à partir des ions Pb^{2+} et les CO_3^{2-} libres en solution



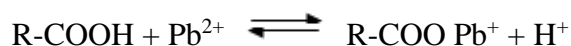
$$K_s = (Pb^{2+}) (CO_3^{2-}) = 1,5 \times 10^{-15}$$

Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé. Ce phénomène est réversible en fonction de pH et de la concentration en éléments de la solution. Les réactions de précipitation vont aussi dépendre d'autres paramètres comme la température ou le potentiel d'oxydo-réduction.

III.5.2 Complexation

Les ions peuvent être complexés par association avec les ligands organiques présents dans les rejets liquides et/ou à la surface des phases solides naturelles, organiques ou inorganiques.

Ces ligands peuvent être des amines (-NH₂), carbonyles (C=O), des alcools (ROH) et des carboxyles (R-COOH) [II.51]. De nombreux travaux de recherche ont permis de mettre en évidence l'affinité des espèces organiques pour complexer les ions métalliques [II.52, II.53]. À titre d'exemple, les ions Pb²⁺ réagissent avec les acides carboxyliques selon l'équation de la réaction suivante :



La stabilité des complexes formés diffère selon les cations dans l'ordre suivant [II.54] :

Cu²⁺ > Fe²⁺ > Pb²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺ > Mn²⁺ > Zn²⁺. Un élément métallique complexé à la surface d'un matériau est plus rapidement remis en solution qu'au sein d'un précipité, ce qui favorise le recyclage et la régénération de ces supports lors d'un traitement des eaux usées.

III.5.3 Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les atomes ou les molécules d'un adsorbat (gaz ou liquide) adhèrent à la surface d'un solide appelé adsorbant par divers mécanismes. En raison de leurs grandes surfaces spécifiques, certains minéraux, comme les argiles et les zéolites, sont de bons adsorbants. L'espèce chimique n'entre pas directement en contact avec le solide, mais est plutôt maintenue en place par une sphère d'hydratation. Les liaisons électrostatiques sont faibles, et le processus peut être inversé. La force ionique augmente, favorisant l'échange entre la solution et le solide. L'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion, selon la loi de Coulomb. Lorsque deux cations ont la même charge, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté est adsorbé en premier.

IV. Généralités sur le phénomène d'adsorption

IV.1 Définition

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une Phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [II.55]. L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimiques ou physiques et on parle alors de chimisorption et physisorption [II.56].

IV.2 Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert des molécules organiques ou inorganiques a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant représenté par la **figure II.2**, ce processus s'opère en quatre étapes [II.57] :

1-La diffusion externe

Le transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la phase liquide au voisinage de la surface de l'adsorbant (par diffusion et par convection) [II.58].

2-La diffusion interne

Le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f) [II.58].

3-La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant

Transfert intra granulaire de la matière d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s) [II.58].

4-L'adsorption : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [II.58].

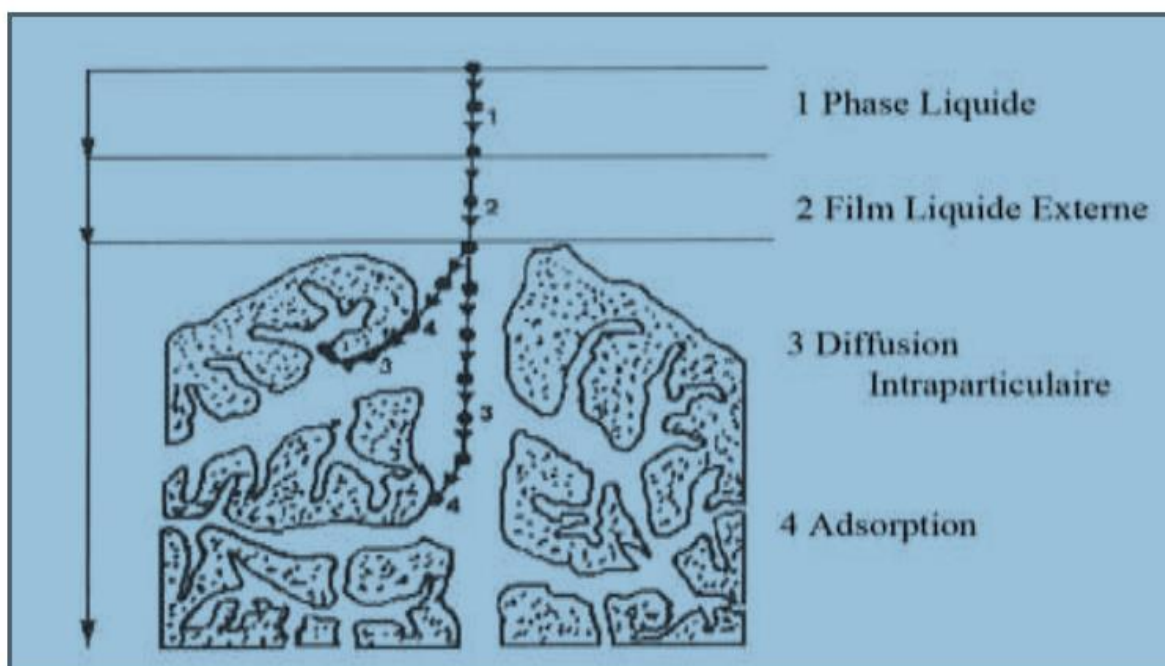


Figure II.2: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux [II.57].

IV.3 Types d'adsorption

Selon la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide, on peut distinguer deux types d'adsorption de nature différente : adsorption physique et adsorption chimique [II.59, II.60].

IV.3.1 Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'action des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles, liaison hydrogène ou de van der Waals qui sont produits par des interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) [II.61, II.62]. Ces interactions sont peu spécifiques, réversibles et la désorption peut être totale. La force des liaisons créés peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol, ce qui est considéré comme faible. Les molécules s'adsorbent rapidement sur une ou plusieurs couches (multicouches) à des températures basses.

IV.3.2 Adsorption chimique

La chimisorption est un processus d'adsorption chimique qui implique une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre adsorbat-adsorbant entraînant une modification de la forme chimique de l'adsorbat. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. La liaison chimisorption est généralement plus forte que celle dérivée des forces physiques van der Waals. La chaleur d'adsorption relativement élevée est comprise entre 20 et 200 kcal/mol [II.63]. Ce type d'adsorption est généralement irréversible et se développe à haute température.

IV.4 Caractéristiques de l'adsorbat

a-Taille de molécules

La taille de la molécule adsorbée doit être plus petite que le diamètre du pore d'adsorbant pour que l'adsorbat puisse se diffuser rapidement dans les pores et atteindre le site d'adsorption jusqu'à la saturation. Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux et mesoporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses [II.58].

b-Solubilité

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue d'après la règle de Lundenius [II.64] : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

c-Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire [II.58].

d-Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées à la surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir cette orientation qui permet de déterminer le site d'adsorption exact [II.58].

IV.5 Caractéristiques de l'adsorbant

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant [II.65]. L'adsorption n'est pas souvent proportionnelle à la surface spécifique du solide mais dépend aussi de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer. L'adsorption d'un composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'adsorbat. Cette surface totale peut être augmentée par le broyage total du solide et ceci fait multiplier sa porosité totale [II.66].

- L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Un des effets de l'activation chimique est l'élargissement des pores afin de faciliter l'accès de l'adsorbat.
- Les groupements fonctionnels de surface et le pH_{pzc} (pH de point de charge nulle) jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption.

IV.6 Facteurs liés à la physico-chimie de la solution

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs [II.67].

IV.6.1 pH

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [II .68, II.69].

IV.6.2 La température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [II.70].

IV.7 Autres facteurs

IV.7.1 La durée du contact

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court [II.68].

IV.7.2 Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [II.71].

IV.7.3 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....).La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante [II.70]:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C₀ : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « t » du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

m : Masse du support (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [II.72] , [II.73].

IV.8 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure III.2 illustre la forme de chaque type d'isotherme.

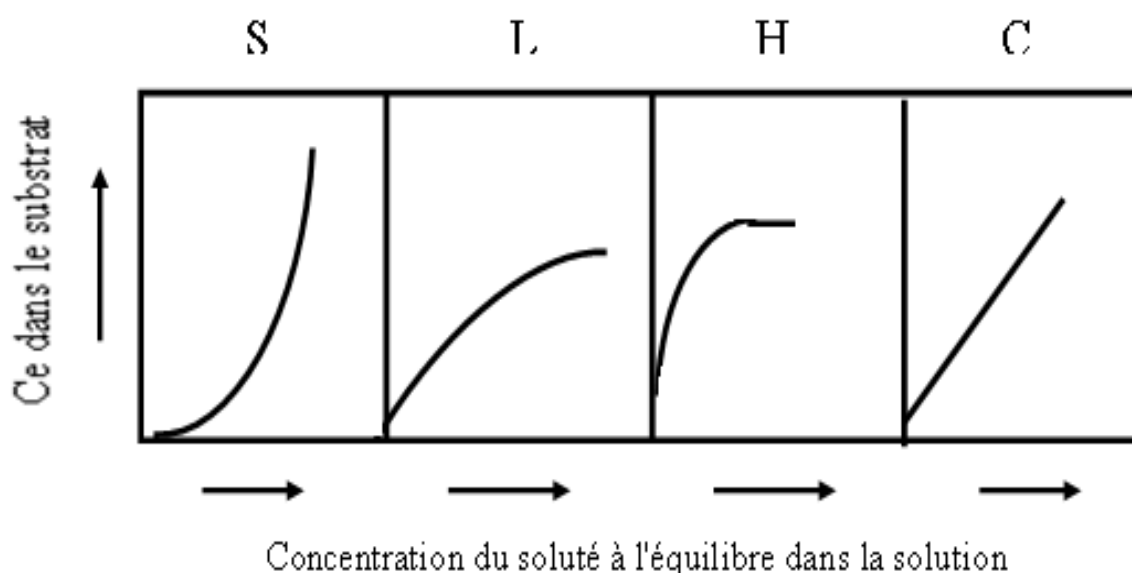


Figure II.3: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [II.74].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [II.74] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

IV.8.1 Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui se traduit par une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Cette classe est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale.

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 [II.75].

IV.8.2 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. [II.76].

IV.8.3 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 [II.75].

IV.8.4 Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les

molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [II.75].

IV.9 Modèles principaux d'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles d'isothermes ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. La modélisation mathématique est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir) ou empirique (modèle de Freundlich). Cette modélisation permet de donner des informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) [II.77]. Nous rappellerons ci-dessous les principales modèles utilisées.

IV.9.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [II.78] :

L'adsorption se produit sur des sites identiques (possédant la même énergie) ; L'adsorption se produit en monocouche; Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité; Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ; Et La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

A partir de ces hypothèses, La forme non linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir est donnée par l'équation (II.1):

$$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad \text{Eq (II.1)}$$

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L.

q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g.

K: Constante.

b: Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

La forme linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Eq. (II.2)) est donnée comme suit:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{KL} + \frac{1}{b} C_e \quad \text{Eq(II.2)}$$

Le tracé linéaire de C_e/q_e en fonction de C_e permet de obtenir à la fois la capacité d'adsorption maximale correspondant à la couverture monocouche complète b (mg/g) et la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption K_L (L/mg) [II.79, II.80]. La constante K_L dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

IV.9.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été largement utilisé pour décrire les données d'adsorption sur une surface d'adsorbant hétérogène [II.81]. Dans ce cas, on suppose que les sites de liaison plus forts sont occupés d'abord et que la force de liaison diminue avec un degré croissant d'occupation du site. On peut mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. La forme non linéaire de l'isotherme de Freundlich est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Eq (II.3)}$$

Alors que la forme linéaire est :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq (II.4)}$$

q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en mg/g et la concentration du substrat en adsorbant à l'équilibre (mg/L) respectivement.

K_f est un paramètre de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption.

$1/n$ représentant l'intensité de l'adsorption et le type d'isotherme (irréversible ($1/n = 0$), favorable ($0 < 1/n < 1$) et défavorable ($1/n > 1$)).

IV.9.3 Isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (BET) [II.82]

Ces auteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches en considérant les hypothèses suivantes [II.83]:

- * La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous.
- * La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.
- * A la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.

IV.10 Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu. L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

IV.10.1 Coefficient de distribution K_d

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour les espèces adsorbées à faibles concentrations. Il est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, il peut se traduire par l'expression suivante [II.84, II.85]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq}) V}{C_{eq} \cdot m \cdot 1000} \quad \text{Eq(II.5)}$$

Avec

K_d : Coefficient de distribution (L/g)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

C_{eq} : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

V : Volume de l'adsorbat (mL)

m : Masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad \text{Eq(II.6)}$$

Nous permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Eq(II.7)}$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ donnant une droite, permet de déterminer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de

l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 50$ kJ/mol) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

IV.11 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. Ce temps est généralement rapide mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de fluides.

Les modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant, qui peuvent se présenter en trois cas [II.86] :

- ✓ Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- ✓ Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- ✓ Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micromacropores).

La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores. Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés pour contrôler le temps de séjour d'adsorbat à l'interface solide-solution, trois modèles cinétiques ont été étudiés et peuvent être exprimés comme suit:

IV.11.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [II.87] :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_{e2} - qe)^2 \quad \text{Eq(II.8)}$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_{e2}} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad \text{Eq(II.9)}$$

Avec

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t .

h : qui correspond à k_2

q_{e2} : est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g min)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/K_2q_{e2}$

Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation ($q_{e,2}$). Les paramètres k_2 et q_{e2} sont déduits de la droite $(t/q_t) = f(t)$

IV.11.2 Diffusion intraparticule

Le modèle de diffusion intraparticulaire ou modèle de Weber et Morris [II.88], a été étudié afin de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption. Ce modèle a été utilisé avec succès dans quelques études sur l'adsorption des colorants par le charbon actif [II.89], de phtalates [II.90] et de composés phénoliques

[II.91]. Il est représenté par l'équation suivante :

$$qt = K_{int}t^{1/2} + C \quad \text{Eq(II.10)}$$

Où :

K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min^{1/2})

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹)

C : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

t : temps (min)

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [et qui sont les suivantes [II.92]:

- ❖ Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- ❖ Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- ❖ Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros, mesos et macropores;
- ❖ Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface d'adsorption, complexation et précipitation.

IV.12 Conclusion

Du fait de leurs propriétés physiques intéressantes, les métaux sont largement très utilisés par l'homme. Cette utilisation modifie, très significativement, leur répartition et les formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement. Il faut s'orienter vers des procédés au coût de fonctionnement le plus faible possible. L'orientation choisie est celle d'étudier les possibilités de traitement par adsorption en raison de la grande diversité des matériaux disponibles. Néanmoins, les conditions de cette application ne sont pas favorables à des capacités de traitement à priori important

Référence :

- [II.1] Gulbrandsen. R. A. Chemical composition of phosphorites of the phosphoria formation, *Geochimica & Cosmochimica Acta*(1966).
- [II.2] Montel. G., Mineral Cristallog, *Bull Soc Fr* (1980).
- [II.3] EL Asri. S., Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal (2009).
- [II.4] Berry. E. E., The structure and composition of some calcium-deficient apatites, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*(1967).
- [II.5] Monma. H., Ueno. S., Kanazawa. T., Properties of hydroxyapatite prepared by the hydrolysis of tricalcium phosphate, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*(1981).
- [II.6] Mazelsky. R., Ohlmann. R. C., Steinbrugge. K. J. Electrochem. *Society Solid State Science*(1968).
- [II.7] Bezzi. N., Aïfa. T., Hamoudi. S., Merabet. D. Trace elements of kef es sennoun natural phosphate (djabel onk, algeria) and how they affect the various mineralurgic modes of treatment, *Procedia Engineering* (2012).
- [II.8] Halcomb. D.W., Young. R.A. Thermal decomposition of human tooth enamel, *Calcified Tissue International*(1980).
- [II.9] Benbow. J., 1993. Paste flow and extrusion, Oxford university press inc New York.
- [II.10] Soejoko. D.S., Tjia. M.O., 2002. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction study on the morphological variations of carbonate and phosphate compounds in giant prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) skeletons during its moulting period, *Journal of Materials Science*.
- [II.11] Mouflih. M., Aklil. A., Sebti. S., 2005. Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate, *Journal of Hazardous Materials*.
- [II.12] Keleş. E., Kadir. Ö. A., Yörük. S., 2010. Removal of Pb^{2+} from aqueous solutions by rock phosphate (low-grade), *Desalination*.
- [II.13] Kandori. K., Horigami. N., Yasukawa. A., Ishikawa. T., 1997. Texture and formation mechanism of fibrous calcium hydroxyapatite particles prepared by decomposition of calcium-EDTA chelates, *Journal of the American Ceramic Society*.

- [II.14] Elouear. Z., Bouzid. J., Boujelben. A., Feki. M., Jamoussi. F., Montiel. A., 2008. Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials*.
- [II.15] Sarioglu. M., Atay. U. A., Cebeci. Y. Removal of copper from aqueous solutions by phosphate rock, *Desalination*(2005).
- [II.16] Marchat. D., Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique étude cinétique et thermodynamique, Thèse de doctorat, Université de Limoges(2005).
- [II.17] Jenkins. R., Snyder. R. L., 1996. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, Wiley- Interscience Nez York.
- [II.18] Frédéric. C., 2006. Déphosphoration des effluents : précipitation et valorisation du phosphore, docteur de l'institut national Polytechnique de Toulouse France.
- [II.19] Joseph Goldstein, 1992.
- [II.20] Brunauer. S., Emmet. P. H., Teller. E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*(1938).
- [II.21] Meziani. M.J., Zajac. J., Jones. D.J., Partyka. S., Rozière. J., Auroux. A. Number and strength of surface acidic site on porous aluminosilicates of the MCM-41 type inferred from a combined microcalorimetric and adsorption study, *Langmuir*(2000).
- [II.22] Mouflih. M., Aklil. A., Jahroud. N., Gourai. M., Sebti. S. Removal of lead from aqueous solutions by natural phosphate, *Hydrometallurgy*(2006).
- [II.23] Z.Djazzar Thèse Etude comparative entre l'adsorption du fer totale par les algues vertes brutes et activées (2020).
- [II.24] Ramade F., Eléments d'écologie-écologie fondamentale. Ed Mac Graw-Hill. Paris(1984).
- [II.25] J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques, Rapport final, INERIS DRC-MECO-. (2005)
- [II.26] KHALFAOUI AMEL, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, mémoire de doctorat en génie de procédés, université de Mentouri de Constantine(2012).
- [II.27] G. Macchi, D. Marani, M. Pagano, G. Bagnuolo, A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation, *Water Research*, 1996.
- [II.28] Unuabonah. E. I., Adebowale. K. O., Olu-Owolabi. B. I. Kinetic and

thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*(2007).

[II.29] Futralan. C. M., Kan. C. C., Dalida. M. L., Hsien. K. J., Pascua. C., Wan. M. W., Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydrate Polymers*(2011).

[II.30] Hamdaoui. O., Saoudi. F., Chiha. M, Naffrechoux. E., Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling, *Chemical Engineering Journal*(2008).

[II.31] Aklil. A., Mouflih. M., Sebti. S. Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*(2004).

[II.32] Celik. M. S., Yoon. R. H. Adsorption of Poly (oxyethylene)-nonylphenol homologues on a low-ash coal, *Langmuir*(1991).

[II.33] Krishna. B. S., Murty. D. S. R., Prakash B. S. J. Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactantmodified montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*(2000).

[II.34] Scheckel. K. G., Sparks. D. L. Temperature effects on nickel sorption kinetics at the mineral–water interface, *Soil Science Society of America Journal*(2001).

[II.35] Kara. M., Yuzer. H., Sabah. E., Celik. M. S. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Research*(2003).

[II.36] Yavuz. O., Altunkaynak. Y., Guzel. F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research* (2003).

[II.37] Lazaridis. N. K., Asouhidou. D. D. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite, *Water Research* (2003).

[II.38] Bhattacharyya. K. G., Gupta. S. S. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe (III), Co (II) and Ni (II) in aqueous medium, *Applied Clay Science* (2008).

[II.39] Akbar. A., Sinegani. S., Sedri. S. Effects of sterilization and temperature on The decrease kinetic of phosphorus Bioavailability in two different soil types, *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*(2011).

[II.40] Vila. M., Sánchez-Salcedo. S., Cicuéndez. M., Izquierdo-Barba. I., Vallet-Regí. M., 2011. Novel biopolymer-coated hydroxyapatite foams for removing heavy-metals from polluted water, *Journal of Hazardous Materials*.

- [II.41] Owabor. C. N., Agarry. S. E., Ayodele. B. V., Udeh. I. S., Ehiosun. E., Comparative Study of the Adsorption and Desorption Behavior of Single and Multi-Ring Aromatics in Sediment Fractions, *Advances in Chemical Engineering and Science*(2013).
- [II.42] Kannan. N., Sundaram. M. M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes and Pigments*. (2001)
- [II.43] Payne. K. B., Tarek. M. A. F., Adsorption of Divalent Lead Ions by Zeolites and Activated Carbon: Effects of pH, Temperature, and Ionic Strength, *Journal of Environmental Science And Health Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* (2004).
- [II.44] Lagergren. S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* (1898).
- [II.45] Lian. L., Guo. L., Wang. A., Use of CaCl₂ modified bentonite for removal of Congo red dye from aqueous solutions, *Desalination*(2009).
- [II.46] Sheha. R. R., Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2007).
- [II.47] Bouberka. Z., Khenifi. A., Ait. M. H., Haddou. B., Belkaid. N., Bettahar. N., derriche. Z., Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite, *Journal of Hazardous Materials* (2009).
- [II.48] Karima Achelhi. Thèse de Doctorat « Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux ». Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français.
- [II.49] G. Macchi, D. Marani, M. Pagano, G. Bagnuolo, A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation, *Water Research* (1996).
- [II.50] S. Sugiyama, M. Fujisawa, T. Koizumi, S. Tanimoto, K. Kawashiro, T. Tomida, H. Hayashi, Immobilization of aqueous heavy metal cations with phosphates and sulfates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*(2008).
- [II.51] A. Ringbom, "Les complexes en chimie analytique", Paris, 1967.
- [II.52] R.R. Navarro, K. Sumi, M. Matsumura, Heavy metal sequestration properties of a new amine-type chelating adsorbent, *Water Science and Technology*, 1998.

- [II.53] J. H. Park, D. Lamb, P. Paneerselvam, G. Choppala, N. Bolan, J. Chung, Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal contaminated soils *Journal of Hazardous Materials*, 2011.
- [II.54] B.J. Alloway, *Heavy metals in soils*. Blackie academic, professional, London, second edition, 1995
- [II.55] A. Talidi. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Mohammed V – AGDAL, Rabat – Maroc, (2006).
- [II.56] E. F. Iba.ez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de doctorat, Université de Granada, (2002).
- [II.57] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1 (1992).
- [II.58] Z. Bahnes Thèse Doctorat « Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif » Université de Abdel Hamid Ibn Badis Mostaganem (2018)
- [II.59] Rachidi M. H. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA (1994).
- [II.60] Mechrafi E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux Thèse de doctorat (2002).
- [II.61] M.A. Ferro-Garcia, J.Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions .*Langmuir* 14(1998).
- [II.62] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants*.Agron. 31 (1980).
- [II.63] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teledd, A.C. Moreno-Castilla, Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions, *Langmuir* 14 (1998).
- [II.64] W.J. Masschelein, « Processus unitaire du traitement de l'eau potable » Ed. Cebedoc Sprgl. Liège, (1996).
- [II.65] F. Edeline, « Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds », *tribune de l'eau* N° 565,5 édition Cebedoc, Liège (1998).
- [II.66] F. Edeline, « L'équation physico-chimique, Théorie et technologie des eaux » Ed. Cebedoc Sprgl.Liège (1998).

- [II.67] BOUGDAH, Nabil. " Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite." Thèse de Magister en Pollution chimique et environnement. Université 20 Août 1955, Skikda 2007.
- [II.68] AZIRI, Sabrina. " Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement. Université de Tizi-Ouzou, 2012.
- [II.69] YAHIAOUI, Nouara. " Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012.
- [II.70] HILLEL, Maiza, " Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain." Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2009.
- [II.71] BOUCIF Assia Epouse Allam. " Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre." Thèse de Magister en Génie de l'Environnement Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2009.
- [II.72] Bellir, Karima. " Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges ". Thèse magistère. Université mentouri-Constantine. 2002.
- [II.73] Slejko, E.L et Dekker, M. Adsorption Technologie ; a step by step approach solutions to process evaluation and application. New York: M. Dekker, 1985.
- [II.74] Giles, C.H., Smith, D, Huitson, A, 1974, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, J, Colloid ,Int, Sci.
- [II.75] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption. Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur, Opérations Unitaires; Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, 2003.
- [II.76] Belmouden. M, Contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols, Thèse de Doctorat Faculté des Sciences d'Agadir (2002).
- [II.77] A. REFFAS, Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine (2010).

- [II.78] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem. Soc., 38 (1916).
- [II.79] M. L. Zhou, G. Martin, S. Taha, F. Santanna, Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon, Wat. Res.32(1998).
- [II.80] M.Arami , N.Y.Limae , N. M.Mahmoodia , Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent ,Chemical Engineering Journal, 139 (2008).
- [II.81] H.M.F. Freundlich, Uber die adsorption in losungen (On the adsorption in solutions), Z. Phys. Chem., 57 (1906).
- [II.82] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of American Chemistry Society*,60 (1938).
- [II.83] F. Nemchi, Elimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines, *Thèse doctorat, Université de Mostaganem*, (2012).
- [II.84] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99 (2008) .
- [II.85] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005
- [II.86] E. ERRAIS, « Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse Université de Strasbourg, France, (2011)..
- [II.87] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, J.Am. Chem. Soc.73 (1951) .
- [II.88] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. Am Soc Civil Eng (1963).
- [II.89] Y.S.HO, G. Mc Kay, Chem. Eng.J.70 (1998).
- [II.90] Venkata M. S., Shailaja S., Rama C. M., Sarma P. N., Adsorptive removal of phthalate ester (di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon : A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials* ,2007.
- [II.91] Tan I. A. W., Ahmad A. L., Hameed B. H., Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 2009.

[II.92] Lopez. A, Iguaz. A, Esnoz. A and Virseda. P, 'Thin Layer Drying Behaviour of Vegetable Wastes From Wholesale Market', *Drying Technology*, (2000).

Chapitre III

Matériels et Méthodes

I. Introduction

Ce chapitre décrit le protocole expérimental de la préparation des biomatériaux, leurs caractérisations et l'application à l'adsorption des ions métallique Ni^{2+} . Ce travail a pour but d'élaborer un biomatériau l'hydroxyapatite (HAP), le chitosane (CS), nano chitosane (NCS) et les deux composites chitosane/Hydroxyapatite (CS/HAP) et nanochitosane /hydroxyapatite (NCS/HAP). Tout d'abord nous avons procédé à la synthèse de l'Hydroxyapatite à partir d'oursins par calcination et un traitement chimique, la poudre ainsi obtenue est caractérisé par spectroscopie infra rouge en mode FTIR et par diffraction des rayons X (DRX), ATG/ATD, BET, pH_{pzc} . Dans la deuxième partie nous avons procédé à l'extraction de la chitine à partir des carapaces des crevettes en éliminant les protéines et les sels minéraux, suivie de la désacétylation de la chitine par un traitement alcalin pour obtenir le chitosane, après cette étape on a préparé du nanochitosane à partir du chitosane selon la méthode décrite par [III.1]. La troisième partie consiste à l'élaboration des deux composites (chitosane/Hydroxyapatite) et (nano chitosane /Hydroxyapatite) par un rapport 20/80 .Nos produits ont été caractérisés par les différentes méthodes de caractérisation par analyse structural spectroscopie Infra rouge a transformée de fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX), ATD/ATG, BET, pH_{pzc} ; enfin une application dans l'adsorption des ions de Ni^{2+} .

II. La synthèse des biomatériaux

II.1 Les carapaces d'oursins comme source de carbonate de calcium $CaCO_3$

Les apatites sont des minéraux secondaires qui existent à l'état naturel, mais leur concentration n'est pas suffisante pour une exploitation industrielle. Afin de répondre au besoin industriel, différents précurseurs sont utilisés à savoir les nitrates de calcium, les carbonates de calcium, la chaux et les produits à base de phosphate. La cherté de ces produits a poussé les chercheurs à trouver des alternatives naturels tels que les coquilles d'œufs, les coquillages, le corail, la nacre, et les oursins comme des sources de calcium. Les carapaces d'oursins marins (**fig III.1**) dont l'espèce est le *Paracentritus lividus* collectée au niveau de la cote Mostaganémoise, située à l'ouest d'Algérie.



Figure III.1: les carapaces d'oursins marins « test »

II.2 La carapace de crevette comme source de chitine et de chitosane

Les carapaces de crevette (**fig III.2**) de poids de 4kg utilisée dans cette étude proviennent d'une espèce de crevette rouge *Aristeus antennatus* collectée au niveau des pêcheries de la wilaya de Mostaganem.



Figure III.2 : les carapaces de crevette collectée aux pêcheries de Mostaganem

III. Substance inorganique étudiée « Nickel »

Le nickel est un oligo-élément rencontré en quantités assez importantes dans la nature. Les minerais de nickel existant à l'état naturel et ne présentent pas de dangers significatifs. En revanche, les produits de synthèse présentent un potentiel de risque considérable. Ainsi, une accumulation de nickel dans l'environnement se produit par suite d'épandage de boues d'épuration et de compost [III.2].

Les procédés utilisés pour l'extraction du nickel métallique, dont certains donnent naissance à des produits intermédiaires et résiduels de très forte toxicité représentent un potentiel de risques important. Les principaux composés du nickel sont les suivants :

- Le nickel tétracarbonyle ($\text{Ni}(\text{CO})_4$): liquide incolore hautement toxique dont les mélanges avec l'air sont explosifs et qui sert de matériau de base pour la fabrication de Nickel pur.
- Le monoxyde de nickel (NiO): poudre gris vert insoluble dans l'eau, utilisée pour la coloration des verres.
- Dichlorure de nickel (NiCl_2): utilisé pour la coloration des céramiques, pour la fabrication de catalyseurs au nickel et pour le nickelage galvanique.

III.1 Origines

Le nickel figure en 28^{ème} position des éléments les plus répandus. La teneur de la croûte terrestre en nickel est d'environ 0,008 % en poids. Le noyau de la terre contient sans doute de grandes quantités de nickel. Le nickel n'existe pas à l'état élémentaire sauf dans les météorite [III.2]. Le nickel est un allergène alimentaire important puisqu'une alimentation normale en amène 0,3 à 0,6 μg par jour dont seulement 5 à 10 % seront résorbés. Les aliments riches en nickel sont les suivants: le cacao, les harengs, les huîtres, divers légumes (épinards, haricots verts, oignons, petits pois, tomates), les margarines, les mayonnaises industrielles, les poires, le thé, ainsi que certains aliments enrichis en nickel par la cuisson dans des casseroles dites en "acier inoxydable" (surtout le café, les légumes, le poivre, les pommes, la rhubarbe, le vinaigre). Le nickel est surtout utilisé pour la fabrication des alliages durs, malléables et résistants à la corrosion (81 %), d'enduits (11 %), de pièces de monnaie, de catalyseurs, d'appareils et instruments pour laboratoires de chimie, de thermophiles et de matériaux magnétiques.

III.2 Pathologie / Toxicologie

Le métal et ses composés inorganiques sont considérés comme étant assez peu toxiques. Ils peuvent cependant entraîner des troubles cutanés chez les personnes qui les manipulent régulièrement. En revanche, certains composés organiques sont extrêmement toxiques (p. ex. nickel tétracarbonyle) et possède un fort potentiel allergène. Les vapeurs et poussières de nickel sont sans doute cancérogènes au même titre que certains autres composés du nickel. L'absorption de quantités trop importantes de nickel peut avoir plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate, Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz. Il peu aussi avoir un échec respiratoire, échec de naissance, asthme et bronchite chronique, et des problèmes cardiaques.

III.3 Comportement dans l'environnement

Dans les systèmes aquatiques, le nickel existe généralement sous forme de Ni^{2+} . La forme sous laquelle on le trouve dans l'eau dépend entre autres du pH. Les composés de nickel rencontrés dans le milieu aquatique sont généralement recensés et indiqués comme nickel global, ceci bien que la gamme des composés parvenant dans le milieu aquatique par suite de rejets anthropogènes englobe aussi bien des sels solubles que des oxydes insolubles ou encore des poussières de nickel métallique. En l'état des connaissances actuelles, il n'existe pas de composés de nickel qui soient présents exclusivement dans le milieu aquatique. Le nickel est surtout présent dans l'atmosphère sous forme d'aérosols. La forme métallique est stable. La détermination des composés de nickel spécifique au milieu atmosphère est extrêmement difficile, car leur concentration y est assez faible, et par ailleurs, les diverses méthodes d'analyses ont pour effet de modifier les substances [III.3].

D'après les chiffres d'émission, les principaux composés de nickel rencontrés dans l'atmosphère sont les sulfates de nickel, les oxydes complexes de nickel, le monoxyde de nickel et, dans de moindres proportions, des poussières de nickel métallique.

Dans les sols, le nickel peut se présenter sous des formes diverses, par exemple sous la forme de minéral cristallin inorganique (ou précipité), de chélates complexes ou d'ion libre. Le comportement des composés de nickel dans les sols dépend des propriétés des différents composés, mais aussi du type de sol. C'est pourquoi, il n'est pas possible de généraliser. La désorption en nickel dans la solution du sol tend à croître à mesure que le pH diminue.

De nombreuses plantes accumulent le Ni contenu dans le sol, généralement par la voie de leur système racinaire (jusqu'à 700 fois pour les pins). Dans des conditions naturelles, les teneurs dans les plantes sont inférieures à 1 mg/kg mais dans des sols serpentinières, des concentrations de 100 mg/kg ont été décelées, voire même de 1150 mg/kg sur des végétaux cultivés sur sols traités par des boues d'épuration.

III.4 Normes admissibles

Il est indispensable de mettre en œuvre toutes les techniques, les doses limites admissibles, et surtout pour éviter l'exposition au nickel carbonylé.

Nickel métallique : 1 mg/m^3

Composés solubles en nickel : $0,1 \text{ mg/m}^3$

Sulfure de nickel grille, fumé et poussières en nickel : 1 mg/m^3

Nickel carbonylé : $0,35 \text{ à } 0,05 \text{ mg/m}^3$

L'absorption quotidienne mesurée par l'excrétion fécale se situe aux environs de 258 à 289 $\mu\text{g}/\text{jour}$, suivant KENT et SCHRODER. L'alimentation apporte environ 0,3 à 0,5 μg de nickel /jour, surtout par l'intermédiaire des légumes verts. Il est possible de détecter la présence de nickel dans un objet: une solution alcoolique de diméthylglyoxime et quelques gouttes d'une solution à 10 % d'hydroxyde d'ammonium qui provoque en cas de présence de celui-ci une coloration rouge [III.3].

IV. Matériel d'analyse

IV.1 Produits chimiques

Les produits qui sont utilisés lors de cette étude :

- Sel de Mohr (Nickel(II) chloride Hexahydrate) : $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Monoammoniaque de phosphate : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
- Hydroxyde d'ammonium : NH_4OH
- L'hydroxyde de sodium : NaOH
- L'acide chlorhydrique : HCl
- Tripolyphosphate de sodium (STTP): $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
- L'acide acétique glacial 100% extra pure : CH_3COOH

IV.2 Méthodes

IV.2.1 Méthode de caractérisation des matériaux synthétisés

Pour caractériser un biomatériau synthétisé, un ensemble des méthodes d'analyse et de caractérisation sont utilisés. Nous décrirons quelques-unes dans ce chapitre.

IV.2.1.1 Méthode BET

Généralement, la surface spécifique est déterminée par adsorption d'azote selon la méthode de B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller). La surface spécifique d'un adsorbant est basée sur l'adsorption physique d'un gaz sur la surface d'un solide. L'azote est le plus souvent utilisé pour mesurer la surface spécifique, grâce à sa faible pression de vapeur saturante à la température de l'azote liquide. L'utilisation des données expérimentales de l'isotherme d'adsorption et l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) sont exploitées pour déterminer le volume de gaz nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire sur la surface de l'échantillon.

La quantité adsorbée correspondant à une couche monomoléculaire lorsque le recouvrement est total permet de déterminer la surface spécifique (m^2/g). La surface de BET et la structure des pores sont déterminées par un analyseur automatisé d'adsorption de gaz, ASAP 2020 (Micromeritics, Instruments Inc., GA USA) dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre $0,05 < P/P_0 < 0,3$. Après dégazage de l'échantillon à $150\text{ }^\circ\text{C}$ à un vide de $550\text{ }\mu\text{m Hg}$, des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à $-196\text{ }^\circ\text{C}$ sont mesurées par cet équipement.

IV.2.1.2 Méthode de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les groupes fonctionnels de surface des adsorbants sont identifiés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à l'aide d'un spectrophotomètre IR Prestige-21 SHIMADZU. Les spectres IRTF de différents échantillons ont été enregistrés dans le domaine 400 à 4000 cm^{-1} . Un mélange homogène à environ 1% de l'échantillon de adsorbants /poudre KBr est préparé puis finement broyé. Il est déposé dans un moule puis soumis à une très forte pression dans une presse hydraulique. Il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille. Les pastilles ont été séchées pendant une nuit à $100\text{ }^\circ\text{C}$ avant que les spectres ne soient enregistrés. La pastille homogène et transparente en apparence a été insérée dans le support d'échantillon IR pour l'analyse.

Grace à cette technique nous obtenons plusieurs informations :

- Du point de vue qualitatif : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions à ces groupements.
- Du point de vue quantitatif : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres.

IV.2.1.2.1 Protocole expérimental

Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr, 3 mg d'échantillon sont mélangés à 200 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 1 GPa . Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions ex situ uniquement, les bandes de vibration les plus intenses du matériau, sans saturation du détecteur. Dans le cas des pastilles d'échantillon auto-supporté, 2 mg d'échantillon de charbon actif sont comprimés sous une pression uniaxiale de $0,2\text{ GPa}$. La

pression choisie est la pression minimale pour obtenir une pastille ou des fragments de pastille.

IV.2.1.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines, elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Elle permet aussi d'expliquer la complexité des solides, en approfondissant la notion du corps solide par l'analyse de ses détails, et d'exploiter les défauts de réseaux [III.4]. L'identification des phases cristallines dans les produits obtenus a été réalisée par la diffraction des rayons X (XRD), en utilisant une technique Bruker P8 Advance avec une plage de 2 θ de 20-60 par pas de 0,02 et l'identification des motifs a été faite à l'aide de fichiers de diffraction sur poudre (PDF). Elle identifie les différents minéraux qui constituent l'échantillon et met en évidence les équidistances des différents minéraux. Elle nécessite une faible masse d'échantillon en poudre (30 à 50 mg). Le principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ donnée et les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace du réseau cristallin observé. Les rayons X de longueur d'onde λ peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg Eq III.1 suivant un angle θ [III.5] :

$$n\lambda = 2 d \sin (\theta) \quad \dots\dots\dots \text{Eq III.1}$$

Avec : n : nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée

λ : longueur d'onde du rayon X

d : distance entre plans réticulaires

θ : angle entre le rayon X et le plan réflecteur.

Grace à cette technique nous obtenons plusieurs informations :

- Du point de vue qualitatif : identification et pureté des poudres élaborés.
- De point de vue quantitatif : connaissance des structures cristallines en comparant les spectres obtenus avec ceux de la banque des données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards); chaque spectre présente une empreinte unique.

IV.2.1.4 Etude Thermogravimétrique: ATD / ATG

L'analyse thermique désigne un ensemble de techniques permettant la mesure de caractéristiques d'un matériau en fonction de la montée en température. Les mesures sont effectuées le plus souvent en continu, l'échantillon étant soumis à un cycle de température préalablement programmé. Les domaines de température explorés les plus courants s'étendent de la température ambiante jusqu'à 1000 ou 1600°C.

Le but de l'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à déterminer les variations de masse d'un échantillon et/ou les transformations chimiques d'un matériau lors d'un traitement thermique. C'est le cas des systèmes donnant lieu à des réactions de décomposition avec formation de gaz, vapeur ou tout produit volatil :

- Réactions de déshydratation, décarbonatation, combustion
- Réactions d'oxydation, carbonatation, hydratation

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'enregistrer, en fonction du temps ou de la température la différence de température entre l'échantillon et un milieu de référence inerte et d'inertie calorifique comparable. Les différences de température sont mesurées à l'aide de deux systèmes de thermocouples en opposition. Les montages peuvent atteindre de très grandes sensibilités. Les courbes se présentent sous l'allure de pics successifs orientés vers le haut ou vers le bas selon que la réaction est endothermique ou exothermique. La proportionnalité entre l'aire d'un pic et la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'échantillon, elle-même proportionnelle à l'enthalpie de la réaction conduit à des applications quantitatives.

