



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à la :

FACULTÉ DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : Matériaux polymères et environnement

Par :

M^{elle} MAHROUG Hanane

Sur le thème

Formulation des composites macroporeux PAM-PVP- Hydroxyapatite- Applications à la fixation des métaux lourds et des micropolluants

Soutenue publiquement le 02/03/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr GHALEM Saïd	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr MEDJAHED Kouider	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BENDRAOUA Abdelaziz	Professeur	Université USTO- MB d'Oran	Examineur
Mr HADJEL Mohammed	Professeur	Université USTO- MB d'Oran	Examineur
Mr TENNOUGA Lahcene	Professeur	Ecole supérieure des sciences appliquées (ESSA) Tlemcen	Examineur
Mr BENABADJI Kamel Ismet	M.C.A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BENMOUSSAT Abderrahim	Professeur	Centre universitaire Tamanrasset	Invité

*Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Avant tout, je remercie le dieu pour la santé, la volonté et la patience qui m'a donné pour finaliser ma thèse.

Le présent travail a été réalisé sous la direction de mon encadreur le défunt professeur **MANSRI Ali** qu'Allah lui donne la miséricorde et lui accorde son vaste paradis. Cher professeur, il n'y a pas de mots assez forts pour exprimer le vide immense que votre départ m'a laissé. Vous êtes ma référence, même si vous êtes parti sans lire ceci, je vous dis merci, merci pour vos conseils, merci pour les choses que j'ai apprises grâce à vous. Je ne vous oublierai jamais. Chaque jour, une petite pensée pour vous, sans vous oublier dans mes douâas. Repose en paix cher prof.

Et puis, le travail a été réalisé au **Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organique** (LAEPO) à l'université de Tlemcen, Algérie. Mes remerciements s'adressent au professeur **MEDJAHED Kouider** et professeur **BENMOUSSAT Abderrahim** qui ont m'aide pour finaliser ma thèse. Mes vifs remerciements pour votre gentillesse.

Mes sincères remerciements à monsieur le professeur **GHALEM Saïd** pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger mon travail en étant président de jury. Mes sincères remerciements également à l'ensemble des membres du jury, Mr. **BENDRAOUA Abdelaziz** professeur à l'université d'Oran, Mr. **HADJEL Mohammed** professeur à l'université d'Oran, Mr. **TENNOUGA Lahcene** professeur à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées (ESSA) Tlemcen et Mr. **BENABADJI Kamal Ismat** maître de conférence A à l'université de Tlemcen de m'avoir accordé leurs temps afin d'examiner et juger ce travail.

Je remercie sincèrement Mr. **BACHIR Redouan** professeur à l'université de Tlemcen de me permettre d'effectuer les analyses BET au sein de laboratoire **CSCO** tant que directeur, Mr. **HAMZAOUI Saad** professeur à l'université USTO d'Oran et directeur de laboratoire **LMESM** de me permettre de faire les analyses MEB/EDX représentés dans ma thèse et je remercie également Mr. **SAHRAOUI Toufik** professeur à l'université USTO d'Oran qui m'a assuré et m'a accompagné pendant la réalisation de ces analyses. Je remercie profondément Mr. **GHALEM Saïd** professeur à l'université de Tlemcen et directeur de laboratoire **LASNABIO** qui m'a permis d'effectuer les analyses UV-visible pour les matériaux HA-PAM-PVP-z dans son laboratoire.

Je suis très reconnaissante envers les enseignants de LAEPO et tous les enseignants qui ont assuré notre bonne formation, qui ont donné du fond de leur cœur tout ce qu'ils peuvent. Un grand merci à Mr. MANSRI Ali, Mr. BOURAS Brahim, Mr. BENABADJI Ismat Kamal, Mr. TENNOUGA Lahcene, Mm. CHEKCHOU-BRAHAM Esmâ et Mr. MEDJAHED Kouider.

Mes vifs remerciements et gratitude à tous mes amis et collègues, doctorants et docteurs de l'université de Tlemcen, spécialement celui de LAEPO, merci pour votre soutien moral et pour vos encouragements.... Merci d'avoir été dans les bons moments comme dans les mauvais. À, Bensalah Wassila, Benadam Wassila, G. Anissa, B. Saamia, B. Nousseiba, R. Nassima, B. Soraya, M. Cherifa, M. Sanaa, M. Leila K. Souhila, M. Asma et L. Sihem. À, chers B. Ahmed et H. Tayeb. À, mes petits frères de labo Z. Redouane, B. Zakariya et B. AliUn grand merci à tous.

MAHROUG Hanane

Dédicace

À l'âme de mon professeur et directeur de thèse Ali MANSRI

À mes chers parents, aucune dédicace ne saurait exprimer mon amour, ma considération, ma reconnaissance pour tous ce que vous avez fait pour moi et pour mon bien être. Je vous remercie pour votre soutien, surtout, pour la confiance que vous m'avez faite. Qu'Allah vous accorde santé, bonheur et longue vie.

À mon grand père et ma grande mère qui ne m'ont pas oublié dans leurs prières par les douâas. Longue vie et beaucoup de santé c'est tous ce que je vous souhaite. Je vous aime.

À mes chers frères, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et qu'Allah vous protège et vous garde.

À toute ma famille et mes cousins spécialement les petits : Meriem, Hamza, Chahinez, Abou-Bakr et Alaa

À mes très chères amies « Djawher et Moufida » et à tous ceux qui me sont chers et à tous ceux qui m'aiment

Hanane

SOMMAIRE

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I.1. L'hydroxyapatite 4
I.2. Les polyacrylamides et les poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine)s 15
I.3. Les colorants et les métaux lourds 23
I.4. Phénomène d'adsorption 39

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

II.1. Diffraction des Rayons X 47
II.2. Infra-Rouge à Transformée de Fourier 51
II.3. Spectroscopie Ultraviolet-Visible 55
II.4. Microscopie Electronique à Balayage couplée à Energie Dispersive des rayons X 59
II.5. Analyse Thermogravimétrique couplé à la Calorimétrie Différentielle à Balayage..... 62
II.6. Brunauer, Emmett et Teller 64

CHAPITRE III : ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

III.1. Introduction 66
III.2. Synthèse et calcination des matériaux CPWX (HA)..... 67
III.3. Caractérisation des CPWX..... 68
III.4. Stabilité thermique des CPWX..... 75
III.5. Transformation du CPW10 vers une structure apatitique 78
III.6. Synthèse et calcination des matériaux composites HA/PAMH-y 81
III. 7. Mécanisme proposé pour la formation des HA/PAMH-y et HA/PAMH-y-T..... 84
III.8. Caractérisation des composites HA/PAMH-y et HA/PAMH-y-T... 89

III.9. Synthèse des composites HA-PAM-PVP-z.....	102
III.10. Caractérisation des HA-PAM-PVP-z.....	107
III.11. Conclusion	114

CHAPITRE IV : LA RÉTENTION DES COLORANTS ET DU PLOMB

IV.1. Introduction.....	115
IV.2. Etude des polluants (BM, BT et Pb) par UV et méthode de dosage	116
IV.3. Effet du pourcentage du PAMH sur la rétention du BM, BT et Pb en solution aqueuse	126
IV.4. Effet des paramètres expérimentaux sur la rétention du BM	128
IV.5. Effet des paramètres expérimentaux sur la rétention du BT	141
IV.6. Effet des paramètres expérimentaux sur la rétention du Pb	151
IV.7. Cristallographie et morphologie des matériaux après la rétention du Pb	155
IV.8. Comparaison des capacités maximales de la rétention des trois polluants (BM, BT et Pb) avec celles de la littérature	158
IV.9. Conclusion	160
 CONCLUSION GÉNÉRALE	 161
LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	164

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

A

AM : Acrylamide

APS : Persulfate d'ammonium

ATG/DSC : Analyse Thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage

B

BM : Bleu de méthylène

BT : Acide bleu 29 ou bleu de Téton

B.E.T : Brunauer, Emmett et Teller

C

CP : Phosphate de calcium

Ca/P : Rapport molaire entre le calcium et le phosphore

CPWX : Les matériaux "calcium phosphate" préparés dont le but d'obtenir l'hydroxyapatite

CPWXT : Les matériaux CPWX calcinés à une température T

Ca(OH)₂ : Hydroxyde de calcium

CaCO₃ : Carbonate de calcium

CaO : Oxyde de calcium

C (g/L ou mg/L) : Concentration massique

C (mol/L) : Concentration molaire

C₀ (mg/L) : Concentration massique initiale

C_e (mg/L) : Concentration massique à l'équilibre

D

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

DCPD : phosphate dicalcique dihydraté ou brushite

DCPA : phosphate dicalcique anhydre ou monétite

d : densité

H

HA : Hydroxyapatite

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

HA/PAMH-y: Composite Hydroxyapatite/polyacrylamide partialement hydrolysé, le y représente le rapport massique en pourcentage entre la masse de PAMH et de l'HA

HA/PAMH-y-T: Composite HA/PAMH-y calciné à une température T

HA-PAM-PVP-z: Composite Hydroxyapatite/poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine), le z représente le rapport massique en pourcentage entre la masse de l'HA et la masse des monomères AM et VP

H₃PO₄ : Acide phosphorique

HCl : Acide chloridrique

I

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

ICDD : Centre international des données de diffraction

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

M

MEB/EDX : Microscopie électronique à balayage couplée à l'énergie dispersive des rayons X

m (g ou mg) : Masse

M (g/mol) : Masse molaire

M_v (g/mol) : Masse molaire viscosimétrique

N

NaOH : Hydroxyde de sodium

O

OCP : Phosphate octacalcique

P

PAM : Polyacrylamide

PAMH : Polyacrylamide partialement hydrolysé

P4VP : poly(4-vinylpyridine)

PAM-PVP : Dans notre thèse veut dire poly (Acrylamide-co-4-vinylpyridine)

Pb : Plomb

PAR : 4-(2-pyridylazo)-résorcinol

pH : Potentielle d'hydrogène

P/P₀ : pression relative

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

Q

q_e (mg/g): Capacité de rétention à l'équilibre

q_t (mg/g) : Capacité de rétention à un temps t

q_{\max} (mg/g) : Capacité de rétention maximale

R

$R=8.314$ J/mol.K : Constante des gaz parfaits

R^2 : Le carré de degré de corrélation

S

S_p (m²/g) : Surface spécifique

T

T (°C ou K) : Température en degré Celsius ou Kelvin

T_g : Température de transition vitreuse

T_{am} : Température ambiante

t (h, min ou S): Temps

t_{am} (h, min ou S): Temps d'amorçage

tr/min : tours par minute

U

UV : Spectroscopie ultraviolet-visible

V

VP : Vinylpyriddine

V_p (Å³): Volume poreux

Δ

ΔH (KJ/mol) : Enthalpie

ΔG (KJ/mol) : Enthalpie libre

ΔS (J/mol.K) : Entropie

ϵ (L/mol.cm) : Coefficient d'extinction molaire

λ (nm) : Longueur d'onde

U (cm⁻¹) : Nombre d'onde

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1: Structure cristalline de l'hydroxyapatite	10
Figure I.2: Spectre infrarouge caractéristique de l'hydroxyapatite stœchiométrique	10
Figure I.3 : Les groupements actifs à la surface de HA	12
Figure I.4 : Protonation-déprotonation des groupements à la surface de l'HA	12
Figure I.5 : L'hydrolyse basique du PAM	15
Figure I.6 : Formation du PAM réticulé	16
Figure I.7 : Structures chimiques des copolymères (a) (PAM-S), (b) (PAM-Z)	17
Figure I.8 : Structure du poly(N-alkylacrylamide-co-bromure de 1-méthyl-4-vinylpyridinium)	18
Figure I.9 : La structure du copolymère poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine)	18
Figure I.10 : La formation du poly(AM-co-4VP-Br) polycations	19
Figure I.11 : La polymérisation anionique de l'acrylamide	19
Figure I.12 : La polymérisation radicalaire de l'acrylamide	20
Figure I.13 : Le réacteur adiabatique	22
Figure I.14 : Exemple des groupes chromophores et auxochromes des colorants azoïques et anthraquinone	23
Figure I.15 : Les effets qui peuvent présenter dans un colorant sous un changement dans son environnement chimique	25
Figure I.16 : Structure chimique de l'acide bleu 29 (bleu de Têlon)	28
Figure I.17: Structure chimique du bleu de méthylène	29
Figure I.18: Comportement de colorants à mordants en présence du textile	29
Figure I.19 : Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile	30
Figure I.20: La différence entre l'adsorption et l'absorption	39
Figure I.21: Types d'adsorption : Chimisorption, physisorption	40
Figure I. 22: Principales interactions à l'interface solide/liquide	41
Figure I.23: Schéma de transport d'un adsorbat au sein d'un grain poreux	42
Figure I.24: Les types des pores peuvent présenter dans un solide	43
Figure I.25: Classification des isothermes selon B.E.T	45
Figure I.26: Les étapes de l'adsorption	45