De nombreuses réactions ou transformations se produisent sans variations de poids, le cas des transformations allotropiques et transitions vitreuses. Il est donc nécessaire d'effectuer des analyses en simultanées par association des deux techniques ATG et ATD. Pour les réactions de décompositions où il y a dégagement des produits volatils, d'autres dispositifs peuvent être couplés à l'analyse thermique comme les spectroscopies IR et RMN-MAS et la chromatographie.

Dans notre étude, un appareil modèle de Lapsys DSC-DTA/TG SETARAM a été utilisé pour effectuer la DTA (Differential thermal analysis) et la TG (Thermogravimetric analysis). Le cliché de l'analyse thermique est enregistré dans l'intervalle de 30°C à 1000°C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 20°C/min.

IV.2.1.5 pH de Point de Charge Zero (pHPCZ)

Le pH_{PCZ} est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif.

IV.2.1.5.1 Protocole expérimental

50 mL d'une solution de NaCl (0.01 M) sont placés dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0.15 g de matériau synthétisé est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $pH_{final}=pH_{initial}$ est le pH_{PCZ} du matériau [III.6].

IV.2.1.6 Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert. L'absorptionmétrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus importante. Ses principaux avantages sont les suivants :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu absorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.

Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour des mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure. Nous avons utilisé dans notre étude un spectrophotomètre, un spectrophotomètre type (Shimadzu UV- mini 1240) permettant de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde. Le domaine de linéarité pour absorbance varie entre 0 et 1,2. La cuve utilisée est une cuve en quartz de 1 cm de longueur.

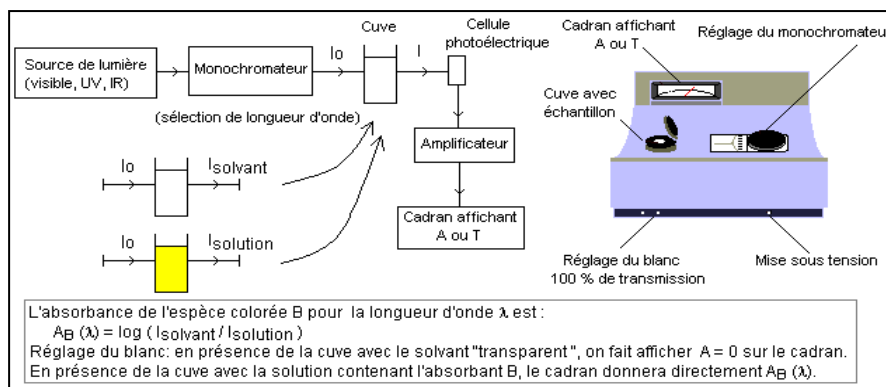


Figure III. 3 : Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.

V. Méthodes expérimentales

V.1 Préparation des oursins

La récolte des oursins marins a été effectuée au niveau de la cote Mostaganemoise, située à l'ouest d'Algérie. Dans cette étude nous avons testé la capacité de biosorption de test d'oursin, pour cela nous avons procédé à la séparation des épines des tests d'oursin. Ces tests d'oursins (T_n) ont été bien lavé avec de l'eau distillée chaude à plusieurs reprises afin d'éliminer les impuretés, sécher à l'air libre puis sécher dans l'étuve pendant 24 heures à une température de 70°C et enfin broyés à l'aide d'un broyeur Vierzen Crosshop et tamisé à un diamètre $<0,071$ mm, prêt à être utilisés.

V.1.1 Synthèse d'Hydroxyapatite

La synthèse de l'Hydroxyapatite s'opère selon deux traitements :

V.1.1.1 Traitement chimique

L'hydroxyapatite utilisée est synthétisée au laboratoire de recherche SEA2M selon un protocole standard de (Hadioui et al.2007) [III.7] à partir du test d'oursin. 50 ml d'une suspension contenant 20,3167g du matériau à base de test d'oursin est introduite dans un bécher contenant 13,8954g de phosphate monoammonique $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dissous dans 50ml d'eau distillée. La solution est vigoureusement agitée à température ambiante sous la pression atmosphérique pendant 72 heures en gardant le rapport $\text{Ca/P} = 1,67$ sous agitation pendant 10 minutes en stabilisant le $\text{pH} = 12$ par l'ajout de NH_4OH . Le mélange est ensuite filtré puis rincé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis introduit dans l'étuve pendant 24 heures à une température de 60°C , enfin broyer et tamiser.

V.1.1.2 Traitement physique

Cette opération est suivie d'un traitement thermique. Le matériau ainsi obtenu est pyrolysé à 900°C durant un temps limite de trois heures. La poudre fine L'HAP-Test (**HAP-T**) obtenue est ensuite lavée à l'eau distillée, afin de dissoudre l'oxyde CaO, jusqu'à pH neutre puis introduit dans l'étuve pendant 24 heures à une température de 60°C et enfin broyer et tamiser. Le diagramme schématique pour la préparation de l'Hydroxyapatite est montré sur la **figure III. 4**

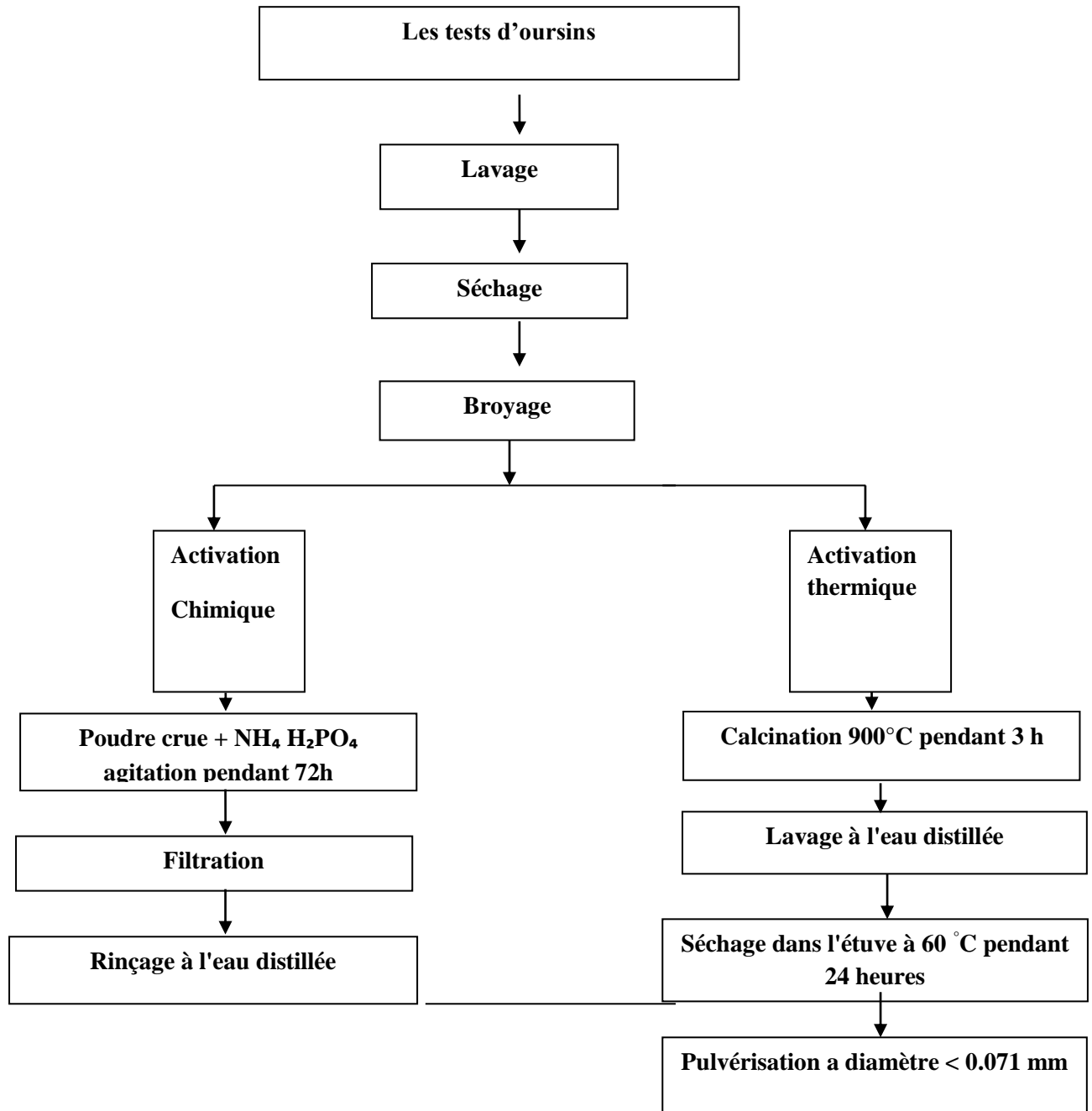


Figure III.4 : Schéma du protocole de préparation d'adsorbant avec du $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

V.2 Prétraitement des carapaces

Les carapaces sont prélevées à partir des crevettes rouges, qui se trouvent principalement au niveau de la pêcherie de la wilaya de Mostaganem.

Avant leur utilisation, les déchets des carapaces de crevette sont d'abord [III.8] :

- Lavés par l'eau du robinet plusieurs fois pour éliminer les résidus organiques (tissus)
- Séchés à température ambiante à l'ombre pendant 10 jours ;
- Les carapaces sèche obtenue est ensuite broyée de façon à obtenir des particules dont la taille est de l'ordre du millimètre (0.5 ; 0.8 mm) à l'aide d'un broyeur à café modèle WH-8100 .plus les carapaces sont finement broyées, plus les réactions ultérieures seront complètes ; Ces farines sont ensuite conservées dans des flacons en verre hermétiquement fermés à l'abri de la lumière, en vue de procéder à la différente manipulation (déméralisation, la déprotéinisation et la désacétylation).

V.2.1 Extraction de la chitine

De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des carapaces de crustacés. De manière générale, elles consistent à éliminer les minéraux (déméralisation), les protéines (déprotéinisation)

V.2.1.1 Déméralisation

Tout d'abord on met une quantité d'exosquelette broyée dans un erlenmeyer qui contient une solution d'acide chlorhydrique HCl à 1M, le rapport masse / volume du liquide est de 1 :15 (w/v). La solution est maintenue sous agitation pendant 24h à température ambiante. Par la suite on procède à la filtration sous vide, puis on lave le filtrat avec de l'eau distillé pour éliminer l'excès des réactifs. La poudre obtenue est séchée dans l'étuve à 50°C pendant 24h. [III.9] au long de ce processus, des mousses indésirables peuvent se former, ces mousses sont dues à la production de dioxyde de carbone (CO₂) selon la formule suivante :

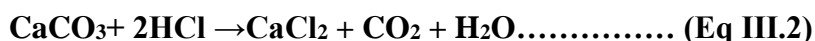




Figure III.5 : processus déminéralisation avec l' HCl, et leur production de dioxyde de carbone CO₂

V.2.1.2 Déprotéinisation

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (chitinoprotéine). Les protéines sont éliminées par un traitement basique à l'hydroxyde de sodium (NaOH).

La déprotéinisation est faite selon deux traitements alcalins :

- **Ebullition :** cette procédure consiste à faire bouillir les copeaux de carapaces déminéralisées dans une solution de NaOH à 30% c'est -à-dire 3g de NaOH en pastilles blanches dans 100ml d'eau distillée, pendant 15 minutes. Ce traitement se fait dans un bain marie à 95°C [III.8].
- **Traitement à 2M NaOH (2 mol.L⁻¹)** au ratio 1 :10(p/v), c'est -à-dire 1g de produit déminéralisé sec pour 10 ml NaOH, à 60°C [III.10, III.11] pendant 12heures la chitine retenu est lavé en continu, afin d'éliminer la soude résiduelle, et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau lavage atteigne la neutralité. La chitine ainsi obtenu est séchée à l'étuve à 50°C pendant une nuit [III.8].

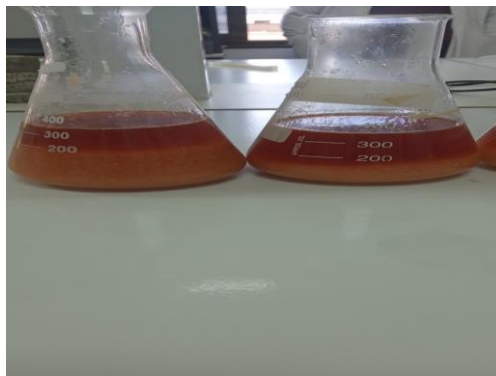


Figure III.6 : le produit déminéralisé après l'ébullition dans 400ml NaOH à 30% pendant 15 minutes à 95°C et l'observation visuelle des caroténoïdes séparés.

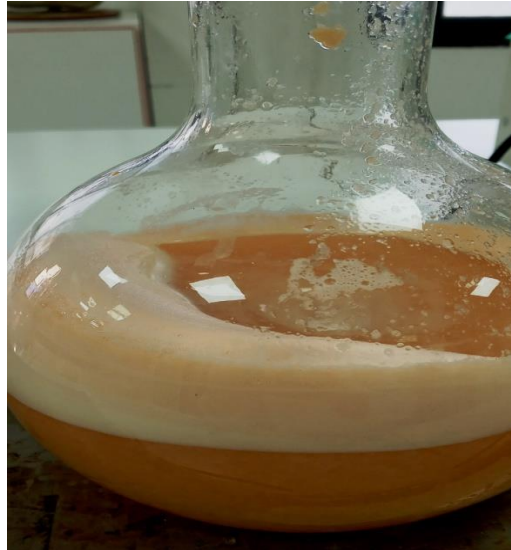


Figure III.7 : la déprotéinisation avec NaOH de 2 M à 60°C, pendant 12 heures, sous agitation constante (Mousses blanche = protéine éliminée)

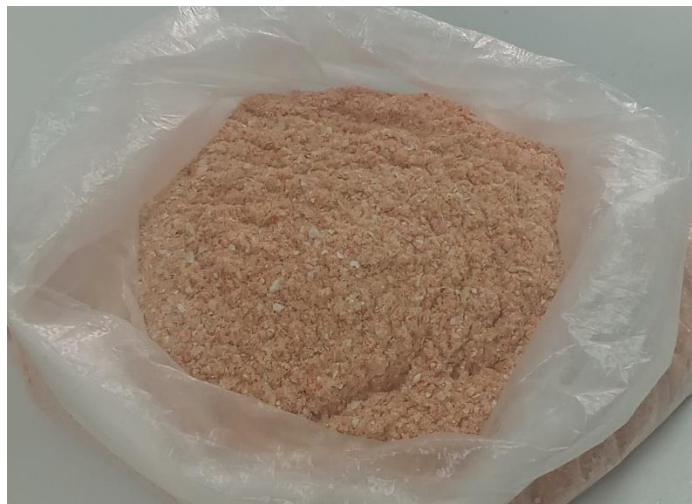


Figure III.8: Aspect de la chitine après déminéralisation et déprotéinisation

La totalité du processus permettant de passer de l'extraction de la chitine à l'obtention de chitosane.

V.2.1.3 Préparation de chitosane à partir de la chitine (processus de désacétylation)

Des traitements acides et basiques sévères catalysent la désacétylation [III.12] et aboutissent au chitosane. La chitine obtenue est désacétylée dans une solution de NaOH 40% à température de 100°C pendant 3h, après filtration, la poudre obtenue est lavée avec l'eau distillée en plusieurs reprises puis séchée à 50°C pendant 24h c'est le chitosane désacétylé.



Figure III.9: Aspect du chitosane après désacétylation

V.2.2 Solubilisation du chitosane :

La solution du chitosane est préparée en dissolvant 6g en poudre dans 250 ml d'acide acétique (1%), sous agitation constante pendant 1 à 4 heures à température ambiante jusqu'à sa solubilisation



Figure III.10: la solubilisation du chitosane dans l'acide acétique 1%

V.2.3 Détermination du degré d'acétylation(DA)

De nombreuses techniques ont été mises au point pour mesurer le DA du chitosane (spectroscopie infra rouge, dosage conductimétrie, titrage potentiométrique, spectroscopie UV...etc.). Nous nous intéresserons ici seulement à la technique la plus utilisée c'est la spectroscopie infra-rouge (IR).

La spectrométrie IR est la technique la plus répandue pour la détermination du DD. Cette analyse permet d'obtenir les empreintes spectrales vibrationnelles des groupements constituant une molécule. Il est possible par cette méthode de déterminer le degré de désacétylation par plusieurs formules suivantes [III.13, III.14] :

$$DD \% = 87,8 - [3 \cdot (A_{1655} / A_{3450})] \dots\dots\dots (Eq III.3)$$

$$DA \% = (A_{1655} / A_{2870}) \cdot 100 / 1,33 \dots\dots\dots (Eq III.4)$$

$$DA \% = (A_{1655} / A_{3450}) \cdot 100 / 1,33 \dots\dots\dots (Eq III.5)$$

$$DA \% = (A_{1320} / A_{1420} - 0,03822) / 0,03133 \dots\dots\dots (Eq III.6)$$

Où :

A_{1655} = absorbance de la bande amide I

A_{3450} = absorbance de l'hydroxyle du groupement CH_2OH .

A_{1320} = absorbance de la bande 'amide III'.

A_{1420} = absorbance du groupement CH_2 .

A_{2870} = absorbance du groupement CH.

V.2.4 Préparation du nanochitosan

La méthode de la gélification ionique, où le chitosane a été réticulé ioniquement avec le TPP (particules de charge opposée), a été utilisée pour synthétiser les nanoparticules en solution diluée. Environ 1 g de chitosane dissous dans 200 ml de solution d'acide acétique à 2% a été bien agité pendant 15 minutes pour obtenir un gel visqueux homogène. Ensuite, à la solution de chitosane préparée ci-dessus, 0.8 g de tripolyphosphate dissous dans 107 ml d'eau de conductivité a été ajouté goutte à goutte. On obtient une émulsion de nanochitosane de couleur laiteuse. On a ensuite laissé cette solution se déposer en suspension en ajoutant de l'eau de conductivité en excès pendant 24 heures. Après ce processus, la solution sursaturée a été décantée. L'émulsion épaisse (nanochitosane isolé) qui a été obtenue ci-dessus a ensuite été rincée avec de l'eau distillée, versée dans des récipients en verre ou en plastique [III.15].

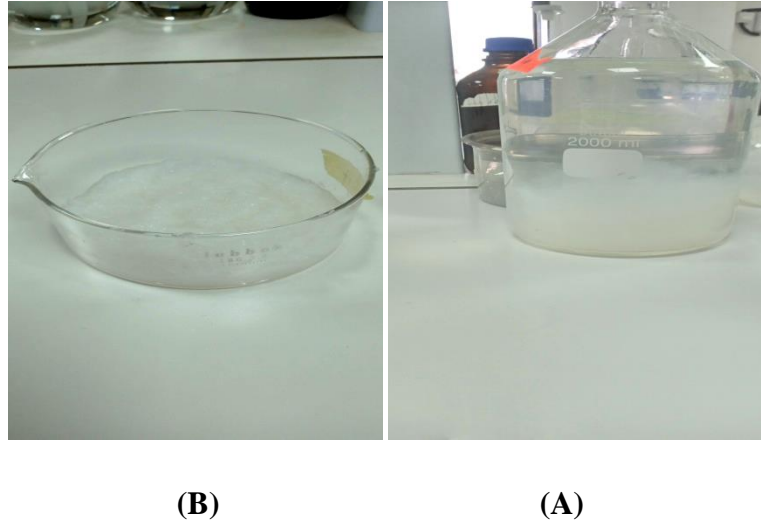


Figure III.11 : (B) nanochitosane, (A) solution déposer sous forme des suspensions

V.3 Synthèse des composites (chitosane/ Hydroxyapatite)

L'une des utilisations les plus efficaces de l'hydroxyapatite est un matériau composite hybride polymère [III.16]. Récemment, [III.17] ont développé un composite à base de chitosane et d'hydroxyapatite en utilisant une méthode de coagulation. Une amélioration significative des propriétés mécaniques du chitosane s'est produite lorsque l'hydroxyapatite a été insérée dans la matrice de chitosane [III.18]. Pour préparer le composite (Chitosane/Hydroxyapatite), nous avons utilisé la voie en solution. D'abord on prépare une solution de chitosane de 25%, en dissolvant 0,25g de chitosane dans l'acide acétique 2% [III.19]. La dissolution est assurée par une agitation magnétique pendant 24h. Ensuite on prépare une deuxième solution d'Hydroxyapatite où on dissout 0,75g d'Hydroxyapatite dans une solution eau/éthanol, l'agitation est maintenue pendant 5h. On mélange les deux solutions préparées en agitant pendant 24h à température ambiante, par la suite on verse le composite dans des boites de pétrie puis séché à 30°C [III.20].

Le protocole opératoire est résumé selon le schéma ci-dessous :

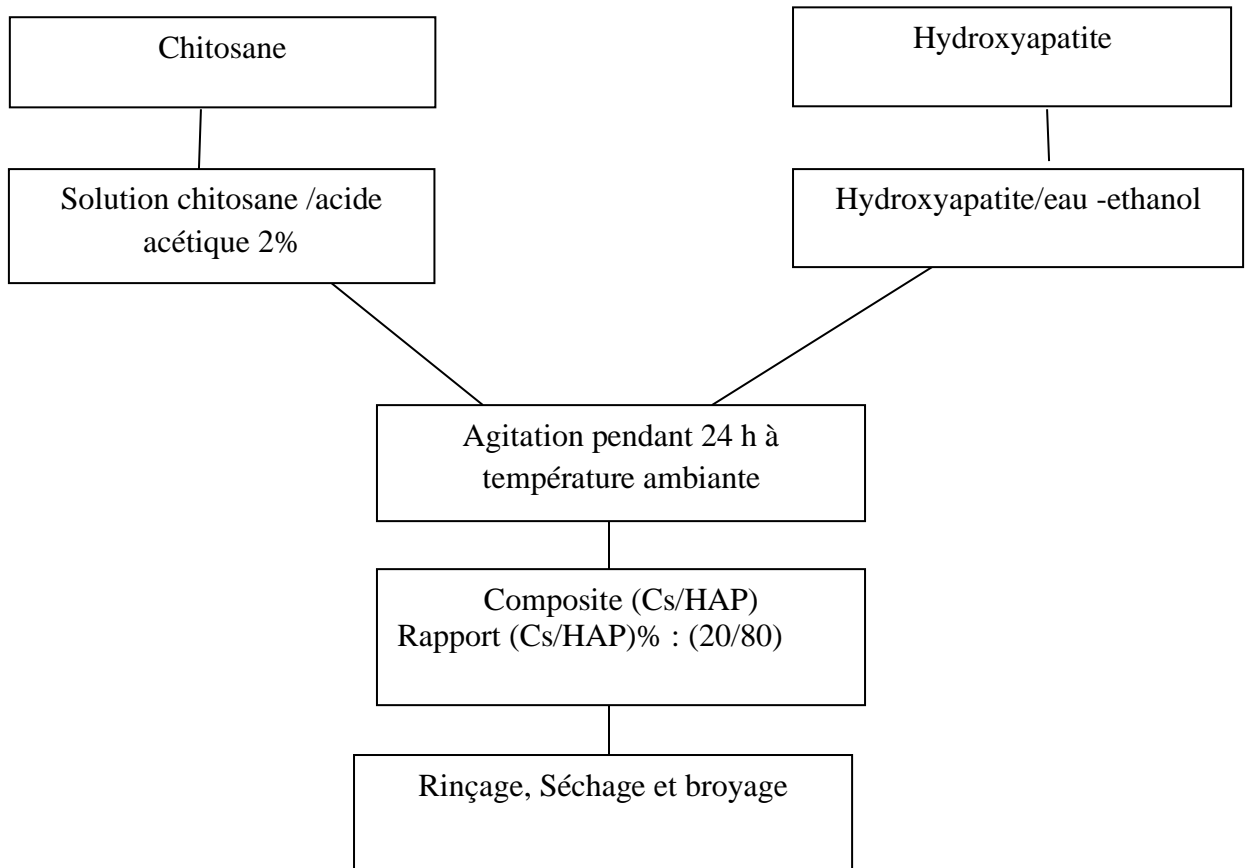


Figure III.12: préparation des composites (Chitosane /Hydroxyapatite) (Cs/HAP)

V.4 Préparation des nanocomposite (nanochitosane/ hydroxyapatite)

L'élaboration du nanocomposite a été préparée par la méthode de mélange ; en mélangeant le nanochitosane, le HAP synthétisée dans un rapport (20/80). 0,4 g de NCS a été préparé par La méthode de la gélification ionique. Ensuite, 0,1 g de HAP obtenu à partir de la première réaction a été complètement dispersée dans la solution de NCS sous constante d'agitation pendant 1 heure à la température ambiante. Le pH de la solution de HAP-NCS obtenue a été ajusté à pH= 11 par addition d'une solution d'ammoniac. Après avoir agité pendant 24 heures, le nanocomposite a été centrifugé et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, suivi de la lyophilisation [III.21].

V.5 Application de l'adsorption

Les paramètres influençant l'adsorption des métaux ont été étudiés, tel que le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH de solution et la température (thermodynamique).

Les solutions aqueuses du polluant (Ni^{2+}) de concentration connue ont été préparées par dissolution des quantités exactes par pesée dans l'eau distillée. Le $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sel de *Mohr*) a été utilisé pour préparer les ions métalliques. Des dilutions successives ont été utilisées pour obtenir des solutions aux concentrations souhaitées. Des produits chimiques Analytique de qualité réactive ont été utilisés pour la préparation des solutions.

Les mesures spectrophotométriques ont été faites à une longueur d'onde $\lambda = 465 \text{ nm}$ pour mesurer les concentrations de Ni^{2+} . Le diméthylglyoxime est un réactif formant des complexes largement utilisé pour la détermination des traces de nickel.

V.5.1 Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés des solutions des ions métalliques de concentrations connues ont été successivement mise en contact avec 0,1 g de chacun des adsorbants utilisés. Les mélanges ont été agités pendant des temps allant de 30 à 360 min, puis centrifugés à 4000 tr / min pendant 15 min et la concentration résiduelle des ions métalliques estimée à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale, λ_{max} , à l'aide d'un spectrophotomètre (Shimadzu UV- mini 1240).

V.5.2 Effet de la dose d'adsorbant

La dose du matériau synthétisé est un autre facteur qui détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisé pour prédire le coût du matériau synthétisé par unité de solution traitée. Dans le but de déterminer la dose de l'adsorbant, un volume de 25 ml de solution des ions métallique de concentrations connue a été mélangé et agité respectivement avec 2–20 mg / plage des matériaux étudiés pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Les échantillons ont ensuite été centrifugés et la concentration en colorant du surnageant a été déterminée.

V.5.3 Effet du pH

Le pH est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [III.22], il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [III.23]. Dans une série de béchers, on a introduit successivement 25 mL de solution des ions métallique de concentration connue, ajusté les valeurs de pH allant de 2 jusqu'à 12 avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique de concentration

(0,1 N) auxquelles nous avons ajouté une masse optimale des matériaux synthétisés préparé à partir de biomasse marine ainsi que la matière à l'état brut. Cette gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ces polluants associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction de pH. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

V.5.4 Isotherme d'adsorption des substances étudiées

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption à une température fixée. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non [24]. L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. Les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) à différents concentrations ont été déterminées en fonction du bilan massique en utilisant la relation suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{1000 m} V \quad \dots\dots \text{(Eq III.7)}$$

Où

C_0 est la concentration initiale du métal (mg /L),

C_e est la concentration d'équilibre du métal (mg /L),

V est le volume de la phase liquide ;

(m) est la masse de l'échantillon des matériaux étudiés (mg)

Dans une série de béchers, on introduit successivement une masse optimale (g) de matériau synthétisé qui est mise en contact avec 25 mL de la solution de concentration initiale connue, en fixant le pH optimum pour chaque concentration choisie, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé. Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich qui sont largement utilisés,

grâce essentiellement à leurs simplicités mathématiques. La représentativité d'un modèle théorique vis à vis des données expérimentales est basée principalement sur le coefficient de détermination, R^2 , si sa valeur s'approche de l'unité, le modèle est applicable. Nous nous intéresserons particulièrement aux isothermes d'adsorption du polluant choisi par les biomatériaux que nous avons élaborés et synthétisé dans notre laboratoire SEA2M.

V.5.5 Etude thermodynamique

La dépendance de la température du processus d'adsorption est un phénomène complexe. Les paramètres thermodynamiques, comme la chaleur de l'adsorption et l'énergie d'activation jouent un rôle important en prévoyant le comportement d'adsorption et tous les deux dépendent fortement de la température [III.25].

De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés inorganiques ont été réalisées [III.26, III.27]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

D'une façon générale, le phénomène de sorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH° est le critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés inorganiques par les adsorbants, des flacons contenant 25 mL de solution à étudier de concentration connue auxquelles nous avons ajouté une masse d'adsorbant donné, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

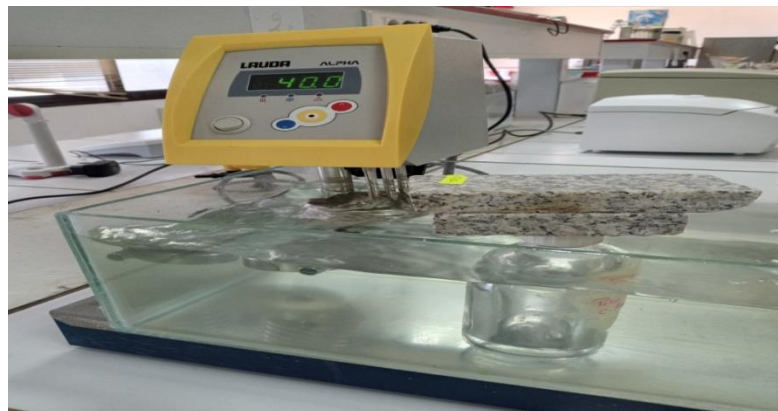


Figure III.13: bain marie muni d'un thermostat

V.5.6 Cinétiques d'adsorption

La cinétique, exprimée en terme de quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La cinétique d'adsorption des ions de Ni^{2+} a été déterminée sur des matériaux synthétisés préparés par la biomasse marine tel que l'oursin et carapace de crevette ainsi que le matériau à l'état brut. Afin de déterminer la cinétique d'adsorption, des expériences d'adsorption ont été réalisées pour un volume de 25 mL de solution à étudier qui sont mis en contact avec une dose optimale déterminée préalablement et un pH donné avec des concentrations de polluant étudié fixe. On a fait alors varier le temps de contact (10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 et 180 min) entre les substances à étudier et l'adsorbant.

Référence

- [III.1] E.S.K. Tang, M. Huang, L.Y. Lim Ultrasonication of chitosan and chitosan nanoparticles International Journal of Pharmaceutics 265 (2003).
- [III.2] T. Sorahan, S. Williams, Mortality of workers at a nickel carbonyl refinery, 1958–2000, Occup. Environ. Med. 62 (2005).
- [III.3] F. Nemchi « Elimination des polluant organique et inorganique par des algues marines », Thèse Doctorat, Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem ,(2012)
- [III.4] C. Verwilghen, « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d’Usines d’Incinération d’Ordures Ménagères», Thèse de Doctorat, Université Paul SABATIER de Toulouse III, (2006).
- [III.5] P. J. Panteix, « Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2005).
- [III.6] A. F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, M.M.G. Fouda, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. Carbohydr. Polym., 102 (2014) 192-198.
- [III.7] Hadioui Madjid thèse Doctorat « synthèse d’hydroxyapatite et de silices greffées pour l’élimination des métaux toxique en solution aqueuse » l’université Toulouse III spécialité chimie-biologie-santé (2007).
- [III.8] Youcefi, F.& Riazi,A .(2012).Extraction,physicochemical characterization and in vitro Antioxidative potential of chitosan in shrimp shell Waste from Beni Saf Sea ,Algeria.,international journal of science and Research (IJSR.),ISSN(online) :2319-7064.impact factor (2012) .
- [III.9] Muzzarelli RAA. Chitin. Oxford: Pergamon Press (1977).
- [III.10] Tolaimate,A. ,Desbrieres,J.,Rhazi,M.&Alagui,A(2003) contribution to the preparation of chitins and chitosan with controlled physico-chemical properties ,polymer.
- [III.11] Al sagheer,FA,Al- Sughayer,M.A.,Muslim,S.,Elsabee,M.Z(2009).Extraction and characterization of and chitosan from marine source in ArabianGulf., carbohyd poly .
- [III.12] Gizatulina ,G.A.,chebotok,E.N,Novikov,V.Y.,Konovalova,I.N.(2005).Kinetics of acid Hydrolysis of Acetylglucosamine ., Russian journal of applied chemistry .

- [III.13] C, Fernandez.M, Heinamaki J, Rasanen M, Maunu S.L, Karjalainen M, Nieto Acosta O.M, Iraizoz Colarte A and Yliruusi J, « Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin. Carbohydrate Polymers 58, (2004).
- [III.14] M. Lavertu Z. Xia, A. Serreqi, M. Berrada, A. Rodrigues, D. Wang, M. Buschmann, A. Gupta, « A validated H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan», J Pharm Biomed Anal 32, (2003).
- [III.15] Vijayalakshmi K., Devi B.M.,Sudha P.N.,Venkatesan J., Anil S.(2017). Synthesis, Characterization and Applications of Nanochitosan/SodiumAlginate/Microcrystalline Cellulose Film. J.Nanomedicine and Nanotechnology.
- [III.16] D.L.P. Macuvele, et al., Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxyapatite composites for biomedical applications: a brief review, Mater. Sci. Eng. (2017) .
- [III.17] T. Okada, et al., Preparation of chitosan-hydroxyapatite composite mono-fiber using coagulation method and their mechanical properties, Carbohydr. Polym. 175 (2017).
- [III.18] M.R. Nikpour, S.M. Rabiee, M. Jahanshahi, Synthesis and characterization of hydroxyapatite/ chitosan nanocomposite materials for medical engineering applications, Compos. Part B 43 (4) (2012).
- [III.19] G. Ruphuy, A. Saralegi, J.C. Lopes, M.M. Dias, M.F. Barreiro, Spray drying as a viable process to produce nano-hydroxyapatite/chitosan (n-HAp/CS) hybrid microparticles mimicking bone composition, Adv. Powder Technol. 27 (2016).
- [III.20] Thein-Han, W.W. and Misra, R.D.K. (2009), “Biomimetic chitosan–nanohydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering”, Acta Biomaterialia, 5, (2009).
- [III.21] Rozita Ahmad Ramli¹, Rohana Adnan^{1*}, Mohamad Abu Bakar¹ and Sam’an Malik Masudi Synthesis and characterisation of pure nanoporous hydroxyapatite ARTICLE in JOURNAL OF PHYSICAL THERAPY SCIENCE · JANUARY 2011
- [III.22] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science 409 (2013) 112–122.

[III.23] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater. 161 (2009) 387-395.

[III.24] H.El Bakouri. Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de Doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc) (2006).

[III.25] S.Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. Chemical Engineering Journal 138 (2008).

[III.26] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Hazardous Materials 154 (2008).

[III.27] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. Journal of Hazardous Materials 153 (2008).

*Chapitre IV**Résultat et Discussion*

Ce chapitre sera divisé en trois parties :

- ❖ Une étude préliminaire concernant la caractérisation des hydroxyapatite et le test d'oursin (étude comparative) avec une application d'adsorption sur l'élimination des ions métallique Ni^{2+}
- ❖ Caractérisation des biomatériaux issus de la chitine, chitosane et nanochitosane puis une application par procédé d'adsorption pour l'élimination des Ni^{2+}
- ❖ Enfin la réalisation de deux composites l'un à base d'hydroxyapatite et de chitosane (CS/HAP) et l'autre le nano composite à base de nanochitosane et de l'hydroxyapatite (NCS/HAP) dotés d'une caractérisation des composites et d'une application à l'adsorption du Nickel

Partie I : Etude expérimentale sur la biomasse marine dans la synthèse des Hydroxyapatite

I.1 Introduction

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des Hydroxyapatite à partir de déchets de l'oursin afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination des métaux lourds. Les matériaux adsorbants préparés ont été caractérisés du point de vue de leur physicochimie de surface et comparés à un test d'oursin à l'état naturel. Les matériaux ont été caractérisés chimiquement en effectuant une analyse élémentaire ainsi que par des thermogravimétrie. De plus, la caractérisation de la charge de surface du matériau adsorbant a été faite par des essais de détermination des pH des matériaux. L'utilisation de l'IR a permis d'identifier certaines fonctions de surface. Nous nous sommes également intéressés à la texture du matériau étudiée par adsorption de l'azote à 77 K. L'utilisation de l'équation BET.

Nous avons caractérisé les matériaux obtenus par des analyses physico-chimiques vues précédemment. Les biomatériaux et les matériaux synthétisée préparés ont été utilisés pour l'élimination des ions métallique (Ni^{2+}).

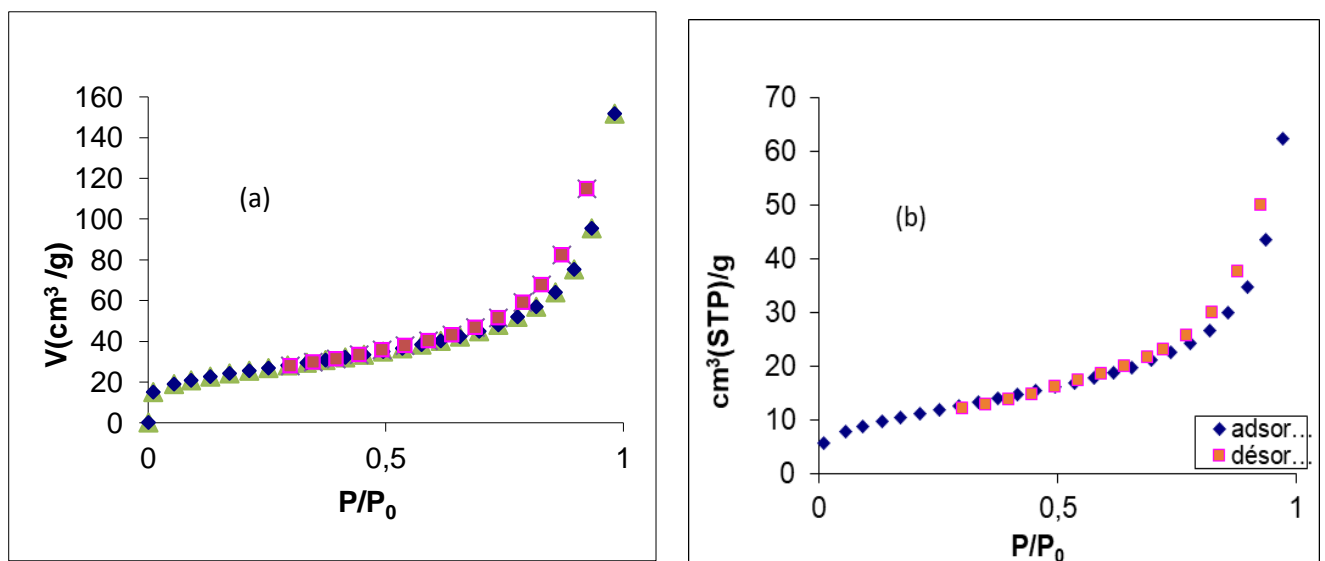
II. Etudes préliminaires

Il est très important de caractériser les matériaux par les différentes techniques avant leurs applications pour l'élimination de polluants.

II.1 Caractérisation de l'Hydroxyapatite synthétisée et du test d'oursin a l'état naturel

II.1.1 Caractérisation de la texture poreuse :

L'isotherme d'adsorption-désorption de N₂ est représentée sur la Fig IV. 1 La partie initiale de l'isotherme d'adsorption ($P / P_0 < 0,2$) correspond à une adsorption monocouche qui indique un solide non poreux, selon l'isotherme typique de type II (IUPAC). Les boucles d'hystérésis, de la plage (P / P_0) entre 0,3 et 1,0, sont similaires au type H3 (IUPAC)[IV.1], qui indique l'apparition de mésopores en raison des espaces entre les particules dans les agrégats et dont le volume est majoritaire qui est de ($0,227\text{cm}^3/\text{g}$) par rapport au volume total qui est de l'ordre de ($0,235\text{cm}^3/\text{g}$), en témoignent l' isotherme de la figure IV.1 (a) enfin la taille des pores est de l'ordre de 8,10nm ce qui appuie la nanostructure de l'HAP-test synthétisée. Alors l'isotherme est caractérisée par un palier de saturation, qui est une particularité des adsorbants mésoporeux qui amène à une condensation capillaire. L'hystérèse peut donc être analysée quantitativement afin d'obtenir une distribution des tailles des pores. Pour des pressions élevées ($0,9 < P/P_0 < 1$) l'adsorption se poursuit sur les molécules déjà adsorbées. La surface spécifique de PN à été mesuré selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller(B.E.T) [IV.2]. En utilisant des données d'adsorption dans la gamme de la pression relative (P/P_0) allant de 0,3 à 1, 0et ainsi obtenue de **87 .36 m².g⁻¹**.