CHAPITRE II

Figure II.1 : Spectre électromagnétique	47
Figure II.2 : Tube à rayons X	48
Figure II.3: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d	49
Figure II.4: Absorption des rayons X par la matière	50
Figure II.5: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	52
Figure II.6 : Interférogramme en sortie du détecteur	53
Figure II.7 : Deux signaux spectraux espacés de « d » et leur interférogramme	54
Figure II.8 : Phénomène d'absorption et d'émission de l'énergie dans un système atomique	55
Figure II.9: Diagramme des transitions électroniques possibles dans un atome	56
Figure II.10: Principe de l'UV-visible	58
Figure II.11: Les éléments du Microscope électronique à balayage DOC JOEL	60
Figure II.12 : Dispositif de chauffage utilisé dans l'analyse ATG/DSC	63
Figure II.13 : Eléments essentiels d'une installation volumétrique classique BET	65

CHAPITRE III

Figure III.1 : Protocole expérimental de la synthèse des CPWX	68
Figure III. 2 : Spectre IRTF du (a) CPW10, (b) CPW50, (c) CPW100 et (d) CPW200	69
Figure III. 3: Spectre IRTF du CPWX et CPWXT (a-f)	70
Figure III. 4: Spectre DRX du (a) CPW10, (b) CPW50, (c) CPW100, (d) CPW200	72
Figure III.5 : Les observations par MEB du CPWX et CPWXT (a-h)	74
Figure III.6: Thermogrammes DSC du CPWX (a-d)	76
Figure III.7: Thermogramme ATG du CPWX (a-d)	77
Figure III. 8: Diffractogramme DRX du (a) CPW10, (b) CPW200, (c) CPW10tr	79
Figure III.9: Thermogramme ATG du (a) CPW10, (b) CPW200, (c) CPW10tr	80
Figure III.10: Thermogramme DSC du (a) CPW10, (b) CPW200, (c) CPW10tr	80
Figure III.11 : Structure chimique du polyacrylamide partialement hydrolysé (PAMH)	81
Figure III.12 : Changement de la conformation du PAMH de pelote aux chaînes ouvertes	84
Figure III.13 : Viscosité dynamique des solutions du PAMH en fonction de taux de cisaillement à $T = 27 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$	85

LISTE DES FIGURES

Figure III. 14 : Formation du complexe Ca-PAMH et du complexe PAMH-Ca-PAMH	86
Figure III.15 : Formation des matériaux composites HA/PAMH-y	87
Figure III. 16 : Formation de l'HA calcinée à partir de HA/PAMH-y	88
Figure III.17: Spectres IRTF du : HA, HA/PAMH-y et PAMH	89
Figure III.18 : Spectres IRTF de matériau HA/PAMH-75calciné à 400°C et 800°C	90
Figure III.19: Diagrammes de diffractions des rayons X du HA/PAMH-y	91
Figure III.20 : Thermogramme ATG du : HA, (b) HA/PAMH-y et PAMH	93
Figure III.21 : Micrographes de l'HA et HA/PAMH-y à 10 µm	96
Figure III.22 : Micrographes de l'HA et HA/PAMH-y à 2 µm	96
Figure III.23 : Micrographes des matériaux HA/PAMH-y avant et après calcination	97
Figure III.24 : Isothermes de sorption de l'azote N ₂ à 77 K pour les matériaux (a) HA, (b) HA/PAMH-0.75, (c) HA/PAMH-30 et (d) HA/PAMH-75	99
Figure III.25 : Isothermes de sorption de l'azote N ₂ à 77 K pour HA/PAMH-0.75 et HA/PAMH-0.75-600	100
Figure III.26 : Sédimentation des suspensions HA et HA/PAMH-0.75. C=150g/L	102
Figure III.27 : Structure du copolymère poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine)	103
Figure III.28 : Protocole expérimental de la synthèse des HA-PAM-PVP-z	105
Figure III.29 : Le temps d'amorçage en fonction de pourcentage de l'hydroxyapatite	106
Figure III.30 : Formation des matériaux composites HA-PAM-PVP-z	106
Figure III.31 : Formation du composite HA-PAM-PVP-5	107
Figure III.32 : Spectre IRTF du (a) PAM-PVP; (b-e) HA-PAM-PVP-z	107
Figure III.33 : Spectres DRX du (a) PAM-PVP, (b-c) HA-PAM-PVP-z	108
Figure III.34 : Spectres DRX du (a) HA, (b) PAM-PVP et (c) HA-PAM-PVP-5	109
Figure III. 35 : Thermogrammes ATG du (a) PAM-PVP, (b-e) HA-PAM-PVP-z	110
Figure III.36 : Thermogramme ATG du P4VP	110
Figure III.37 : Spectres UV du (a) PAM-PVP, (b-e) HA-PAM-PVP-z et (f) PAM	112
Figure III.38 : Pourcentage final de la 4VP et l'AM en fonction de pourcentage initial de l'HA	113

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Spectre UV-visible du bleu de méthylène. [BM] = 5 mg/L, pH= 5,76	116
Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage du BM. pH = 5,76, λ_{\max} = 664 nm	117
Figure IV.3 : Spectre UV-visible du BM pour différentes pH. [BM] = 10 mg/L	118
Figure IV.4 : Spectre d'absorption UV-visible du bleu de télon (BT)	119

LISTE DES FIGURES

Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage du l'acide bleu 29. pH = 4.82, $\lambda_{\max} = 609$ nm	119
Figure IV.6 : Spectre UV-visible du BT à différentes pH. [BT] = 100 mg/L	120
Figure IV.7 : Protonation-déprotonation de l'acide bleu 29	120
Figure IV.8 : Structure chimique du 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR)	121
Figure IV.9 : Spectre d'absorption UV-visible du PAR et complexe PAR-Pb	123
Figure IV.10 : Courbe d'étalonnage de complexe PAR-Pb à 520 nm	123
Figure IV.11 : L'effet du pH sur les formes du plomb existe en solution pour différentes concentrations (MEDUSA PROG)	125
Figure IV.12 : La capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité d'adsorption (%) du BM en fonction du pourcentage initial en PAMH dans HA/PAMH-y	126
Figure IV.13 : Capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité d'adsorption (%) du BT en fonction du pourcentage initial en PAMH dans HA/PAMH-y	127
Figure IV.14 : Capacité d'adsorption (q_e) et efficacité d'adsorption (ads(%)) du Pb en fonction du pourcentage initial en PAMH dans HA/PAMH-y	128
Figure IV.15 : La capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité de rétention (%) du BM en fonction du temps de contact	129
Figure IV.16 : Modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM sur HA/PAMH-75	130
Figure IV.17 : Modèle cinétique de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du BM sur HA/PAMH-75	131
Figure IV.18 : Capacité de rétention (q_e) et efficacité de rétention (%) du BM par HA/PAMH-75 en fonction de la concentration initiale (C_0) de colorant	133
Figure IV.19 : Capacité de rétention (q_e) du BM par HA/PAMH-75 en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) du BM	134
Figure IV.20 : Le tracé des points expérimentaux de l'isotherme d'adsorption du BM sur HA/PAMH-75 selon les équations linéaire de Langmuir, Freundlich et Temkin	135
Figure IV.21 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du BM par HA et HA/PAMH-75	136
Figure IV.22 : La quantité du BM adsorbé par HA/PAMH-75 en fonction de la température	137
Figure IV.23: Le tracé de l'équation de Van't Hoff, $\ln K_c$ en fonction du $1000/T$ pour l'adsorption du BM par HA/PAMH-75	138
Figure IV.24 : Photographes du (A) l'adsorbant (Ads); (B) Ads/BM(200 mg/L) ; (C) Ads/BM (10 mg/L); (D) Lavage par HCl et (E) Lavage par HCl puis Ethanol	140
Figure IV.25 : L'efficacité de rétention du BM par HA/PAMH-75 après la régénération	140

LISTE DES FIGURES

Figure IV.26 : La capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité d'adsorption ($ads(\%)$) du BT en fonction du temps	141
Figure IV.27 : Modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30	142
Figure IV.28 : Modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30	142
Figure IV.29 : Modèle cinétique diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du BT sur HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30	143
Figure IV. 30 : Capacité de rétention (q_e) et efficacité de rétention (%) du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30 en fonction de la concentration initiale (C_0) du BT.	145
Figure IV.31 : Capacité de rétention (q_e) du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30 en fonction de la concentration à l'équilibre.	146
Figure IV.32 : Le tracé des points expérimentaux de l'isotherme d'adsorption du BT selon Langmuir, Freundlich et Temkin. HA (\square), HA/PAMH-3 (\bullet) et HA/PAMH-30 (\blacktriangle)	146
Figure IV.33: L'effet du pH sur l'adsorption du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30. $[BT]=100\text{mg/L}$, $m_{ad}=20\text{mg}$, $V_{BT}=40\text{mL}$, $t_{eq}=3\text{h}$, $T=20^\circ\text{C}$, 400 tr/min	148
Figure IV.34: L'effet de température sur l'adsorption du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30. $[BT]=100\text{mg/L}$, $m_{ad}=20\text{mg}$, $V_{BT}=40\text{mL}$, $t_{eq}=3\text{h}$, $\text{pH}=4.82$, 400 tr/min	149
Figure IV.35 : Le tracé de l'équation de Van't Hoff, $\ln K_c$ en fonction de $1000/T$ de l'adsorption du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30.	150
Figure IV. 36 : La capacité de rétention (q_t (mg/g)) du Pb en fonction du temps	151
Figure IV.37 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion-intra particulaire pour l'adsorption du Pb par HA et HA/PAMH-75	152
Figure IV.38 : L'efficacité de rétention (%) du Pb en fonction de sa concentration initiale	153
Figure IV.39 : La capacité de rétention (q_e (mg/g)) du Pb en fonction de sa concentration	154
Figure IV.40 : DRX du (a) HA, HA-Pb et (b) HA/PAMH-75, HA/PAMH-75-Pb	155
Figure IV.41 : MEB micrographes du HA(a), MEB et cartographie de HA-Pb (b)	157

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1: Les différents phosphates de calcium usuels	4
Tableau I.2: Substitutions possibles dans le réseau apatitique	9
Tableau I.3 : Bandes IR caractéristiques de l'HA	11
Tableau I.4 : Estimation du nombre de sites calcium et phosphore facilement accessibles à la surface de l'hydroxyapatite	12
Tableau I.5 : Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'hydroxyapatite disponible dans la littérature	13
Tableau I.6: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	24
Tableau I.7 : Les principales familles des colorants avec l'appellation commerciale	27
Tableau I.8: Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques	31
Tableau I.9: Formes de quelques métaux dans les eaux	33
Tableau I.10: Sources industrielles et agricoles des métaux	34
Tableau I.11: Liste non exhaustive des éléments essentiels et non essentiels et exemples de propriétés des éléments connus pour leur essentialité	35
Tableau I.12: Méthodes de traitement des eaux polluées	36