FigureIV.1: Isothermes d'adsorption /désorption de N₂/ 77 Kpar (a) HAP-T et (b) Tn

II.1.1.1 Interpretation BJ-H

Nous avons aussi déterminé la distribution du volume poreux à l'aide de la méthode de BJH (Barrett, Joyner et Halenda), sachant que celle-ci ne prend pas en compte les pores dont le diamètre excède 200 nm. Le modèle de pores considéré est celui de ceux à parois cylindriques dont le rayon varie de 2 à 40 nm. La distribution volumique des mésopores est calculée à partir de la branche de désorption d'azote pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,1 et 0,98, qui donnent des informations sur le diamètre des pores d'accès. Les courbes de distribution volumique de la taille des pores des apatites sont illustrées sur la figure IV.2

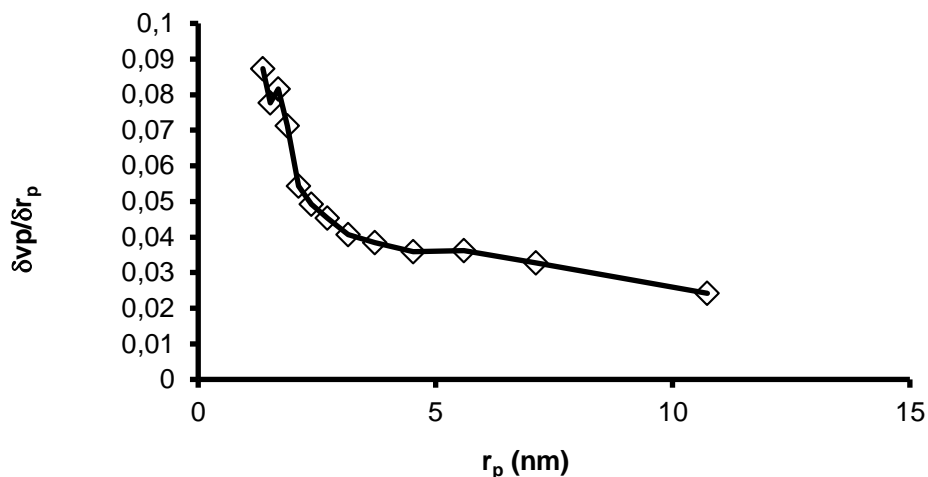


Figure IV.2 : isotherme BJ-H HAP-T

Le tableau IV.1 regroupe tous les résultats qui expriment la surface spécifique, le volume des pores et la taille des pores de l'hydroxyapatite- test (HAP-T) synthétisé au laboratoire. Une surface spécifique de $87.36\text{m}^2/\text{g}$ a été calculée selon la méthode BET [IV.3] ; pour l'HAP-test par rapport au test naturel qui est une calcite est dont la surface est de $0.183\text{m}^2/\text{g}$ et qui représente une structure amorphe.

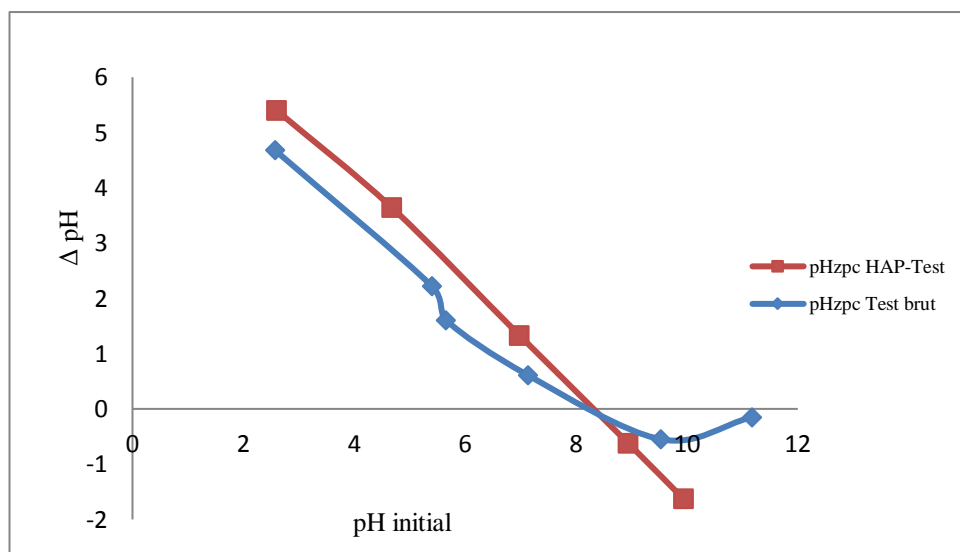
Tableau IV.1 L'ensemble des propriétés de BET des matériaux étudiés (Tn) et (HAP-T)

Propriétés	Adsorbants	
	Test naturel	HAP-Test
surface spécifique (m ² /g)	0.1836	87,36
Volume total (cm ³ /g)		0.235
Volume mésoporeux (cm ³ /g)		
Diamètre des pores (nm)		0.227
pH _{ZPC}	8	8,10
		8.2

II.1.2 pH de point de charge zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du matériau est nulle [IV.4]. Les résultats sont présentés graphiquement sur la figure IV.3.

D'après la littérature, HAP possède incontestablement une charge de surface. Il apparaît ainsi à la surface des minéraux une charge électrique variable, déterminée par la densité des sites chargés à la surface et qui est contrôlée par le pH. Le pH pour lequel la charge nette du minéral est nulle est le "pH de point de charge nulle" noté pH_{pcn} ou pH_{ZPC} (zeropointcharge). Au-dessus et au-dessous de cette valeur de pH, la charge de surface du minéral est négative et positive respectivement. Notre recherche a abouti à un pH_{ZPC} égale à 8.2 [IV.5, IV.6].

**Figure IV.3** : Points de charge nulle pour l'hydroxyapatite et test naturel HAP-t et Tn

II.1.3 Interprétation des spectres IRTF

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été utilisée pour caractériser les (Tn) et (HAP-T) synthétisé. **Fig IV.4** qui montre les spectres d'absorption FT-IR de la poudre (HAP-T) .Selon les spectres de transmission IR standard. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

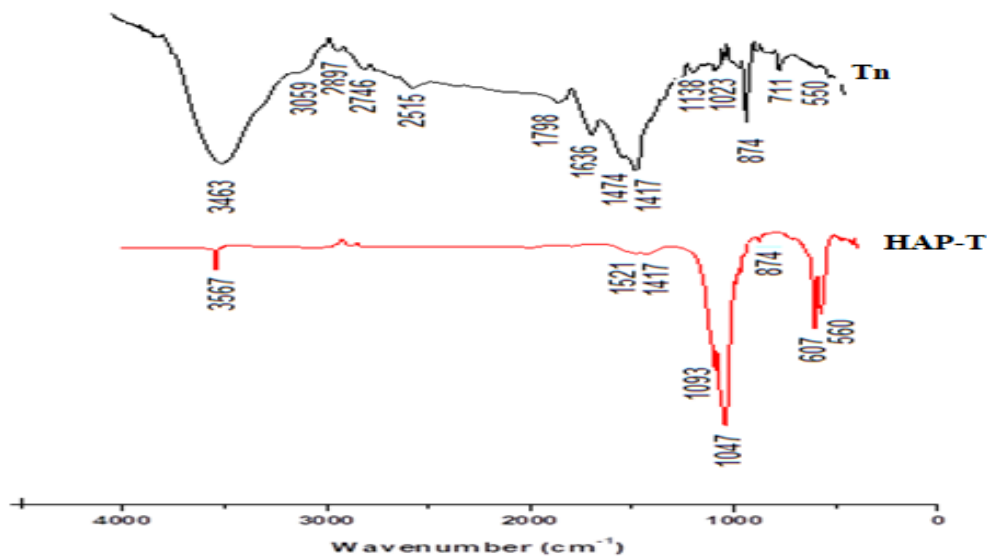


Figure IV.4 : les spectres infra- rouge FTIR des Tn et HAP-T

Les spectres FT-IR des matériaux préparés nous informent sur l'état vibrationnel des groupes fonctionnels accessibles sur leurs surfaces [IV.7, IV.8].

Le spectre d'absorption FT-IR de l'hydroxyapatite obtenue à partir de la calcite naturelle du test d'oursin et de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ est caractérisé par la présence d'un pic à 3467 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation du groupe hydroxyle et un groupe de pics à 560, 607, 1047 et 1093 cm^{-1} pour les phosphates [IV.9]. Comme on peut l'observer, les pics d'absorption infrarouge à 1099 et 1042 cm^{-1} , correspondent aux modes de vibration asymétrique doublement dégénérée, ν_3 de la liaison P-O du groupe PO_4^{3-} . Les bandes situées à 607 et 560 cm^{-1} sont détectées. Ces absorptions sont attribuées aux modes de flexion doublement dégénérée, ν_4 des liaisons O-P-O du groupe PO_4^{3-} [IV.10]. L'analyse du spectre FT-IR du matériau synthétisé à partir du test brut obtenu confirme la présence de l'hydroxyapatite contenant les bandes P-O et O-H des groupements phosphates et hydroxyles. Dans notre spectre nous observons une bande à 1023 cm^{-1} correspondant au mode vibrationnel ν_3 des ions PO_4^{3-} tétrahydrique. En outre, nous observons une large

bande entre $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ et une autre de moyenne à faible intensité à 1638 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles des ions OH^- de la molécule d'eau. Par ailleurs, la bande d'absorption caractéristique aux fréquences de vibration des ions OH^- du réseau apatitique est située à 550 cm^{-1} [IV.11, IV.12, IV.13]. Cependant, ces spectres infrarouges comportent aussi les bandes d'absorption des liaisons C-O des carbonates à 1417 et à 870 cm^{-1} qui correspondent aux modes vibrationnels ν_3 et ν_2 respectivement des carbonates indiquant que l'HAP est β -carbonatée [IV.14, IV.15].

II.1.4 Diffraction des rayons X

Afin d'identifier la composition des phases des échantillons préparés et de mettre en évidence leur équidistance, l'identification des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X (XRD : technique Bruker P8 Advance) avec une gamme de 2θ de $20\text{-}60$ par pas de $0,02$ et les fichiers de diffraction des poudres ont été utilisés pour l'identification des motifs. Les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur les poudres d'hydroxyapatite HAP-T et du $\text{CaCO}_3(\text{Tn})$ sont représentés dans la Figure IV.5

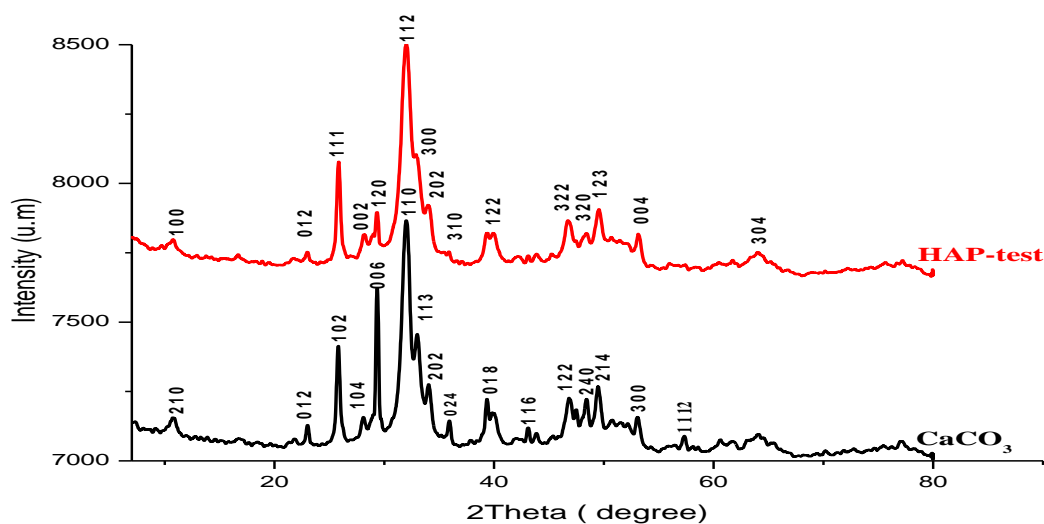


Figure IV.5: XRD de la calcite CaCO_3 (Tn) et HAP-Test.

Les plans indexés révèlent que le matériau synthétisé à partir du (Tn), c'est-à-dire de la calcite naturelle, a une structure HAP hexagonale avec les paramètres de la maille cristalline indexés ($a=b=9,352\text{ \AA}$ et $c=6,882\text{ \AA}$) pour $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ces paramètres cristallins sont obtenus à partir des pics de référence de la base de données ICSD HAP 01-

086-0740 [IV.16]. Et par comparaison entre les diffractogrammes (a) et (b), nous pouvons bien remarquer la diminution des pics de diffraction à $2\theta = 3^\circ, 12^\circ, 18^\circ$ et 29° correspondants respectivement à l'OCP, DCPD, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 . Ce qui confirme la transformation de toutes ces phases en structure apatitique. La différence est aussi au niveau de l'intensité de quelques pics ce qui est expliqué par un faible taux de cristallinité de matériau synthétisé. De plus la substitution en site type B carbonaté induit une réduction de la cristallinité et de la taille des particules de HAP obtenues. Nos résultats sont similaires à ceux de [IV.17]. La majorité des pics et surtout les plus intenses sont observés dans la gamme d'angles 2θ entre 25° et 60° dans la figure N°3. Ces pics coïncident avec les lignes références XRD, qui correspond à des cristaux HAP qui sont en bon accord avec les données JCPDS Carte 09-0432 (JCPDS) [IV.18, IV.19].

II.1.5 Analyses par Thermogravimétrie

L'hydroxyapatite a été caractérisée par thermogravimétrie sous air jusqu'à 800°C . Afin de déterminer le pourcentage en matière inorganique, la figure IV.6 montre des courbes ATG de l'hydroxyapatite. Ces courbes montrent deux pics endothermiques à 168°C qui est dû à la perte d'eau liée physiquement. Un Pic endothermique à 800°C qui est dû à la décomposition des fractions de HAP dans les échantillons gamme d'ATG. Une perte de masse totale de 50% est due à la perte des molécules d'eau inclus dans la structure alors on à 10% pour l'eau liée physiquement et 50 % de l'évaporation et à la désorption de l'humidité résiduelle.

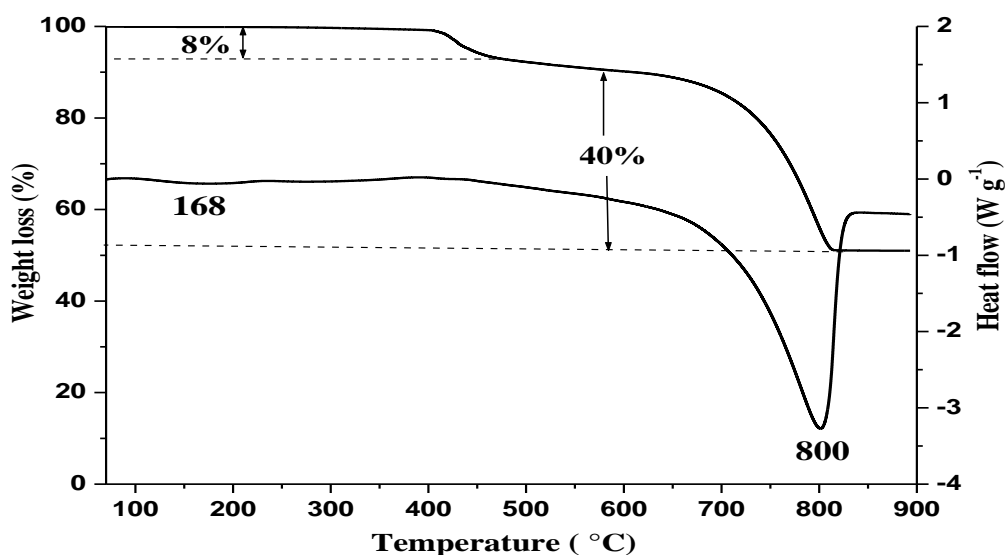


Figure IV.6 : courbe ATG/ATD des Hydroxyapatite

III. Elimination du nickel

III.1 Introduction

Ces dernières années, le développement de techniques efficaces pour décontaminer les sites pollués est devenu indispensable. L'une d'elle, l'adsorption qui est un procédé physicochimique et qui occupe une place importante parmi les divers procédés de traitement, mais celui-ci est conditionné par le choix d'un adsorbant approprié. Cette méthode a attiré l'attention des scientifiques qui développent de nouveaux matériaux et / ou valorisent les déchets tel que le Charbon actif, dérivé des boues [IV.20, IV.21], des coquilles de crustacés [IV.22, IV.23], des minéraux naturels et de l'argile [IV.24], les microorganismes (algues et champignons) [IV.25].

III.2 Application à l'adsorption

III.2.1 Etalonnage de la solution

Pour établir la courbe d'étalonnage du nickel (II), nous avons tout d'abord préparé par dilutions successives une série de solutions étalons de concentration connue à partir d'un sel de nickel. Dans une série de fioles de 25 ml, nous avons introduit les réactifs suivants en agitant après chaque addition : 3 ml d'acide chlorhydrique (0,5 M) ; 2 ml de solution de diméthylglyoxime (2,5 %) ; 1 ml de solution de NaOH (10 M) ; 0,3 ml de solution de persulfate d'ammonium (10 %). Ces volumes connus de solution étalon de nickel (II), sont laissés au repos pendant dix minutes puis ajustés à 25 ml avec de l'eau distillée. Les mesures spectrophotométriques ont été faites à une longueur d'onde $\lambda = 465$ nm. L'équation de la droite donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration du nickel est : $A = 0,329 \times C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,995$.

III.2.2 Effet du temps de contact

Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées [IV.26]. Dans un premier temps, il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide - solide étudié. Rappelons que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané, mais qu'en réalité dans un adsorbant poreux c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption, en fait due à la diffusion dans les pores (et/ou de surface). Les figures de IV.7 et IV.8 montrent les résultats obtenus pour l'adsorption des ions métalliques Ni^{2+} . Le pourcentage d'élimination de ces ions augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une

valeur constante. Ces observations montrent que l'adsorption rapide au début peut être due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface de l'adsorbant. Un palier de saturation apparaît avec le temps qui indique l'atteinte d'équilibre.

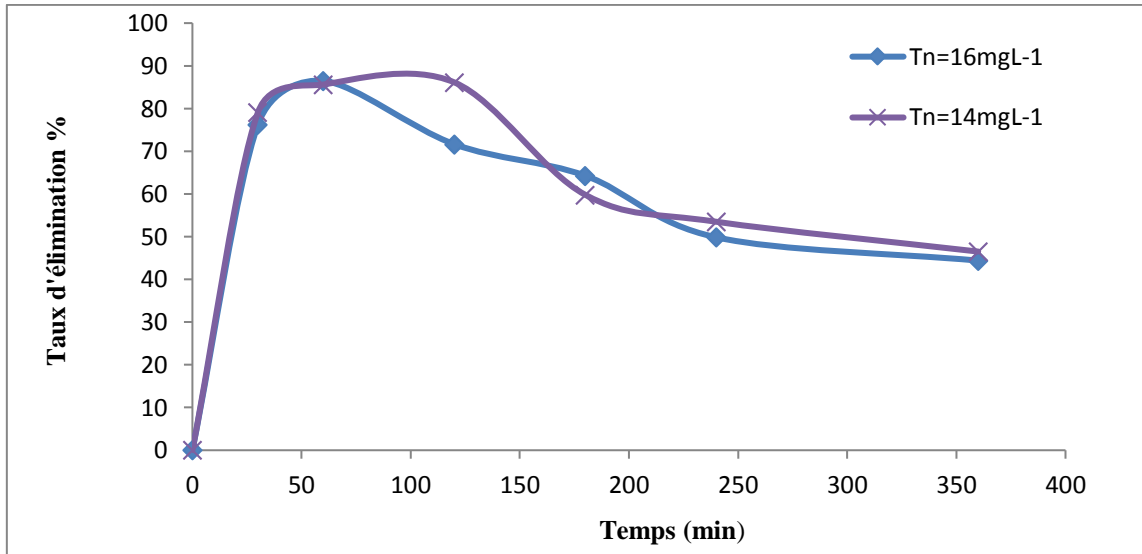


Figure IV.7: Influence du temps sur l'adsorption des ions Ni²⁺ par le Tn

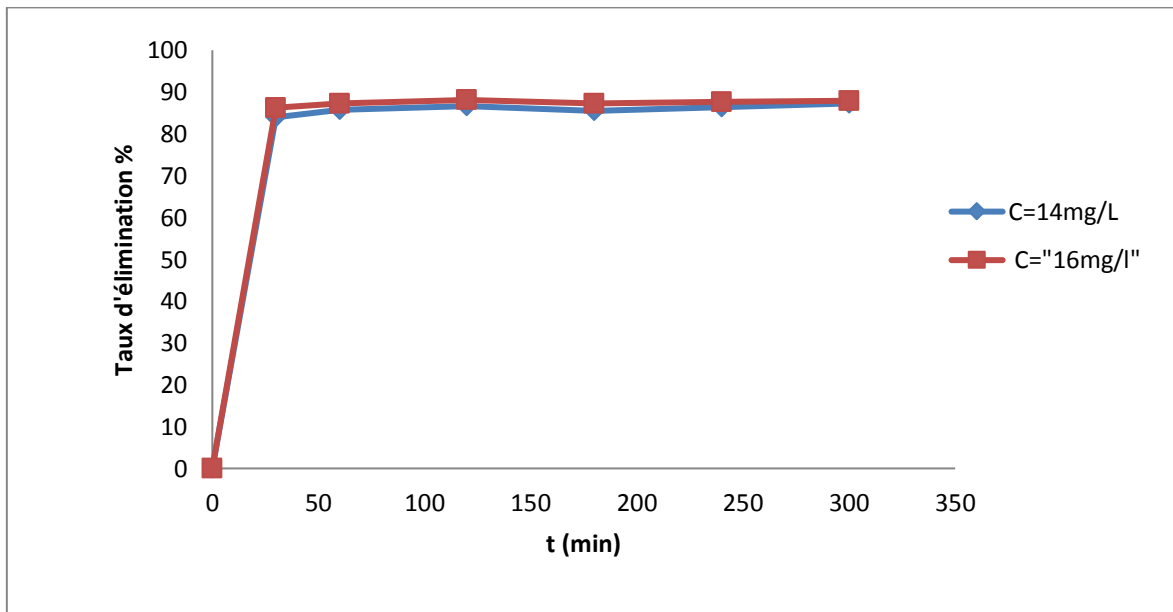


Figure IV.8: influence du temps sur l'adsorption des ions Ni²⁺ par le HAP-T

Pour du L'adsorption du Ni²⁺ il a nécessité un temps de 60mn pour Tn et 180mn pour le HAP-T

III.2.3 Effet de la dose d'adsorbant :

L'effet de la masse sur l'élimination des ions du nickel par les deux matériaux **HAP-T** et **Tn** dans les mêmes conditions (température ambiante et vitesse d'agitation) est illustré sur la figure **IV.9** et **IV.10**. Nous remarquons que le taux d'élimination est différent pour tous les adsorbants, il augmente avec la dose de l'adsorbant utilisé. Cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation de la surface et à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption. Pour l'élimination maximale du Ni^{2+} par l'Hydroxyapatite, une dose de 4g/L d'adsorbant est requise, et pour le test à l'état naturel nécessite une dose de 2g/L

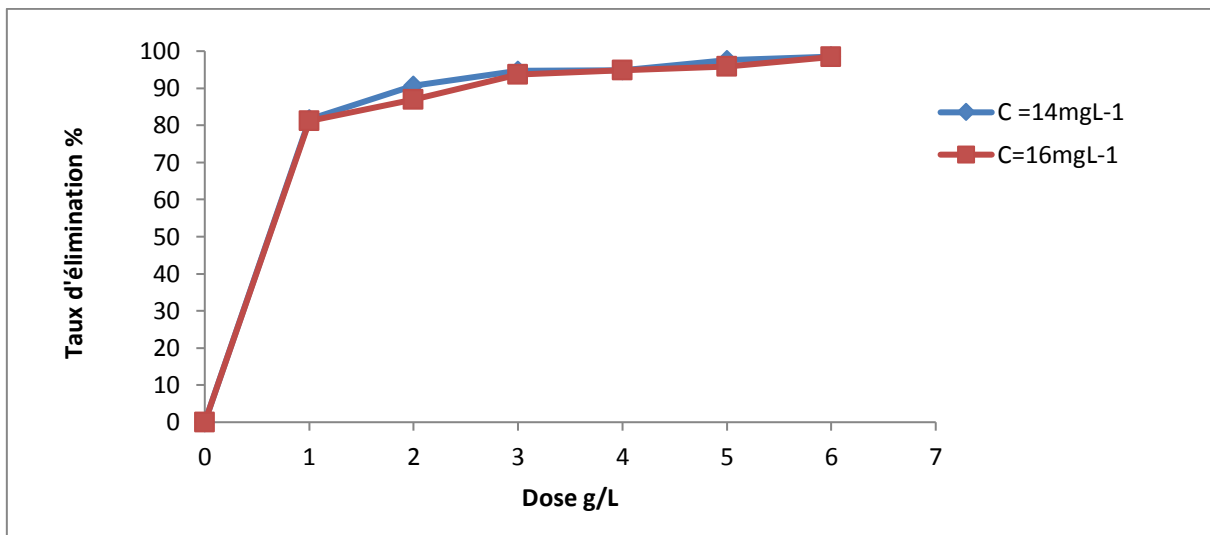


Figure IV.9 : Effet de la dose pour l'adsorption du Ni^{2+} Par HAP-T

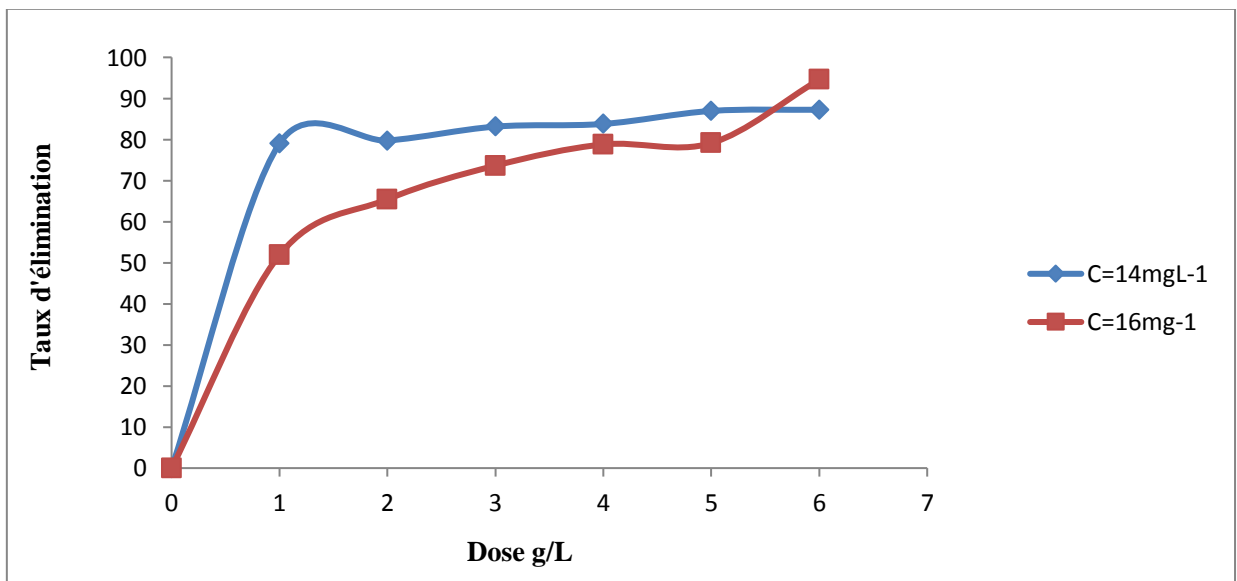


Figure IV.10 : Effet de la dose pour l'adsorption du Ni^{2+} par Tn

III.2.4 Effet de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption :

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [IV.27], il a un effet sur la quantité adsorbée.

La figure IV.11 montre le pourcentage d'élimination des ions métalliques Ni^{2+} en fonction du pH de la solution pour les deux matériaux étudiés, On peut observer que pour ces deux systèmes, l'augmentation du pH de la solution entraîne une meilleure extraction des ions métalliques. Le meilleur taux d'adsorption pour le Ni^{2+} a lieu à un pH de 5 et 6 pour les deux matériaux (Tn) et (HAP-T). La diminution progressive de la fixation du nickel à bas pH est généralement due à la compétition des ions hydrogène avec ceux du Ni^{2+} pour l'adsorption. La diminution de l'adsorption au domaine de pH non étudié est probablement due à la précipitation du métal comme hydroxyde de nickel, et la formation de charge négative sur la surface des matériaux étudiés (Tn) et (HAP-T), qui entraîne une réduction de leurs fixations. Afin d'obtenir une efficacité élevée et une bonne sélectivité, la valeur de 5 a été sélectionnée comme pH. Selon la théorie de la formation de complexe de surface (SCF), l'augmentation de la quantité d'ions métalliques adsorbés peut être expliquée sur la base d'une diminution de la compétition entre les protons et l'ion métallique pour les sites de surface, et par la diminution de la charge de surface positive [IV.28].

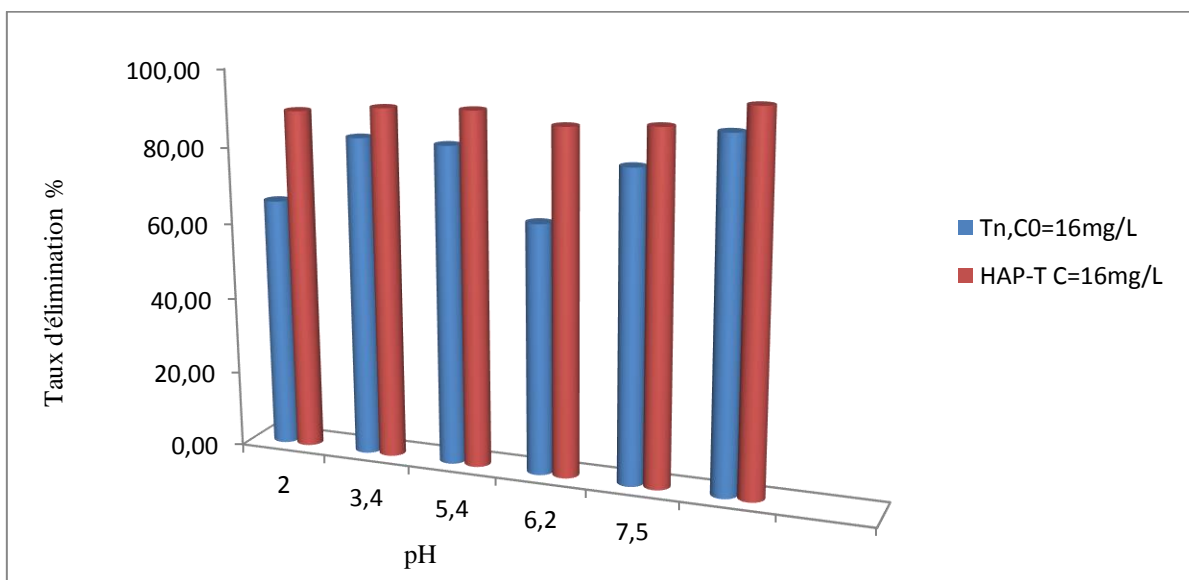


Figure IV.11 : Effet du pH pour l'adsorption du Ni^{2+} Par Tn et HAP-T

Cette évolution du pH peut être expliquée par les chercheurs de deux façons :

- D'une part, l'hydroxyapatite est connue par son pouvoir tampon lié aux groupements phosphates. Ainsi l'hydroxyapatite permettra d'élever le pH des solutions acides ou d'abaisser celui des solutions basiques vers des valeurs de pH proches de son point de charge nulle pH_{PCN} qui est défini comme étant le pH de la solution dans laquelle l'HAP existe sous un potentiel électrique neutre, la valeur de ce pH_{PCN} diffère selon les caractéristiques de surface de l'hydroxyapatite, qui sont, elles même, fonction de la méthode d'obtention. Ainsi, en dessous de ce pH, l'hydroxyapatite sera chargée positivement, et au-dessus elle sera chargée négativement [IV.29].
- D'autre part, le mécanisme de sorption des ions Ni^{2+} par les poudres d'hydroxyapatite impliquerait un processus d'échange d'ions qui se fait à la fois entre les ions Ca^{2+} et H^+ du réseau apatitique et les ions Ni^{2+} . Les H^+ libérés ainsi tendent à abaisser le pH de la solution mais le pouvoir tampon de l'hydroxyapatite l'emporte sur l'effet des protons H^+ , d'où l'augmentation globale du pH au cours de l'adsorption [IV.30].

III.2.5 Paramètre de la Thermodynamique

Les caractéristiques du processus d'adsorption des deux polluants, telles que la spontanéité, la nature et l'applicabilité de l'adsorbant, ont été déterminées à l'aide de fonctions thermodynamiques telles que les variations de l'énergie libre standard (ΔG°), de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) ont été évaluées graphiquement à partir de l'équation de Van't Hoff en fonction de la température et le coefficient de distribution d'adsorption (K_d) en utilisant les équations suivantes [IV.31] :

$$K_d = \frac{q_e}{c_{eq}} \ln (lg - 1) \quad \text{Eq..... (1)}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{T} \text{Eq(2)}$$

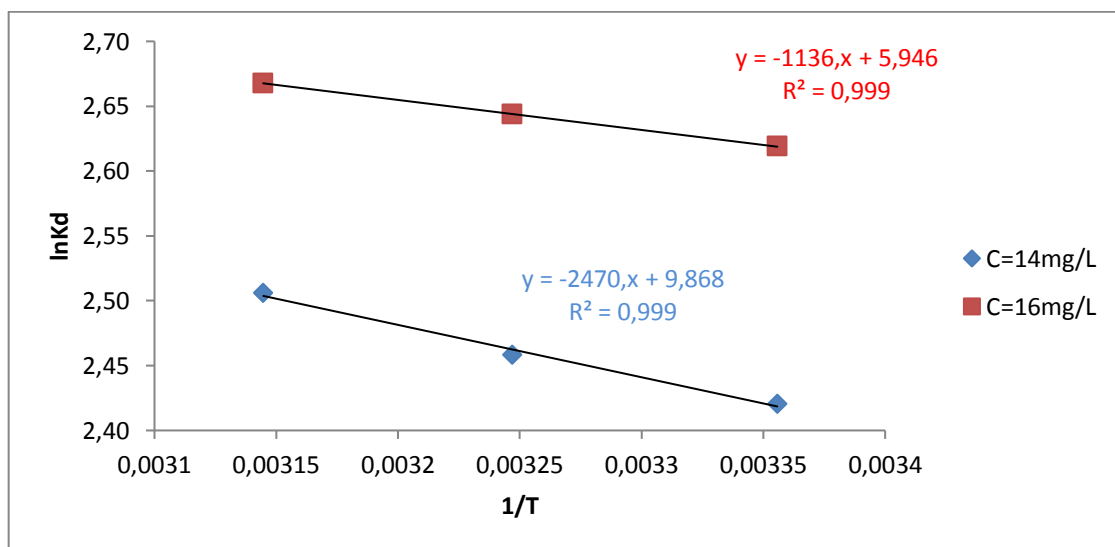
$$\Delta G^\circ = RT \ln K_d = T \Delta S^\circ - \Delta H^\circ \text{Eq..... (3)}$$

Notre étude a démontré que la température exerce une influence sur l'adsorption de nos deux polluants puisque plus la température augmente plus le taux d'élimination augmente pour (Tn et HAP-T) d'où le choix de fixer la T° à 40°C .

Tableau IV.2: Paramètres thermodynamique pour l'adsorption des ions Ni^{2+} ($T^\circ = 40^\circ\text{C}$).

Adsorbent	C_0 (mg/L)	T (K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol.K)
Tn (Ni^{2+})	16	313	-7.05	20.60	0.049
HAP-T(Ni^{2+})	14	313	-11.71	39.66	0.16

Suite aux résultats du tableau **IV.2** nous déduisons que les valeurs négatives de ΔG° pour les ions de (Ni^{2+}) et les deux adsorbants (Tn et HAP-T) indiquent que le processus d'adsorption étudié est spontané et favorable par l'augmentation de la température [IV.32]. D'autre part, les valeurs positives de ΔS° suggèrent que les ions de Ni^{2+} sont adsorbés d'une manière aléatoire sur la surface des adsorbants utilisés [IV.33]. Également, les valeurs positives de ΔH° prouvent que le présent phénomène est de nature endothermique. De plus, ce paramètre permet de distinguer le type d'adsorption en cours ; car une force de liaison qui est inférieure à 84 KJ/mol indique une adsorption physique et si elle est portée entre 84 et 420 KJ/mol ceci veut dire qu'il y a une chimisorption [IV.34]. De ce fait nous déduisons que l'adsorption des ions de (Ni^{2+}) par Tn et le HAP-T est une adsorption physique car $\Delta H^\circ = 20,60$ KJ/mol et $\Delta H^\circ = 39,6$ KJ/mol respectivement. Des résultats similaires dans la littérature [IV.35](Nemchi, 2012) confirment notre étude thermodynamique.

**Figure IV.12 :** Evolution de Ln (Kd) en fonction de 1/T pour l'adsorption de Ni^{2+}

III.2.6 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [IV.36]. En général, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [IV.37]. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption. Le modèle de Langmuir s'applique nettement sur l'adsorption du Nickel par les deux matériaux étudiés **HAP-T** et **Tn** qui suit bien avec des coefficients de corrélation respectivement de 0,99 et 0.98 C'est une adsorption monocouche qui se sature une fois que tous les sites de ce dernier sont chargés du polluant tel qu'il est démontré sur la figure IV.13. Les capacités d'adsorption du Nickel sont de l'ordre respectivement de 29,50 mg/g pour le matériau **HAP-T** et de 1.48mg/g pour le **Tn**. L'adsorption du Ni (II) par **HAP-T** et **Tn** suggère l'existence d'interaction électrostatique et la liaison conséquente forte entre les sites. Freundlich est un modèle alternatif couramment appliqué dans la modélisation des processus d'adsorption sur des surfaces hétérogènes [IV.38, IV.39, IV.40, IV.41]. Ce dernier s'est avéré moins approprié que le modèle de Langmuir pour l'ajustement des données expérimentales puisque les coefficients de régression R^2 sont faibles et de l'ordre respectivement de 0.80 et de 0.82 représenté dans la figure IV.14 et toutes les constantes de Freundlich et Langmuir sont résumées dans le tableau IV.3

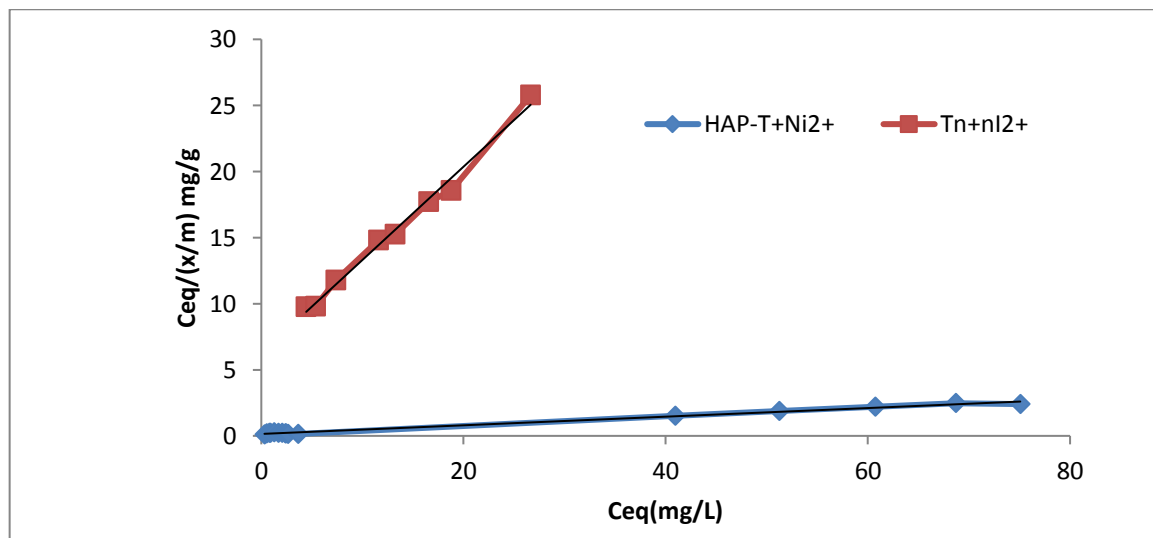


Figure IV.13 : L'isotherme de l'adsorption du Ni²⁺ Par HAP-T et Tn selon le modèle de Langmuir

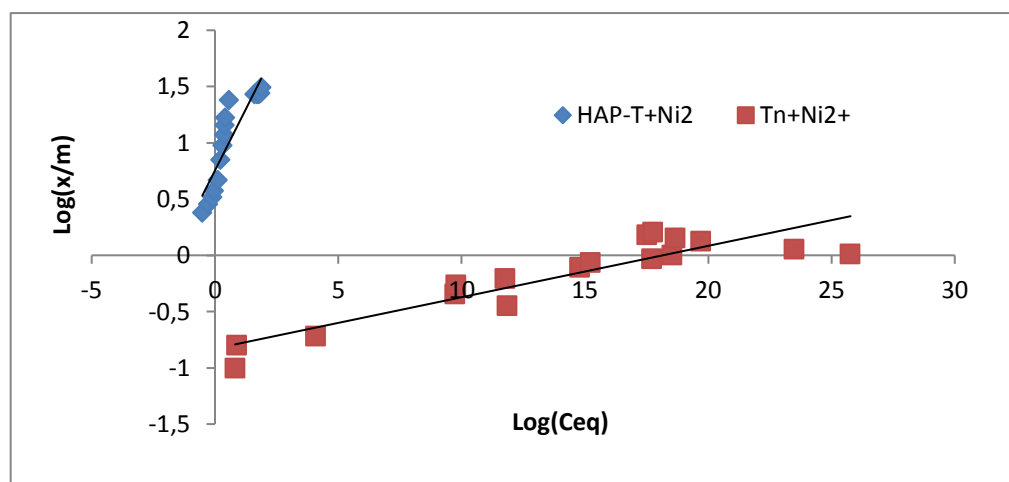


Figure IV.14 : L'isotherme de l'adsorption du Ni^{2+} par HAP-T et Tn selon le modèle de Freundlich

La littérature confirme que le HAP synthétique présente une quantité non négligeable de groupes carbonates à la surface [IV.42, IV.43]. En fait, la surface HAP présente au moins trois sites différents: les groupes hydroxyle, carbonate et phosphate. Ces sites interagissent avec des forces différentes avec les espèces métalliques. La constante de stabilité [IV.44] du complexe métal-site correspondant peut être considérée comme des indices de force d'interaction qui sont faible pour le métal Ni^{2+} par rapport à d'autres métaux tel que le plomb ou le cadmium dont les capacités d'adsorption sont bien plus élevées. Notre étude a abouti à une capacité bien plus intéressante par rapport aux travaux de [IV.45] dont la capacité d'adsorption du Ni^{2+} ne dépasse pas les 12mg/g

Tableau IV. 3: Résultats des isothermes d'adsorption de Ni^{2+} par Tn et HAP-T.