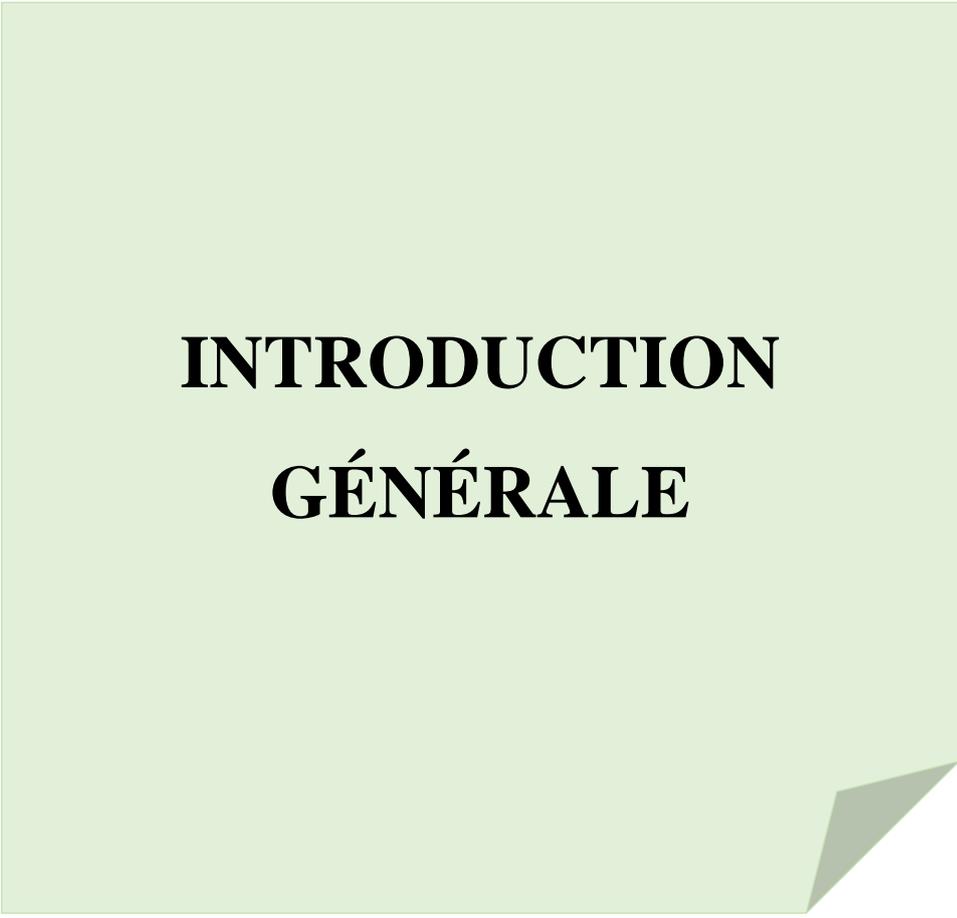
CHAPITRE III

Tableau III.1 : Les conditions opératoires utilisées pour préparer les matériaux CPWX	67
Tableau III.2 : Les propriétés de la maille cristalline de la phase HA dans CPWX	73
Tableau III.3: La composition de la surface des CPWX et CPWXT	75
Tableau III.4: Tableau récapitulatif des résultats ATG	78
Tableau III.5: Tableau représente les masses, les rapport de PAMH et les conditions d'agitation utilisés pour élaborer les composites HA/PAMH-y	83
Tableau III. 6 : Tableau représente le nombre des sites actifs dans le PAMH (NSA_{PAMH} (mol)), la possibilité d'interaction entre SA_{PAMH} et Ca^{2+} , type de composite obtenu	88
Tableau III.7 : Les paramètres de la maille de l'HA formée dans HA/PAMH-y	92
Tableau III.8 : Tableau récapitulatif des résultats ATG pour les HA/PAMH-y	94

Tableau III.9 : La perte de masse propre à la dégradation du PAMH (P_{PAMH} (%)), le pourcentage final du PAMH (PAMH_f) et le pourcentage du polymère fixé ($\text{PAMH}_{\text{fixé}}$)	95
Tableau III.10 : Résultats EDX pour l'HA, HA-T, HA/PAMH-y et HA/PAMH-y-T	98
Tableau III.11 : Tableau récapitulatif des résultats BET pour HA/PAMH-y	100
Tableau III. 12 : Tableau récapitulatif des quantités utilisées (d'AM, 4VP, HA, APS) pour préparer le PAM-PVP et HA-PAM-PVP-z.	104
Tableau III.13 : Les pourcentages massiques initiaux et finaux de l'AM et la 4VP	113

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 : Les paramètres caractéristiques des modèles cinétiques étudiés pour la rétention du BM par HA/PAMH-75	132
Tableau IV.2 : Les paramètres thermodynamiques décrivant l'adsorption du BM par HA/PAMH-75	138
Tableau IV.3: Les paramètres caractéristiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre pour l'adsorption du BT	143
Tableau IV.4 : Les paramètres caractéristiques de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du BT	144
Tableau IV.5: Les paramètres caractéristiques des points expérimentaux déterminées par les équations de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du BT	147
Tableau IV.6 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30	150
Tableau IV.7: Les paramètres caractéristiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre pour la rétention du Pb par HA et HA/PAMH-75	152
Tableau IV.8 : Les paramètres caractéristiques de diffusion intra-particulaire pour la rétention du Pb	153
Tableau IV.9: Les principaux résultats de DRX de HA-Pb et HA/PAMH-75-Pb	156
Tableau IV.10 : Capacité de rétention maximale du plomb par différents matériaux	158
Tableau IV.11 : Capacité d'adsorption maximale du BT par différents adsorbants	159
Tableau IV.12: Capacité d'adsorption maximale du BM par différents adsorbants	159



**INTRODUCTION
GÉNÉRALE**

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution est toute introduction de substance ou de radiation altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement des écosystèmes. Ces substances sont en croissance énorme avec la révolution dans tous les domaines ; ils peuvent présenter dans notre environnement dans les différents milieux : l'air, les sols et les eaux.

Pour cela, l'évaluation et la gestion des risques environnementaux causés par les différentes activités humaine (urbain, agricole, industriel...) ainsi que le traitement des milieux pollués est une approche nécessite l'intégration des compétences et des recherches scientifiques dans tous les domaines. Le premier vecteur qui donne un signe direct sur le taux de la pollution est l'eau. Dans ce cas, les écosystèmes aquatiques sont particulièrement vulnérables. L'eau polluée par des substances inorganiques comme les métaux lourds (Pb, Zn, Cr, Cu, Co...) où organiques comme les colorants, les surfactants, les solvants organiques toxiques...est aujourd'hui un sujet très préoccupant par les différents pays.

Différentes méthodes et procédés de traitement des eaux spécialement les eaux usées ont été étudiés et mis au point ; citons la coagulation-floculation, l'oxydation, la séparation membranaire et l'adsorption. Cette dernière est une méthode très utilisée avec beaucoup des avantages ; elle est viable économiquement et compatible avec les politiques de préservation de l'environnement. Plusieurs matériaux utilisés dans le procédé d'adsorption dite adsorbants sont disponibles au marché. L'adsorbant le plus classique est le charbon actif, il a une très grande capacité d'adsorption due à sa grande surface spécifique, mais le charbon actif reste un matériau coûteux où le coût d'adsorbant est un point très lourd dans le procédé d'adsorption. Pour cela, les industriels et les chercheurs sont focalisés sur l'utilisation des matériaux naturels de coût bas tel que les argiles ou bien focalisés sur l'élaboration des autres adsorbants comme les polymères synthétiques, les résines macroporeuses et les composites [1-5].

L'hydroxyapatite (HA) est l'un des adsorbants non coûteux qui est très étudié ces dernières années. Par définition, l'HA est la principale composante minérale de l'émail dentaire, dentine et l'os [6 ,7], elle est largement utilisée au cours de son développement dans la substitution osseuse [8-10] mais à cause de ses bonnes propriétés d'adsorption, elle est également utilisée dans le traitement des eaux usées et des sols [11-15].

Le grand développement dans le domaine de la chimie sert à développer des méthodes de synthèse des hydroxyapatites avec des propriétés recherchées. Par conséquent, les

hydroxyapatites ont été combinées avec des molécules organiques comme les acides, inorganiques par exemple les particules magnétiques ou bien combinées avec les macromolécules et les polymères comme le polyacrylamide, le chitosane, la cellulose, le poly(alcool vinylique) [13, 16-20].... Les composites à base de l'hydroxyapatite utilisés dans le traitement des eaux et des sols présentent généralement une amélioration des propriétés par rapport à l'hydroxyapatite non modifiée pas qu'en efficacité de rétention mais aussi en procédé de séparation due à la possibilité d'ajuster la balance hydrophile/hydrophobe par la modification de la surface du minérale.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail. Nous procéderons dans un premier temps à élaborer et caractériser les hydroxyapatites non modifiées et par la suite nous présenterons l'élaboration et la caractérisation des hydroxyapatites modifiées avec le polyacrylamide partialement hydrolysé (HA/PAMH-y) et le poly (acrylamide-co-4-vinylpyridine) (HA-PAM-PVP-z). Dans un second temps, nous focaliserons à l'application des matériaux élaborés à la rétention des polluants. L'étude sera menée en considérant deux types de polluants : les colorants et les métaux lourds. Nous s'intéresserons à la rétention du Bleu de Méthylène (BM) portant une charge positive et le Bleu de Télon (BT) portant une charge négative. La rétention du plomb (Pb) sera développée dans le cadre de cette étude.

Donc, ce travail sera présenté en quatre chapitres. **Le premier chapitre** sera consacré à une étude bibliographique sur les matériaux d'étude : l'hydroxyapatite, le polyacrylamide, le poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine), les colorants, et les métaux lourds. Nous évoquerons aussi dans cette partie les phénomènes, les types et les modèles d'adsorption.

Nous aborderons dans **le second chapitre** les différentes techniques de caractérisation utilisées pour déterminer la composition chimique, la microstructure et les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés. Les méthodes suivantes seront considérées : la Diffraction des Rayons X (DRX), l'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV), la Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'Energie Dispersive des rayons X (MEB/EDX), la Brunauer, Emmett et Teller (BET) et l'Analyse Thermogravimétrique couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (ATG/CDB ou ATG/DSC).

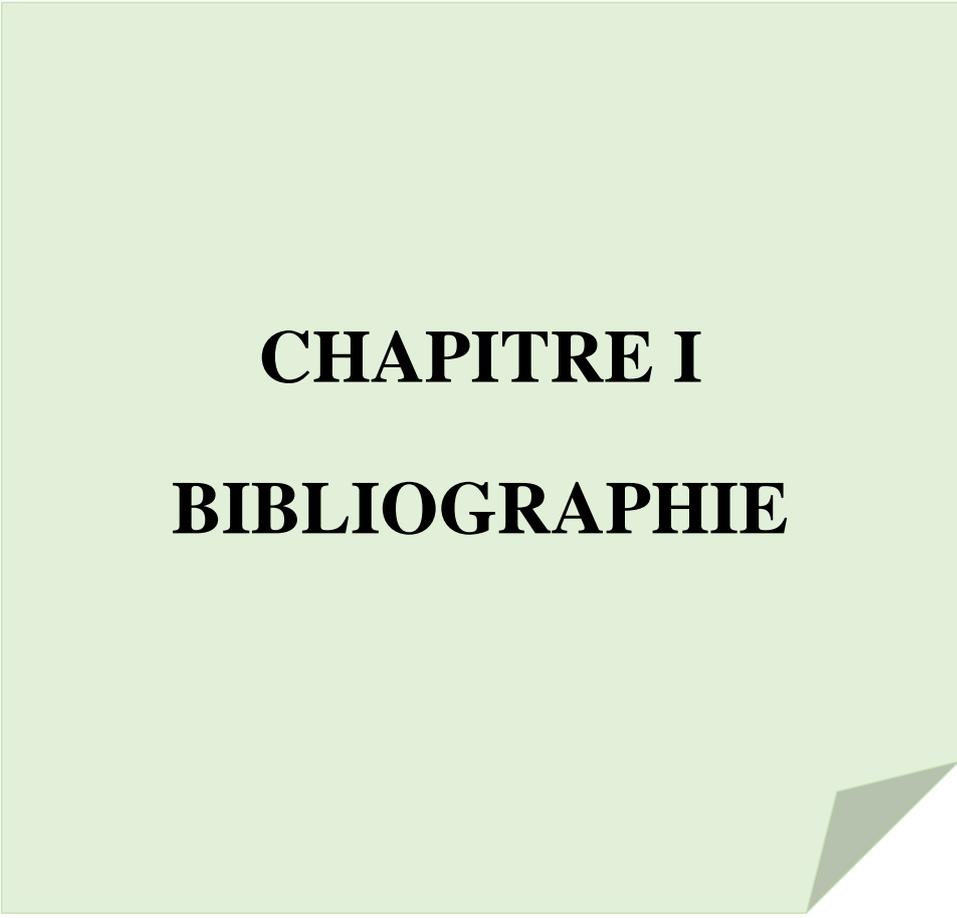
Nous présenterons dans **le troisième chapitre**, la méthode de synthèse des hydroxyapatites dénommées par CPWX (HA) en voie humide par précipitation à partir de l'acide phosphorique et une source de calcium contenant principalement de l'hydroxyde de calcium. Le volume d'eau

utilisé dans la préparation de la suspension de calcium « X » sera varié. La pureté et les propriétés des hydroxyapatites obtenues seront déterminées. Puis, nous représenterons la synthèse par voie in situ des composites hydroxyapatite/polyacrylamide partialement hydrolysé abrégés par HA/PAMH-y où y représente le pourcentage massique entre le PAMH et l'HA. L'HA et les composites HA/PAMH-y ont été calcinés à plusieurs températures et nommés HA/PAMH-y-T. L'effet de pourcentage du copolymère et de la calcination sur les propriétés des composites sera étudié et déterminé par mise en œuvre des techniques de caractérisations mentionnées précédemment.

Nous représenterons également dans ce chapitre la synthèse des composites Hydroxyapatite-poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) nommés HA-PAM-PVP-z, le « z » représente le pourcentage massique entre HA et les co-monomères AM et 4VP. La méthode utilisée pour la synthèse de ces composites est la polymérisation adiabatique radicalaire in situ. Les composites obtenus ont fait l'objet de caractérisation par les différentes techniques : IRTF, DRX, UV et ATG/DSC afin de confirmer la stabilisation de la structure de l'HA durant la synthèse et pour confirmer aussi la formation de copolymère PAM-PVP en présence de l'hydroxyapatite.

L'application des composites à base d'hydroxyapatite dans la rétention des polluants fera l'objet du *quatrième chapitre*. Nous s'intéresserons à la rétention du bleu de méthylène (BM), bleu de télon (BT) et le plomb (Pb) en solution aqueuse. Les résultats obtenus seront discutés au regard des caractéristiques physico-chimiques des matériaux élaborés.

Enfin, Nous terminerons ce travail par une conclusion générale qui résumera les résultats essentiels de cette étude et ouvrant plusieurs perspectives pour le développement et l'application des composites apatitiques dans le domaine de l'environnement.



CHAPITRE I
BIBLIOGRAPHIE

I.1.L'hydroxyapatite

I.1.1. Structure des phosphates de calcium et de l'hydroxyapatite

L'appellation apatite est donnée à tout composé minéral de formule générale $M_{10}(XO_4)_6Y_2$, où M est un cation bivalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ...), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ...) et Y un anion monovalent (OH^- , Cl^- , F^- ...). Les apatites constituent donc une grande famille de composés inorganiques isomorphes. Suivant le rapport molaire Ca/P, on distingue différents types de phosphates de calcium regroupés dans le tableau I.1:

Tableau I.1 : Les différents phosphates de calcium usuels

Ca/P	La formule	Le nom
0,5	$Ca(H_2PO_4)_2$	Phosphate monocalcique anhydre (MCPA)
	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	Phosphate monocalcique monohydraté (MCPM)
1	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Phosphate dicalcique dihydraté ou Brushite (DCPD)
	$CaHPO_4$	Phosphate dicalcique anhydre ou Monétite (DCPA)
	$Ca_2P_2O_7$	Pyrophosphate de calcium (CPP)
1,33	$Ca_8(PO_4)_4(HPO_4)_2 \cdot 5H_2O$	Phosphate octocalcique triclinique (OCPt)
	$Ca_8(PO_4)_{3.5}(HPO_4)_{2.5}(OH)_{0.5}$	Phosphate octocalcique apatitique (OCPa)
	$Ca_8(PO_4)_2(HPO_4)_4 \cdot nH_2O$	Phosphate octocalcique amorphe (OCPam)
1,5	$Ca_3(PO_4)_2$	Phosphate tricalcique (TCP)
	$Ca_9(PO_4)_5(HPO_4)_1 \cdot OH$	Phosphate tricalcique apatitique (TCPa)
	$Ca_9(PO_4)_6 \cdot nH_2O$	Phosphate tricalcique amorphe
1,67	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Hydroxyapatite (HA)
2	$Ca_4O(PO_4)_2$	Phosphate tétracalcique (TTCP)

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 permettant diverses substitutions de cations ou d'anions. En effet, les phosphates de calcium ont une forte capacité d'immobiliser des ions quand elles sont mises en contact de solutions

aqueuses : les ions Ca^{2+} peuvent être substitués totalement ou partiellement par des cations tels que les ions des métaux toxiques. Les ions PO_4^{3-} peuvent être remplacés par des anions comme AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} ...etc. Les hydroxyapatites phosphocalciques contiennent souvent des impuretés. Le rapport molaire Ca/P varie de 1,33 à 1,67, valeur caractéristique de l'hydroxyapatite pure et stœchiométrique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

L'hydroxyapatite est le phosphate de calcium le plus similaire à la phase minérale majoritaire des os, émail et dentine ; les apatites biologiques diffèrent des hydroxyapatites synthétiques en composition, stœchiométrie, cristallinité et en propriétés physiques et mécaniques [1]. En conséquence, l'hydroxyapatite naturel ou biologique est carbonatée, déficiente en calcium avec un rapport Ca/P inférieure au rapport stœchiométrique 1,67 [2-4].

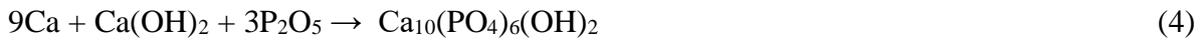
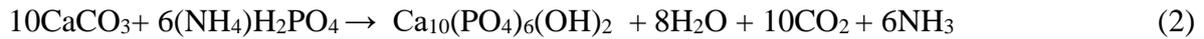
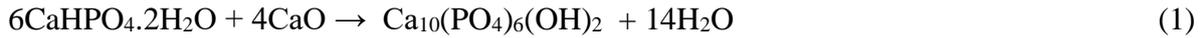
Les HA synthétiques dans plusieurs cas n'ont pas la formule théorique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. La formule de tel hydroxyapatite est fortement liée à la méthode de synthèse et les paramètres opératoires choisis. Beaucoup des synthèses ont abouti à une hydroxyapatite carbonatée, dans ce cas le CO_2 dissocié en CO_3^{2-} substitue soit les groupements phosphates pour donner l'hydroxyapatite type B (HA-B), soit substitue les groupements hydroxyles pour donner l'hydroxyapatite type A (HA-A). La substitution des deux groupements est aussi possible et on parle donc de l'hydroxyapatite mixte type AB [4].

I.1.2. Synthèse de l'Hydroxyapatite

Grâce aux propriétés intéressantes de l'HA conduisant à de nombreuses applications dans le domaine médical et le domaine de l'environnement, différentes méthodes de synthèse ont été mises en œuvre. Les méthodes développées la dernière décennie, ont permis de préparer des nanoparticules HA avec un contrôle précis de sa microstructure. Nous avons classé les méthodes de synthèse de l'HA en cinq voies principales.

I.1.2.1. Voie sèche

La voie sèche ne nécessite l'utilisation d'aucun solvant. Les caractéristiques d'une poudre synthétisée par cette voie ne sont pas fortement influencées par les paramètres de processus. Donc, cette méthode ne demande pas un contrôle précis des conditions opératoires ce qui est apte pour une large production de la poudre [5-8]. Parmi les méthodes sèches, il y en a la synthèse à l'état solide (solide-solide) et le procédé mécano-chimique. Les réactions de (1-4) représentent des exemples de la synthèse par voie sèche.



La méthode solide-solide se fait à des températures très élevées ; elle consiste à mélanger différents sels de calcium et de phosphore avec le rapport stœchiométrique. L'homogénéité des réactifs est nécessaire pour arriver à une réaction totale. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle donne des poudres hétérogènes avec une forme irrégulière. Pour cela, plusieurs chercheurs ont été focalisés sur la formation de l'HA en présence de nombreux additifs dits « régulateurs » pour obtenir des propriétés structurales et morphologiques spécifiques. Ces additifs peuvent être des complexants comme l'EDTA ou bien des polymères [9].

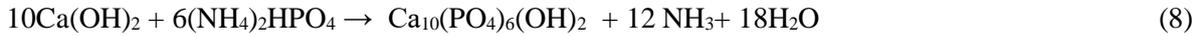
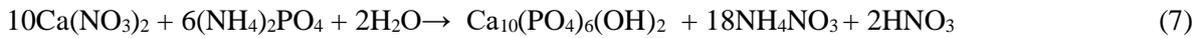
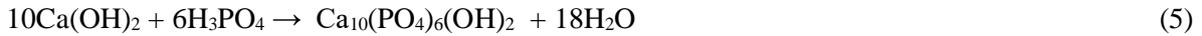
Y. Tseng et al. (2009) [10], ont synthétisé une nano-HA par une réaction assistée en polyéthylène glycol (PEG) à partir de la calcination du phosphate monocalcique et de l'hydroxyde de calcium à 900°C sous atmosphère d'oxygène. Ils ont affirmé que ce processus donne une poudre nanométrique, non agglomérée et bien cristallisée. D'après leurs résultats, le PEG peut diminuer la répartition de la taille des particules de 80-150 nm à 50-80 nm. En effet, l'HA avec PEG était bien dispersée, tandis que l'hydroxyapatite sans PEG était très agrégée.

Au contraire de la méthode solide-solide, la synthèse de l'HA par **la méthode mécano-chimique** donne une poudre de microstructure et morphologie bien définie. Cette méthode consiste à une activation mécanique par broyage des réactifs dans un broyeur planétaire ce qui renforce les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la réaction. B. Nasiri-Tabrizi et al. (2009) [11] ont synthétisé des cristaux pure de l'HA sous forme « nanotige » à partir de procédé mécano-chimique et en présence de polyamide-6 dans le milieu réactionnel.

I.1.2.2. Voie humide

La voie humide a été appliquée pour obtenir des particules HA ayant une structure nanométrique et une morphologie régulière. Ce procédé est le plus utilisé à l'échelle industrielle pour la production de nano-HA. Les réactions chimiques par voie humide présentent l'avantage de contrôler la morphologie et la granulométrie moyenne de la poudre. Plusieurs études ont été portées sur la variation des paramètres affectants la synthèse comme le pH et la température [12], le flux d'addition de l'acide phosphorique et le temps de la réaction [13], la concentration

des réactifs [14]... Les réactions (5-10) montrent quelques exemples bien connus adoptés pour la synthèse en voie humide de l'HA.



La précipitation chimique est la méthode la plus simple dans la voie humide. Elle est basée sur l'ajustement du pH dans la plupart des cas au-delà de 9 à la température ambiante. Parfois, le nom donné à la réaction (5) est **la neutralisation** au lieu de la précipitation car elle se fait par neutralisation de l'hydroxyde de calcium qui est une base forte avec l'acide phosphorique. Cette méthode reste intéressante en vue d'une application industrielle, elle permet d'obtenir de grandes quantités d'hydroxyapatite avec peu de matériel.

Généralement, la plupart des synthèses par voie humide entraînent la formation d'une HA non stœchiométrique (rapport Ca/P \neq 10/6). En outre, divers ions en solution aqueuse peuvent être incorporés dans la structure cristalline, conduisant à des traces d'impureté.

La synthèse de l'HA à des pH faibles et des basses températures sert à former des autres phases de phosphate de calcium (DCPD, DCPA, OCP..) ce qui demande un contrôle précis des conditions opératoires tel que le pH pendant la synthèse jusqu'à la fin de la réaction. Les chercheurs ont proposé d'ajouter des macromolécules. En effet, les macromolécules influent sur la croissance des cristaux [15-18].

La méthode sol-gel est aussi classée dans la voie humide, cette méthode offre l'obtention d'un réseau inorganique tridimensionnelle [4], elle se déroule dans un premier temps dans des conditions normales de précipitation chimique en présence des organométalliques type alcoolates $\text{M}(\text{OR})_n$. Ensuite, le mélange subit un vieillissement dont le temps de vieillissement est un facteur très important.

D. Liu et al (2002) [19] ont étudié cet effet lors de la préparation d'HA par la méthode sol-gel à température ambiante ainsi qu'à d'autres valeurs de la température, les auteurs ont remarqué que plus le temps de vieillissement est long plus l'hydroxyapatite est pure. La gélification se fait par augmentation de la température qui conduit à la condensation des alcoolates et par la

suite la formation des ponts conduisant au gel. La calcination de la poudre obtenue par sol-gel élimine la phase organique.