Les adsorbants			
Modèle	Paramètre	Tn	HAP-T
Langmuir	R^2	0,988	0,995
	b (mg g^{-1})	1,489	29,50
	K_1 (L mg^{-1})	0,102	0,244
Freundlich	R^2	0,974	1,002
	n	0,221	4,04
	K_f (mg g^{-1})	1,98	5,24

Il nous a paru utile d'établir une bibliographie récente de l'adsorption du Nickel en tant qu'une substance inorganique. Le tableau IV.4 regroupe quelques résultats obtenus pour différents chercheurs. Nous pouvons dire que les capacités d'élimination du Nickel varient largement en fonction de l'adsorbant utilisé.

D'après ce tableau nous considérons que l'hydroxyapatite à base de test d'oursin préparé au laboratoire est doté d'un pouvoir d'adsorption assez intéressant vis-à-vis du Nickel en tant qu'un polluant inorganique.

Tableau IV.4 : Comparaison des capacités d'adsorption maximales (Q_m) des ions de Ni^{2+} sur différents adsorbant

Adsorbants	(Ni^{2+}) Q_m (mg/g)	Références
Charbon actif à base d'algue <i>Ulva lactuca</i> activée avec H_3PO_4	91,70	[IV.28]
Charbon actif à base d'algue <i>Cystoceirestricta</i> activée avec H_3PO_4	64,51	[IV.28]
Hydroxyapatite à base de test d'oursin (HAP-T)	29.50	Notre étude 2021
Charbon actif de noyaux d'abricot	27,2	[IV.46]
Charbon actif des noyaux d'olives	25,0	[IV.47]
Sciure de bois modifiée avec de la soude	10.4	[IV.48]
Nano cristallite hydroxyapatite	18.6	[IV.49]

III.2.7 Cinétique d'adsorption de Ni^{2+}

Pour étudier la cinétique d'adsorption des métaux lourds dans des solutions aqueuses à un intervalle de temps, les données expérimentales trouvées sont analysées à l'aide de trois modèles : premier pseudo ordre, second pseudo ordre, et diffusion intra particulaire [IV.50]. Pour le modèle du pseudo-premier ordre, les valeurs du R^2 ont été déterminées par le tracé de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps pour les poudres d'Hydroxyapatite synthétisée **HAP-T** et le test naturel T_n (**figure IV.15 et IV.16**). Pour le modèle du seconde- ordre le tracé de t/q_t en fonction du temps a permis de déterminer les valeurs de R^2 (**figure IV.17 et**

IV.18). Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption sont déduites pour chaque cas à partir des valeurs de l'ordonnée à l'origine.

III.2.8 Diffusion –intraparticulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber-Morris, donné par l'équation (4), largement appliqué pour l'analyse de la cinétique d'adsorption, est utilisé dans cette étude pour interpréter les données cinétiques expérimentales, d'un point de vue mécaniste. Le site qt vs. $t^{0.5}$ peuvent théoriquement présenter une ligne droite dans laquelle la diffusion intra-particulaire est la seule étape limitant le taux ou une multi-linéarité indiquant alors que le processus d'adsorption peut être contrôlé par plus d'une étape, comme la diffusion par film ou externe, la diffusion de surface et l'adsorption sur la surface des pores, ou une combinaison d'au moins deux étapes.

$$qt = K_{int}\sqrt{t} + C \quad \dots\dots\dots \text{Eq (4)}$$

Où

k_{int} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

C (mg g^{-1}) est une constante liée à l'épaisseur du matériau.

C'est l'intercept, il détermine l'effet de la couche limite (plus les valeurs sont élevées, plus l'effet). k_{int} est la pente déterminée à partir des tracés de Weber-Morris (qt vs. $t^{0.5}$). A partir des résultats présentés dans le Tableau **IV. 5** et tracés dans **la Fig. IV.19**, nous pouvons voir qu'il y a une ligne droite avec un bon ajustement (valeurs R^2 plus élevées) pour les cas considérés qui ne passent pas par l'origine, ce qui signifie que la diffusion intra-particulaire ne contrôle pas le processus d'adsorption, conformément en accord avec les valeurs positives de C . Les valeurs de C qui donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite sont toutes positives ($C \neq 0$) pour tous les systèmes considérées, ce qui implique que le mécanisme de diffusion intra-particulaire ne limite pas le processus d'adsorption global, mais il est impliqué. Puisque les tracés de qt vs. $t^{0.5}$ ont donné des lignes droites.

Les paramètres de l'équation de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre et la diffusion intra-particulaire obtenus pour les deux adsorbants sont regroupés dans le tableau **IV.5**.

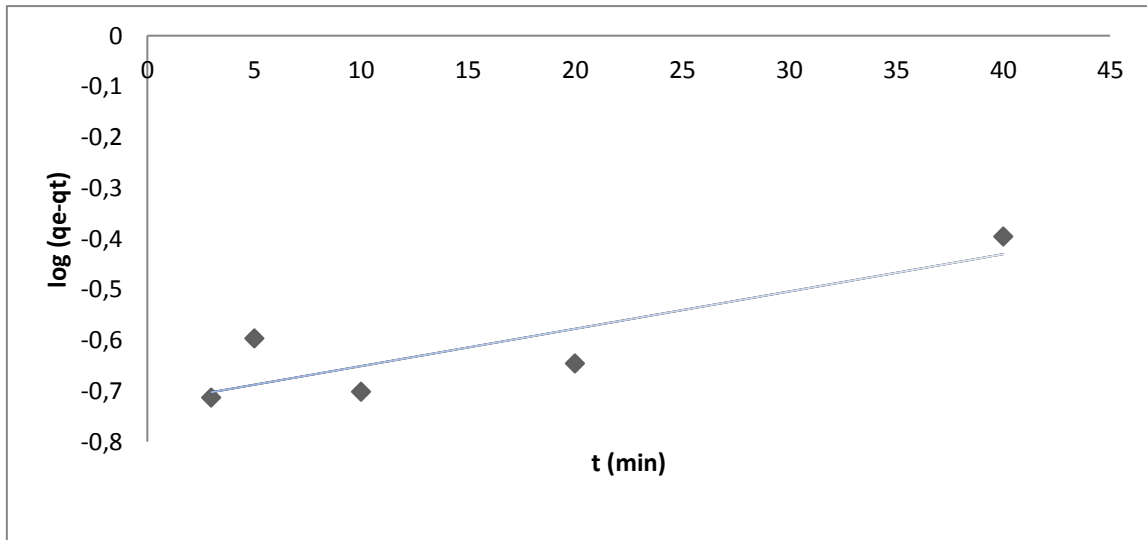


Figure IV.15: Cinétique de pseudo –premier ordre pour l’adsorption de Ni^{2+} par HAP-T

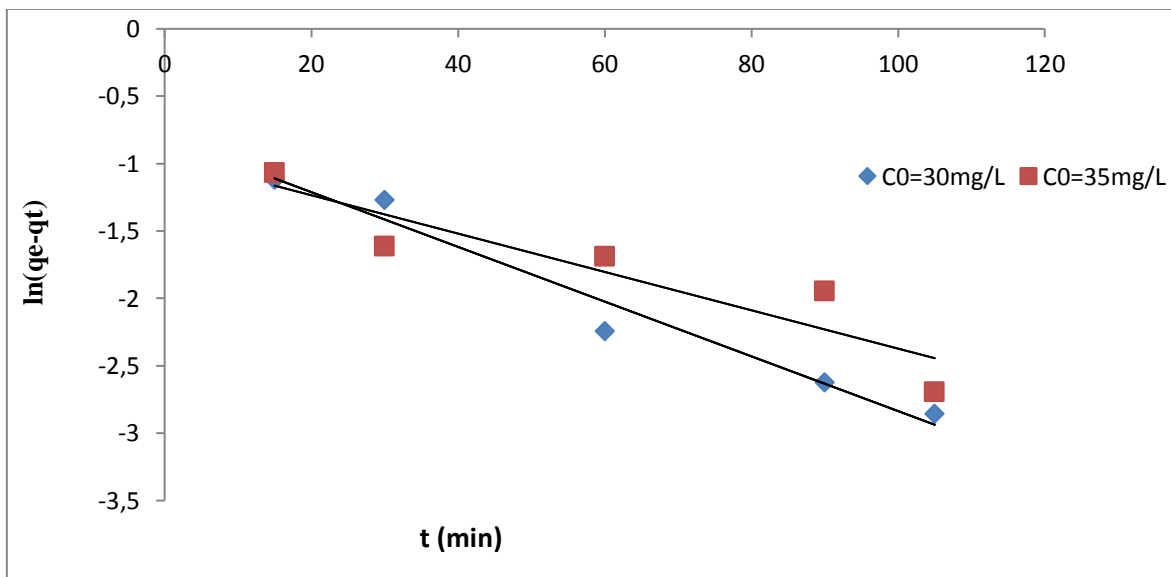


Figure IV.16 : cinétique de pseudo-premier ordre pour l’adsorption de Ni^{2+} par Tn

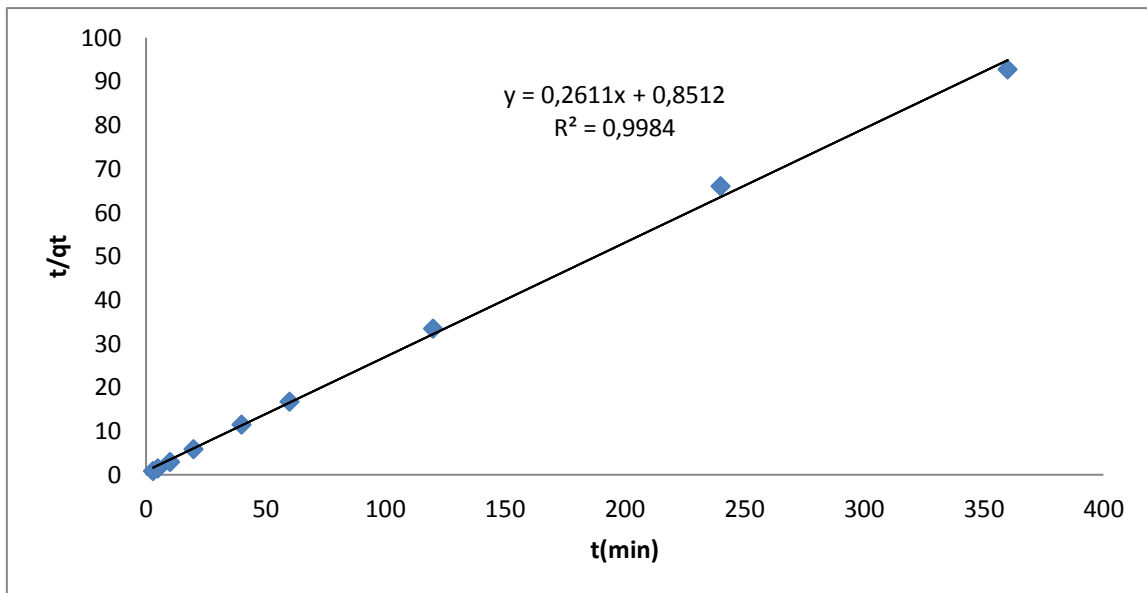


Figure IV.17: cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de Ni²⁺ par HAP - T

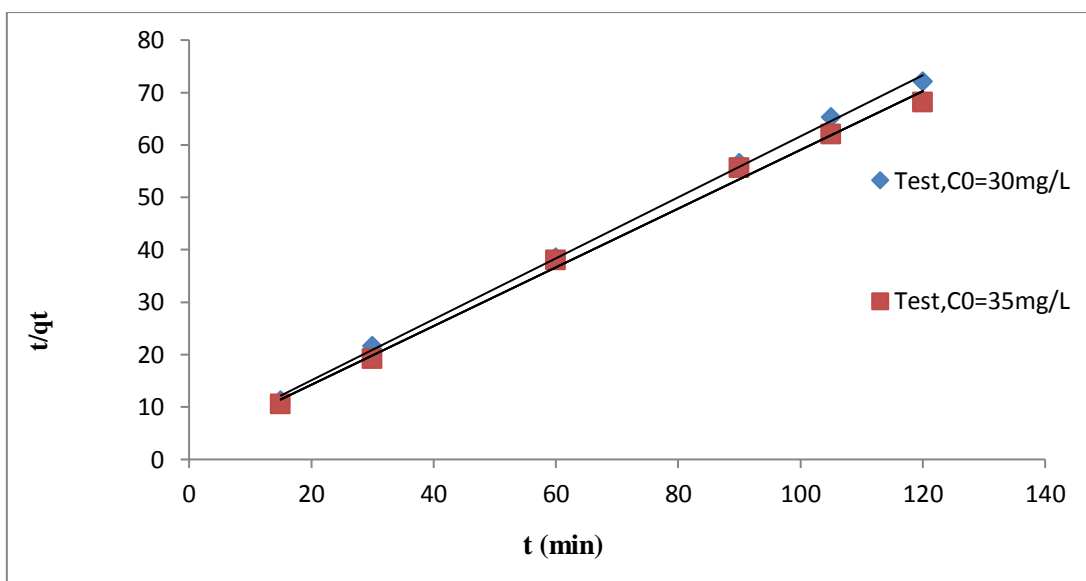


Figure IV.18 : cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de Ni²⁺ par Tn

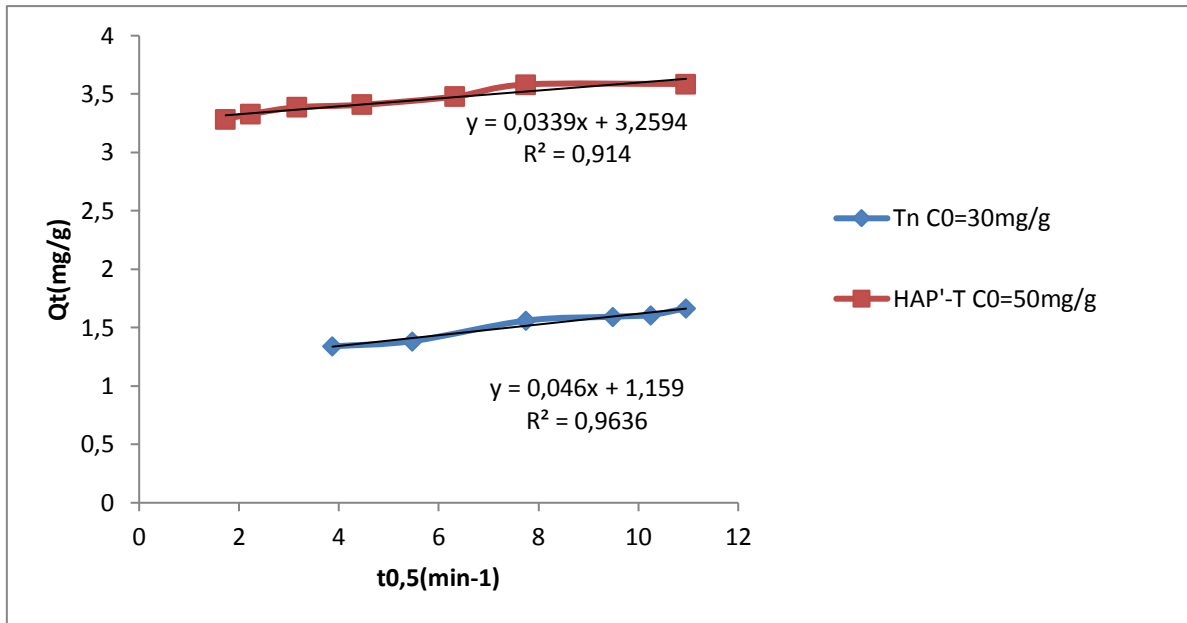


Figure IV.19 : Diffusion intra-particulaire de Ni²⁺ par Tn et HAP-T

Tableau IV.5: Valeurs des constantes cinétiques évaluées à l'aide des deux modèles pour L'adsorption du Nickel sur **HAP-T et Tn**

Adsorbant	HAP-T	Tn
Pseudo premier ordre		
qe (exp) (mg g ⁻¹)	3,587	1,666
qe (calc) (mg g ⁻¹)	0,530	0,987
K ₁ (min ⁻¹)	0,636	0,020
R ²	0,832	0,966
Pseudo-seconde ordre		
qe (exp) (mg g ⁻¹)	3,587	1,71
qe (calc) (mg g ⁻¹)	3,604	1,66
K ₂ (gm g ⁻¹) (min ⁻¹)	0,402	0,098
R ²	0,999	0,998
Diffusion intera-particulaire		
K _{int} (mg g ⁻¹) (min ^{-0,5})	0,0339	0,046
C (mg g ⁻¹)		
R ²	3,29	1,159
	0,914	0,963

Le tableau **IV.5** indique les paramètres cinétiques de l'adsorption du nickel obtenus à partir des trois modèles cinétiques d'adsorption. Comme on peut le voir, les valeurs de q_2 pour **Tn** et **HAP-T** étaient de 1,71 et 3,83, respectivement, et le coefficient linéaire, R^2 , était jusqu'à 0.998. Pour les deux adsorbants, les valeurs théoriques calculées à partir du pseudo-second ordre étaient presque en accord avec les valeurs expérimentales. Par conséquent, cela implique que le modèle d'ordre pseudo-secondaire est bien adapté à l'adsorption du nickel sur le **Tn** et le **HAP-T**.

III.3 Conclusion :

D'après cette étude, nous avons constaté que le test d'oursin à son état naturel est efficace pour éliminer les ions Ni^{2+} à partir d'une solution aqueuse. Cette efficacité a été amplifiée suite à l'utilisation de l'hydroxyapatite synthétisée au laboratoire à base des tests d'oursin. Le pH optimal pour cette adsorption correspondait à 5. L'étude des isothermes d'adsorption nous a mené à considérer le modèle de Langmuir comme le plus approprié pour décrire ce phénomène d'adsorption en se basant sur des coefficients de corrélation élevés et des capacités d'adsorption de l'ordre de 29.5mg/g. L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption de Ni^{2+} par les deux adsorbants (**Tn** et **HAP-T**) sélectionnés était un phénomène spontané et de nature endothermique. Nous pouvons conclure que le test d'oursin a été valorisé avec succès, soit à l'état naturel et plus sous forme de **HAP-test** qui est plus performant, pour éliminer les molécules inorganiques telles que le Nickel II.

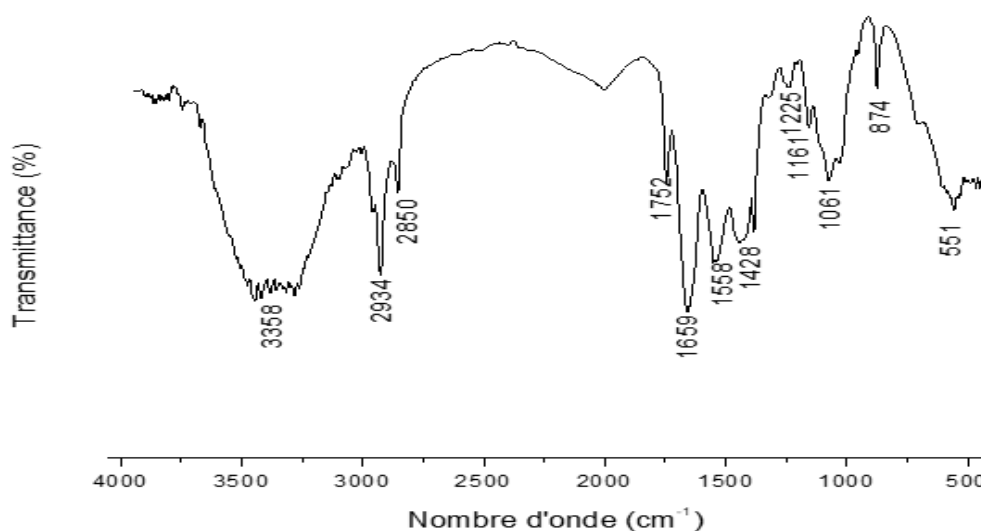
Partie II: Etude expérimentale sur la biomasse marine dans la synthèse des CHIT, CS et NCS

2^{ème} partie consiste à l'extraction de la chitine à partir des carapaces des crevettes en éliminant les protéines et les sels minéraux, suivie de la désacétylation de la chitine par un traitement alcalin pour obtenir le chitosane [IV.51].

Dans la deuxième étape nous avons synthétisé le nanochitosane à partir de chitosane en utilisant la méthode de gélification ionotrope [IV.52] Les deux matériaux obtenus sont caractérisés par spectroscopie infra rouge en mode FTIR, par diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermique ATG/TD enfin l'analyse par BET.

IV. Caractérisation physico-chimique des matériaux

IV.1 Résultat d'analyse de la chitine par le FTIR



La figure IV.20 : Spectroscopie FTIR de la chitine naturelle

La figure IV.20, montre les principales bandes qui apparaissent et qui sont:

- Une bande d'absorption vers 3358 cm⁻¹ qui correspond au groupement hydroxyle et N-H.
- Une bande d'absorption vers 2934 cm⁻¹ qui correspond à l'élongation aliphatique de CH.
- Une bande d'absorption vers 2850 cm⁻¹ correspond au groupement CH₂.
- Une bande d'absorption vers 1659 cm⁻¹ correspond à l'amide I et l'élongation de C=O [IV.53].
- Une bande d'absorption vers 1558 cm⁻¹ correspond à l'élongation de N-H et déformation de groupe d'amine II [IV.53, IV.54].

- Une bande d'absorption vers 1428 cm^{-1} correspond au groupement CH_3 .
- Une bande d'absorption vers 1161 cm^{-1} correspond au groupement C-O-C [IV.55].
- Une bande d'absorption à 1382 cm^{-1} caractéristique des groupements C-O-H.
- Deux bandes d'absorptions à 1161 cm^{-1} et sont attribuées aux vibrations de C-O-C.

Le spectre de la chitine montre des bandes dans la région 1060 cm^{-1} - 874 cm^{-1} appelée région sensible à la structure.

Tableau IV.6: Les pics caractéristiques en FT-IR de la chitine extraite, chitine de la littérature [IV.56].

Bandes d'absorption FT-IR cm^{-1}		
Chitine Littérature	Chitine extraite	Structures
3450	3358	OH, groupe hydroxyle
2920	2934	Groupe aliphatique de C-H
2880	2890	Groupe CH_2
1660	1659	C=O du groupe amide I
1560	1558	N-H du groupe amide II
1415	1428	Déformation des liaisons -OH et -CH
1380	1382	CH_3 du groupe amide
1157	1161	Groupe C-O-C
1080-613	1061-874	Vibrations squelettiques d'anneau de la chitine

IV.2 Le spectre IR de chitosane

Les principales bandes qui apparaissent sont résumées comme suit:

- Une bande d'absorption à 3487 cm^{-1} correspond à vibration d'élongation des liaisons -OH et -NH [IV.57].
- Une bande d'absorption à 2879 cm^{-1} qui correspond à l'étirage aliphatique de CH.
- Une bande d'absorption à 1656 cm^{-1} correspond à l'étirage d'amide de CO.
- Une bande d'absorption à 1562 cm^{-1} correspond à vibration de déformation de la liaison N-H.
- Une bande d'absorption à 1425 cm^{-1} correspond à vibration de déformation des liaisons -OH et -CH.
- Une bande d'absorption à 1379 cm^{-1} caractéristique des groupements C-O-H.
- Deux bandes d'absorptions à 1159 cm^{-1} et 1033 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de C-O-C.

Les bandes d'absorptions à 500 cm^{-1} et 900 cm^{-1} appelée région sensible à la structure.

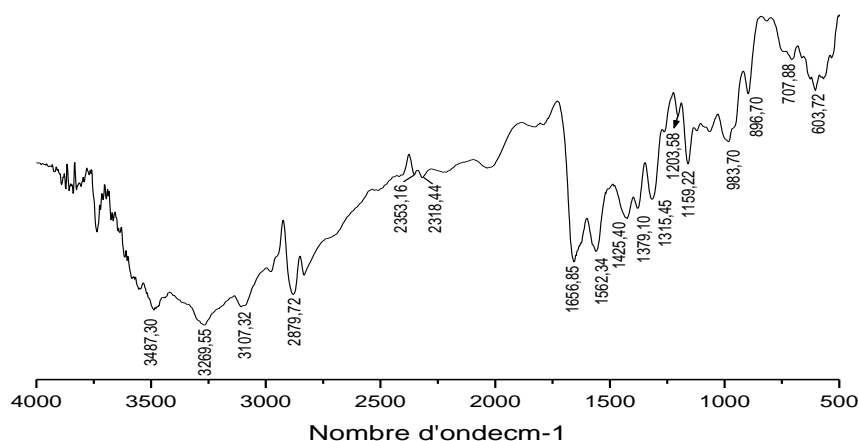


Figure IV.21: Spectroscopie FTIR de Chitosane extrait de la chitine naturelle

Tableau IV.7: Principales bandes FI-IR du chitosane extrait et de la littérature. [IV.58, IV.59, IV.60, IV.61]

Bandes FI-IR du Chitosane

Chitosane Littérature	Chitosane Extrait	Structures
3446	3487	Vibration de l'ongation des groupements O-H et N-H
2918	2879	Vibration d'élongation de la liaison -CH
1660	1656	Vibration d'élongation de la liaison -CO (amide I)
1597	1562	Vibration de déformation de la liaison -NH (amide II)
1432	1425	Vibration de déformation des liaisons -OH et -CH
1378	1379	Vibration de déformation de liaison -CH ₃
1156-1074	1149-983	Vibration d'élongation des liaisons C-O-C
500-900	603	Région sensible à la structure

Les deux spectres montrent une large bande à 3100-3500 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation de -NH et -OH incluant les liaisons d'hydrogène. L'absorbance de cette bande dans le spectre du chitosane diminue en intensité et se déplace vers une fréquence plus élevée. Ceci est un signe de diminution des liaisons d'hydrogène en raison de l'état amorphe du chitosane.

- Les absorbances des pics dues aux vibrations d'élongation de -CH et -CH₂ à 2850 cm⁻¹ deviennent plus faibles dans le cas du chitosane [IV.62].
- L'apparition d'un seul pic à 1656 cm⁻¹ montre que la chitine utilisée est une α -chitine arrangement antiparallèle des macromolécules [IV.63], qui reflète des liaisons intermoléculaires de faible énergie) [IV.64] .Et l'absence de pics à 1550 cm⁻¹ dans le spectre du chitosane montre que ce dernier est très désacétylé.

L'absence de pic à 1540 cm⁻¹ est attribuée à la faible ou absence des impuretés protéiques) dans les deux spectres dénotant la grande pureté de la chitine utilisée [IV.64].

La Figure IV.22. Affiche le spectre FT-IR pour l'échantillon de nanochitosane ; Les pics de la gamme 3500–2400 cm⁻¹ correspondent à la liaison d'étirement de l'O-H groupe fonctionnel, liaisons intramoléculaires hydrogène et liaison NH₂ avec les vibrations d'étirement O-H. La bande à 2900 cm⁻¹ peut être attribuée à la vibration d'étirement C-H, qui est due à la présence d'anneau (groupes CH₂) dans l'adsorbant. Le pic en 1475–1600 cm⁻¹ peut être lié à la vibration d'étirement de la liaison C-C dans l'alcène groupé. Le groupe d'étirement C-N est lié au groupe amine à 1000–1300 cm⁻¹, qui a un pic d'intensité plus élevé (plus large) spectre de billes de nanochitosane-STP. Les liaisons d'étirement C-O et alcool sont dans la plage de 1260 à 1000 cm⁻¹. La zone dans la plage 845–720 cm⁻¹ est attribuée à la liaison P-O, ce qui indique la formation de l'interaction entre groupements phosphate et amine [IV.65].

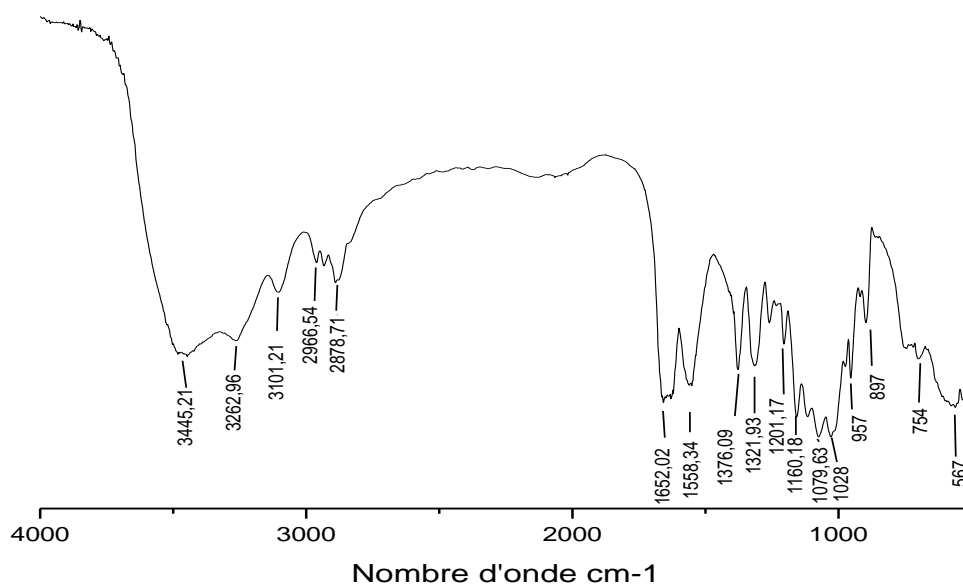


Figure IV.22 : Spectroscopie à FTIR de nanochitosane

Le spectre FTIR des nanoparticules de

IV.2.1 Degré de désacétylation du chitosane

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique rapide d'évaluation qualitative du degré d'acétylation (DA) en calculant les rapports d'absorbance d'une bande caractéristique d'un groupe acétyle sur une bande commune aux unités acétylées et désacétylées [IV.67]. Selon l'équation $DA \text{ en } \% = (A_{1655\text{cm}^{-1}} / A_{3450\text{cm}^{-1}}) * 100 / 1.33$, le DA est de **70,09%**. Le degré de désacétylation (DDA) est déterminé par l'application de la loi traduite par l'équation qui indique une valeur de **85,05%**. Le DD est un paramètre important affectant la solubilité, la réactivité chimique et la biodégradabilité. Selon la source et la procédure de préparation, le DD peut varier de 30% à 95% [IV.68].

Conclusion

Les résultats observés ci-dessus FTIR de CS et NCS ont montré que les groupes CO-NH_2 et NH_2 du chitosane sont tous deux légèrement réticulé avec une molécule de tripolyphosphate de sodium « STPP ». En plus de cela, l'apparition de quelques nouveaux pics dans nanochitosane par rapport au chitosane conclut que le nanochitosane a été formé à partir du chitosane

IV.3 Études de diffraction XRD du chitosane et nanochitosane

Les deux figures (IV.23 (a) et (b)) montrent les diagrammes XRD du chitosane extrait et des nanoparticules de chitosane synthétisé. D'après les schémas, le chitosane présente deux pics caractéristiques à $2\theta = 10^\circ$ et 20° du chitosane extrait avec une structure cristalline. La molécule de chitosane forme facilement les régions cristallines et cela peut être dû à la présence de nombreux groupes -OH et -NH₂ dans la structure du chitosane, qui pourraient former des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires plus fortes. Ces deux pics ont été détruits après la réticulation avec le tri-poly phosphate pendant la formation des nanoparticules de chitosane. Où les deux pics du chitosane ont disparu dans le schéma de NCS nanochitosane remplacé par (un large pic amorphe est obtenu $2\theta = 27^\circ$), ce qui indique la nature amorphe [IV.69]. L'apparition d'un pic large dans le nanochitosane peut être du en raison de l'augmentation du tassement des chaînes de chitosane par la réticulation ionique qui peut déformer les régions cristallines [IV.70]. En plus à cela, l'affaiblissement de la nature cristalline rigide du chitosane après réticulation peut également être dû à la perturbation des groupements NH₂ présents dans les unités de glucosamine dans le chitosane en raison de la liaison hydrogène.

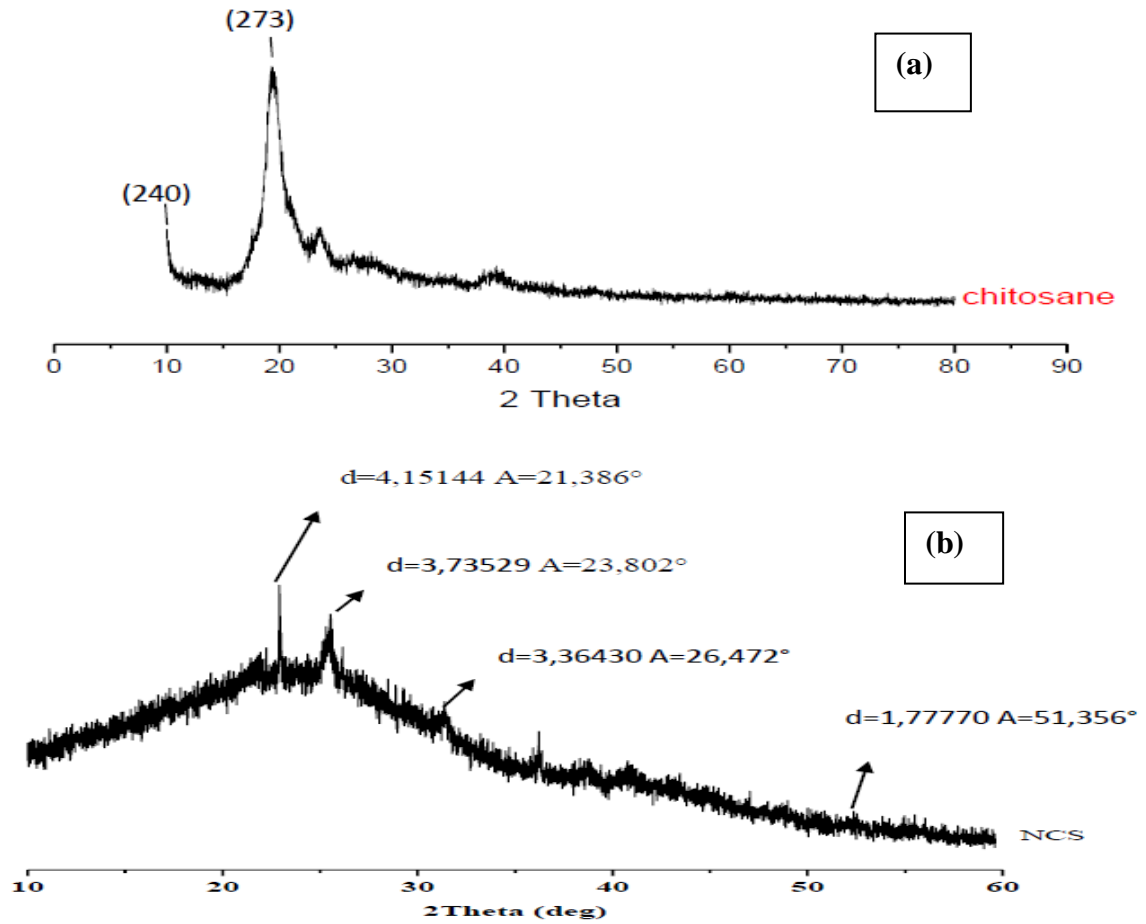


Figure IV.23: (a) le spectre DRX du chitosane, (b) le spectre DRX du nanochitosane

Cependant, selon les études cinétiques, la diminution de la cristallinité du polymère entraîne une amélioration de la sorption et de la capacité d'adsorption des ions métalliques. La diminution de la cristallinité pourrait être due au fait que les nanoparticules de chitosane sont composées d'une structure de réseau dense de contre-ions de TPP interpénétrés, où les chaînes polymères sont réticulées entre elles par le TPP. Ainsi, le schéma XRD des nanoparticules de chitosane est caractéristique d'un polymère amorphe [IV.71].

IV.4 Analyse thermique

Le comportement thermique des matériaux à analyser a été étudié et dont l'objectif est d'enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la perte de masse et la décomposition de la matière organique de l'échantillon enfin, les compositions du matériau pendant la calcination. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon à étudier et un échantillon de référence inerte (il s'agit d'une simple mesure de la différence de température existant entre le creuset de mesure et le creuset de référence), tous les deux soumis aux mêmes conditions d'échauffement. Cette différence est liée à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le matériau étudié. Les analyses ont été réalisées dans une gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à 600 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C.mn-1.