La méthode hydrothermale est d'autre classe de la voie humide largement utilisée, le principe de cette méthode est de chauffer au-dessus de 100°C un mélange de réactifs en solution sous une pression suffisamment haute (>1atm) de telle sorte à permettre une élévation de la température tout en empêchant l'eau de s'évaporer. Cette méthode nous conduit à l'obtention d'une HA fine, homogène et bien cristallisée. Au début, la méthode hydrothermale a été utilisée pour préparer de l'hydroxyapatite directement à partir du corail qui est un matériau naturel contenant de l'aragonite.

Dans une étude, Masahiro Yoshimura et al.(2004) [20] ont réalisé la transformation hydrothermale de la calcite en hydroxyapatite en présence de solutions saturées d'acide orthophosphorique dans un autoclave à 120 et 180°C (le pH étant maintenu à 7 avec de l'ammoniaque) et proposé ainsi un mécanisme de dissolution/précipitation selon la réaction (11) :



I.1.2.3. Le procédé à haute température

La méthode à haute température a l'avantage d'éviter toutes phases indésirables de phosphate de calcium. Cette méthode est utilisée pour produire une HA avec une cristallinité élevée et une bonne homogénéité [21, 22]. Deux procédés possibles pour la synthèse à haute température qui sont le procédé de combustion et la pyrolyse, dont le premier a reçu plus d'attention.

I.1.2.4. Synthèse à partir des sources biogéniques

Cette méthode sert à produire des céramiques hydroxyapatite à partir de divers matériaux naturels ; principalement les déchets d'os, les coquilles d'œufs, les exosquelettes des organismes marins, les biomolécules d'origine naturelle et les biomembranes. Ce champ devrait attirer plus d'attention dans le futur proche, en raison des meilleures propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite provenant des sources biogéniques. Cependant, certains de ces matériaux peuvent être utilisés exclusivement pour produire des blocs HA ou la plupart des particules ont une grande taille.

I.1.2.5. Voie combinatoire

Cette voie est une nouvelle stratégie qui utilise deux ou plusieurs procédures distinctes pour synthétiser l’HA. Parmi plusieurs possibilités, les combinaisons hydrothermale-mécanochimique, hydrolyse-hydrothermale et hydrothermale-microémulsion ont reçu plus d'attention [4]. Les procédures de combinaison ouvrent des possibilités intéressantes pour améliorer les caractéristiques des nanoparticules HA.

I.1.3. Propriétés et caractéristiques de l’hydroxyapatite

I.1.3.1. Caractéristiques cristallographique

L'hydroxyapatite (HA) stœchiométrique a pour formule chimique : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ avec le rapport atomique Ca/P est de 10/6 (1,67). L’ HA se cristallise dans le système hexagonal selon le groupe d'espace $P6_3/m$. Les dimensions de la maille élémentaire de l’hydroxyapatite sont : $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 9,432 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 6,881 \text{ \AA}$.

La maille élémentaire de l’HA, représentée sur la figure I.1 consiste en un empilement des groupements phosphates qui forment deux types de tunnels. Les premiers ont un diamètre d’ environ $2,5 \text{ \AA}$. Ces tunnels sont occupés par des ions calcium notés Ca(I). Le second type des tunnels occupés par des ions calcium Ca (II) ont un diamètre compris entre 3 et $4,5$

Les tunnels jouent un rôle très important dans les propriétés physico-chimiques de l’HA. Grâce à ces tunnels, HA a la propriété d’accepter un grand nombre de substituants. Différents ions peuvent se substituer dans la maille hexagonale ce qui induit à des apatites dérivées accompagné par une légère variation du diamètre moyen des tunnels et modifie ainsi les propriétés de l’hydroxyapatite. Quelques possibilités de substitutions sont répertoriées dans le tableau I.2

Tableau I.2 : Substitutions possibles dans le réseau apatitique

	Ca^{2+}		PO_4^{3-}		OH^-
Sr^{2+}	Na^+	AsO_4^{3-}	SO_4^{2-}	F^-	CO_3^{2-}
Pb^{2+}	K^+	VO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	Cl^-	S_2^{2-}
Cd^{2+}	La^{3+}	MnO_4^-	CO_3^{2-}	Br^-	O_2^{2-}
Mn^{2+}	Al^{3+}	SiO_4^{4-}		I^-	Lacune
Ba^{2+}	Lacune	GeO_4^-			

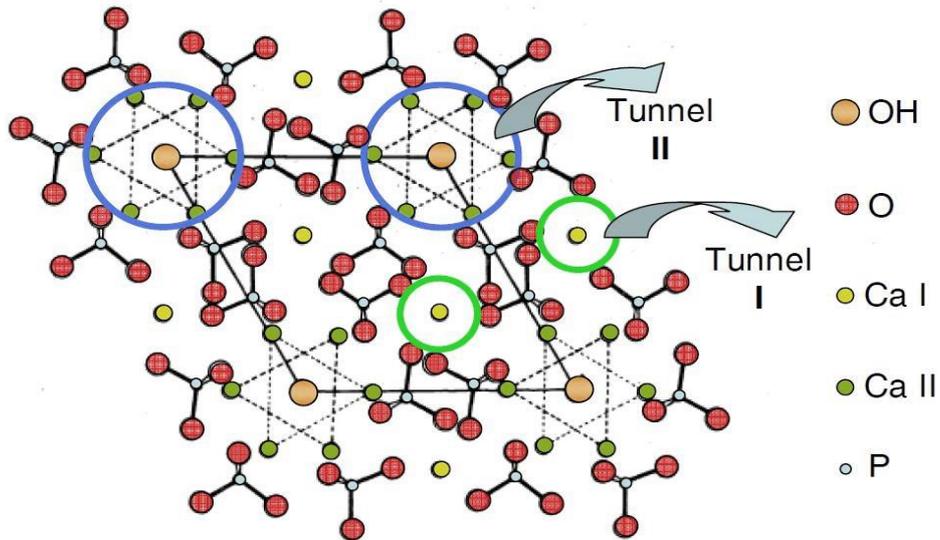


Figure I.1 : Structure cristalline de l'hydroxyapatite

I.1.3.2. Les groupements ioniques caractéristiques

Les bandes caractéristiques déterminées par spectroscopie infrarouge (IR) de l'hydroxyapatite et leur attribution sont présentées sur la figure I.2 et le tableau I.3. Ce dernier fournit également les bandes des impuretés pouvant accompagner l'hydroxyapatite et qui sont les carbonates et les nitrates. Les carbonates viennent de la dissociation de dioxyde de carbone de l'atmosphère ou celui trouvé dans les réactifs de départ dans le milieu réactionnel en ions carbonate. D'autre part, les nitrates viennent généralement de l'utilisation dans plusieurs synthèses l'hydroxyde d'ammonium pour ajuster le pH du milieu à un pH alcalin.

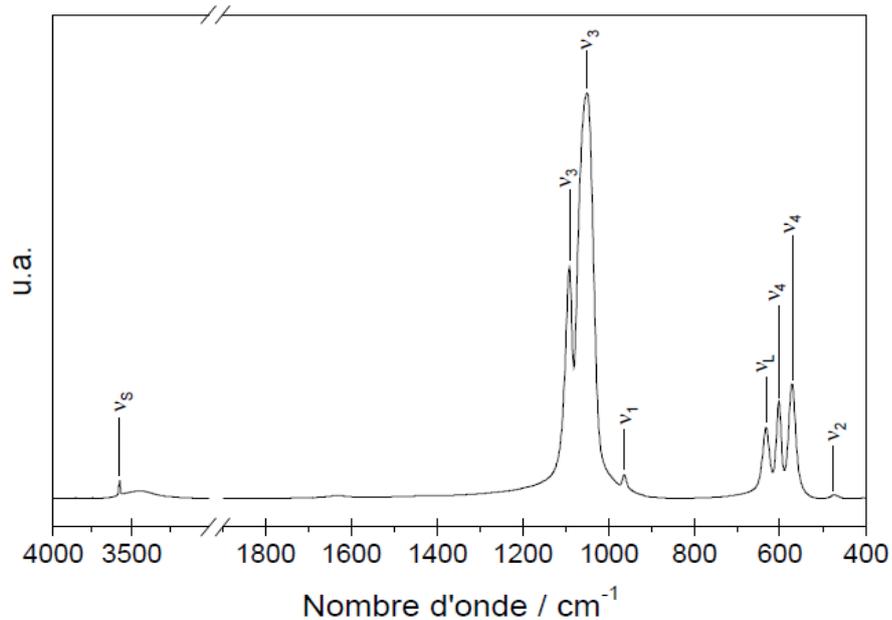


Figure I.2 : Spectre infrarouge caractéristique de l'hydroxyapatite

Tableau I.3 : Bandes IR caractéristiques de l'HA

<i>Bandes IR (cm⁻¹)</i>	<i>intensité</i>	<i>Attribution</i>
3700-3000	moyenne	H-O-H, H ₂ O adsorbée
3640 et 3540	faible	O-H, des groupes Ca(OH) ₂
3580	épaulement	O-H, vibration de valence symétrique des ions OH ⁻ (U _s)
1630	moyenne	H ₂ O et CO ₂ adsorbés
1400-1380	forte	N-O des groupes NO ₃
1500-1350	faible	C-O des groupes CO ₃ (U ₃)
1200-1180	épaulements	P-OH, groupes HPO ₄
1120-1020	forte	P-O, élongation antisymétrique des ions PO ₄ ³⁻ (U ₃)
965-960	moyenne	P-O, élongation symétrique des ions PO ₄ ³⁻ (U ₁)
900-850	faible	C-O des groupes CO ₃ (U ₂)
880-865	faible	Elongation P-OH des groupes HPO ₄
820	faible	N-O des groupes NO ₃
630	épaulement	O-H mouvement de libération des ions OH ⁻ (U ₁)
600-550	forte	P-O, déformation antisymétrique des ions PO ₄ ³⁻ (U ₄)
460	faible	P-O, déformation symétrique des ions PO ₄ ³⁻ (U ₂)

I.1.3.3. Surface de l'hydroxyapatite

La réactivité chimique des minéraux est liée aux propriétés de leur surface. À la surface des minéraux, le réseau cristallin est cassé, laissant les atomes insaturés du point de vue de leur coordination. En milieu aqueux, la tendance à satisfaire la coordinence de ces ions est le moteur de l'adsorption.

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} (zero point charge). Au-dessus et au-dessous de cette valeur de pH, la charge de surface du minéral est négative et positive respectivement.

D'après la littérature, HA possède incontestablement une charge de surface mise en évidence par exemple par des mesures de potentiel zéta. En se basant sur des considérations liées à d'ordre cristallographique, à la solubilité de l'hydroxyapatite [23,24] et à l'évaluations de la concentration en sites de surface à l'aide de traceurs radioactifs ⁴⁵Ca et ³²P, plusieurs auteurs ont supposé l'existence des sites suivants [25,26] :



Figure I.3 : Les groupements actifs à la surface de l'HA

Les groupements PO^- et CaOH_2^+ sont les sites prédominants pour une valeur de pH proche du pH_{PCN} . Wu et al (1991) [27] ont étudié l'évolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH ou ils ont trouvé que le pH_{PCN} est de 8.15. Les auteurs ont aussi 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 à la surface de l'HA ont été définis comme suit :

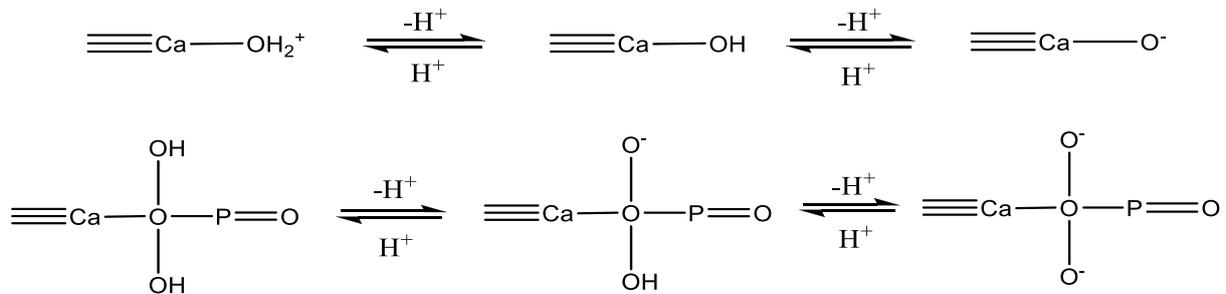


Figure I.4 : Protonation-déprotonation des groupements à la surface de l'HA

Le nombre de sites actifs ou bien de sites facilement accessibles à la surface de l'hydroxyapatite déterminé par plusieurs auteurs est regroupé dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.4 : Estimation du nombre de sites calcium et phosphore facilement accessibles à la surface de l'hydroxyapatite

Référence	Sites CaOH/m^2	$\mu\text{mol}/\text{m}^2$	Sites POH/m^2	$\mu\text{mol}/\text{m}^2$
Fedoroff et al (1999)	$4.6 \cdot 10^{18}$	7.6	-	-
Middelburg et al (1991)	$4.3 \cdot 10^{18}$	7.1	-	-
Misra et al (1981)	$4.4 \cdot 10^{18}$	7.3	-	-
Badillo-Alamaraz (1999)	$5.3 \cdot 10^{18}$	8.5-9.3	$3.23 \cdot 10^{18}$	5.2
Cases et al (1989)	$5.08 \cdot 10^{18}$	8.4	$3.08 \cdot 10^{18}$	5.1
Wu et al (1991)	$12.3 \cdot 10^{18}$	19.8	$12.3 \cdot 10^{18}$	19.8
D. Marchat et al (2005)	$2.9 \cdot 10^{18}$	4.8	$2.48 \cdot 10^{18}$	4.1

I.1.3.4. Solubilité de l'hydroxyapatite

La solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



Cet équilibre est régi par le produit de solubilité, défini comme suit :

$$K_{sp} = (\text{Ca}^{2+})^{10}(\text{PO}_4)^6(\text{OH})^2 \quad (13)$$

Où les parenthèses représentent l'activité de l'espèce en solution.