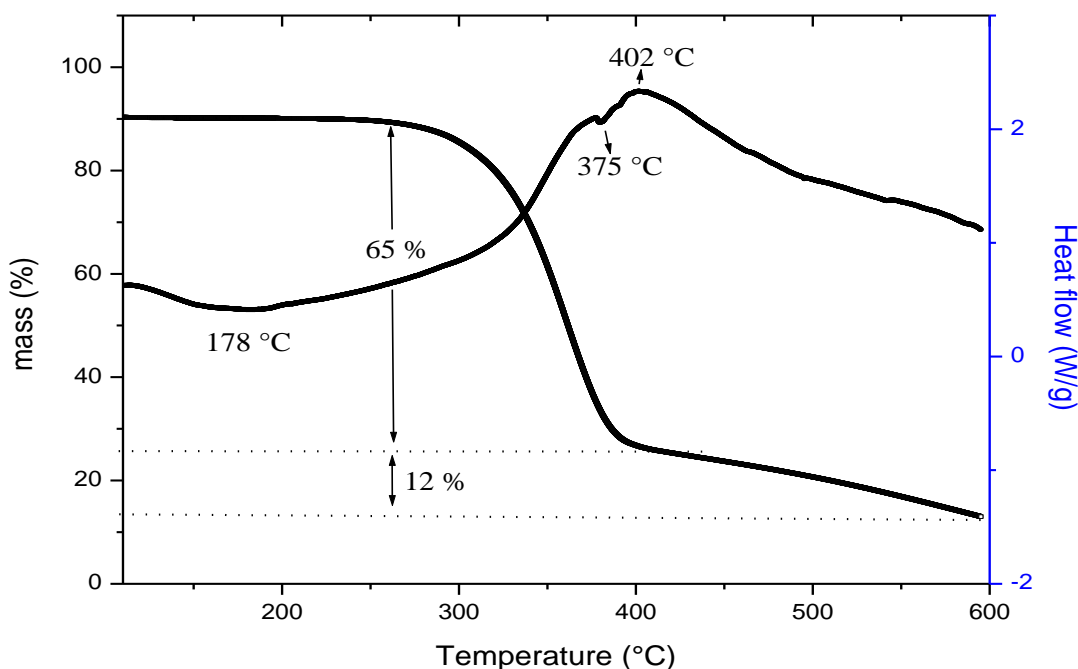


Figure IV.24: Courbe d'analyse thermique (ATG et ATD) du Chitosane(CS)

Le thermogramme TGA du chitosane pur (figure IV.24). On observe deux pics endothermiques le premier à 178°C et le second à 375°C, Le premier est dû à l'élimination des molécules d'eau liées aux deux groupes polaires du chitosane et le second est dû à la déshydratation des cycles saccharidiques, à la dépolymérisation et à la décomposition des

produits volatils[IV.72].A 402C°, un pic exothermique avec perte de masse environ 65 % dû à la désintégration du chitosane, À la fin de l'expérience, environ 12 % du chitosane reste sous forme de résidu. La perte de poids maximale se produit vers 200– 400°C. Cette perte est estimée au total de 77% de la masse initiale.

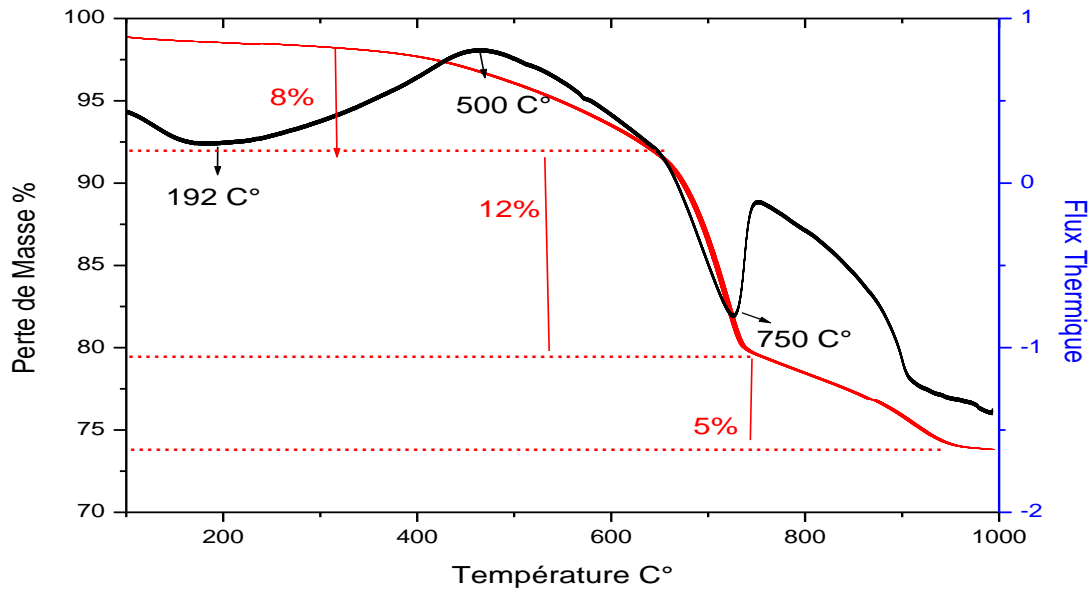


Figure IV. 25: Représentation courbe ATG/ATD du nanochitosane(NCS)

Le thermogramme TGA du nanochitosane (figure IV.25) indique que le premier événement thermique se produit à un pic endothermique 192 °C et qui s'accompagne d'une perte de poids allant de 8 % à 10 % qui peut être due à la perte d'eau résiduelle présente dans l'échantillon. Selon les données de la littérature, la pyrolyse du chitosane commence par une division aléatoire des liaisons glycosidiques, suivie d'une décomposition supplémentaire en acides acétique, butyrique et acides gras inférieurs [IV.73]. On peut supposer que dans les étapes observées de dégradation (pic endothermique à 750C°) des membranes réticulées de petits produits de dégradation moléculaire à la fois du chitosane et des agents de réticulation sont libérés. Dans ce cas la perte de poids est de 25%.

IV.5 Caractérisation texturale

IV.5.1 Isothermes d'adsorption d'azote

L'adsorption d'azote a été effectuée à 77 K, à travers l'utilisation de l'appareil de mesure volumétrique ASAP 2020 (Surface Area and Porosity Analyzer) de la société Micromeritics. Les isothermes d'adsorption d'azote de la chitine et le chitosane après la désacétylation sont représentées en coordonnées volume adsorbé ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) = f (pressions d'équilibre), sur les figures **IV.26 (a)** et **(b)**. Les surfaces spécifiques de la chitine, chitosane et nanochitosane ont été mesurées selon la méthode de BET, en utilisant des données d'adsorption dans la gamme de la pression relative de (P/P_0) allant de 0,05 à 0,4. La surface spécifique du matériau étudié est déterminée par la méthode de BET, est de l'ordre de 0,73 m^2/g , 0,84 m^2/g

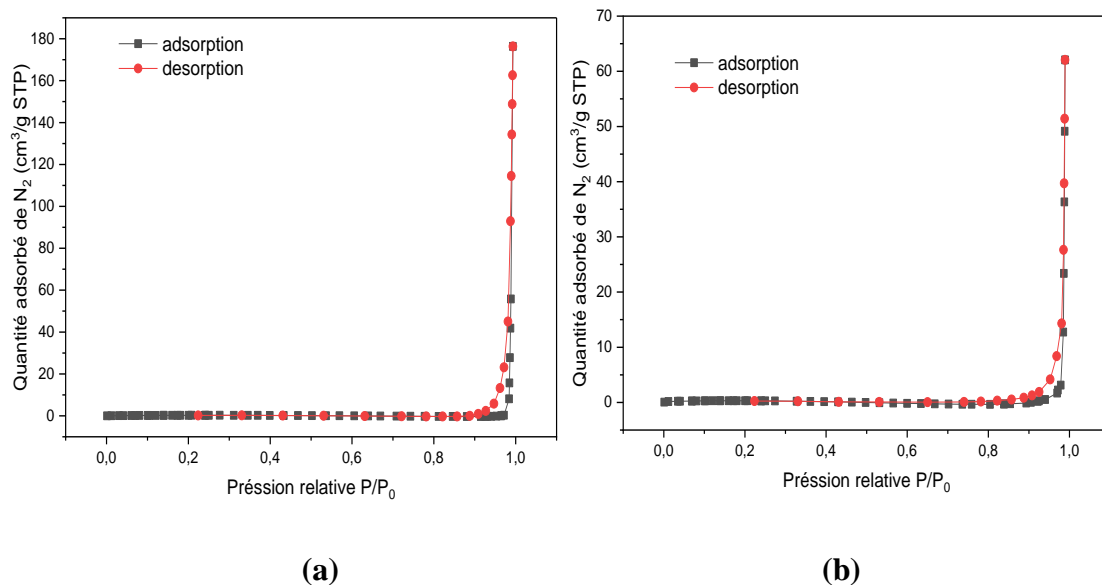


Figure IV.26 : N₂ adsorption–desorption isotherm (a) Chitine et (b) chitosane

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ représentées sur la Figure **(IV.26 (a) et (b))** qui représente la chitine et le chitosane respectivement. La partie initiale de l'isotherme d'adsorption ($P / P_0 < 0,2$) correspond à une adsorption monocouche qui indique un solide non poreux, selon l'isotherme typique de type II (IUPAC). Les surfaces spécifiques des deux matériaux étudiés est déterminée par la méthode de BET, et sont de l'ordre de 0,73 m^2/g , 0,84 m^2/g respectivement.

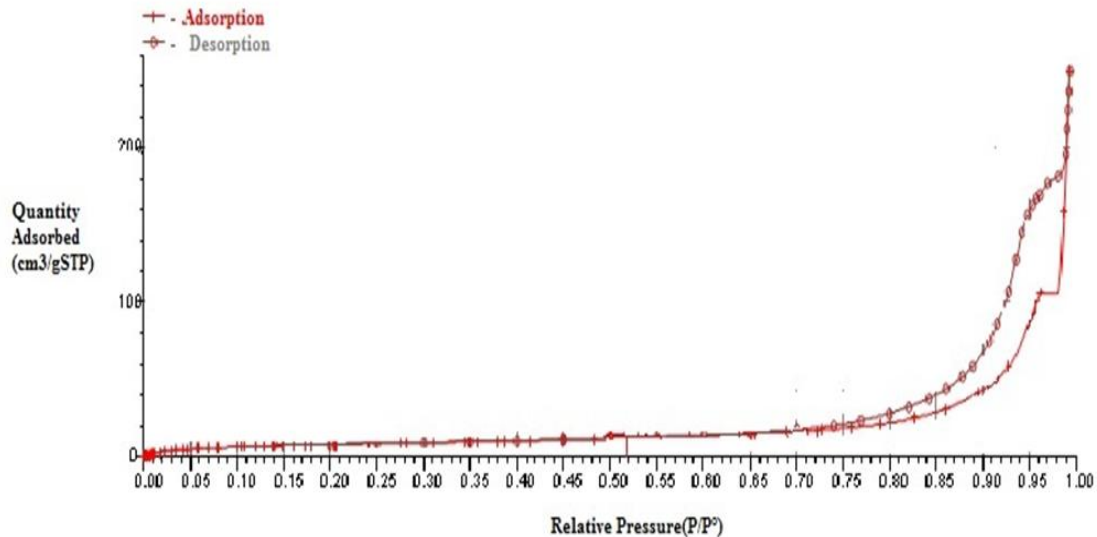


Figure IV.27 : Adsorption-désorption de N₂ par Nano chitosane

La boucle d'hystérésis, de la plage (P / P₀) entre 0,8 et 1,0, sont similaires au type H3 (IUPAC)[IV.1], qui indique l'apparition de mésopores en raison des espaces entre les particules dans les agrégats, en témoignent l' isotherme de la figure (IV.27). Ainsi l'isotherme est caractérisée par un palier de saturation, qui est une particularité des adsorbants mésoporeux qui amène à une condensation capillaire. La surface spécifique a été mesurée selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) [IV.2]. En utilisant des données d'adsorption dans la gamme de la pression relative (P/P₀) allant de 0,15 à 1,0 et la surface ainsi obtenue est de 15.89m²/g et dont le diamètre des pores est de 3773.928 Å qui confirme la structure nanoporeuse de notre matériau synthétisé d'où l'appellation nanochitosane

IV.6 Charge du point zéro des biomatériaux

La surface des biomatériaux peut acquérir une charge positive ou négative selon le pH du milieu. Le pH_{ZPC} des biomatériaux (la chitine, chitosane et nanochitosane) obtenus est de 6, 6,5 et 7 respectivement et représentés dans la figure (Figure IV.28). Les résultats du point de charge zéro de la chitine est de pH_{PZC} = 6,7. Cela montre qu'à un pH inférieur à 6,7, la surface de la chitine est prédominée par des charges positives, tandis qu'à un pH supérieur à 6,7, la surface est prédominée par des charges négatives. Ainsi, à pH < pH_{PZC}, la surface a une forte densité de charges positives [IV.74]. Le pH_{pez} du chitosane est mesuré dans une gamme de pH comprise entre 2 et 12. Le résultat du pH_{pzc} à différentes valeurs de

pH est reporté sur la figure **IV.28**. Le pH_{pzc} diminue presque linéairement avec l'augmentation du pH, et sa valeur optimale obtenue à un pH de 6,5. Il est important d'indiquer qu'à un $pH > 6,5$, la surface du chitosane est chargée négativement ; alors qu'à $pH < 6,5$, la surface du chitosane développe une charge positive. La charge positive du chitosane est obtenue par protonation du groupement amine sous forme NH^{3+} après sa solubilisation dans l'acide acétique.

En milieu acide, le chitosane ($Chit-NH_2$) peut agir comme une base faible et réagit avec les protons H^+ résultant de la dissociation de l'acide acétique pour produire le chitosane sous forme protonée ($Chit-NH^{3+}$) selon la réaction stable suivante (**équation 5**) [**IV.75**].



Lorsque le pH augmente, il y a une diminution du potentiel zêta du chitosane en raison de la neutralisation des charges du chitosane par un excès de NaOH. Des groupes hydroxyle forts sont produits en présence de NaOH et peuvent interagir avec le proton H^+ du groupe amine sur le chitosane. Par conséquent, à des pH inférieurs à 6,5, le proton H^+ du chitosane est protégé. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par [**IV.76**]. Et le pH_{pzc} du nanochitosane diminue presque linéairement avec l'augmentation du pH à $pH=4$ et $pH=6$, le nanochitosane présente une valeur positive de son potentiel pH_{pcz} et cela indique l'existence des groupes fonctionnels chargés positivement représentés par des groupes amine. Lorsque le pH est supérieur à 7, nous constatons une diminution des valeurs du potentiel zêta du nanochitosane ; cette diminution indique l'abaissement de la concentration des protons. Il semblerait que les protons sont impliqués dans la désionisation de groupes fonctionnels, notamment la fonction carboxyle. Les valeurs négatives du potentiel zêta peuvent être dues aux interactions moléculaires de la réticulation ionique chitosane-TPP (Triphosphosphate) et les énergies d'interaction ont été étudiées dans une étude similaire [**IV.77**].

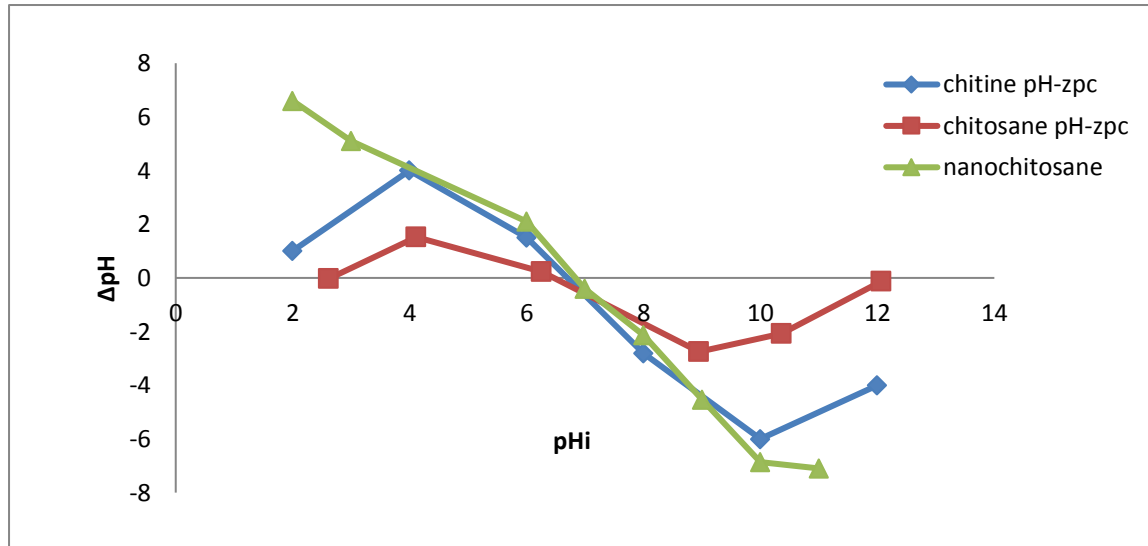


Figure IV.28 : Points de charge nulle pour la chitine, chitosane et nanochitosane

IV.7 Application d'adsorption

L'élimination des ions métallique Ni^{2+} a été étudié en vue de connaître la capacité d'adsorption par les biomatériaux chitine (Chit), chitosane (CS), et nanochitosane (NCS).

IV.8 Paramètres d'adsorption

IV.8.1 Effet du temps de contact sur l'adsorption

Il est nécessaire de déterminer un temps de contact idéal pour atteindre l'équilibre (c'est-à-dire déterminer la quantité des ions métalliques adsorbée ainsi que la concentration qui reste inchangée ou stable). Le temps d'équilibre est le moment où tous les sites du polysaccharide (chitine, Chitosane, nanochitosane) sont saturés et où il n'y a aucune possibilité de fixation des ions Ni^{2+} sur le matériau adsorbant. La figure IV.29, montre que le taux d'éliminations de Ni^{2+} par la **chit**, **CS** et **NCS** augmente avec le temps une fois que tous les sites sont remplis. Suite à la progression du processus d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles pour le processus d'adsorption diminue, conduisant à une augmentation plus lente du taux d'adsorption. L'établissement d'un plateau indique l'équilibre dynamique entre l'adsorption et la désorption. Au cours de 60 minutes, on a constaté que le taux d'élimination maximum des ions Ni^{2+} de l'adsorption sur le chitosane et les nanoparticules étaient de 95% et 55% successivement. Ces observations montrent que l'adsorption rapide au début peut être due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface de l'adsorbant [IV.78]. En effet, après une période de contact donnée, les

sites d'adsorption des nanochitosane s'épuisent et conduisent à une baisse de l'élimination des ions Nickel Ni (II) [IV.79]. Cependant, il a été noté que la sorption du nickel des solutions aqueuses à l'aide de la chitine comme adsorbant prendrait beaucoup de temps [IV.80] dont le taux d'élimination était de 64% au cours des 180 minutes. En résumé le temps de contact optimal pour l'adsorption du Nickel par les deux adsorbants (chitosane et nano chitosane) est de 1 heure de temps tandis que pour l'adsorbant à base de chitine naturelle le temps de contact est de 3 heures.

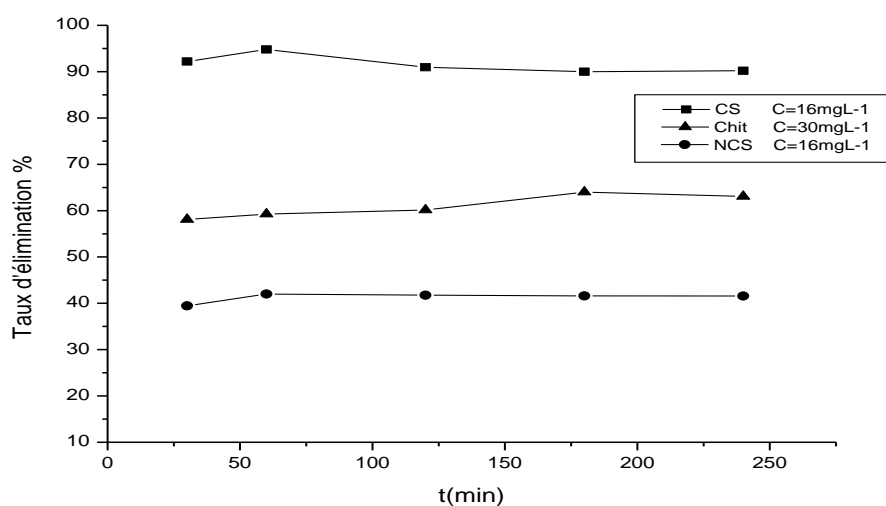


Figure IV.29 : Taux d'élimination des ions Ni²⁺ sur la chitine, le chitosane et Nanochitosane en fonction du temps de contact

Tableau IV.8 : Détermination des temps d'équilibre (min) pour l'adsorption du Ni²⁺ par les différents adsorbants étudiés

Adsorbant	Chitine	Chitosane	Nanochitosane
Letemp d'équilibre (min)	180	60	60

IV.8.2 Facteur de la dose d'adsorbant

La dose de l'adsorbant peut également affecter l'efficacité du processus d'adsorption. L'effet de la quantité d'adsorbant a été étudié en utilisant 1 à 6 g /L pour la chitine le

chitosane et nanochitosane, et les résultats sont illustrés dans les figures **IV.30**, **IV.31**. Ces résultats montrent que le taux d'élimination des ions métalliques augmente avec la quantité d'adsorbant dans le cas du chitosane et nanochitosane, par contre pour la chitine le taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant. En d'autres termes, le taux d'élimination du Ni^{2+} augmente de 35% à 67% pour la chitine et de 90% et 50% à 70%, pour le chitosane et nanochitosane successivement ; cela explique que les sites libres sur le chitosane et nanochitosane augmentent avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant utilisée. Dès qu'ils les sites libres du matériau dépassent le nombre souhaité, le rendement diminue automatiquement. Ce comportement peut être décrit par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles et de la surface spécifique de l'adsorbant, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité de l'élimination des ions. [IV.81, IV.82]. D'après la figure, il est évident que l'adsorption du Nickel augmente rapidement avec l'augmentation de l'adsorbant, mais après avoir atteint un dosage optimal, elle reste constante. L'absorption rapide révèle une grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat, qui est directement attribuée aux caractéristiques de l'adsorbant.

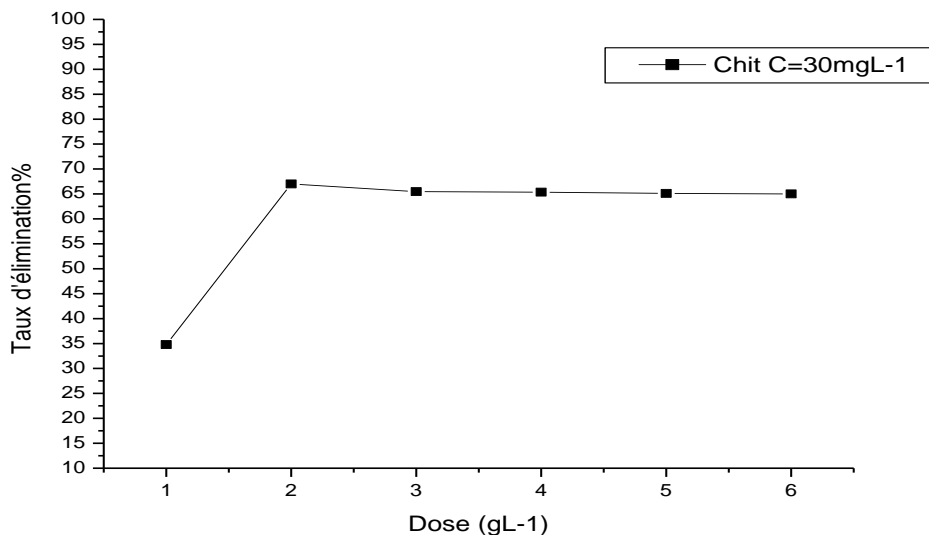


Figure IV. 30: Effet de la dose de l'adsorbant sur de Ni^{2+} de la chitine C=30mg/L

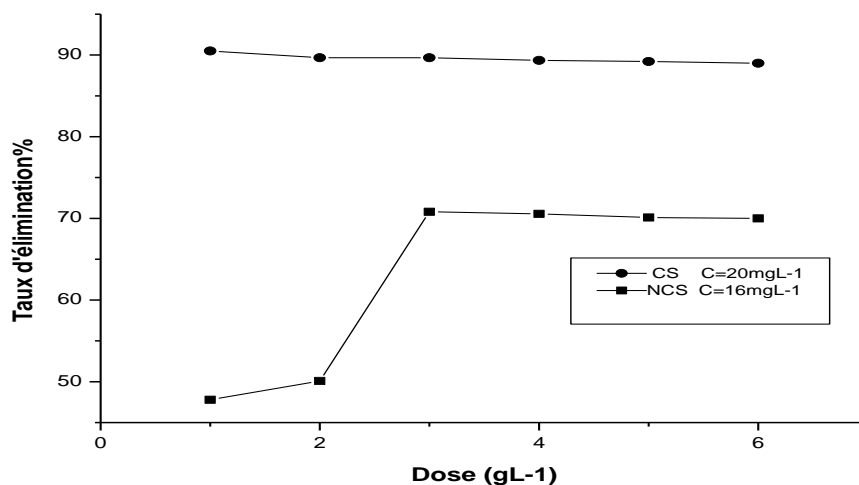


Figure IV. 31: Effet de la dose de l'adsorbant sur de Ni²⁺ du chitosane et nanochitosane

Tableau IV.9 : Détermination des doses (g/L) pour l'adsorption du Ni²⁺ par les Chit, CS et NCS

Adsorbant	Chitine	Chitosane	Nanochitosane
La dose (g/L)	2	1	3

IV.8.3 Etude de l'influence du pH sur l'adsorption

Le pH joue un rôle primordial dans le processus d'adsorption et les études électrocinétiques. Le pH du milieu exerce un effet prépondérant sur l'adsorption des métaux et autres polluants car il affecte le degré d'ionisation de l'adsorbat et la quantité de charge électrostatique [IV.83]. La figure IV.32 montre le pourcentage d'élimination des ions métalliques Ni²⁺ en fonction du pH de la solution pour la chitine, Chitosane et nanochitosane. On peut observer que pour ces systèmes, l'augmentation du pH de la solution entraîne une meilleure extraction des ions métalliques. Le meilleur taux d'adsorption pour le Ni²⁺ a lieu à un pH de 7,5 pour la chitine. La figure IV.32 montre l'effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques de Nickel par la chitine, chitosane et le nanochitosane. On peut observer l'augmentation du pH qui entraîne l'augmentation de l'élimination des ions Ni²⁺ de la solution aqueuse, ce qui est dû à la prédominance des espèces libre d'ions Ni²⁺ dans la solution qui sont impliquées dans le processus d'adsorption, la plus grande quantité d'élimination par le chitosane dans le pH était de 4. Dans le pH supérieur à 4 les ions de Ni²⁺ sous la forme de Ni(OH)₂ commence à

sédimenter, ainsi l'élimination diminue [IV.84]. Dans le cas de l'adsorption des ions métalliques de Nickel par le nano de chitosane, l'augmentation du pH entraîne une augmentation de l'élimination des ions métalliques, donc une diminution de la quantité d'ions, le pourcentage le plus élevé d'élimination du pH ; il ya une compétition entre Ni^{2+} et H^+ pour se lier aux groupe amine et Tripolyphosphoriques, donc à faible pH beaucoup des sites d'adsorption sont protoné, l'adsorption des ions métallique dépend largement de la protonation ou de la non-protonation des groupes amine et phosphorique de nano particules de chitosane [IV.85]. Lorsque le pH diminue dans la solution, les groupes amines présents dans le nanoparticule de chitosane commencent à être protonés à différents degrés, ainsi le nombre de points disponibles pour chélater les ions métalliques diminue, et conduit à une répulsion électrostatique des cations métalliques [IV.86]. Alors qu'avec un pH plus élevé, les ligands de l'adsorption comme PO_4^{3-} peuvent augmenter la densité des points négatifs des ions métalliques sur la surface des ligands et par conséquent, l'adsorption électrostatiques des ions métalliques chargés positivement sur la surface des ligands augmente et le pourcentage d'adsorption augmente. Avec un pH supérieur à 6 en raison de l'augmentation des ions OH^- , la pénétration des ions dans la structure des nanoparticules de chitosane crée des couches sédimentaires et conduits à la réduction de la surface adsorbant et de la quantité d'ions métallique éliminés [IV.87, IV.88].

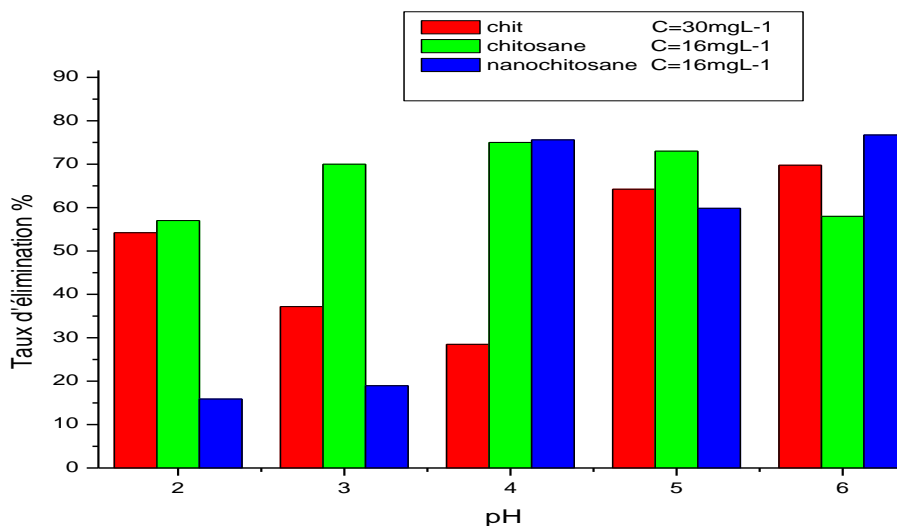


Figure IV.32 : Taux d'élimination des ions métallique sur la chit, CS et NCS en fonctions du pH

Dans cette étude le pH est fixé à 6, afin d'obtenir une efficacité élevée et une bonne sélectivité. Selon la théorie de la formation de complexe de surface (SCF), l'augmentation de la quantité d'ions métalliques adsorbés peut être expliquée sur la base d'une diminution de la compétition entre les protons et l'ion métallique pour les sites de surface, et par la diminution de la charge de surface positive [IV.89].

Ce phénomène peut aussi être expliqué par le fait qu'à des valeurs de pH faibles, il y a une répulsion électrostatique entre les ions métalliques et la surface de l'adsorbant chargée positivement. Lorsque le pH augmente, l'ion métallique peut remplacer l'ion hydrogène sur la surface de l'adsorbant, menant à une amélioration de l'adsorption [IV.89].

IV.8.4 Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique [IV.90]. Des études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat. D'autres données sur les paramètres d'adsorption thermodynamique comme la variation de l'enthalpie ΔH° , de l'entropie ΔS° et de l'énergie libre ΔG° ; sont nécessaires pour résoudre les grandeurs de la variation des paramètres pendant le processus d'adsorption du au transfert de l'unité de mole de soluté de la solution vers l'interface solide [IV.91, IV.92]. Les figures VI.33 montrent la bonne linéarité des tracés de $\ln(K_d) = f(1/T)$ où les coefficients de déterminations sont supérieurs à 0,99. Les équations de ces droites permettent de calculer les valeurs de ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée et de la pente respectivement. Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption sont répertoriés dans le tableau IV.10. Les valeurs négatives de la norme Gibbs l'énergie libre ($-\Delta G^\circ$) suggèrent que le processus d'adsorption s'est produit spontanément aux températures étudiées sans toute autre exigence (c'est-à-dire la chaleur). Pendant ce temps, le changement standard d'enthalpie ($+\Delta H^\circ$) était positif, impliquant un processus endothermique. Une faible amplitude de ΔH° (19 ~34,88kJ/mol) suggère que le mécanisme d'élimination du Ni^{2+} de la solution par Chit, CS et NCS était principalement l'adsorption physique (Physisorption). En général, la variation de l'énergie libre pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ/mol, mais la chimisorption est comprise entre -80 et -400 KJ/mol [IV.93]. Par conséquent, ΔG° suggère que l'adsorption par les biomatériaux synthétisés est de nature physique. De plus, une valeur positive de ΔS° Cela

indique qu'une augmentation du mouvement aléatoire du Ni^{2+} molécules à l'interface solide/solution au cours du processus d'adsorption [IV.94].

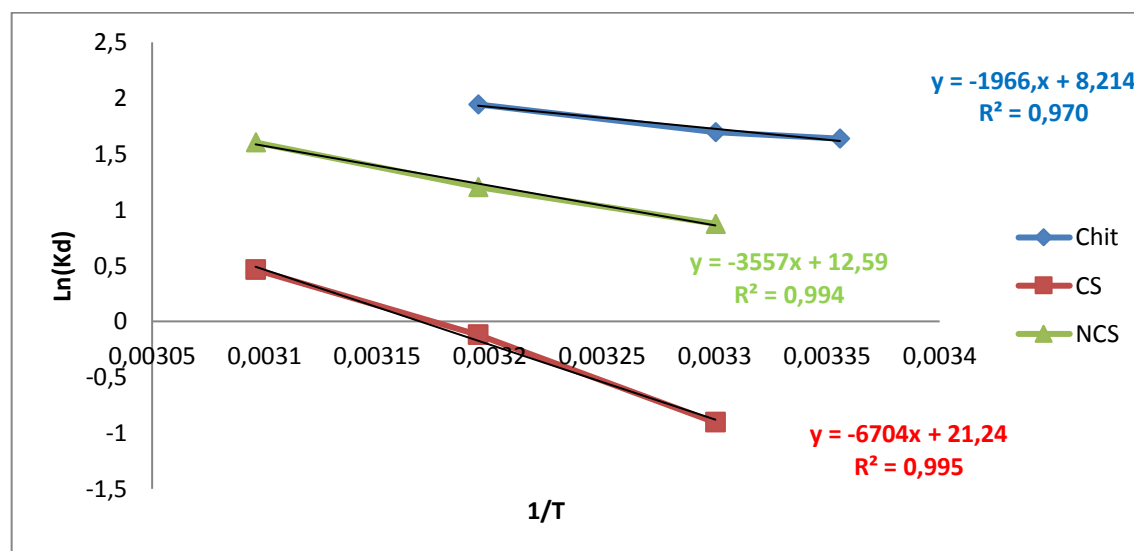


Figure IV.33 : Evolution de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption des ions Ni^{2+} par les différents matériaux utilisés

Tableau IV.10 : les paramètres de la thermodynamique de l'adsorption du Ni^{2+}

Adsorbants	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)
	T=298K°	T=300K°	T=313K°		
Chit	-4,05	-4,26	-5,05	19,32	71,18
CS	0,61	-2,16	-3,17	58,19	0,19
NCS	-3,05	-4,35	-5,54	34,88	0,125

On conclut que le processus d'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs de ΔH positives, qui est un critère plus important durant l'adsorption, montrent que les réactions sont endothermiques.

IV.8.5 Isotherme d'adsorption

Le modèle d'isotherme de Langmuir est l'isotherme d'adsorption le plus connu de tous les isothermes l'adsorption décrivant et la capacité d'adsorption maximale peut être facilement calculée [IV.95]. Le modèle de Freundlich est également utilisé pour l'étude de l'hétérogénéité des surfaces des adsorbants [IV.96]. Les résultats d'adsorption du Nickel

sont tabulés dans le tableau IV.11 et représentés graphiquement sur la figure (IV. 34) pour les trois matériaux étudiés.

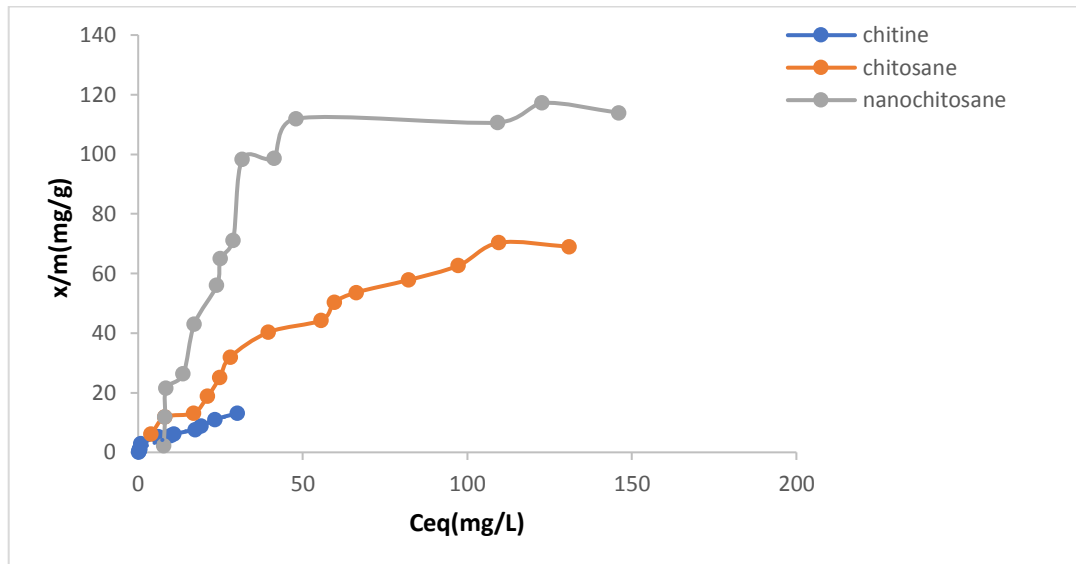


Figure IV. 34: isotherme d'adsorption des ions Ni^{2+} par les trois adsorbants chitine, chitosane et nanochitosane.

La figure (IV.34) montre les isothermes d'adsorption pour l'adsorption du nickel pour les trois biomatériaux élaborés au laboratoire. Nous remarquons une augmentation rapide de la quantité adsorbée pour les faibles concentrations, puis une stabilisation aux concentrations élevées. Les valeurs d'adsorption les plus élevées ont été obtenues pour le nanochitosane suivi du chitosane enfin la chitine. La figure IV.34 montre clairement que le chitosane désacétylé par la chitine et le nanochitosane réticulé par STTP, ont une grande capacité d'adsorption. La capacité d'adsorption augmente en fonction de la concentration initiale, les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbant deviennent nettement plus élevées à plus forte concentration donc il y a un effet de masse. Plus la masse de soluté en solution est élevée, plus son adsorption sur le matériau est importante. Les capacités d'adsorption pour les biomatériaux étudiés **CH**, **CS** et **NCS** sont respectivement de 8,82 mg/g, 68.96 mg/g et 166,66 mg/g. De ces valeurs nous constatons une nette élévation de la capacité d'adsorption du Ni^{2+} par les deux biomatériaux synthétisés qui est le **CS**, **NCS** par rapport au biomatériau naturel le **Chit** et dont les coefficients de régressions varient entre respectivement 0,93 et 0,97. Notre matériau synthétisé nommé **NCS** produit localement présente une excellente affinité pour Ce métal. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe de nanochitosane pouvant être expliqué aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'analyse des résultats figure IV.35 de modélisation a

clairement montré que le modèle de Langmuir donnait le meilleur ajustement des données expérimentales par le CS et NCS; Ce qui nous permet de dire que le chitosane et le nanochitosane sont des bons adsorbants.

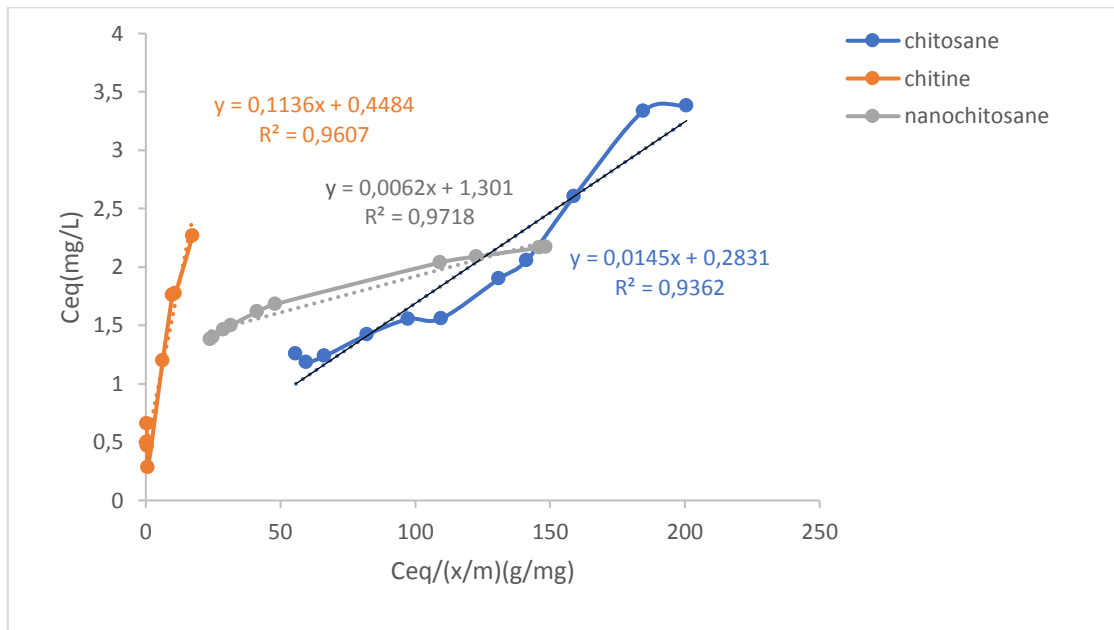


Figure IV. 35: Isotherme de Langmuir de l'adsorption des ions métallique Ni^{2+} par Les trois matériaux CS, NCS et Chit

Le modèle de Freundlich décrit bien l'adsorption de Ni^{2+} par la Chit avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,94$ qui démontre une certaine hétérogénéité de l'adsorbant vis-à-vis du Nickel mais ne convient pas pour le CS et le NCS dont les coefficients de régression sont inférieurs à 0,94 jusqu'à 0,79 respectivement comme il est représentait sur la Figure IV. 36.

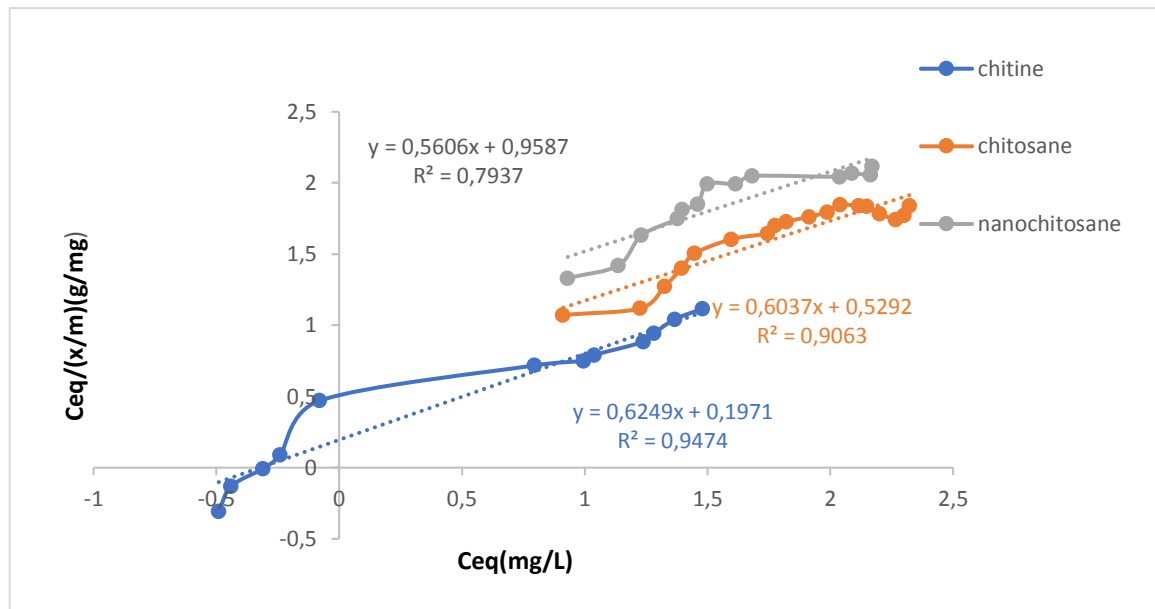


Figure IV. 36: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption des ions métallique Ni²⁺ par Les trois matériaux CS, NCS et Chit

Le tableau **IV.11** regroupe les paramètres d'équilibre de Langmuir K_L indique que les processus d'adsorption se sont déroulés favorablement puisque toutes les valeurs sont $0 < K_L < 1$ pour tous les échantillons, ce qui est en accord avec le facteur d'intensité d'adsorption $n > 1$ dérivé du modèle de Freundlich qui stipule que la magnitude de n dépeint la favorabilité du processus d'adsorption, avec $2 < n < 10$ (très favorable), $1 < n < 2$ (modérément difficile) et $n \geq 1$ (faible potentiel d'adsorption)[**IV.97**].

Tableau IV.11 : Paramètres et les coefficients corrélation des équations de Langmuir et de Freundlich

		Les adsorbants		
Modèle	Paramètre	Chit	CS	NCS
Langmuir	R ²	0,96	0,93	0,97
	b (mgg ⁻¹)	8.82	68.96	166,66
	K _l (L mg ⁻¹)	0,027	0,051	0,0046
Freundlich	R ²	0,94	0,90	0,79
	N	1.60	1.65	1,78
	K _f (mg g ⁻¹)	1,21	1,80	2.60

IV.8.5.1 Mécanisme d'adsorption

Le chitosane possède deux groupes réactifs principaux, les groupes hydroxyles et les groupes amine, qui sont responsables de l'adsorption des ions métalliques par chélation avec le Ni^{2+} qui est le principal processus d'élimination par la formation des liaisons covalentes coordonnées avec les ions métalliques, tandis que certains groupes OH^- peuvent également prendre part à la coordination par la libération de protons. La reticulation du chitosane avec le TPP réduit la taille de ses particules, augmente la capacité d'adsorption (166,66mg/g) ce qui réduit le risque de contamination et accroît la stabilité des polymères dans la solution acide, ce qui traduit l'amélioration de l'adsorption [IV.98].

IV.8.6 Cinétique d'adsorption du nickel par les Biomatériaux synthétisés

IV.8.6.1 D'après le modèle pseudo -premier et modèle pseudo -seconde ordre

Pour étudier la cinétique d'adsorption des métaux lourds dans des solutions aqueuses à un interval de temps précis, les données expérimentales obtenues sont analysées à l'aide de trois modèles; Le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre et la diffusion intraparticulaire [IV.99]. Comme le montre les deux figures IV.37 et IV.38 est contrairement au modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre est très représentatif pour toutes les données d'adsorption du Ni^{2+} dans leurs formes linéaires (tableau IV.13) puisque $q_e(\text{exp})$ et $q_e(\text{calc})$ correspondent étroitement et que les valeurs de R^2 sont proches de l'unité. Les mêmes résultats ont été rapportés dans la littérature en utilisant différents adsorbants [IV.28, IV.100].

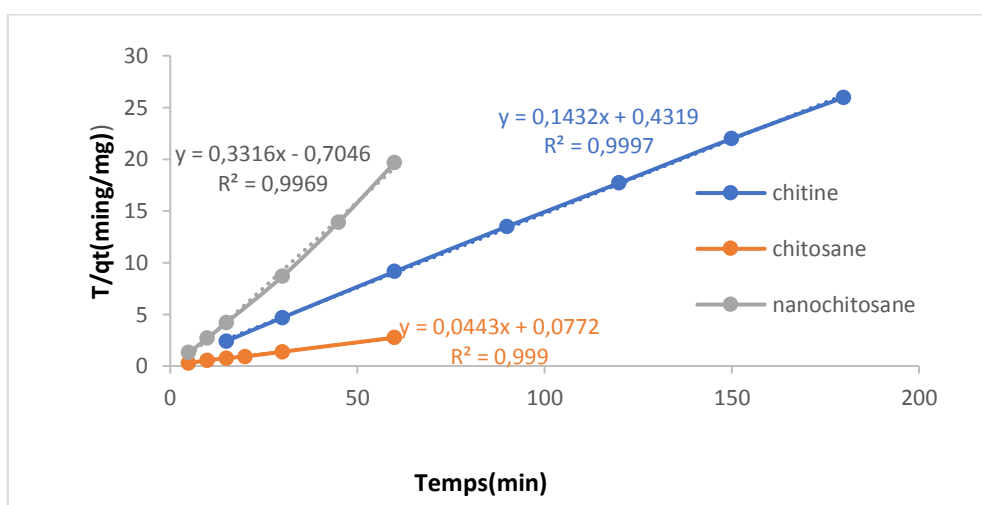
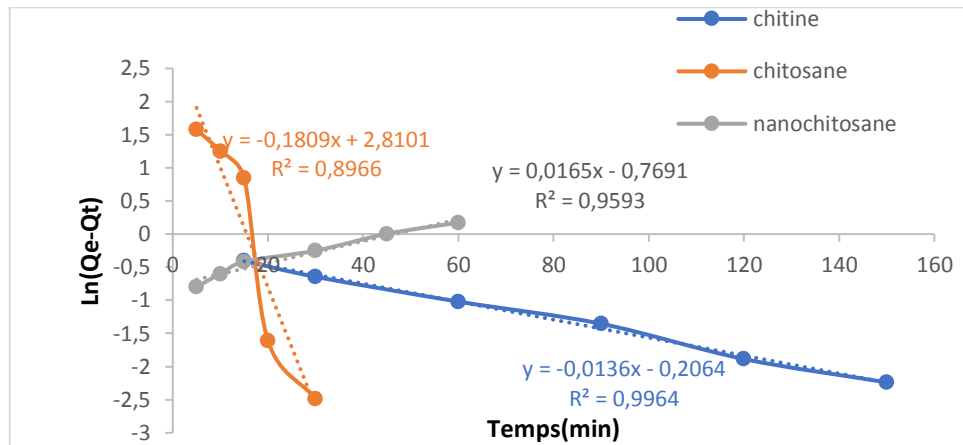


Figure IV.37: Représentation graphique de la cinétique du pseudo-second ordre pour l'adsorption de Ni^{2+} par (a) NCS, (b) CS et (c) Chit



FigureIV.38: Représentation graphique de la cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Ni²⁺ par NCS, CS et Chit

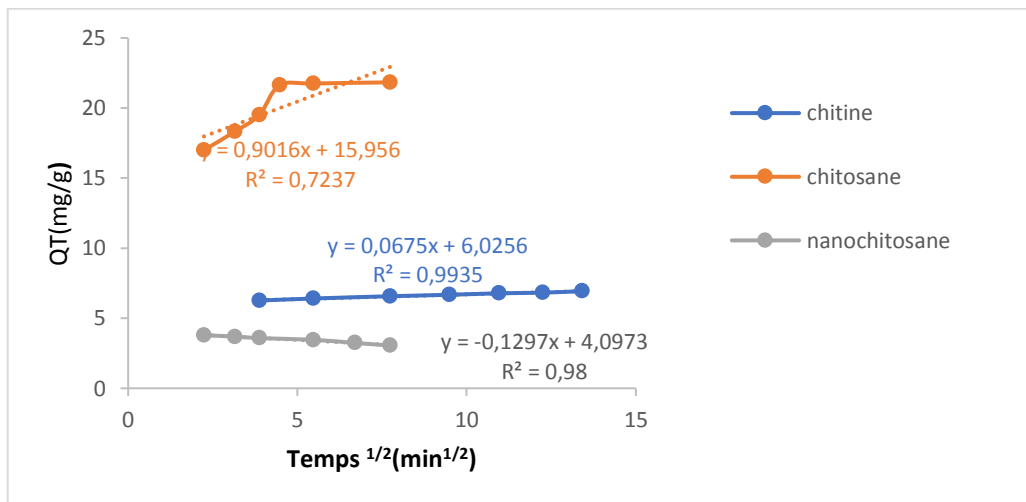


Figure IV.39 : Courbe de cinétique de la diffusion intraparticulaire pour l'élimination du Nickel par les biomatériaux synthétisés Chitine, Chitosane et Nanochitosane

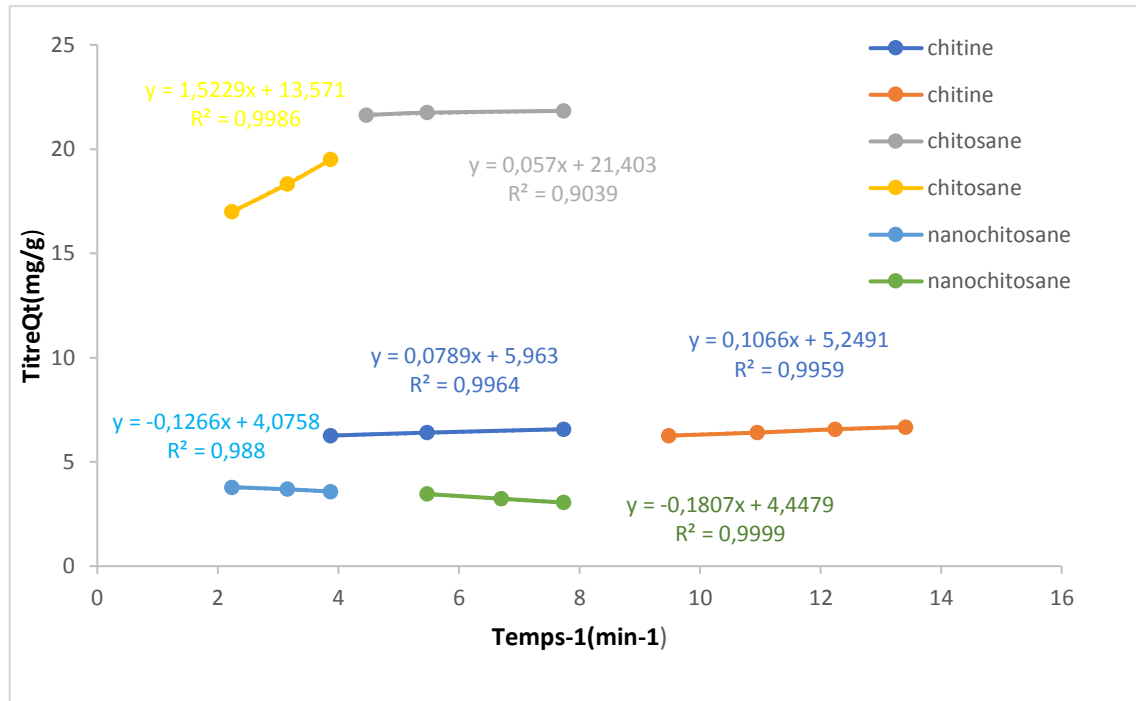


Figure IV.40 : Représentation graphique de la diffusion particulière des trois adsorbants NCS, CS et Chit pour l'adsorption du Ni²⁺

Les courbes présentées ci-dessus présente des multi linéarités insinuant l'existence de plusieurs étapes, Par exemple, sur les courbes des figures (IV.39, IV.40):Deux plateaux sont observés, indiquant que la diffusion des ions Ni (II) vers la surface du biomatériau à base de chitine, chitosane et enfin le nanochitosane s'effectue en deux étapes. Ainsi, afin de calculer les constantes de diffusion de chaque étape, il suffit donc d'appliquer la régression linéaire sur chaque tranche, Les résultats de l'étude du processus de diffusion intra particule sont regroupés dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12: Les coefficients de corrélation et les constantes de la cinétique d'adsorption du Nickel par la chitine, chitosane et nanochitosane.

Les ions métalliques Ni ²⁺	Adsorbants		
	Chit	CS	NCS
Pseudo premier -ordre			
qe(exp)(mg/g)	6,93	20,41	3,04
qe(cal)(mg/g)	73,52	5,52	60,60
K ₁ min ⁻¹	0,0059	0,078	0,0071
R ²	0,99	0,89	0,95
Pseudo second -ordre			
qe(exp)(mg/g)	6,93	20,41	3,04
qe(cal)(mg/g)	6,98	22,57	3,015
K ₂ min ⁻¹	0,047	0,025	0,156
h(mg/g.min ⁻¹)	2,315	12,953	1,42
R ²	0,99	0,99	0,99
Diffusion intraparticulaire			
K _{int} (mg/g min ^{1/2})	0.0675	0.901	0.1297
C	6.056	15.956	4.097
R ²	0.99	0.72	0.98

Les modèles de diffusion (figure **IV.39,IV.40**) ne permet pas une bonne approche de la totalité des courbes en ce qui concerne les biomatériaux élaborés et qui sont la chitine naturelle, le chitosane et le nanochitosane selon les concentrations choisies, les domaines situés au début des courbes de cinétique montrent une variation linéaire avec $t^{0.5}$ pour les biomatériaux synthétisés, avec R^2 qui varie de 0,90 à 0,99, quant à la deuxième étape qui représente le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante, son approche est appréciable car le coefficient de régression R^2 est de l'ordre de 0,99 pour les trois matériaux étudiés sauf que les constantes K_{int} de la chitine et chitosane diminuent avec l'augmentation de la concentration de la solution initiale qui indique un ralentissement progressif de la cinétique d'adsorption du Nickel et C qui augmentant (tableau **IV.13**) en augmentant la concentration initiale ce qui laisse déduire que la diffusion dans ce cas est

une diffusion dans les pores comme on peut le constater dans la figure (figure IV.40)[IV.101].

Tableau IV.13 : Les constantes des deux étapes limitantes de la diffusion intraparticulaire

Les constantes des deux étapes de la diffusion intraparticulaire	chitine	Chitosane	nanochitosane
C_1	5.249	13.571	4.075
C_2	5.963	21.403	4.447
K_{int1}	0.1066	1.5229	0.1266
K_{int2}	0.0789	0.057	0.1807
R_1^2	0.99	0.99	0.98
R_2^2	0.99	0.90	0.99

Concernant l'évolution de la diffusion intraparticulaire de l'adsorbant nanochitosane, Les valeurs de C et K_{int} augmentent indiquant que la diffusion est un phénomène limitant. La première étape très courte, correspond à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe en raison de l'intervention rapide de liaisons ioniques. La seconde phase, marquée par l'évolution de K_{int} (0,1266 à 0,1807mg/g min^{1/2}) et C (4,075 à 4,447) correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intra particulaire ; Cette dernière étape représentant un coefficient de corrélation de 0,99. L'étude du processus de diffusion a mis en évidence l'hétérogénéité de la porosité des particules adsorbantes.

V. Conclusion

Le but de ce travail est d'évaluer le pouvoir d'adsorption de nos biomatériaux à base de chitine naturelle pour l'élimination d'un polluant inorganique le Nickel. Il est évident que plusieurs travaux ont été accompli sur ce dernier avec différents matériaux ce qui nous permettrait par la suite d'évaluer la qualité de nos biomatériaux préparés vis-à-vis d'autres matériaux de la littérature scientifique actuelle.

La première partie consiste à établir les trois paramètres fondamentaux de l'adsorption qui sont le temps d'équilibre qui était de trois heures pour la chitine naturelle

et d'une heure pour le chitosane et le nanochitosane. La dose optimale elle de 2g/L pour La chitine, 1g/L pour le chitosane et de 3g/L pour le nanochitosane. Quant au pH, Son influence a été très importante pour le potentiel d'adsorption, l'augmentation du pH de la solution entraîne une meilleure extraction des ions métalliques. Le meilleur taux d'adsorption pour le nickel (II) a lieu à un pH de 6 pour les différents matériaux préparés au laboratoire.

Une fois ces paramètres établis, nous avons étudié les isothermes d'adsorption pour chaque biomatériau en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich, nous avons constaté que le modèle de Langmuir gouvernait l'adsorption du Nickel par les trois matériaux synthétisés avec des coefficients de régression qui varient respectivement de 0.93 passant par 0.96 jusqu'à 0.97 et dont la capacité d'adsorption du Nickel est de (8,82mg/g) pour la chitine ; de (68.96mg/g) pour le chitosane et de (166.66mg/g) pour le nanochitosane. Cependant le modèle de Freundlich ne décrit pas l'adsorption de ce polluant inorganique par les différents matériaux étudiés, leurs coefficients de corrélation est nettement inférieur il est de l'ordre de respectivement de r : 0.94, chitosane : 0.90 et nanochitosane de 0.79. De cette étude nous déduisons que nos matériaux expérimentaux étudiés sont d'une bonne performance.

La troisième étape porte sur l'étude de la cinétique d'adsorption du Nickel de ces trois modèles de la cinétique l'étude a révélé que la cinétique apparente pour les matériaux utilisés est de l'ordre 2.

La dernière étape est l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du Nickel par les différents biomatériaux étudiés. L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur les substances étudiées, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs positives de ($\Delta H^\circ > 0$) montrent que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est endothermique. Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos systèmes confirment bien que les interactions avec le Nickel sont de nature physique. On remarque que les valeurs d'entropie sont positives et supérieures à 0 ($\Delta S^\circ > 0$) ; celle-ci indique l'augmentation des mouvements aléatoires du Nickel à l'interface solide/liquide au cours du processus de l'adsorption.

En conclusion, les biomatériaux préparés à partir de la chitine naturelle présentent des propriétés d'adsorption significatives et encourageantes tel que le nanochitosane et dont la capacité d'adsorption du Nickel est de 166.66mg/g. Ce dernier peut être utilisé pour

l'élimination des polluants inorganiques en remplacement des matériaux commerciaux dont le coût reste très élevé.

Partie III: Etude expérimentale sur la biomasse marine dans la synthèse des composites

VI. Les composites

HAP dopé avec tout autre composé pour améliorer ses propriétés est connu sous le nom de composite HAP. Ces derniers temps, de nombreuses études ont été réalisées pour améliorer les propriétés physico-chimiques et mécaniques des HAP [IV.102]. Des études sont menées dans lesquelles, HAP est dopé avec du fer, argent, chitosane, zirconium, cobalt et autres métaux et non métalliques composés. L'une des utilisations les plus efficaces de l'Hydroxyapatite est un matériau composite hybride polymère [IV.103]. Récemment, des chercheurs [IV.104] ont développé un composite à base de chitosane et d'Hydroxyapatite utilisant une méthode de coagulation. Une amélioration significative dans les propriétés mécaniques du chitosane s'est produite lorsque l'hydroxyapatite a été inséré dans la matrice de chitosane. D'autres chercheurs [IV.105] ont évalué une nano Hydroxyapatite/composite de chitosane pour les applications d'ingénierie médicale. Cette distribution homogène de nanoparticules inorganiques a révélé une forte interaction interfaciale entre l'Hydroxyapatite nanoparticules et chitosane matrice.

La troisième partie de notre travail a pour but d'élaborer un biomatériau composite (chitosane/Hydroxyapatite) (CS/HAP). De ce fait on a synthétisé deux composites (CS/HAP) et des nanocomposite (NCS/HAP) à base de nanochitosane et d'Hydroxyapatite qui ont été utilisés pour l'adsorption des ions Ni^{2+} comme adsorbats.

VI.1 Caractérisation des composite HAP/CS et HAP/NCS

VI.1.1 Analyse de surface spécifique BET

La figure IV.41 montre l'analyse de l'isotherme d'adsorption-désorption N_2 du composite CS/HAP, révèle que l'isotherme est de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H3, qui prouve que le composite CS/HAP est de nature mésoporeuse. La surface spécifique est d'environ $20,79m^2/g$ et le diamètre des pores est de 2886.026Å . On suppose que la surface améliorée offrira plus d'efficacité d'adsorption à l'adsorbant fabriqué. Aussi, en tant que dopant, le chitosane fournit des sites fiables, attractifs et actifs pour le HAP pour empêcher leur agrégation.

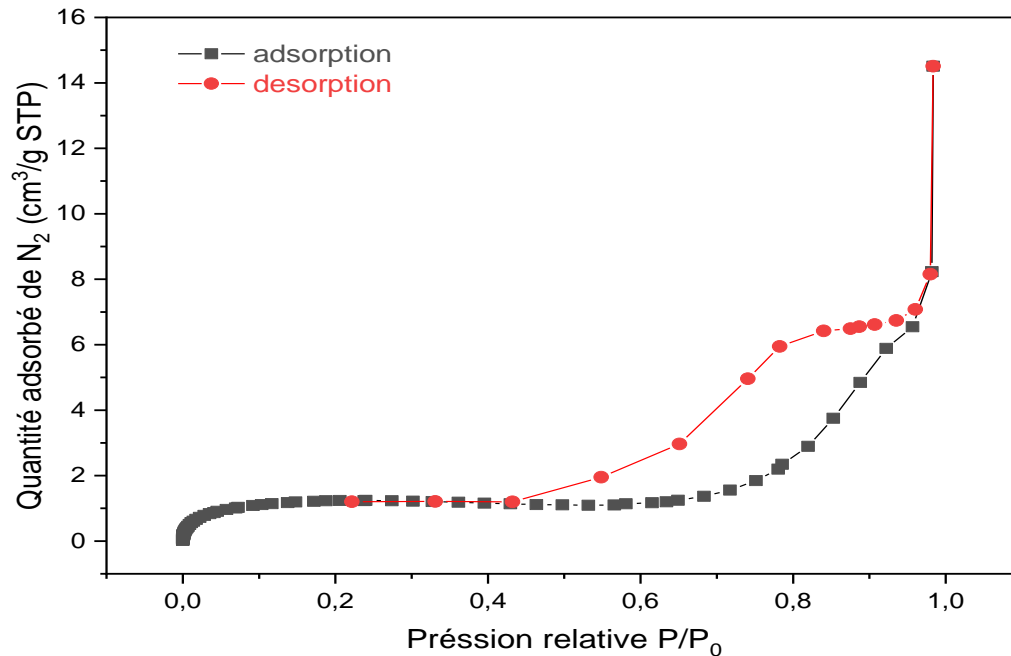


Figure IV. 41: Adsorption-désorption de N_2 par composite CS/HAP

La figure IV.42 représente les isothermes d'adsorption et de désorption de BET obtenues pour le nano composite synthétisé à partir de deux biomatériaux tel que le nanochitosane et l'hydroxyapatite. L'isotherme d'adsorption est de type II selon la classification de BDDT, elle présente une augmentation continue parallèlement aux valeurs de pressions très élevées. Cette forme indique une adsorption monocouche puis multicouche sur une surface ouverte, tel qu'il est représenté sur les figures (IV-42).

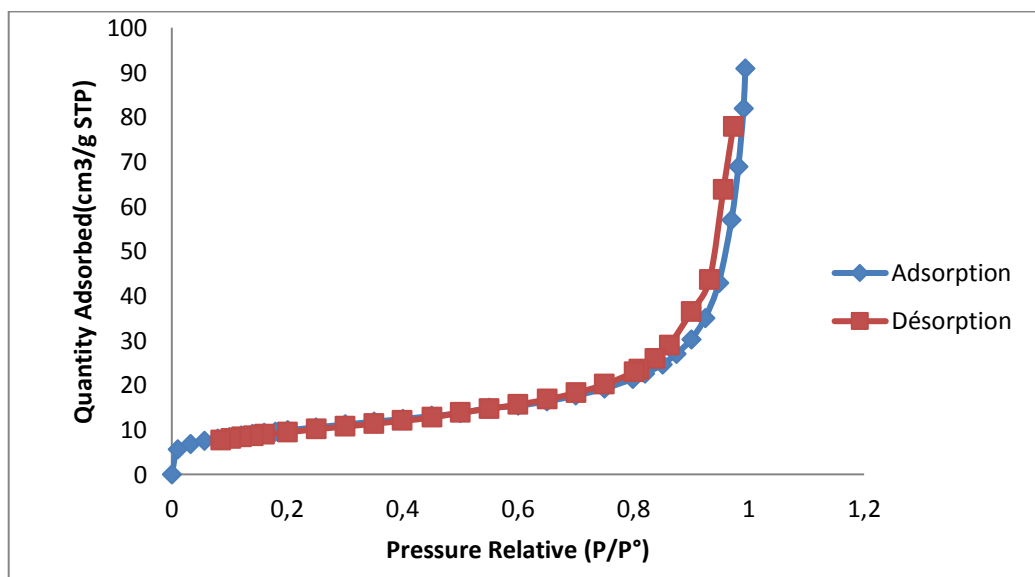


Figure IV. 42: Adsorption-désorption de N_2 par nanocomposite NCS/HAP

Nous remarquons que pour une surface de $34.91\text{m}^2/\text{g}$, 3.78% de cette surface est une surface microporeuse qui est de l'ordre de $1.32\text{m}^2/\text{g}$ et que les 96.22% restant de cette surface est une surface externe qui englobe les surfaces macro et mésoporeuses et qui est de $33.58\text{m}^2/\text{g}$ cette surface est dotée d'un diamètre de pores de 160.92Å .

De ce fait nous concluons que la texture du matériau nano composite synthétisé à base de nanochitosane et de l'Hydroxyapatite présente une structure à tendance macro et mésoporeuse

VI.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)

La figure **IV.43** montre la structure chimique du composite (HAP-CS) tel que synthétisé. Représenté par les spectres IRTF du composite d'hydroxyapatite et du chitosane synthétisé. En se basant sur les propriétés structurales de chitosane, l'analyse des spectres IRTF montrent :

1. Les bandes à $3437-3200\text{ cm}^{-1}$ et 1551 cm^{-1} sont due à la vibration d'élongation et déformation du groupe N-H du chitosane, respectivement, ce qui à été superposé avec les bandes du groupement hydroxyle (OH) dans le composite CS/HAP.
2. Les bandes autour de $2900-2800\text{ cm}^{-1}$ sont associée aux vibrations d'élongation – CH symétrique et asymétrique du groupement $-\text{CH}_2$.**[IV.8]**
3. Les bandes d'absorption des liaisons C-O des carbonates à 1418 et à 870 cm^{-1} qui correspondent aux modes vibrationnels ν_3 et ν_2 respectivement des carbonates indiquant que l'HAP est β -carbonatée **[IV106, IV15]**.
4. Les bandes à 1074 et 1029 cm^{-1} correspondent au mode de vibration d'élongation ν_3 des ions PO_4^{-3} et une bande à 573 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation symétrique ν_4 de la liaison P-O des ions PO_4^{-3} **[IV.10]**.
5. Le spectre CS/HAP montre une bande à 1030 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de C-O-C du chitosane, confirmant ainsi la formation du composite **[IV.107]**. La bande vers 1660 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation C=O des amides I.

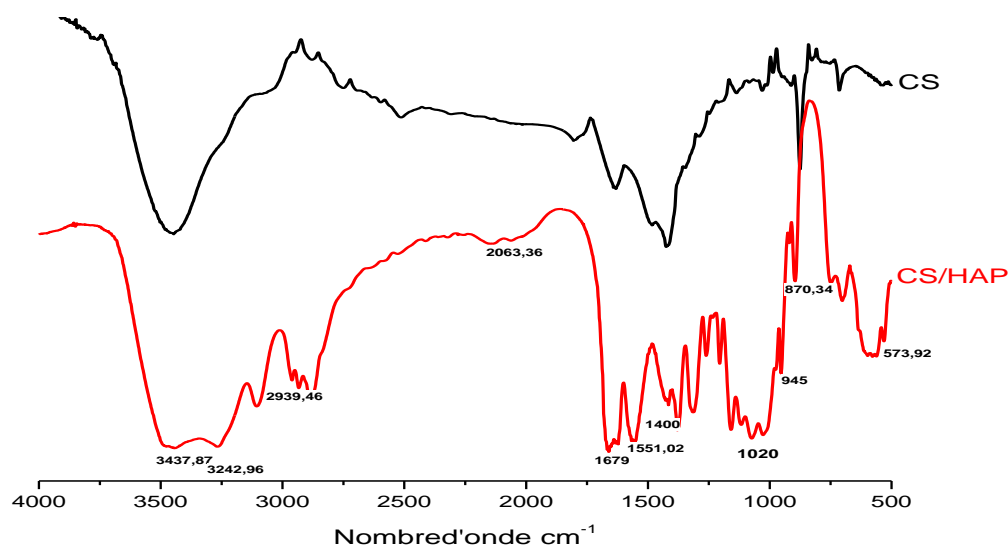


Figure IV.43 : Spectres FTIR du composite d'hydroxyapatite et de chitosane synthétisé.

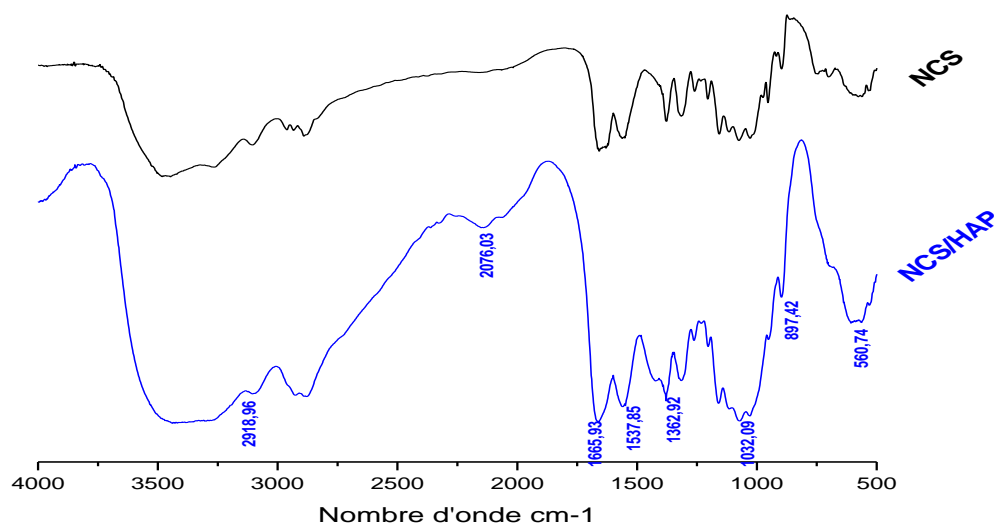


Figure IV.44 : Spectres FTIR du Nanocomposite d'Hydroxyapatite et de nanochitosane synthétisé

Le spectre FTIR du nanocomposite présente une similitude des emplacements des différents pics qui indique que le nanocomposite est bien formé. Le spectre **NCS/HAP** a montré tous les pics caractérisant le chitosane avec des pics qui confirment la présence de l'apatite ou plus précisément l'hydroxyapatite. Les pics d'absorption des liaisons C-O des carbonates à 1362.92 et à 897.42 cm^{-1} qui correspondent aux modes vibrationnels ν_3 et ν_2 respectivement des carbonates indiquant que l'HAP est β -carbonatée.[IV.106]et montre un pic à 1032.09 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de C-O-C du nanochitosane, confirmant ainsi la formation du nanocomposite[IV.108].

VI.1.3 Analyse diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction de rayons X a permis de mettre en évidence la présence d'une structure de composite (CS/HAP). La figure IV.45 montre l'analyse cristallographique des composites qui permet de confirmer la présence des phases cristallines due à l'HAP, tandis que le pic de diffraction XRD du chitosane était noté à $2\theta=20^\circ$ et 26° , ce qui correspond à (110) et (130) plans, attribués à la liaison hydrogène intermoléculaire entre hydroxyle et les fonctions amine [JCPDS n° 391894] [IV.8]. La cristallinité diminue légèrement avec l'accroissement de taux du chitosane. Donc le polysaccharide a créé un désordre structural dans la phase minérale et inhibe la cristallisation de l'apatite. Cette inhibition est due à la complexation des ions Ca^{2+} par les fonctions amines du chitosane. Les pics cristallins de HAP à $2\theta = 26,8, 31,98, 33.18, 34.28$ et 39.98 se retrouvent également dans le composite CS/ HAP avec un très léger déplacement de 2θ . Cela peut être dû à la liaison de HAP avec le chitosane. Cela indique qu'il n'y a pas eu de changement marqué dans la structure du pic après la formation du composite et a confirmé que la structure cristalline de HAP est conservée dans le composite CS/ HAP [IV.109].

Le spectre XRD de nanocomposite figure IV.46 montre un plus grand nombre de pics nets à différentes valeurs 2θ telles que $10^\circ, 20^\circ, 24^\circ, 40^\circ$. Ces pics indiquent que plus de formes cristallines ont été introduites dans la formation des nanocomposites comparé au diagramme XRD de nanochitosane ; les pics représentatifs pour les particules de HAP dispersées ne sont plus présents. Cela indique que les particules de HAP sont entièrement incorporées dans la matrice de nanochitosane ; ce type de comportement est considéré comme un avantage pour la question de la biocompatibilité [IV.110].

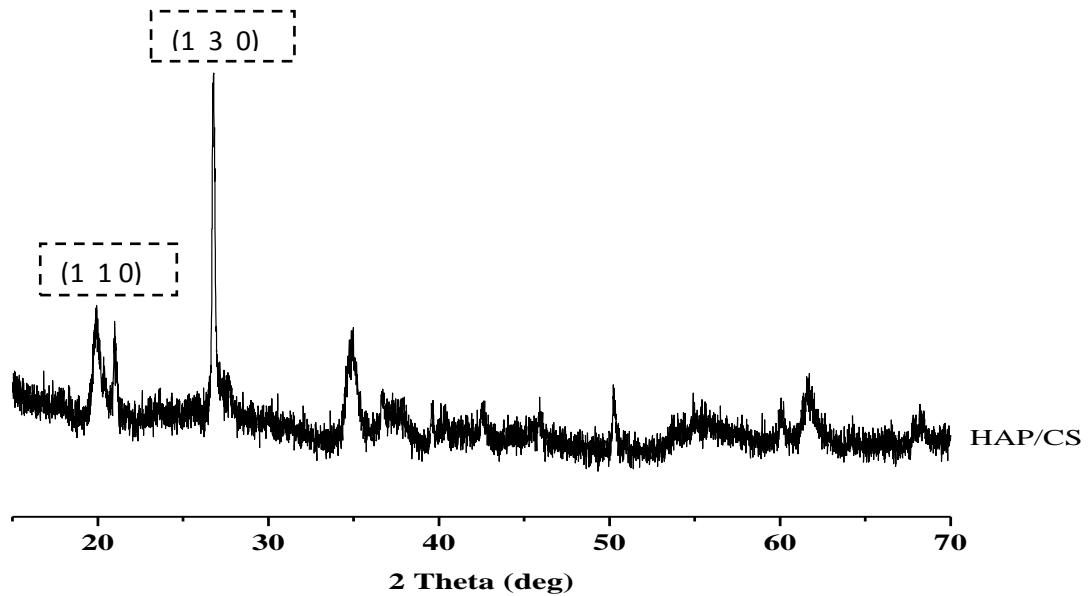


Figure IV.45 : Diagramme DRX de composite (chitosane/ Hydroxyapatite)

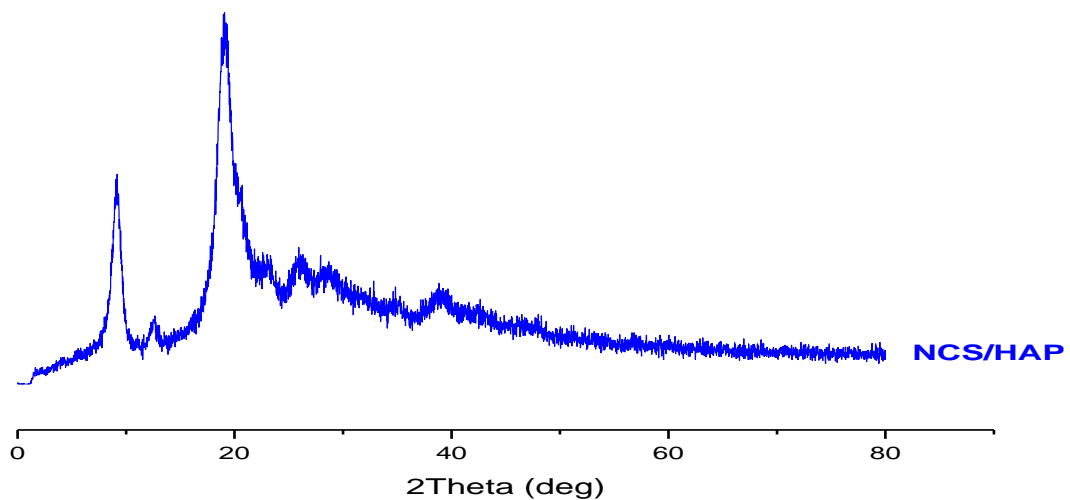


Figure IV.46 : Diagramme DRX de nanocomposite (nanochitosane/ Hydroxyapatite)

VI.1.4 Analyse d'ATG/ATD

Les analyses ont été réalisées dans une gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à 1000 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C.mn-1. La figure IV.47 montre la décomposition thermique de l'hydroxyapatite telle que synthétisée et composé de chitosane. Le composite d'hydroxyapatite et de chitosane tel que synthétisé affiche un

profil dépendant de la composition. Le composite présentait trois régions de perte de poids et qui est estimé de 80%. De la température ambiante à 100 °C, il a présenté grande stabilité thermique. Ici, une perte de 10% en poids a été observée, suggérant que la composition doit être utilisée dans une plage de température ambiante. De 100 à 400 °C, la perte de poids a été attribuée à la décomposition de l'Hydroxyapatite et du chitosane tels que synthétisés. Avec une synthèse plus élevée teneur en hydroxyapatite, la vitesse de dégradation était plus faible.

L'existence de l'hydroxyapatite telle que synthétisée a entraîné une forte stabilité thermique. Ceci est en accord avec une précédente étude de [IV.111]. Décomposition de l'hydroxyapatite telle que synthétisée et le composite de chitosane s'est produit, au CO₂, au CO et à d'autres gaz volatils lors de cette étape.

Et pour ATD la température de transition vitreuse a été estimée à 100 °C. Cette transition vitreuse, la température était difficile à observer à partir de l'étape de chauffage. Cette température était utilisée pour prédire le mouvement de la chaîne lorsque la chaleur est appliquée. L'ajout de l'hydroxyapatite telle que synthétisée améliore la stabilité thermique. En conséquence, l'ajout d'hydroxyapatite était un obstacle au mouvement de la chaîne. Cette discussion a été associée à l'analyse TGA. Avec l'incrément de température, un deuxième pic exothermique a été observé. Ceci était lié à la fusion température du composite. La température de fusion du chitosane était estimée à 280 °C. Ce résultat a été associé à une étude précédente par [IV.112]. La présence d'hydroxyapatite n'a pas fourni l'effet sur le comportement de fusion du chitosane [IV.113].