L'équilibre de solubilité est contrôlé par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation, les équilibres acido-basiques des ions phosphates et calcium, et par le processus interfacial d'adsorption-désorption. En effet, l'hydroxyapatite placée en contact d'une solution aqueuse est capable de libérer ou de fixer des quantités non négligeables des ions calcium et phosphates avant d'atteindre l'équilibre de dissolution précipitation [28,29].

Le tableau I.5 rassemble quelques valeurs de produit de solubilité proposé dans la littérature. Ces constantes varient selon les conditions d'étude, la méthode de synthèse et la cristallinité de la poudre. De plus, la solubilité d'HA dépend aussi de la structure chimique. Par exemple la présence des carbonates dans l'HA augmente sa solubilité [30].

Tableau I. 5: Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité (Ksp) de l'hydroxyapatite disponible dans la littérature

Ksp	Température (°C)	référence
6,62. 10 ⁻¹²⁸	25	J.C. Elliott (1994)
9,24. 10 ⁻¹¹⁸	25	H. McDowell et al (1977)
5,52. 10 ⁻¹¹⁸	37	
2,70. 10 ⁻¹⁵²	37	P.P. MaHAatra et al (1982)
1,76. 10 ⁻¹⁵²	52	
5,01. 10 ⁻¹⁰⁵	/	J.O. Nriagu (1976)
4,38. 10 ⁻¹⁴⁴	25	P. Vieillard et al (1984)
2,15. 10 ⁻¹³⁷	25	
5,52. 10 ⁻¹⁴⁵	25	
1,45. 10 ⁻¹¹⁵	37	E.C. Moreno et al (1968)
3,98. 10 ⁻¹¹⁷	25	Y. Avnimelech et al (1972)

I.1.3.5. Stabilité thermique de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite est le minéral le plus stable thermiquement dans la famille des phosphates de calcium. HA se décompose en phosphate tricalcique (TCP) et phosphate tétracalcique (TTCP) qu'à des températures très élevées. La déstabilisation de l'hydroxyapatite débute par sa déhydroxylation en oxyhydroxyapatite à partir de 850°C sous air selon la réaction (14) :



Dès que la température de décomposition est atteinte, environ 1400°C, l'oxyhydroxyapatite se dissocie en TTCP et TCP α , selon la réaction :



Dans une étude, S. Lazić et al (1996) ont effectué un traitement thermique de l'HA à 900°C et 1100°C. Ils ont remarqué la présence d'une nouvelle phase de phosphate de calcium. De plus, ils ont montré que les paramètres de la maille décroissent légèrement, ce qui a été attribué à une perte partielle d'ions OH⁻ et la formation des sites vacants [31].

Récemment, M. Figueiredo et al (2010) ont étudié l'effet de la calcination sur la microstructure et la composition de l'HA synthétisée à partir des ressources biogéniques. Ils ont confirmé par DRX la formation de l'HA monophasée après calcination à 1200°C. Ils ont montré aussi que la cristallinité augmente avec l'augmentation de la température de calcination [32].

La stabilité thermique de l'hydroxyapatite dépend aussi de la méthode de synthèse et donc HA n'est pas forcément stable jusqu'à des températures de 1400°C. Xiaojun Guo et al (2013) ont montré par DRX que la calcination à 650°C de HA préparée par voie solide donne l'HA avec des traces de TCP β et CaO [33].

I.2. Les polyacrylamides et les poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine)s

I.2.1. Propriétés et structures des polyacrylamides et ses copolymères

I.2.1.1. Propriétés générales

Les polyacrylamides (PAM) sont des polymères formés à partir d'acrylamide par une réaction de polymérisation. Les PAM présentent une grande importance technique et académique, leurs plus grandes applications industrielles sont dues à leur solubilité dans l'eau. Les polyacrylamides sont des flocculants pour les minéraux, additifs en papier, agents épaississants. Les PAM sont utilisés également dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole [34].

Le terme polyacrylamide est réservé pour les homopolymères non ioniques de l'acrylamide. Le polyacrylamide est solide, sec, blanc, non toxique contrairement à son propre monomère AM. Commercialement, le polyacrylamide est disponible comme poudre de forme sphérique peut contenir des petites quantités d'additifs pour faciliter la stabilité et la dissolution de ce polymère dans l'eau. La présence de groupements amides ($-\text{CONH}_2$) dans les chaînes de polymère leur confère la solubilité dans l'eau et dans quelques autres solvants polaires, comme le glycérol, l'éthylène glycol et le formamide [35].

I.2.1.2. Les polyacrylamides linéaires

Les polyacrylamides linéaires (monodimensionnels) sont les PAM les plus simples formés par la répétition des motifs complètement identiques (Figure I.5 (a)). L'obtention des PAM linéaires se fait par la polymérisation des monomères AM en présence de l'amorceur sans l'ajout d'aucune molécule bi-fonctionnelle.

La modification de PAM linéaire par hydrolyse basique sert à obtenir un polyacrylamide hydrolysé avec des motifs chargés et d'autres non chargés. La structure de PAMH est donnée par la figure I.5 (b). La réaction d'hydrolyse basique est représentée dans la figure suivante :

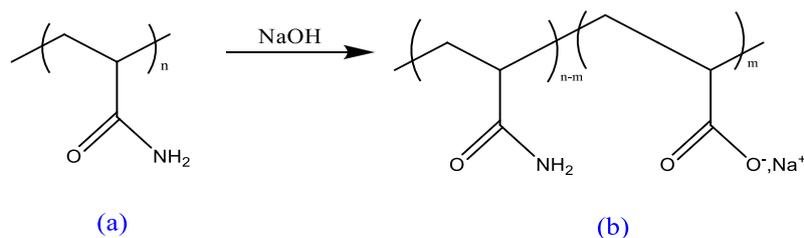


Figure I.5 : L'hydrolyse basique du PAM

I.2.1.3. Les polyacrylamides réticulés

On les appelle polyacrylamides réticulés, polyacrylamides tridimensionnels ou plus couramment les gels polyacrylamides. Ces polymères sont obtenus par l'ajout d'un agent réticulant bi-fonctionnel lors de la polymérisation. Citons par exemple la polymérisation de monomères d'acrylamide ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) en présence de N, N' méthylène bis-acrylamide ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Les gels obtenus par cette réaction de polymérisation sont solides, moins fragiles et gonflables dans l'eau et dans les solvants polaires où le taux de gonflement dépend de la concentration totale en monomères et de la proportion d'agent réticulant.

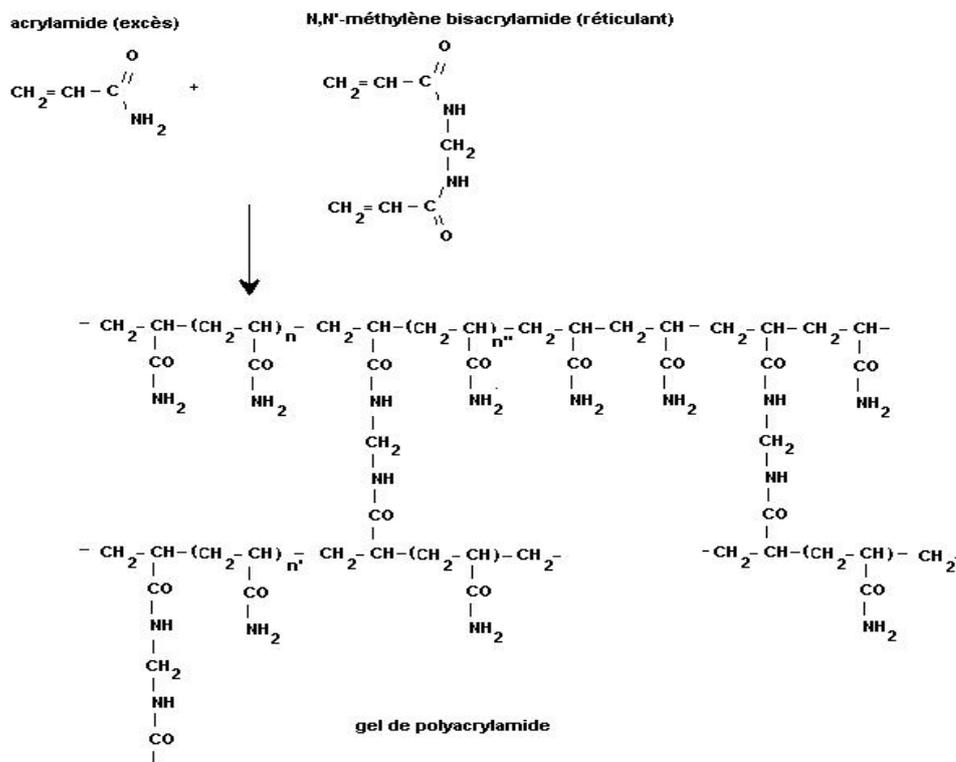


Figure I.6 : Formation du PAM réticulé

I.2.1.4. Les copolymères à base d'acrylamide

Les copolymères à base d'acrylamide présentent un intérêt capital dans plusieurs domaines. L'acrylamide se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques, citons la copolymérisation micellaire avec le N-octadécylacrylamide, en présence de dodécyle sulfate de sodium (SDS), pour former les polyacrylamides associatifs modifiés hydrophobes [36].

En milieu aqueux, les groupements hydrophobes s'associent entre eux et forment ainsi des domaines hydrophobes qui jouent le rôle de réticulant intermoléculaire, ce qui peut conduire à une augmentation significative de la viscosité et finalement à la formation d'un gel physique.

M. Rodriguez et al. (2011) [37] ont étudié le comportement rhéologique des copolymères anioniques tel que le 2-acrylamido-2-méthyle 1-propane sulfonique (PAM-S), des copolymères zwitterioniques à base d'acrylamide avec le sulfobetaine méthacrylate (PAM-Z) et leurs mélanges en solution aqueuse en absence et en présence du sel NaCl. Ils ont montré que ces mélanges présentent un effet de synergie vis-à-vis la viscosité. Cet effet disparaît en ajoutant des concentrations importantes en NaCl (0,3M) à cause de l'écrantage des charges.