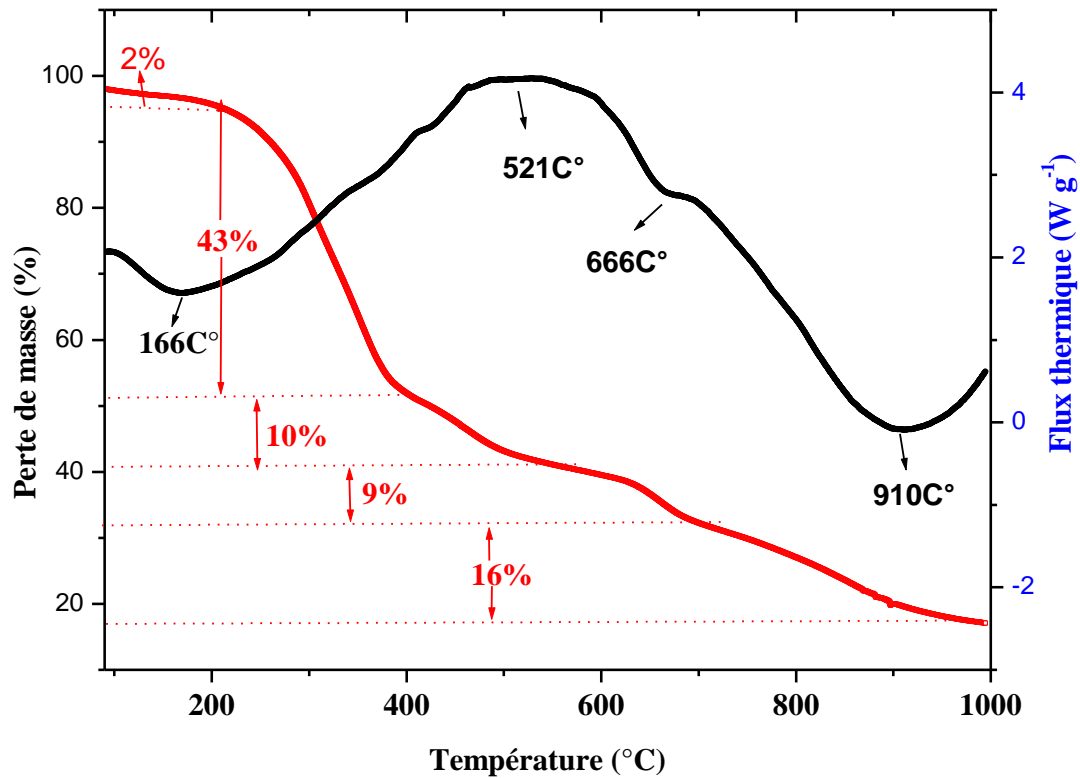


Figure IV. 47 : Représentation courbe ATG/ATD de composite CS/HAP

Le thermogramme TGA de nanochitosane/Hydroxyapatite (**Figure IV.48**) montre deux pertes de poids de l'ordre de 81%. Les résultats des courbes TGA indiquent que le premier événement thermique se produit à une température de 100 °C et s'accompagne d'un pic endothermique 166°C. Cette étape peut être attribuée à la perte de l'eau résiduelle présente dans les échantillons. La deuxième perte de poids était d'environ 63 % en poids dans la plage de 200°C à 400°C, ce qui était dû à la scission de la liaison éther dans le squelette du nanochitosane [IV.114]. Dans la 2^{ème} étape, la perte de poids était d'environ 18 % en poids dans la plage de 400°C à 700°C, ce qui correspond à la décomposition thermique des résidus de glucosamine [IV.115].

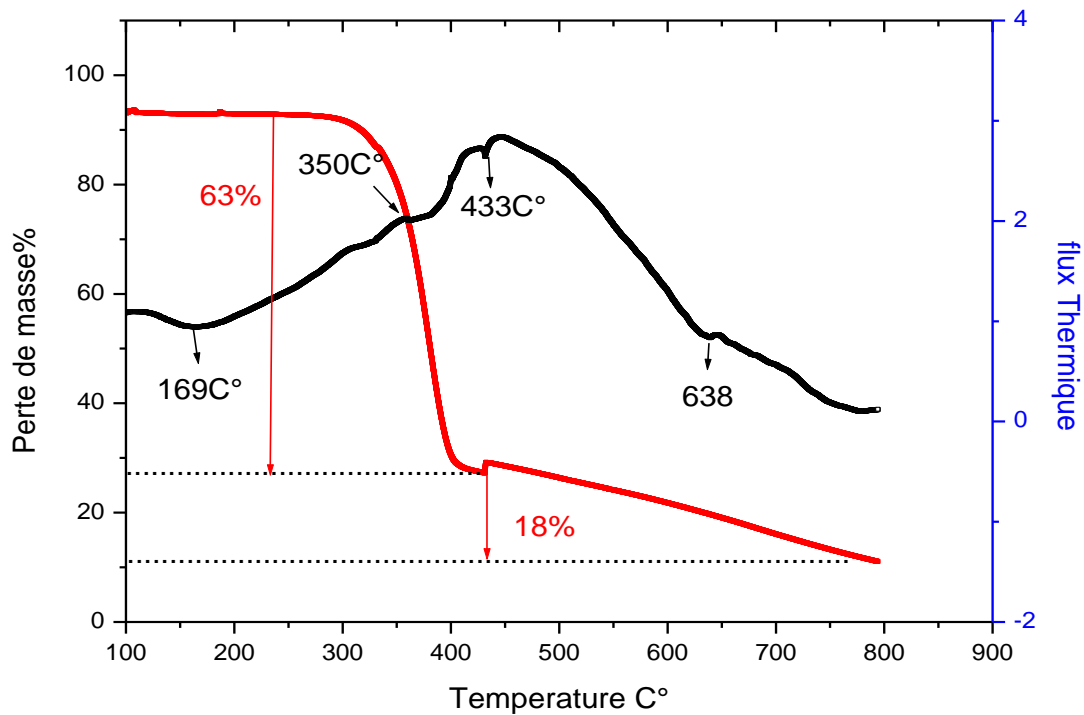


Figure IV.48 : Représentation courbe ATG/ATD de composite NCS/HAP

VI.1.5 pH de point de charge zéro (pH_{pcz})

Les résultats sont présentés graphiquement sur la figure **IV.49** La surface du matériau peut acquérir une charge positive ou négative selon le pH du milieu. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pcz} du charbon ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), celui-ci a un comportement basique qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Par contre, si le pH du milieu est supérieur au pH_{pcz} du matériau ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface présente une charge négative qui favorise l'adsorption des espèces cationiques [IV.116]. Les valeurs de pH_{pcz} de **CS/HAP** et **NCS/HAP** sont égales à 7 et à 7,5, respectivement.

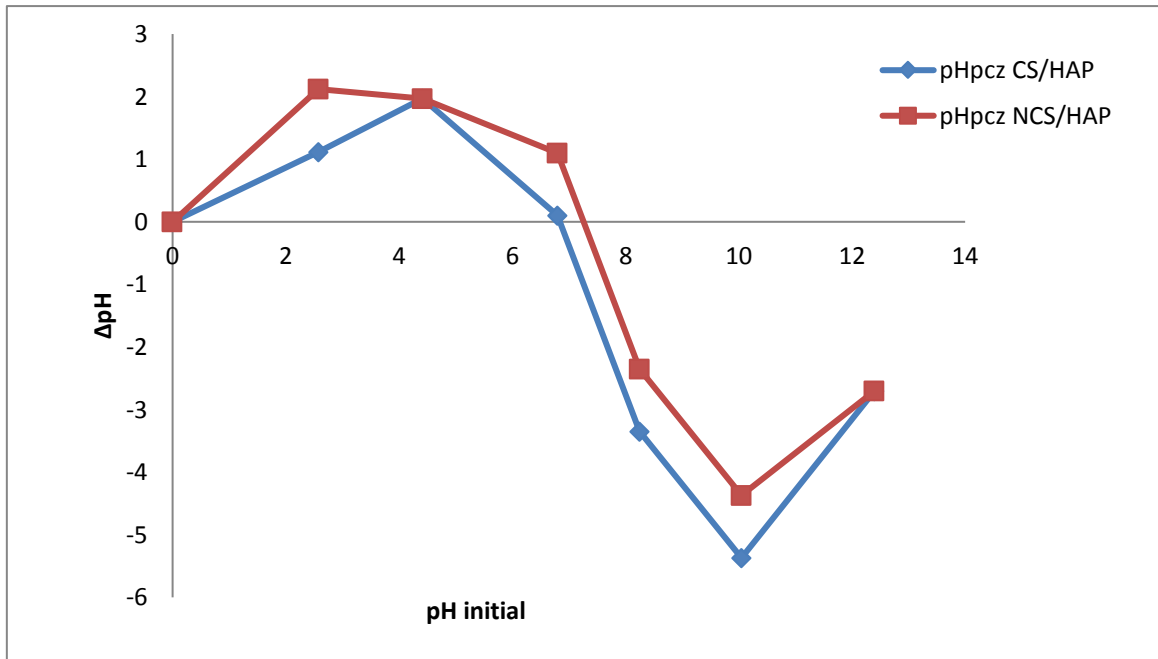


Figure IV.49 : Points de charge nulle pour les deux composite CS/HAP et NCS/HAP

La surface d'un biomatériau peut acquérir une charge positive ou négative selon le pH du milieu. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pcz} du biomatériau ($pH < pH_{pcz}$), celui-ci a un comportement basique qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Par contre, si le pH du milieu est supérieur au pH_{pcz} du biomatériau ($pH > pH_{pcz}$), la surface présente une charge négative [IV.117.], qui favorise l'adsorption des espèces cationiques. Les valeurs de pH_{pcz} de CS/HAP et NCS/HAP sont égales à 7 et à 7,5, respectivement [IV.117, IV.116].

VI.2 Etude de l'adsorption des ions de Nickel sur le composite CS/HAP et le nanocomposite NCS/HAP

VI.2.1 Effet du temps de contact

Influence du temps de contact sur l'adsorption de Ni^{2+} sur Le composite CS/HAP et le nanocomposite NCS/HAP a été étudiée dans la plage de 30 à 180 min pour une concentration de 20 mg/L et 30mg/L respectivement(Figure IV.50). Aucun changement a été observé pour le composite CS/HAP après 30min de temps de contact avec un taux d'élimination (93,5%) ce qui a établi que le système a atteint le point d'équilibre. Alors, le point d'équilibre a été atteint à 30 min pour le biomatériau CS/HAP[IV.118].Et pour le

nanocomposite **NCS/HAP** un taux d'élimination 89% avec un temps d'équilibre optimal de 60min.

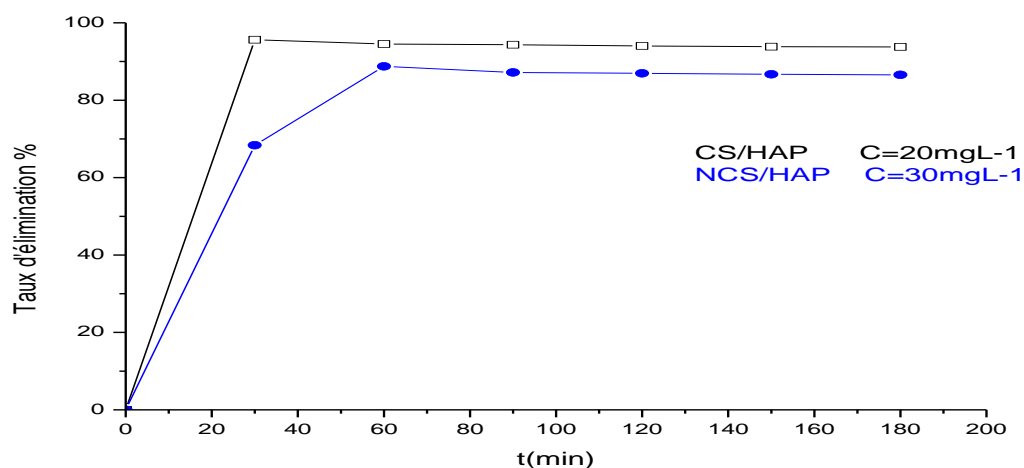


Figure IV.50: Taux d'élimination de Ni^{2+} par HAP/CS et NCS/HAP en fonction du temps

VI.2.2 Effet de la dose de l'adsorbant

La figure **IV.51** montre que l'adsorption des ions métalliques de composite et nanocomposite présente un taux d'élimination de 89% et 90%, à mesure que la dose de CS/HAP et NCS/HAP augmentent et dont la dose varie de 1 à 6 g/L et 1 à 2g/L respectivement pour atteindre un état de saturation, cela était dû à la concentration d'ions métalliques atteint à l'état d'équilibre entre la phase solide et la phase de solution **[IV.118]**. Nous remarquons que pour cette substance inorganique, une dose de 2g/L d'adsorbant a été obtenue pour ces derniers. Par conséquent, ces concentrations d'adsorbant ont été utilisées pour toutes les manipulations.

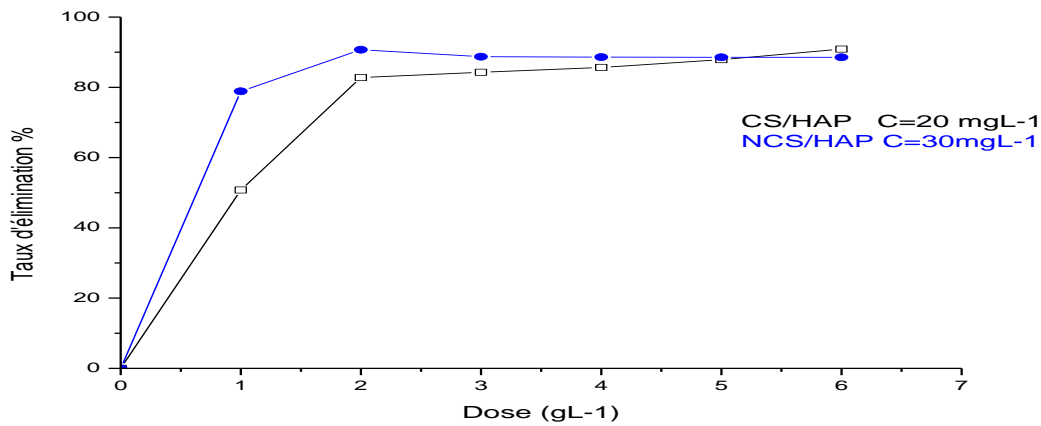


Figure IV.51 : Taux d'élimination des ions Ni²⁺ par CS/HAP et NCS/HAP en fonction de la dose

VI.2.3 Influence du pH sur l'adsorption

Pour étudier l'effet du pH sur l'adsorption du Nickel, des expériences ont été menées dans la plage de pH 2,4–6,2 pour le composite et le nanocomposite. Figure IV.52 montre que l'élimination des ions métalliques de Ni²⁺ a augmenté avec l'augmentation pH initial de la solution d'ions métalliques et la valeur maximale a été atteinte à pH 6,2. [IV.119].

A un pH plus bas, l'adsorption des ions métalliques a diminué en raison d'une concurrence accrue avec des ions H⁺ pour les sites d'adsorption actifs. Cependant, à des valeurs de pH plus élevées, la présence d'ions H⁺ dans la solution a diminué et la surface de l'adsorbant également déprotonés, augmentant l'adsorption des ions métalliques. Le pH utilisé dans cette étude est de 6,2.

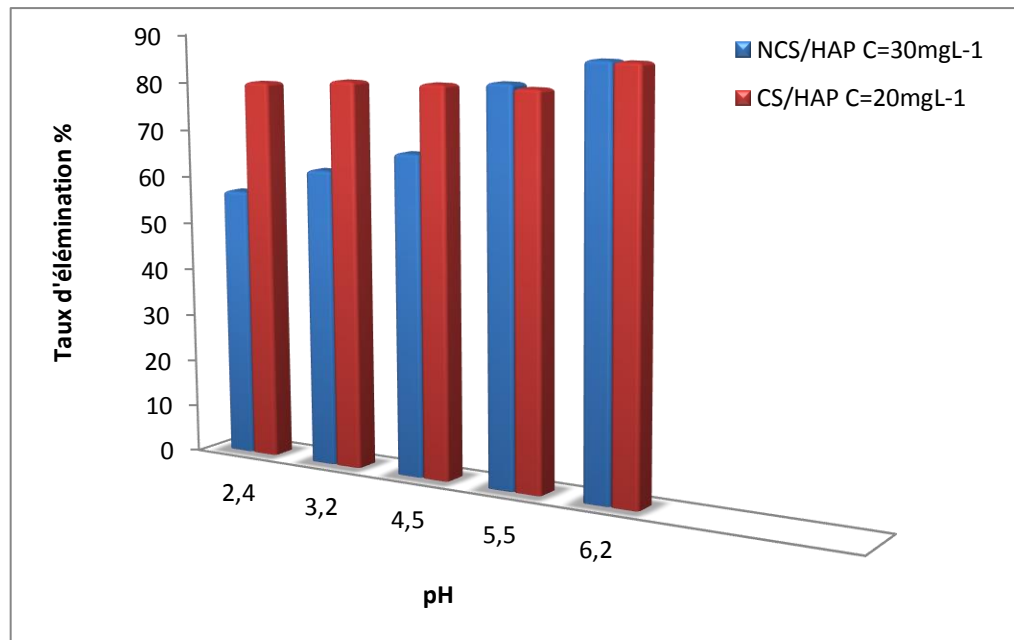


Figure IV.52: Effet du pH sur l'adsorption de Ni^{2+} par CS/HAP et NCS/HAP

VI.2.4 Etude thermodynamique

Les études thermodynamiques sont utiles pour la détermination du changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG°), changement d'enthalpie (ΔH°) et changements d'entropie (ΔS°) [IV.120]. Le graphe de $\ln K$ par rapport à T^{-1} est illustrés à la figure IV.53 et les paramètres thermodynamiques ont été calculés et résumés dans le tableau IV.16.

L'effet de la température sur l'adsorption de Ni^{2+} sur le composite **CS/HAP** et **NCS/HAP** a été étudié en menant des expériences pour 20 mg/L et 30 mg/L de concentrations initiales en ions métalliques à 298, 308, et 318 K. On a observé qu'en augmentant la température le pourcentage d'élimination des ions métalliques diminue pour l'adsorption du Nickel par le composite **CS/HAP**. De plus ΔG° décroît quand la température augmente montrant ainsi que l'élévation de la température défavorise l'élimination du polluant et inversement pour le nanocomposite. Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont présentées dans Tableau IV.14. Les résultats ont montré que les valeurs de ΔG° sont négatives pour les deux biomatériaux **CS/HAP** et **NCS/HAP**, ce qui indiquent une adsorption spontanée. Les valeurs de chaleur d'adsorption, $\Delta H^\circ = -28.75$ est négative pour le composite **CS/HAP** montre que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est exothermique et positive pour le nanocomposite **NCS/HAP** $\Delta H^\circ = 7.13$, indiquant que le processus d'adsorption de Ni^{2+} sur le nanocomposite est endothermique. Un ΔS° négative peut être utilisé pour décrire le désordre dans l'interface solution-solide durant le processus

d'élimination [IV.94], dans ce cas-là on a une adsorption physique pour le nanocomposite **NCS/HAP** On remarque que la valeur d'entropie est inférieure ($\Delta S^\circ < 0$) ; celle-ci représente la structure des molécules, si on passe d'une structure désordonnée à une structure ordonnée l'entropie diminue, ceci reflète une affinité de notre matériau **NCS/HAP** étudié Par contre ΔS° est positive pour l'adsorption du Nickel par le composite **CS/HAP** suggérant que les ions de Ni^{2+} sont adsorbés d'une manière aléatoire sur la surface de l'adsorbant utilisé

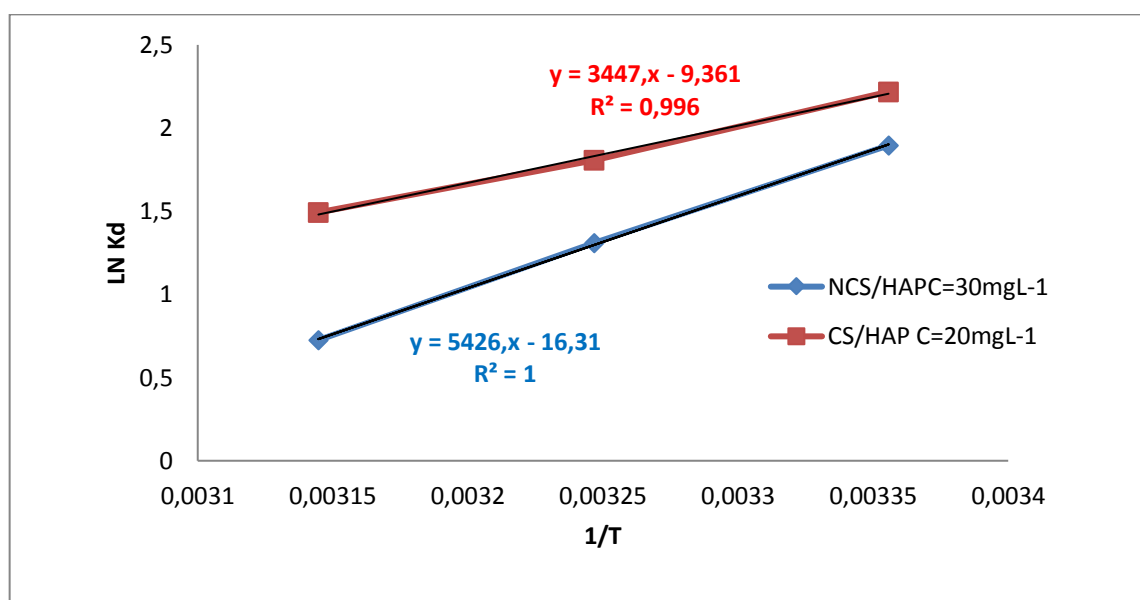


Figure IV. 53 : Evolution de Ln (Kd) en fonction de 1/T pour l'adsorption de Ni^{2+}

Tableau IV.14 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Ni^{2+}

Adsorbant	Equation	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
		298K	303K	313K		
CS/HAP	Y=3347X-9,361	-5,4	-4,6	-3,9	-28,75	0,07
NCS/HAP	Y=5426X-16,31	-6,00	-6,43	-6,88	7,13	-0,04

VI.2.5 Isotherme d'adsorption de Ni^{2+}

L'analyse des données d'équilibre pour construire les isothermes d'adsorption est généralement importante pour la conception des systèmes d'adsorption. Les isothermes d'adsorption expriment la relation mathématique entre la quantité d'adsorbat et la concentration d'équilibre d'adsorbant restant dans la solution à température constante. Les types d'isothermes les plus courants sont Langmuir et Freundlich, Le modèle d'isotherme de Langmuir est l'isotherme d'adsorption le plus connu de tous les isothermes l'adsorption décrivant et la capacité d'adsorption maximale peut être facilement calculée [IV.121]. Le modèle isotherme de Freundlich est également utilisé pour l'étude de l'hétérogénéité des surfaces des adsorbants [IV.122]. Les constantes de deux isothermes et les coefficients de régression sont énumérés dans le tableau IV.15 pour les deux matériaux étudiés. Les valeurs de $n > 1$ indiquaient des conditions d'adsorption favorables [IV.123].

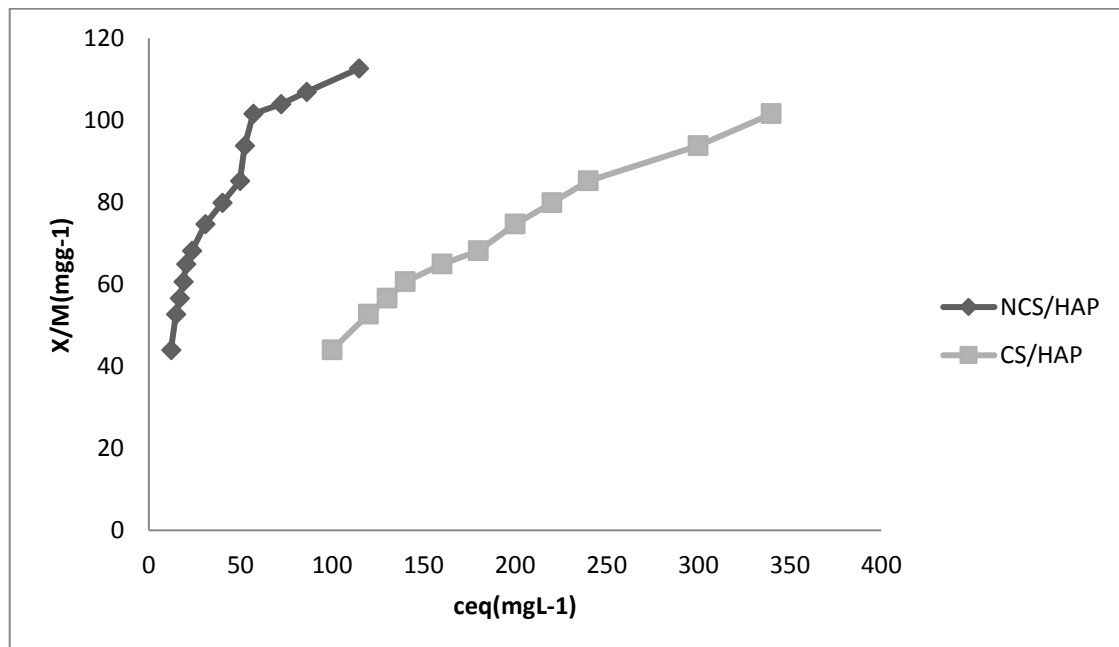


Figure IV.54 Isotherme d'adsorption de Ni^{2+} par NCS/HAP et CS/HAP

Les figures IV.55 et IV.56 présentent les formes linéarisées des modèles appliqués aux données expérimentales obtenues. Ces données ont été bien ajustées par le modèle de l'isotherme de Langmuir avec $R^2 > 0,99$ pour l'adsorption de Ni^{2+} par les deux adsorbants le composite et le nanocomposite. La pente de la droite est reliée à la capacité d'adsorption de telle manière que plus la valeur de la pente est basse, plus la capacité d'adsorption n'est élevée. Les capacités d'adsorption de Ni^{2+} par le CS/HAP et NCS/HAP respectives obtenues sont 43,47 et 142,85 mg/g. Le modèle de Freundlich décrit bien l'adsorption de

Ni²⁺ par le composite **CS/HAP** avec un coefficient de détermination 0,97 mais ne convient pas pour le nanocomposite avec R²= 0,96. Le tableau **IV.15** montre également le paramètre n du modèle de Freundlich qui représente l'hétérogénéité de surface. Des valeurs de n > 1 indiquent une adsorption favorable pour les deux adsorbants **CS/HAP** et **NCS/HAP**.

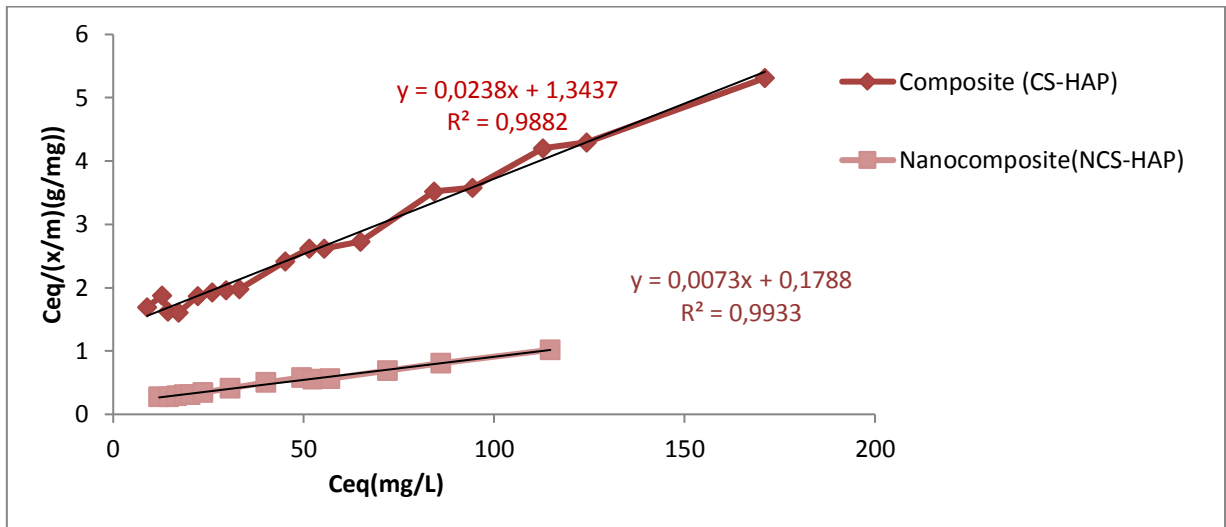


Figure IV.55: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Ni²⁺ par deux composites

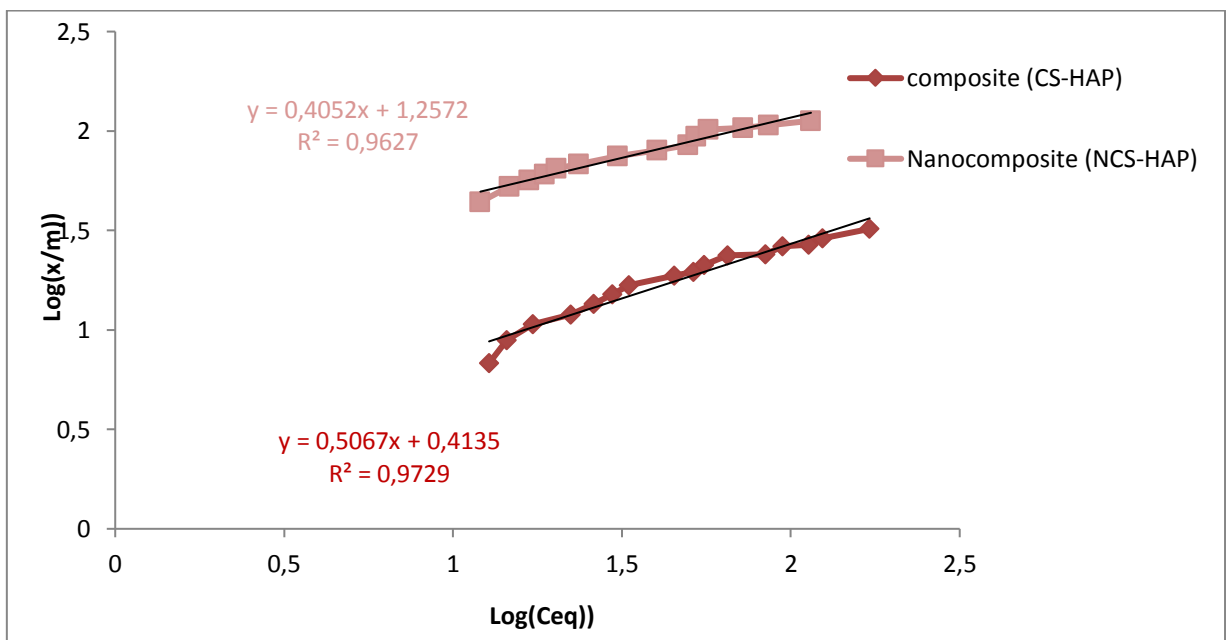


Figure IV.56 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Ni²⁺ par deux composites

Tableau IV. 15 : Résultats des isothermes d'adsorption des ions Ni^{2+} par CS/HAP et NCS/HAP

Les composites	Langmuir			Freundlich		
	b (mgg-1)	K_L	R^2	n	K_F	R^2
CS/HAP	43,47	0,017	0,98	1,97	1,51	0,97
NCS/HAP	142,85	0,039	0,99	2,46	3,51	0,96

VI.2.6 Cinétique d'adsorption de Ni^{2+}

Afin d'étudier les processus d'adsorption des ions métalliques de Ni^{2+} par les deux composites CS/HAP et NCS/HAP, une étude cinétique a été menée à l'aide de modèle de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire [IV.124, IV.125]. Les graphes linéaires des deux modèles de cinétique pour l'élimination de Ni^{2+} sont représentés sur les figures IV.57 et IV.58. Les paramètres de l'équation de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre obtenus pour les deux composites sont regroupés dans le tableau IV.18.

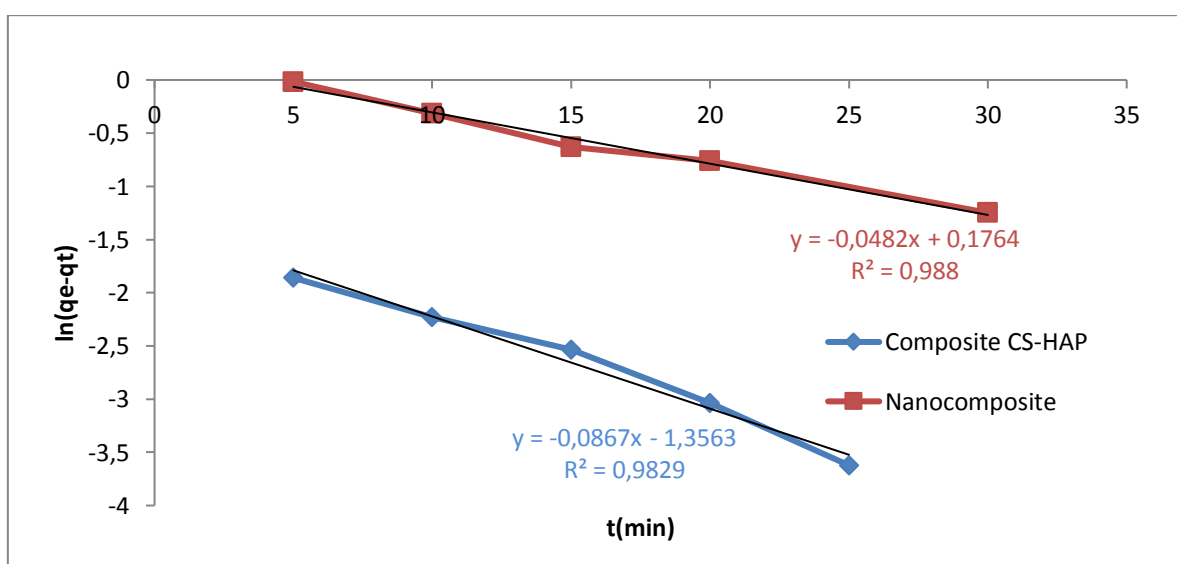


Figure IV.57 : Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Ni^{2+} par les deux composites (CS-HAP) et (NCS-HAP)

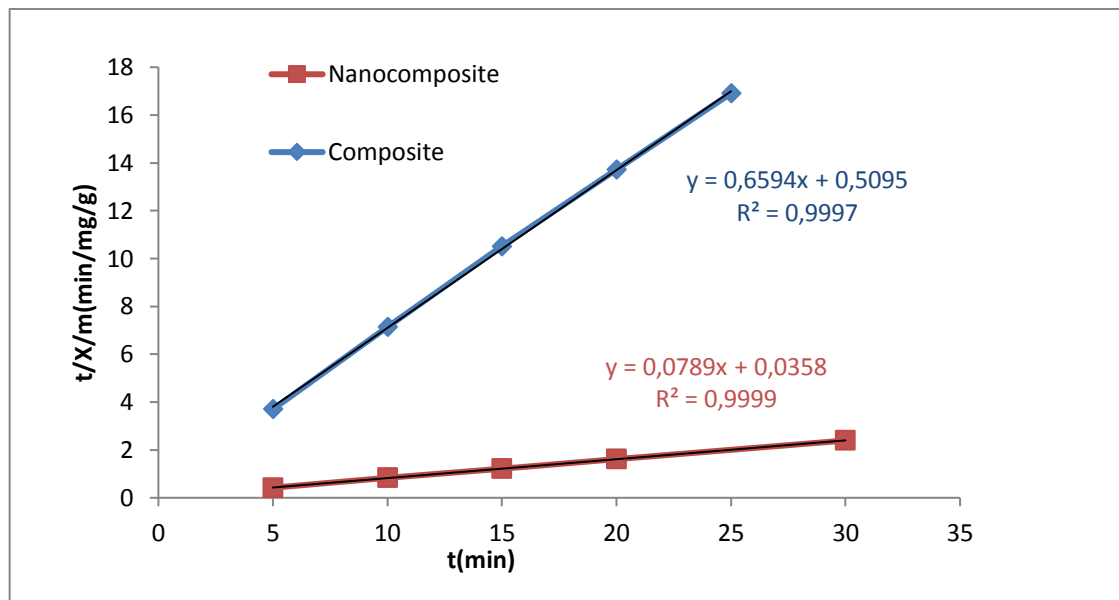


Figure IV.58 : Cinétique de pseudo-Second ordre pour l'adsorption de Ni^{2+} par les deux composites (CS/HAP) et (NCS/HAP)

L'ajustement linéaire de $\ln(q_e - qt)$ convient au vu des valeurs de coefficient de détermination sont ($R^2 > 0.9$). Par contre les valeurs de quantité adsorbée calculée, Q_{cal} , sont inférieures à celles obtenues expérimentalement, Q_{exp} . Ceci confirme que le modèle n'est pas en totale adéquation avec les résultats. La figure **IV.58** montre que les tracés de t/qt en fonction de t donne une bonne droite avec des coefficients de détermination plus élevé ($R^2 = 0,99$), et les valeurs de q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux pour ces deux matériaux étudiés. D'après le tableau **IV.18**, on remarque clairement que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation de cinétique de pseudo second ordre pour l'adsorption de Ni^{2+} pour les deux composite **CS/HAP** et **NCS/HAP**. Cela montre que le modèle pseudo-second-ordre est mieux adapté aux données expérimentales que le modèle pseudo de premier ordre.

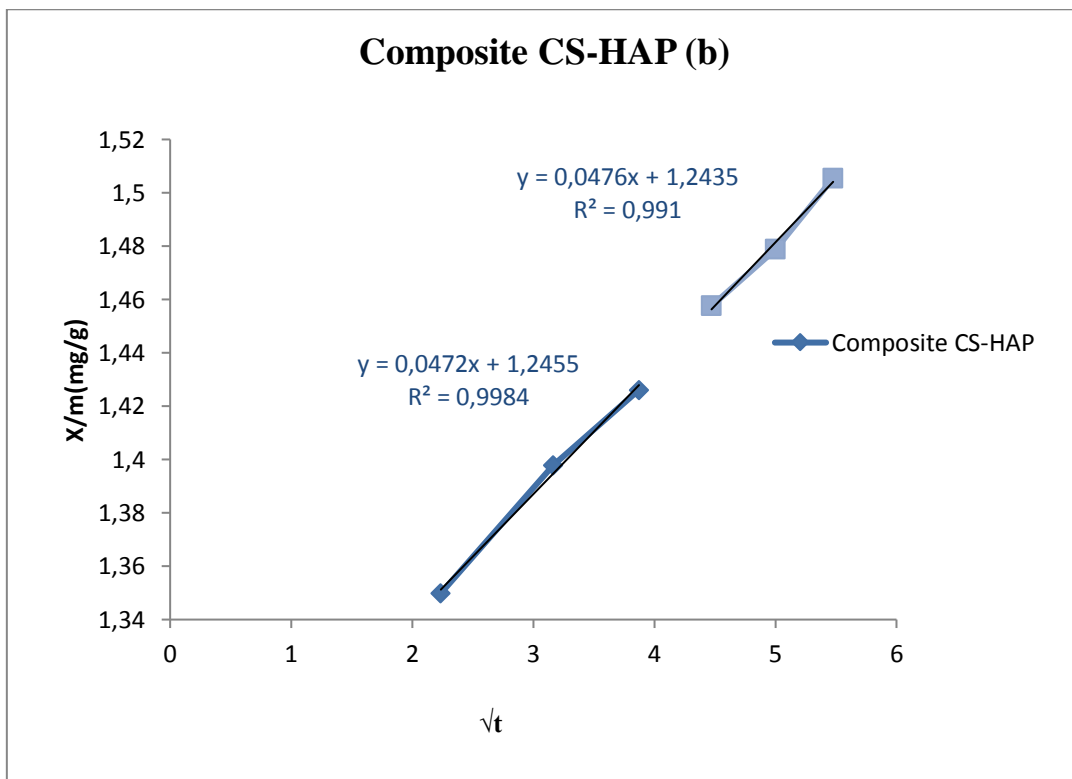
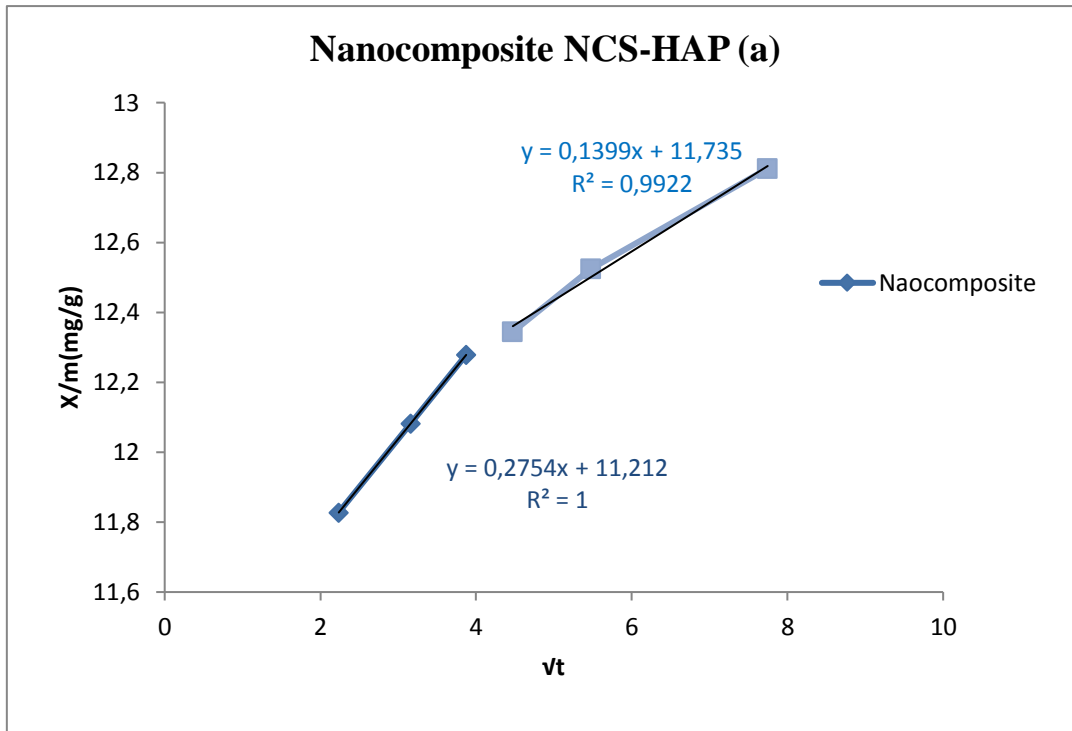


Figure IV.59 : Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de Ni^{2+} par (a) NCS/HAP et (b) CS/HAP

La figure IV.59 (a) et (b) a montré que toutes les droites ne passaient pas par l'origine. Les résultats ont confirmé la présence des deux mécanismes d'adsorption de surface et de diffusion intraparticulaire. Le mécanisme d'adsorption pour l'élimination de tout adsorbant par un procédé d'adsorption peut être supposé comporter les quatre étapes suivantes: (i) diffusion en vrac; (ii) diffusion sur film; (iii) diffusion des pores ou diffusion intraparticulaire; et (iv) adsorption du colorant sur la surface absorbante [IV.126].