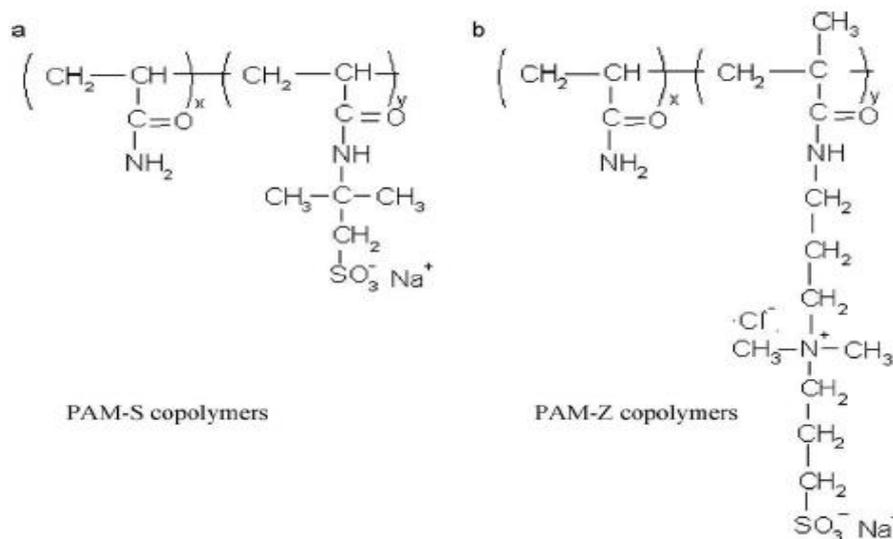


Figure I.7: Structures chimiques des copolymères (a) (PAM-S), (b) (PAM-Z)

I.2.1.5. Les copolymères poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine)

La copolymérisation des monomères d'acrylamide avec des monomères vinylpyridine a fait l'objet de plusieurs études. En 1995 et 1996 Damas et al. [38, 39] ont mis au point une série de copolymères statistiques poly(N-alkylacrylamide-co-bromure de 1-méthyl-4-vinylpyridinium), obtenus par quaternisation du copolymère précurseur le poly(N-alkylacrylamide-co-4-vinylpyridine). Ce dernier est synthétisé par copolymérisation radicalaire en présence d'AIBN ou d'ADVN.

A. Fischer et al. (2001) [40] ont étudié l'influence de l'amorceur dans la polymérisation radicalaire contrôlée du N, N-diméthylacrylamide et du 4-vinylpyridine en présence de nitroxyde. G. Baojiao et al. (2003) [41] ont aussi synthétisé un poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) dans un solvant organique en utilisant le persulfate de potassium (K₂S₂O₈) comme amorceur. Le copolymère obtenu est quaternisé pour avoir un copolymère cationique

qui possède plusieurs investigations scientifiques comme agent flocculant, inhibiteur de corrosion...

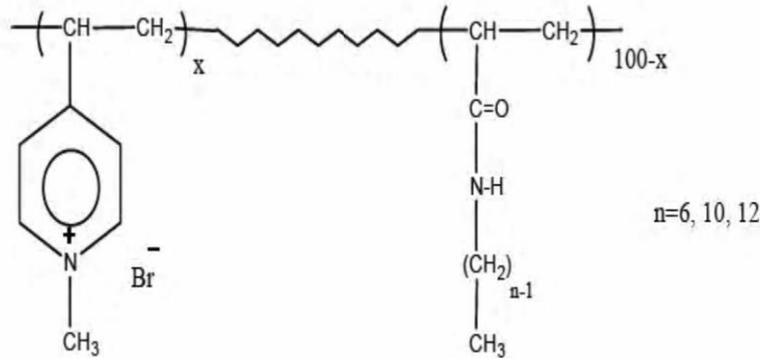


Figure I.8 : Structure du poly(N-alkylacrylamide-co-bromure de 1-méthyl-4-vinylpyridinium)

En 2009 Z. Gui et al. [42] ont synthétisé et caractérisé un copolymère zwitterionique à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine propyl sulfobetaine (AMVPPS) dans une solution du NaCl à 30°C en utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$) comme amorceur. Ils ont observé que le copolymère AMVPPS présente un très bon pouvoir flocculant pour les suspensions du kaolin anionique et d'hématite cationique. De plus, la performance de copolymère est supérieure à celle de PAM pure.

Dans notre laboratoire (LAEPO), A. Mansri et al (2013) [43] ont préparé un copolymère poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) et il ont montré que le copolymère est un bon inhibiteur de la corrosion.

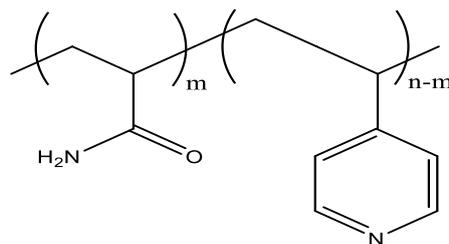


Figure I.9 : Structure du poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine)

Dans une autre étude, B. Bouras et al (2015) [44] ont étudié l'effet de la concentration des comonomères, le pourcentage de solvant et la quantité de l'amorceur sur les propriétés du poly(AM-co-4VP) obtenu par la polymérisation adiabatique radicalaire. Ils ont conclu que ces paramètres influent fortement les dimensions et la masse moléculaire viscosimétrique et en poids de copolymère préparé.

Par la suite, ils ont étudié la quaternisation des motifs 4-vinylpyridine avec des alkyles bromés afin de créer des charges positives dans le copolymère selon la réaction suivante :

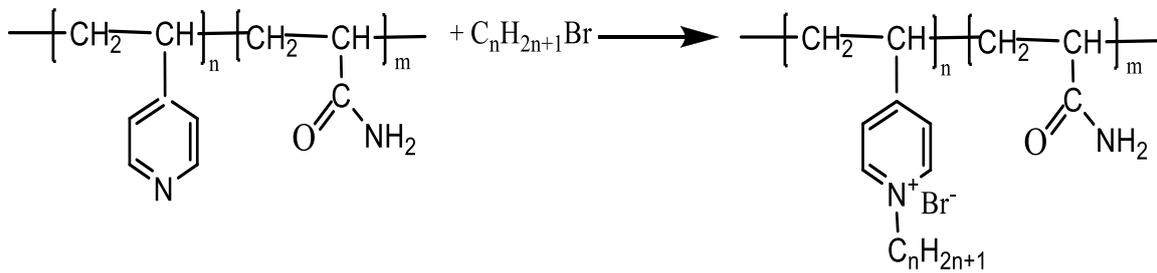


Figure I.10 : La formation du poly(AM-co-4VP-Br) cationique

I.2.2. Méthodes et techniques de polymérisation et de copolymérisation

I.2.2.1. Les méthodes

La réaction de la polymérisation (ou copolymérisation) se fait en trois étapes : la première c'est l'amorçage qui consiste à créer des sites actifs ; la deuxième étape c'est la propagation correspond à la croissance de la chaîne polymérique par addition des monomères et la dernière étape est la terminaison qui consiste à la fin de la polymérisation par stabilisation des chaînes.

a) La polymérisation anionique

Cette méthode a pour avantage de donner des chaînes mono-dispersées avec une taille bien spécifique, mais elle est assez longue et délicate à réaliser. La polymérisation en solution de l'acrylamide à haut pH conduit à un PAM d'une structure totalement différente de la structure classique du PAM appelé poly (β -alanine) ou nylon-3 [45].

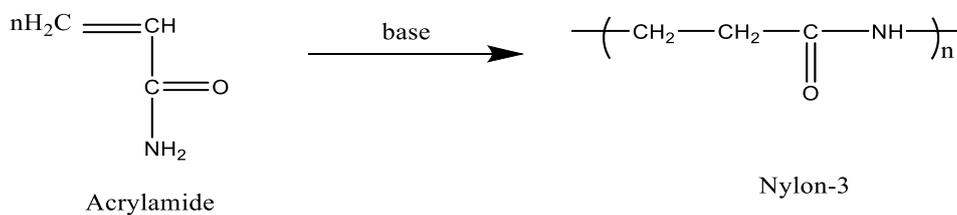


Figure I.11 : La polymérisation anionique de l'acrylamide

Si cette polymérisation est effectuée avec des réactifs parfaitement purs, on peut parvenir à supprimer totalement les réactions de terminaison de chaînes. On forme ainsi ce que l'on appelle des polymères vivants qui peuvent revenir à l'étape de la propagation en tout moment si on ajoute de l'AM.

b) La polymérisation radicalaire

Cette réaction est extrêmement simple par rapport à la polymérisation anionique, elle donne généralement des chaînes de très grandes masses pas trop poly-dispersées ($p \sim 2$). Le polyacrylamide issu de la polymérisation radicalaire est un solide amorphe de $T_g \approx 188^\circ\text{C}$, cette valeur élevée étant due à la présence des liaisons hydrogène.

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive (R^\bullet) produite à partir d'un composé (I) appelé initiateur : tel que :

$$I \longrightarrow 2R^\bullet$$

L'espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la double liaison $C = C$ pour former un nouveau radical. La répétition successive de ce processus permet l'addition de nombreux monomères sur la chaîne en croissance. Ceci constitue la phase de propagation. À un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par disparition du centre radicalaire.

La polymérisation radicalaire de l'acrylamide peut se faire selon la réaction représentée dans la figure I.12, en utilisant plusieurs types d'initiateurs, comme les peroxydes, les persulfates, les composés azoïques, les systèmes redox. Cette réaction montre une forte dépendance avec la température, le pH, la concentration de monomère et le milieu réactionnel [46].

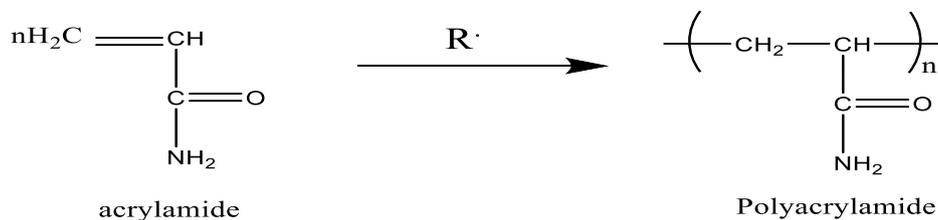


Figure I.12 : La polymérisation radicalaire de l'acrylamide

c) L'électropolymérisation

Cette méthode a l'avantage de mener à des PAM à l'anode, et au nylon-3 à la cathode. Donc, une polymérisation radicalaire anodique et une polymérisation anionique cathodique [47,48].

I.2.2.2. Les techniques

a) Polymérisation en solution

La polymérisation d'AM en solution aqueuse est la méthode la plus ancienne. Elle est connue par sa production des polymères de haut poids moléculaire. Une solution de monomère

désoxygénée à une concentration massique de 10 à 70 % se polymérise rapidement en présence d'un initiateur radicalaire en augmentant la température de 40 -80°C, selon l'initiateur utilisé. Plusieurs études montrent que cette polymérisation est fortement influencée par la température, la concentration du monomère et d'initiateur, la présence des additifs (sels inorganiques, acides de Lewis), et par le pH [46].

b) Polymérisation en masse

Il existe deux méthodes pour réaliser ce type de polymérisation : à l'état solide ou à l'état fondu. Cette technique est intéressante parce qu'elle conduit à un polymère cristallin et stéréorégulier. De plus, les impuretés provenant du solvant, du catalyseur et d'initiateur peuvent être évitées. Plusieurs études montrent que la propagation a lieu à l'interface polymère-monomère dans le cas d'une polymérisation à l'état solide. À l'état fondu, la réaction est hétérogène à cause de l'insolubilité du polymère dans son propre monomère.

d) Polymérisation en émulsion inversée

La polymérisation en émulsion inversée est utilisée pour la préparation des polymères de très grandes masses moléculaires, elle s'appelle aussi « polymérisation en dispersion ». Dans cette technique, une solution aqueuse concentrée de monomère est dispersée sous agitation intensive dans des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques en présence d'additifs (émulsifiants). La polymérisation peut être amorcée par des initiateurs solubles dans l'eau ou dans les huiles [49,50]. L'avantage de ce processus est basé sur la viscosité constante du mélange réactionnel, car l'augmentation de la viscosité a lieu seulement dans la phase dispersée.