Pour les diagrammes de diffusion intraparticulaire, la première partie indique un effet de couche limite au stade initial de l'adsorption. La deuxième partie de la courbe linéaire est l'étape d'adsorption graduelle où la diffusion intra-particulaire est l'étape limitant la vitesse. Les valeurs de k_{in} et C ont été obtenues à partir de la deuxième portion linéaire. Le tableau IV.16 présente les paramètres de diffusion intra-particulaire calculés pour le processus d'adsorption. Les deuxièmes tracés linéaires ne sont pas passés par l'origine, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption mais ce n'est pas la seule étape de contrôle de vitesse.

Tableau IV.16 : Résultats de cinétique d'adsorption de Ni^{2+}

	Les composites	
	NCS/HAP	CS/HAP
Pseudo premier- ordre		
q_e (exp) (mg g⁻¹)	12,81	1,53
q_e (calc) (mg g⁻¹)	20.74	11.53
K₁(min⁻¹)	0.020	0.037
R²	0,98	0,98
Pseudo seconde- ordre		
q_e (calc) (mg g⁻¹)	12,82	1,51
K₂ (g /mg. min)	0.170	0.872
H	27.93	1.96
R²	0,99	0,99
Diffusion intra-particulaire		
K_{in}(mg/g min^{1/2})	0,047	0,173
C (mg/g)	1.24	11.53
R²	0,99	0,96

VII. Conclusion

En résumé, la présente étude visait principalement à l'élaboration des composite (CS/HAP) et de nanocomposite (NCS/HAP) par voie en solution. Nous avons varié le taux de matrice organique par rapport la matrice minérale par un rapport massique de 20/80 ; Par la suite Les composites ont été caractérisé par IR et DRX.

IR a montré l'apparition de nouvelle bande qui peut être attribuée à la formation des liaisons entre le chitosane et l'Hydroxyapatite.

L'introduction de nanochitosane a modifié la cristallinité d'HAP, ceci a été confirmé par la DRX. la diminution de cristallinité de HAP confirme la formation de nanocomposites (nanochitosane/HAP). Après la confirmation de l'hybridation des matériaux par la caractérisation de IR et DRX, cette caractérisation a été suivie par l'application de ces composite (hybride) pour l'élimination des ions métallique Ni^{2+} par l'adsorption.

On a établi les trois paramètres fondamentaux de l'adsorption qui sont :

- le temps d'équilibre qui était de 30min pour le composite (**CS/HAP**) et 60 min pour le nanocomposite (**NCS/HAP**).

- la dose optimale, elle a de 6g/Let 2g/L respectivement. Pour le pH, son influence a été très importante pour le potentiel d'adsorption ;

- Le pH = 6, 2 a était maintenu pour les expériences à venir pour les deux composites synthétisés.

- Une fois ces paramètres établis, nous avons étudié les isothermes d'adsorption appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich. Nous avons constaté que le modèle de Langmuir gouvernait cette adsorption avec des coefficients de régression avoisinant l'unité, dont les capacités d'adsorption des ions métallique 43,47 mg/g et de 142,85mg/g pour les **CS/HAP** et **NCS/HAP** respectivement.

- L'analyse des thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur les substances étudiées, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs positives de ΔH° pour le composite **CS/HAP** montrent que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est endothermique et négative pour le nanocomposite **NCS/HAP** montrent que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est exothermique.

- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente pour les deux composites suit l'ordre 2.

Référence

- [IV.1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984).
- [IV.2] Brunauer. S., Emmet. P. H., Teller. E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, 309-19.
- [IV.3] M. Corral Bobadilla, R. Lostado Lorza, F. Somovilla Gómez, R. Escribano García, Adsorptive of nickel in wastewater by olive stone waste: optimization through multi-response surface methodology using desirability functions, Water, 12 (2020)
- [IV.4] J Rivera-Utrilla, I Bautista-Toledo, MA Ferro-García and C Moreno-Castilla . Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, journal of chemical technology and biotechnology, 76 (2001).
- [IV.5] L Wu, W Forsling, PW Schindler (1991). "Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution". Journal of Colloid and Interface Science.
- [IV.6] JAG del Rio, PJ Morando, DS Cicerone Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiment Journal of Environmental Management Volume 71, Issue 2, June 2004.
- [IV.7] S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai, D. Delai-Sun, Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO₂ nanotube, Colloids Surf., A, 379 (2011) .
- [IV.8] Sarra Bourahla, Charef Harrats, Hanane Belayachi, Fadela Nemchi, Mostefa Belhakem, Graphene activated carbon/TiO₂ hybrid degradation of RB5 azodye: FT-IR and UV-visible analysis, Desalination and Water Treatment, 104 (2018) .
- [IV.9] P. Mahesh, G. Biswadip, P. V. N. Rao, V. K. Dadhwal, G. Sreenivas, A. L. Kanchana & K. Mallikarjun A new ground-based FTIR spectrometer reference site at Shadnagar (India) and preliminary columnar retrievals of CH₄ and N₂O International Journal of Remote Sensing Remote Sensing, 2017.
- [IV.10] A. Salhi a, A. Aarfane a, S. Tahiri a, L. Khamlicheb,*, M. Bensitel c, S. Rafqah d, N. Benzidia b, M. El Krati Préparation et évaluation de l'efficacité photocatalytique du Hydroxyapatite- Titane vis-à-vis du colorant Acide Orange 7 en milieu aqueux

(Preparation and photocatalytic efficiency evaluation of Hydroxyapatite – Titanium toward Orange Acid 7 dye in aqueous medium)

[IV.11] BORŞA. Ramona-Nicoleta, "Elaboration of powders and deposits of silicate calcium phosphates for use in biomaterials", Doctoral thesis at the Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.

[IV.12] ZAIDI. Smail, BOUDBOUB. Sofiane, "Modeling the adsorption of zinc on hydroxyapatite by the method of the planning of the experiments", Thesis DEUA, University of Bejaia, (2009).

[IV.13] I. Bogdanoviciene, A. Beganskiene, K. Tõnsuaadu, Calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing, Materials Research Bulletin (2006).

[IV.14] J.F. Lafon, Thèse d'état, Ecole doctorale Science-Technologie-Santé, Université de LIMOES, Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées, 2004.

[IV.15] H. Delali, D. R. Merouani, H. Aguedal, M. Belhakem, A. Iddou, B. Ouddane Valorisation of Waste Mussel Shells as Biosorbent for an Azo Dye Elimination Key Engineering Materials Submitted: 2018-08-21 ISSN: 1662-9795, Vol. 800, pp 187-192 2019 Trans Tech Publications Ltd, Switzerland

[IV.16] Fowler. B.O Journal of Inorganic Chemistry 13.pp 194-27(1974)

[IV.17] Hanane MAHROUG., Ali MANSRI and Fayçal DERGAL the effect of calcium suspension concentration on the hydroxyapatite structures and purity Academia Română Revue Roumaine de Chimie 2019, 64(3), 277-286

[IV.18] JC Elliott ; Apatite structure JCPDS- International centre for Diffraction Data 2002)

[IV.19] A .B. Hazar Yoruça Effect of Precipitation Method on Properties of Hydroxyapatite Powders, Proceedings of the 2nd International Congress APMAS2012, April 26_29, 2012, Antalya, Turkey ACTA PHYSICA POLONICA A Vol. 123 (2013)

[IV.20] H. Khodja, A. Iddou, H. Aguedal, A. Aziz and A. Shishkin, Bioremoval of lead (II) and cadmium (II) in single and multicomponent systems using penicillium sp., Key Eng. Mater. 762 (2018) 93-98.

[IV.21] QI Ying Ma, Samuel J. Tralna, and Terry J. Logan, In Situ Lead Immobilization by Apatite, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 1803-1810.

[IV.22] Hanane Belayachi, Benaouda Bestani, Nouredine Benderdouche ,Mostefa Belhakem The use of TiO₂immobilizedintogrape marc-based activated carbon for RB-5 Azodye photocatalytic degradation Arabian Journal of Chemistry Volume 12, Issue 8, December 2019

[IV.23] Nilce C. C. Da Rocha, Reinaldo C. Decampos, Alexandre M. Rossi, Elizabeth L. Moreira, -Ademarlaudo Do F. Barbosa and Gustavo T. Moure, Cadmium Uptake by Hydroxyapatite -Synthesized in Different Conditions and Submitted to Thermal Treatment, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 1630-1635.

[IV.24] Yasushi Takeuchi and Hironori Arai, Removal of Coexisting Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ Ions from Water by Addition of Hydroxyapatite Powder, Journal of Chemical Engineering of Japan, 23 (1990) 75-80.

[IV.25] H. Khodja, A. Iddou, H. Aguedal, A. Aziz and A. Shishkin, Bioremoval of lead (II) and cadmium (II) in single and multi component systems using penicillium sp., Key Eng. Mater. 762 (2018) 93-98.

[IV.26] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A Novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination, 218 (2011) 226-233.

[IV.27] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev, Kineticstudy of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white ricehuskash, Journal of Colloid and InterfaceScience, 409 (2013) 112–122.

[IV.28] X.Zhao, W.H .Holl and G.Yun “Elimination of Cadmium traces contaminations from driking waters” Water (2005)

[IV.29] RT Yang, AJ Hernández-Maldonado, FH Yang, Desulfurization of transportation, fuels with zeolites under ambient conditions , 2003.

[IV.30] Michele Ferri1 · Sebastiano Campisi1 · Antonella Gervasini1, Nickel and cobalt adsorption on hydroxyapatite: a study for the demetalation of electronic industrial wastewaters ; Adsorption (2017)

[IV.31] S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai, D. Delai-Sun, Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO₂ nanotube, Colloids Surf., A, 379 (2011) .

- [IV.32] Attouti, S., Bestani, B., Benderdouche, N., Duclaux, L., 2013. Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents. *Water research* 47 (2013).
- [IV.33] M. El Haddad, A. Regti, R. Slimani and S. Lazar, Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20 (2014) 717-724.
- [IV.34] E Errais, J Duplay, F Darragi, I M'Rabet, A Auber FabienneHuber, Gilles Morvan Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters *Desalination* (2011).
- [IV.35] F. Nemchi, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem, L. Duclaux, Enhancement of Ni²⁺ removal capacity of activated carbons obtained from Mediterranean *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algal species, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5 (2017)
- [IV.36] P. Lou, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Liu, Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, *Water Research*, 44 (2010)
- [IV.37] H. Qiu hong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing, A novel color removal adsorbent from hetero coagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 (2007) .
- [IV.38] Anoop Krishnan, K., Sreejalekshmi, KG, Baiju, RS: Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith *Bioresource Technology* (2011).
- [IV.39] Benzaoui, T., Selatnia, A., Djabali, D.: Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration *Adsorption Science & Technology* (2011).
- [IV.40] Mohammad, AM, Eldin, S., Hassan, TA, El-Anadouli, MA Efficient treatment of lead-containing waste water by hydroxyapatite/chitosan nanostructures *Arabian Journal of Chemistry* (2017).

- [IV.41] R Zhu, R Yu, J Yao, D Mao, C Xing, D Wang Removal of Cd²⁺ from aqueous solutions by hydroxyapatite Catalysis Today (2008) .
- [IV.42] Campisi, S., Castellano, C., Gervasini, A. : Adapting the structural and morphological properties of hydroxyapatite materials to improve the efficiency of capture towards copper (II) and lead (II) ions. *New J. Chem.* 42, 4520–4530 (2018).
- [IV.43] Silvester, L., Lamonier, JF, Vannier, RN, Lamonier, C., Capron, M., Mamede, AS, Pourpoint, F., Gervasini, A., Dumeignil, F. : Structural, textural and acid-base properties hydroxyapatites containing carbonate. *J. Mater. Chem.* (2014).
- [IV.44] AE Martell, RM Smith Critical Stability Constants: Second Supplement (2013) Berlin.
- [IV.45] M Ferri, S Campisi, A Gervasini Nickel and cobalt adsorption on hydroxyapatite: a study for the de-metalation of electronic industrial wastewaters- *Adsorption*, (2019).
- [IV.46] Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, (2005).
- [IV.47] TERMOULE M. : Préparation et Caractérisation d'un Charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat en Sciences ; Spécialité : Génie des Procédés.. Université de Mostaganem, Algérie. (2009)
- [IV.48] Rehman, H., Shakirullah, M., Ahmad, I., Shah, S., Hamedullah. Sorption studies of nickel ions onto sawdust of *Dalbergia sissoo*. *J. Chin. Chem. Soc.* (2006).
- [IV.49] Ferri, M., Campisi, S., Scavini, M., Evangelisti, C., Carniti, P., Gervasini, A.: In-depth study of the mechanism of heavy metal trapping on the surface of hydroxyapatite. *Appl. Surf. Sci.* (2019)
- [IV.50] Lakshmi pathy R., Sarada N.C. Methylene blue adsorption onto native Watermelon rind: batch and fixed bed column studies. *Desalination and Water Treatment* (2015).
- [51] Rahali A. Dépollution des eaux urbaines par les nanochitosanes et les biofilms. Thèse de doctorat en Sciences Biologiques. Univ. Mostaganem (2020)..

[IV.52] Vijayalakshmi K., Devi B.M.,Sudha P.N.,Venkatesan J., Anil S. Synthesis, Characterization and Applications of Nanochitosan/Sodium Alginate/Microcrystalline Cellulose Film.(2017).. J.Nanomedicine and Nanotechnology.

[IV.53] M.LDuarte^a M.CFerreira^bM.RMarvão^bJoãoRocha^c An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy International Journal of Biological Macromolecules (2002).

[IV.54] R.RavindraKameswara R.KrovvidiA.A.Khan Solubility parameter of chitin and chitosan Carbohydrate Polymers (1998)

[IV .55] Riccardo A.A.Muzzarelli^a PierfrancescoMorganti^b GianlucaMorganti^b PaoloPalombo^d MarcoPalombo^eGraziellaBiagini^c FedericaGiantomassi^c FiorenzaOrlandi^f CorradoMuzzarelli^a Chitin nanofibrils/chitosan glycolate composites as wound medicaments Carbohydrate Polymers (2007).

[IV.56] Pasiyappazham Ramasamy, Namasivayam Subhapradha, Vairamani Shanmugam,Annaian Shanmugam. Extraction, characterization and antioxidant property of chitosan from cuttlebone *Sepia kobsiensis* (Hoyle 1885) International Journal of Biological Macromolecules (2014).

[IV.57] Youcefi,F.& Riazi, Extraction ,physicochemical characterization and in vitro Antioxidative Potentiel of chitosane in shrimp shell waste from Beni saf sea, Algeria., International Journal of science and research (2012).

[IV.58] E.Assaad., Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite chitosane dans l'élimination de métaux de transition. Thèse de maitrise, université du Québec, (2006).

[IV.59] M.R. Kassai., A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosane using infrared spectroscopy, Carbohydrate polymers 71,497-508,(2008).

[IV.60] G. Grini., E. Guibal., P.M.Badot., G. Torri., P.M.Badot., Chitine et chitosane.Preparation, propriétés et principales applications, Presse universitaires de Franche-comté,ISBN 978-84867-249- 6,(2009).

[IV.61] T.G ,Li,B. Lui., Huang. W , Lv.B,Chen.J,Zhang.J.X.,Zhu.L.P.Effects and Kinetics of a novel temperature cycling treatment on the N-desacetylation of chitin in alkaline solution. Carbohydrate polymers 77.110-117 (2009).

- [IV.62] Thiago B.Cahú^aSuzan D.Santos^aAlineMendes^bCarolina R.Córdula^bSuely F.Chavante^cLuiz B.CarvalhoJr.^aHelena B.Nader^bRanilson S.Bezerra^a Recovery of protein, chitin, carotenoids and glycosaminoglycans from Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) processing waste Process Biochemistry Volume 47, Issue 4, April 2012,
- [IV.63] SamanehSalamata, MojtabaHadavifarb, Hassan Rezaeic Preparation of nanochitosan-STP from shrimp shell and its application in removing of malachite green from aqueous solutions Journal of Environmental Chemical Engineering <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103328>
- [IV.64] S. Gokila, T. Gomathi, , P.N. Sudha, Sukumaran Anil , Removal of the heavymetal ion chromiium(VI) using Chitosanand Alginate nanocomposites. , International Journal of Biological Macromolecules<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.117>
- [IV.65] Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M.,Argüelles-Monal W., Desbrieres J., Rinaudo M. (2001).An Infrared Investigation in relation withchitin and chitosan characterization. Polymer.
- [IV.66] Ekkalak P., SaipinC Production of High Viscosity Chitosan from Biologically Purified Chitin Isolated by Microbial Fermentation and Deproteinization. International Journal of Polymer Science (2014).
- [IV.67] M.S. Sivakamia, Thandapani Gomathib, Jaya chandranVenkatesanc, Hee-SeokJeongc, Se-KwonKimc , P.N. Sudhaa,b, Preparation and characterization of nano chitosan for treatment waste waters, International Journal of Biological Macromolecules (2013).
- [IV.68] W.L. William Cheung, W.Y. Vicky Lam, L. Jorge Sarmiento, Fish And Fisheries 10 (2009).
- [IV.69] Vaezifar, S.; Razavi, S.; Golozar, M.A.; Karbasi, S.; Morshed, M.; Kamali, M. (2013) Effects of someparameters on particle size distribution of Chitosan nanoparticles Cluster Science.
- [IV.70] J.C.Michaelson, A.J. McEvoy , N. Kuramoto (1992).*React. Polym.*,17,197. LinghaoHe, RuiXue , Debin Yang, Ying Liua and RuiSong.(2009).*Chinese Journal of Polymer Science*

[IV.71] A. Pawla and M. Mucha. (2003). *Thermochimica Acta* 396:153-166.

[IV.72] Moatary, Abbas Teimouri, Mojtaba Bagherzadeh, Alireza Najafi Chermahini, Roya Razavizadeh, Design and fabrication of novel chitin hydrogel/chitosan/nano diopside composite scaffolds for tissue engineering, *Ceramics International* (2016).

[IV.73] Rinaudo M., Pavlov G., Desbrieres J., (1999). Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymers*, 40, 7029, 7032.

[IV.74] Yan-Rung L., Jung-Hao C., Wei-Lun T., Chia-Hung C., Hao-Wu L. (2015). A high efficiency UV-VIS organic photodetector by an inverted PTB7: PC71BM bulk heterojunction structure. *IEEE SENSORS*. 1-3.

[IV.75] Koukaras E.N., Papadimitriou S.A., Bikiaris D.N., FroudaKis E.G. (2012). Insight on the formation of chitosan nanoparticles through ionotropic gelation with tripolyphosphate. *Molecules Pharmaceutiss*. 9 (10): 2856–2862.

[IV.76] Deepa C.N. et Suresha S. (2014). Biosorption of Ni(II) in Aqueous Solution and Industrial Waste water by Leaves of *Araucaria cookie*. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*. 4(4): 101-108.

[IV.77] Lakherwal D., Rattan V.K., Singh H.P. (2016). Studies on Adsorption of Nickel by Activated Carbon in a Liquid Fluidised Bed Reactor. *Canadian Chemical Transactions*.

[IV.78] Zhang C., Li X., Pang J. (2001). Synthesis and adsorption properties of magnetic resin micro beads with amine and mercaptan as chelating groups. *Journal of applied polymer science*.

[IV.79] Zhu H., Zhang M., Liu Y., Zhang L., Han R. (2012). Study of Congo red adsorption onto chitosan coated magnetic iron oxide in batch mode. *Desalination and Water Treatment*.

[IV.80] Singh V.K., Soni A.B., Singh R.K. (2017). Comparative study of central composite and Box-Behnken design for the optimization of malachite green dye adsorption onto Sal seed activated char. *Journal of Environment Biology*.

[IV.81] Abdelwahab, O., 2014. Adsorption of phenol from aqueous solutions by Luffa cylindrical fibers : Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Egypt. J. Aquat. Res.*

[IV.82] Karthikeyan G, Anbalagan K, Muthulakshmi Andal N (2004) Adsorption dynamic and equilibrium studies of Zn (II) onto chitosan. J Chem .

[IV.83] Sreejalekshmi K.G., Krishnan K.A., Anirudhan T.S. (2009). Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: kinetic and equilibrium isotherm studies. Journal of Hazardous Materials.

[IV.84] Chu K.H. (2002). Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. Journal of Hazardous Materials.

[IV.85] Mi F.A., Shyu S.S., Lee S.T., Wong T.B. (1999). Kinetic study of chitosan tripolyphosphate complex reaction and acid-resistive properties of the chitosan tripolyphosphate gel beads prepared by in liquid curing method. Journal of Polymers Science Part

[IV.86] Kaloti M., Bohidar H.B. (2010). Kinetics of coacervation transition versus nanoparticle formation in chitosan-sodium tripolyphosphate solutions. Colloids Surface B.

[IV.87] Susmita Sen Gupta, Krishna G. Bhattacharyy Adsorption of Ni(II) on clays Journal of Colloid and Interface Science, V.295, Pages 21–32. (2006).

[IV.88] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed .Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconuthusk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Hazardous Materials (2008).

[IV.89] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. Journal of Hazardous Materials (2008).

[IV.90] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, A.G.P. dos Santos, J.A. Mota, V.P. de Almeida, Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics, J. Colloid Interf. (2004).

[IV.91] Indra D. Mall , Vimal C. Srivastava, Nitin K. Agarwal, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse flyashd kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Dyes and Pigments 69 (2006) .

[IV.92] Raghuvanshi et al, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on bagasse, Applied ecology and environmental research (2004).

- [IV.93] M.R.R. Kooh, M.K. Dahri, L.B.L. Lim, The removal of Rhodamine B dye from aqueous solution using Casuarina equisetifolia needles as adsorbent, *Cogent Environ.* (2016).
- [IV.94] Namasivayam C, Dinesh Kumar M, Selvi K, Ashruffunissa Begum R, Vanathi T, Yamuna RT. 'Waste' coir pith as a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biomass Bioenergy* (2001).
- [IV.95] Aicha Medjdoub, Fadila Nemchi, Hanane Belayachi, Benaouda Bestani*, Sarra Bourahla, Mostefa Belhakem, Nouredine Benderdouche Adsorptive potential of synthesized sea urchin-based hydroxyapatite for Supranol yellow and nickel ion recovery from aqueous media: kinetics and thermodynamic studies , *Desalination and Water Treatment* (2022).
- [IV.96] Mohamed Elsayed Abdelfattah Ali, Moustafa Mohamed Saeid Aboelfadl, Atef Mahmoud Selim, Hazem Fathy Khalil & Gamal Mohamed Elkady (2018): Chitosan nanoparticles extracted from shrimp shells, application for removal of Fe(II) and Mn(II) from aqueous phases, *Separation Science and Technology*, (2018).
- [IV.97] Lakshmi pathy R., Sarada N.C. (2015). Methylene blue adsorption onto native Watermelon rind: batch and fixed bed column studies. *Desalination and Water Treatment*.
- [IV.98] Y. Oñal. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials B*. (2006).
- [IV.99] K. Azzaoui, E. Mejdoubi, A. Lamhamdi, S. Jodeh, O. Hamed, M. Berrabah, S. Jerdioui, R. Salghi, N. Akartasse, M. Zougagh, A. Errich, Preparation and characterization of biodegradable nanocomposites derived from carboxy methyl cellulose and hydroxyapatite, *Carbohydr. Polym.* (2017) .
- [IV.100] Domingos Lusitâneo Pier Macuvelo , Janaína Nones , Jonas V Matsinhe , Marla M Lima , Cíntia Soares , Márcio A Fiori , Humberto G Riella Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxyapatite composites for biomedical applications: a brief review, *Mater. Sci.* (2017).
- [IV.101] T. Okada, et al., Preparation of chitosan-hydroxyapatite composite monofiber using coagulation method and the mechanical properties, *Carbohydr. Polym.* (2017).

[IV.102] M.R. Nikpour, S.M. Rabiee, M. Jahanshahi, Synthesis and characterization of hydroxyapatite/chitosannanocompositematerials for medical engineering applications, Compos. Part B (2012).

[IV.103] Leyva AQG, Marrero J, Smichowski P, Cicerone D. Sorption of antimony onto hydroxyapatite. Environ SciTechnol(1994).

[IV.104] Neha Gupta, Atul K. Kushwaha, M.C. Chattopadhyaya. Adsorptiveremoval of Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite fromaqueoussolutio. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, (2012)

[IV.105] R.A. Ramli Rohana Adnan Mohamad Abu Bakar Synthesis and characterisation of pure nanoporous hydroxyapatite ;Journal of Physical Therapy Science (2011).

[IV.106] A Kavitha. Synthesis and Characterization of Iron Oxide-Chitosan Nano Composite. Mechanics, Materials Science & Engineering Journal, Magnolithe, (2017).

[IV.107] M.A.Nazeer, E. Yilgör, I. Yilgör, Intercalated chitosan/hydroxyapatite nanocomposites: promising materials for bone tissue engineering applications, Carbohydr. Polym. (2017).

[IV.108] I. Nainggolan, et al., Study on chitosan film properties as a green dielectric, IOP ConferenceSeries: Materials Science and Engineering (2018).

[IV.109] V. Trakoolwannachai a, P. Kheolamai b, S. Ummartyotina, Development of hydroxyapatite from egg shell waste and a chitosan based composite: In vitro behavior of humanosteoblast-like cell (Saos- 2) cultures International Journal of Biological Macromolecules (2019).

[IV.110] VijayalakshmiK.,GomathiT.and SudhaP.N.*Preparation and characterization of nanochitosan/sodium alginate / microcrystalline cellulose beads Scholars Research Library Der Pharmacia Lettre,(2014).

[IV.111] C.Cheng- Ho, W.C. Fang - Yu, L. Wei- Tungand H Ching Dong(2008).Int. J.Biol. Macromol.

[IV.112]Tharcila C. R. Bertolini, Juliana C. Izidoro, Carina P. Magdalena, Denise A. Fungaro. Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution onto Zeolites from Coal Fly and Bottom Ashes. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, 5 (2013).

- [IV.113] J Rivera-Utrilla, I Bautista-Toledo, MA Ferro-García and C Moreno-Castilla . Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, journal of chemical technology and biotechnology, 76 (2001) 1209–1215.
- [IV.114] Neha Gupta, Atul K. Kushwaha, M.C. Chattopadhyaya *Adsorptive removal of Pb²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 43 (2012) 125–131
- [IV.115] Afkhamia A, Tehranib Md S, Bagherib H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in waste water sample using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenyl hydrazine. J Hazard Mater (2010).
- [IV.116] Rubin E., Rodriguez P., Herrero R., de Vicente E.S., Adsorption of Methylene Blue on Chemically Modified Algal Biomass :Equilibrium, Dynamic, and Surface Data; J. Chem. Eng. Data. 55 (2010) .
- [IV.117] B.Meroufel , O. Benali , M. Benyahia , Y. Benmoussa , M.A. Zenasni. Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies; J. Mater. Environ. Sci. 4 (2013)
- [IV.118] Kifuni K.M., Mukana W.M., Ndelo D.P., Nsuadi F. et Mubo S. Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. Rev. Cong. Sci. Nuc. 18 (2002) .
- [IV.119] Hameed BH, Mahmoud DK, Ahmad AL. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. J Hazard Mater (2008).
- [IV.120] K.G.Bhattacharyya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (Azadirachta indica) leaf powder, Dyes Pigment. 65 (2005).
- [IV.121] Bulut, Y. and Aydın, H. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells Desalination 194 (2006) .
- [IV.122] A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies J. Hazard. Mater. 165 (2009).

Conclusion générale

La problématique de l'élimination des polluants inorganiques est d'une actualité cruciale. Le défi est de développer des technologies visant à réduire les coûts, d'une part et à minimiser la production et le rejet des déchets solides d'autre part et mettant en œuvre des ressources locales afin de réduire les coûts de fonctionnement des systèmes et/ou infrastructures mis en œuvre, tout en garantissant leur pérennité.

Ainsi la capacité de ressources marines telle que les Biomasse marine du rivage méditerranéen à fixer des ions métalliques, peuvent être exploitées pour la mise en œuvre de procédé de traitements d'effluents industriels pollués. Il s'agit d'un débouché économiquement attractif, permettant du même coup de valoriser cette ressource marine.

L'objectif principal de cette thèse est de mettre en évidence la possibilité de l'utilisation d'une biomasse marine à base des ressources naturelles, pour élaborer une Hydroxyapatite à partir des tests d'oursin et le chitosane et nanochitosane à partir de la chitine des carapaces des crevettes pour le traitement des effluents contenant des polluants métalliques, dans le cadre d'une démarche globale de recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées.

L'idée de choisir le test d'oursin connu sous le nom *Paracentrotus lividus*, et la carapace de crevette, comme adsorbants avait pour objectif de valoriser les déchets de carapaces de crustacées au niveau des pêcheries, et du littoral algérien particulièrement la Wilaya de Mostaganem, et de produire des matériaux composites tel que (Chitosane /HAP) et nanocomposite (NCS/HAP) par voie en solution.

Cette opportunité a été une tentative de bien comprendre le mode de fixation des ions métallique Ni^{2+} par ces adsorbants en solutions aqueuse.

Dans la première partie, nous avons préparé les produits de départ : l'Hydroxyapatite, le chitosane, le nanochitosane, le composite, et le nanocomposite.

En premier lieu nous avons synthésé l'Hydroxyapatite (HAP) à partir d'une source naturelle qui est le test d'oursins (Tn) par calcination à $850C^{\circ}$, suivi d'un traitement chimique à base de $NH_4H_2PO_4$. Les échantillons obtenus (Tn) et (HAP) ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques disponibles (FTIR, ATG/ATD, DRX, et BET), les résultats montrent que :

Conclusion générale

- ❖ BET a montré une surface spécifique de **Tn** très faible de l'ordre de $0,1836 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, cela est dû au colmatage des pores par la présence de minéraux et de matières organiques. En co-synthèse d'adsorbant à base d'hydroxyapatite dimensionné par le traitement simultané adopté a amélioré significativement la surface jusqu'à $87,36 \text{ m}^2/\text{g}$ qui est de nature mésoporeuse et dont les pores sont de nature nanoparticules puisque le diamètre des pores est de 8.10 nm
- ❖ FTIR a montré la présence de toutes les bandes caractéristiques aux groupements d'Hydroxyapatite.
- ❖ L'étude par DRX confirme la cristallinité d'Hydroxyapatite.
- ❖ La thermogravimétrie montre un Pic endothermique à 900°C qui est dû à la décomposition des fractions de HAP.
- ❖ L'effet des facteurs expérimentaux a été étudié en utilisant la technique d'adsorption en batch. L'étude montre que le processus d'adsorption des ions métallique sur l'Hydroxyapatite peut être décrit à la fois par les deux modèles d'isothermes utilisés, ceux de Langmuir et de Freundlich.
- ❖ Donc, le HAP utilisé dans cette étude a un pouvoir élevé d'élimination des ions Ni^{2+} . D'après cette étude, nous avons constaté que le test d'oursin à son état naturel est efficace pour éliminer les ions Ni^{2+} à partir d'une solution aqueuse. Cette efficacité a été amplifiée suite à l'utilisation de l'hydroxyapatite synthétisée au laboratoire à base des tests d'oursin.
- ❖ Le pH optimal pour cette adsorption correspondait à 5 et dont le pH_{zpc} est de respectivement 8 et 8.2 pour le Tn et HAP
- ❖ L'étude des isothermes d'adsorption nous a mené à considérer le modèle de Langmuir comme le plus approprié pour décrire ce phénomène d'adsorption en se basant sur des coefficients de corrélation élevés et des capacités d'adsorption de l'ordre de 29.5 mg/g .
- ❖ L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption de Ni^{2+} par les deux adsorbants (**Tn** et **HAP-T**) sélectionnés était un phénomène spontané et de nature endothermique

En second lieu, nous avons procédé à l'extraction d'un biopolymère qui est la chitine à partir des carapaces des crevettes rouges, par la suite la chitine est traitée dans une solution alcaline pour la transformer en chitosane, la conversion de la chitine en chitosane a été calculé par le degré de désacétylation du chitosane, différentes méthodes ont été proposées.

Conclusion générale

- ❖ La caractérisation par FTIR à montrer la présence des bandes caractéristiques de l'amide I et II ainsi les groupements acétyle, le degré de désacétylation calculé est de l'ordre de DD=85%.

Par ailleurs, le chitosane a été réticulé ioniquement avec le TPPN et utilisée pour synthétiser les nanoparticules en solution diluée.

- ❖ Les résultats XRD de nanochitosane avec du chitosane pur, ont observé un large pic amorphe.
- ❖ Les isothermes d'adsorption et de désorption de BET décrit une surface amorphe pour la chitine et le chitosane dont les surfaces sont respectivement de 0.73 et 0.84m²/g mais par contre la surface spécifique du nanochitosane est de 15.89m²/g qui présente une boucle d'hysteresis qui indique que le nanochitosane est de nature mesoporeuse est dont le diamètre du pore est de 377.092Å qui appuie la présence d des nanoparticules dans le matériau ainsi synthétisé.
- ❖ Le pHzpc pour les trois matériaux étudiés est de respectivement 6.7, 6.5 et 7 pour la chitine, chitosane et nanochitosane.
- ❖ Le but de ce travail est d'évaluer le pouvoir d'adsorption de nos biomatériaux à base de chitine naturelle pour l'élimination d'un polluant inorganique le Nickel. Il est évident que plusieurs travaux ont été accompli sur ce dernier avec différents matériaux ce qui nous permettrait par la suite d'évaluer la qualité de nos biomatériaux préparés vis-à-vis d'autres matériaux de la littérature scientifique actuelle.
- ❖ La première partie consiste à établir les trois paramètres fondamentaux de l'adsorption qui sont :
- ❖ le temps d'équilibre qui était de trois heures pour la chitine naturelle et d'une heure pour le chitosane et le nanochitosane.
- ❖ La dose optimale elle de 2g/L pour La chitine, 1g/L pour le chitosane et de 3g/L pour le nanochitosane.
- ❖ Quant au pH, Le meilleur taux d'adsorption pour le nickel (II) a lieu à un pH de 5 pour les différents matériaux préparés au laboratoire.

Une fois ces paramètres établis, nous avons étudié les isothermes d'adsorption pour chaque biomatériau en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich, nous avons constaté que :

Conclusion générale

- ❖ Le modèle de Langmuir gouvernait l'adsorption du Nickel par les trois matériaux synthétisés avec des coefficients de régression qui varient respectivement de 0.93 passant par 0.96 jusqu'à 0.97 et dont la capacité d'adsorption du Nickel est de (8,82mg/g) pour la chitine ; de (68.96mg/g) pour le chitosane et de (166.66mg/g) pour le nanochitosane.
- ❖ Cependant le modèle de Freundlich ne décrit pas l'adsorption de ce polluant inorganique par les différents matériaux étudiés, leurs coefficients de corrélation est nettement inférieur il est de l'ordre de respectivement de χ : 0.94, chitosane : 0.90 et nanochitosane de 0.79.
- ❖ De cette étude nous déduisons que nos matériaux expérimentaux étudiés sont d'une bonne performance.

La troisième partie consistait à la préparation des composites : Les composites HAP/CS et NCS/HAP ont été caractérisés par FTIR, DRX et BET.

- ❖ FTIR a montré l'apparition de nouvelle bande qui peut être attribuée à la formation des liaisons entre le chitosane et l'Hydroxyapatite.
- ❖ L'introduction de chitosane a modifié la cristallinité d'HAP, ceci a été confirmé par la DRX.
- ❖ L'introduction de nanochitosane a modifié la cristallinité d'HAP, ceci a été confirmé par la DRX. la diminution de cristallinité de HAP confirme la formation de nanocomposites (nanochitosane/HAP).
- ❖ Concernant le BET des surfaces ont été calculé composite CS/HAP sa surface est de l'ordre de $20.91\text{m}^2/\text{g}$ et un diamètre de pore égal à 2886.06Å suivie du nanocomposite dont la surface est estimée à $34.71\text{m}^2/\text{g}$ et dont la dimension des pores est de 160.92Å .

Après la confirmation de l'hybridation des matériaux par la caractérisation de IR et DRX, cette caractérisation a été suivie par l'application de ces composite (hybride) pour l'élimination des ions métallique Ni^{2+} par l'adsorption.

On a établi les trois paramètres fondamentaux de l'adsorption qui sont :

- ❖ Le temps d'équilibre qui était de 30min pour le composite (**CS/HAP**) et 60 min pour le nanocomposite (**NCS/HAP**).

Conclusion générale

- ❖ La dose optimale, elle a de 6g/L et 2g/L respectivement. Pour le pH, son influence a été très importante pour le potentiel d'adsorption ;
- ❖ Le pH = 6,2 a été maintenu pour les expériences à venir pour les deux composites synthétisés.

-Une fois ces paramètres établis, nous avons étudié les isothermes d'adsorption en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich.

- ❖ Nous avons constaté que le modèle de Langmuir gouvernait cette adsorption avec des coefficients de régression avoisinant l'unité, dont les capacités d'adsorption des ions métallique 43,47 mg/g et de 142,85mg/g pour les **CS/HAP** et **NCS/HAP** respectivement.
- ❖ L'analyse des thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur les substances étudiées, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs positives de ΔH° pour le composite **CS/HAP** montrent que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est endothermique et négative pour le nanocomposite **NCS/HAP** montrent que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est exothermique.
- ❖ L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente pour les deux composites suit l'ordre 2.

De plus, la cinétique d'adsorption de Ni^{2+} a été décrite avec succès à la fois par le pseudo-second ordre pour tous les adsorbants étudiés. Les paramètres thermodynamiques calculés (ΔG° , ΔH° et ΔS°) ont montré que l'adsorption des ions métalliques sur les matériaux synthétisés était spontanée.

Finalement, il est souhaitable d'appliquer ces matériaux synthétisés à d'autres substances polluantes afin de valoriser d'avantages dans la lutte contre la pollution de l'environnement.

Perspectives :

Cette étude ouvre un certain nombre des perspectives concernant différents volets qui devraient permettre de confirmer une partie de nos résultats et de compléter cette étude ; il s'agit de :

- D'acquérir d'autres méthode de caractérisation structurale tels que : fluorescence x ou ICP, MEB couplé EDX
- Améliorer le degré de désacétylation du chitosane, en jouant sur la concentration de la base.
- L'application de ces adsorbants à des rejets chargés en polluants émergents.