Par usage d'additifs, la dispersion s'inverse par agitation de l'émulsion dans l'eau. La qualité de polymère obtenu par cette méthode est influencée par la concentration d'initiateur et de l'additif (émulsifiant) et par le type de la phase huileuse et la dimension des particules de la phase aqueuse.

e) Polymérisation en suspension

Pour la polymérisation en suspension, le système initial est obtenu par la dispersion d'une solution aqueuse de monomère dans un liquide organique, en présence d'un stabilisateur [51]. Le milieu de dispersion peut être un hydrocarbure aromatique ou aliphatique saturé. La polymérisation peut être amorcée par des initiateurs hydrosolubles, UV, radiations γ . Ce

processus a lieu dans des gouttelettes de la solution de monomère, de diamètre 0,1-5,0 mm [52, 53].

f) Polymérisation par précipitation

La polymérisation par précipitation se fait dans des solvants organiques ou dans un mélange de solvants organique et inorganique, qui sont des solvants pour le monomère, mais des non-solvants pour le polymère. Le processus de la précipitation a lieu durant la polymérisation et la réaction s’effectue sous des conditions hétérogènes. L’avantage de cette méthode est que le milieu ne devient jamais visqueux, et le polymère sera facile à isoler et sécher.

i) La polymérisation adiabatique

Une transformation est dite adiabatique si elle est effectuée dans un milieu sans aucun transfert thermique qui intervient entre le système étudié et le milieu extérieur. Cette technique est développée pour éviter les risques potentiels associés à l’auto-chauffage incontrôlé lors d’une réaction chimique qui peut causer une explosion thermique.

L’AM est un monomère hautement réactif et dégage une grande chaleur qui conduit à une augmentation brutale de la pression durant leur polymérisation. Par conséquent, une réaction de polymérisation peut causer des dégâts considérables dans le cas de l’ignorance des mesures de sécurité. Pour une meilleure protection, il est conseillé d’utiliser un réacteur adiabatique qui sert à conserver le mélange réactionnel dans un environnement isolé de l’extérieur. Autre que les mesures de sécurité, la polymérisation adiabatique permet d’obtenir un PAM de haut poids moléculaire. La polymérisation adiabatique s’effectue dans un réacteur appelé "Dewar" divisé en deux compartiments, le (A) contient des parois en acier inoxydable et une lame d’agitation et le (B) muni d’un élément interne de chauffage pour contrôler la température du contenu.

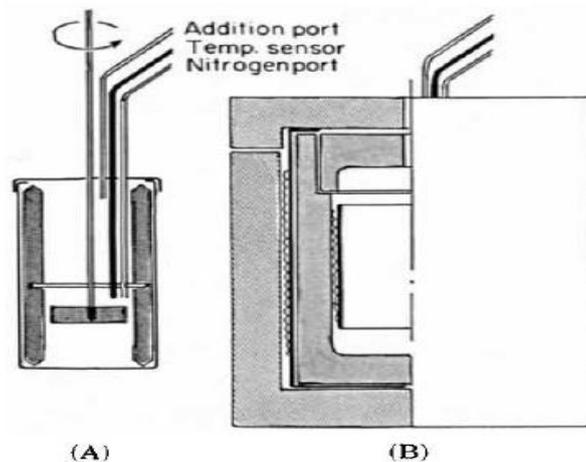


Figure I.13 : Le réacteur adiabatique

I.3. Les colorants et les métaux lourds

I.3.1. Les colorants : types, structures et effets sur les milieux vivants et la santé

« *Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de la lumière* »..... Goethe, La théorie des lumières, 1810. Cette citation illustre à quel point les hommes attachent une grande importance à la couleur comme à la lumière. Dès l'antiquité l'homme a mis des couleurs dans sa vie : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales.

Aujourd'hui, nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité d'obtention, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital domaine de la chimie moderne.

I.3.1.1. Définition scientifique et origine de la couleur

Les colorants sont des molécules qui se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés *chromophores*, la molécule colorante étant le *chromogène* (Figure I.14). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes *auxochromes* (Figure I.12).

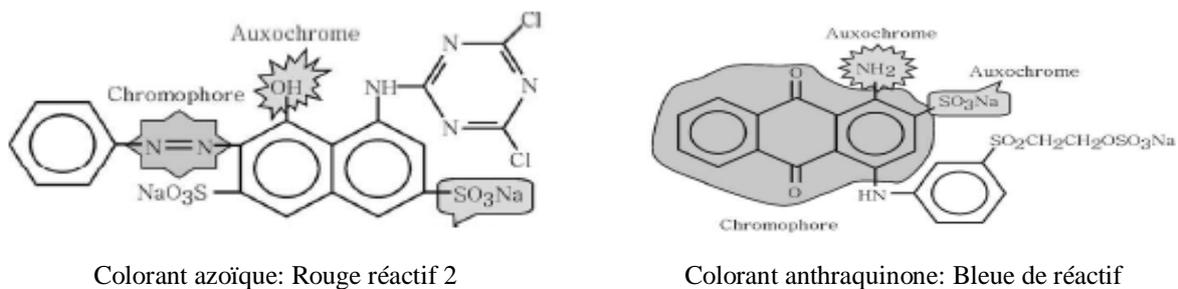


Figure I.14: Exemple des groupes chromophores et auxochromes des colorants azoïques et anthraquinone.

Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense, le tableau I.6 présente les principaux groupes auxochromes et chromophores classés par intensité croissante.

Tableau I.6: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante

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

Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés) ou conjugués (liaisons π) comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces orbitales (Capon *et al.* 1999) [54].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur des électrons (amino, hydroxy, alkoxy, sulfonate etc.) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Christie 2001 ; Welham 2000 ; Zhenwang et al 2000) [55-57].

Plus que ça, certains groupements auxochromes sont sensibles à son environnement chimique, ils sont influencés par le type de solvant dans lequel ils sont dissous et influencés par son pH. Plusieurs effets peuvent présenter dans le même colorant, ces effets sont expliqués ci-dessus et illustrés dans la figure I.15 :

- ✓ Effet bathochrome : c'est le déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, ce phénomène est présenté par exemple dans l'alizarine (colorant anionique) lorsque le pH de milieu devient de plus en plus basique.
- ✓ Effet hypsochrome : c'est l'inverse de l'effet bathochrome, dans ce cas un déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde devrait observer.
- ✓ Effet hyperchrome : c'est l'augmentation de l'intensité d'absorption.
- ✓ Effet hypochrome : c'est la diminution de l'intensité d'absorption.

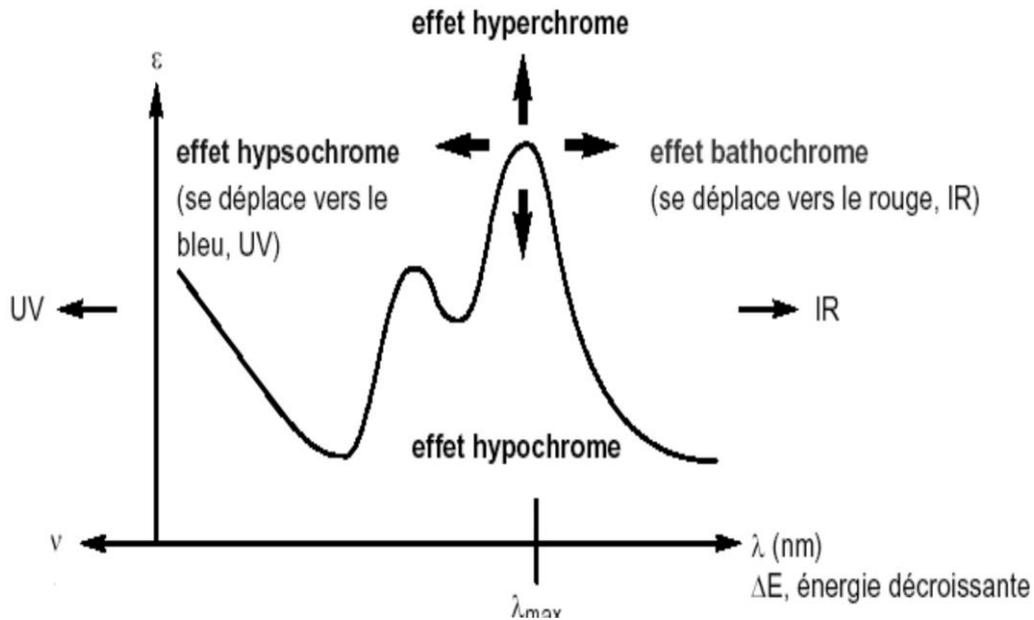


Figure I.15 : Les effets qui peuvent présenter dans un colorant sous un changement dans son environnement chimique

I.3.1.2. Types et classification chimique

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent. D'autres auteurs regroupent les colorants d'après la diversité dans les domaines d'application et donc selon une classification tinctoriale. Plus que ces deux classifications (chimique et tinctoriale), les noms commerciaux sont utiles aux fabricants et aussi aux industriels. Les noms commerciaux rappellent les nuances, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui suivent parfois le nom précisent certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à divers agents chimiques.

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I.6), on distingue plusieurs types des colorants selon cette classification les plus connus sont les suivants :

a) Colorants azoïques ont le chromophore $-N=N-$. Selon le nombre de chromophores azoïques rencontré dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les biazoïques ou les polyazoïques. La classe de ces colorants est très développée. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ionique insoluble dans l'eau.

b) Les colorants anthraquinoniques qui sont les plus importants après les colorants azoïques d'un point de vue commercial. Leur formule dérivée de l'anthracène avec un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes $-OH$ ou $-NH_2$.

c) Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou aminés).

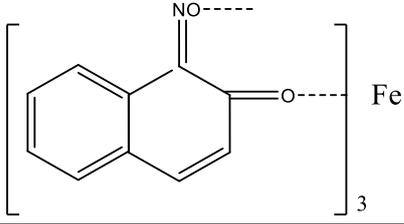
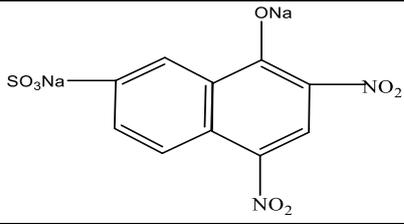
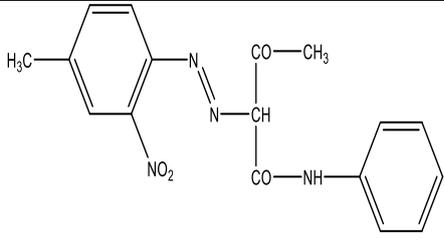
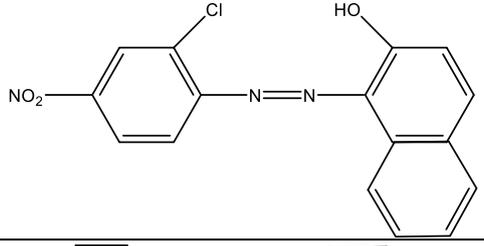
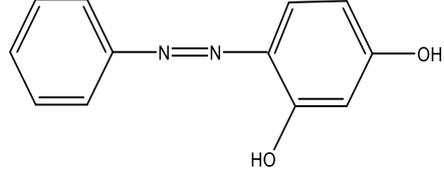
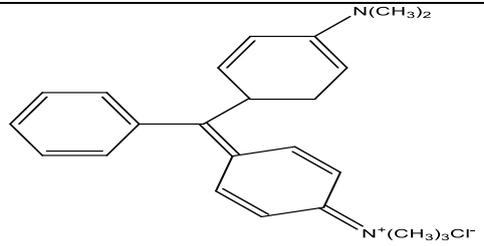
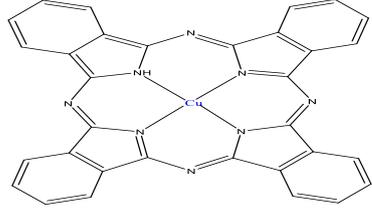
d) Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.

e) Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des couleurs pouvant aller de l'orange au turquoise.

f) Les phtalocyanines ont une structure complexe. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

Quelques exemples des colorants sont représentés dans le tableau I.7. Dans lequel, la famille chimique et l'appellation commerciale sont montrés.

Tableau I.7 : Les principales familles des colorants avec l'appellation commerciale

Famille chimique	Appellation commercial	Structure chimique
Les nitrosés	CI : 10006-Pigment vert 8 CAS : 16143-80-9	
Les nitrés	CI : 10316-colorant jaune CAS : 846-70-8 FDA : D&C jaune n° 7	
Les azoïques	CI : 11680-Pigment jaune 1 CAS : 2512-29-0 FDA non autorisé	
	CI : 12085-Pigment rouge 1 CAS : 2814-77-9 FDA : D&C rouge n° 36	
	CI : 11920-Solvant orange 1 CAS : 2015-85-6 FDA : non autorisé	
triphénylméthanes	C.I. Basic Green 4	
Phtalocyanines	PB 15 : bleu	

I.3.1.3. Classification chimique

Cette classification chimique présente un très grand intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes.

a) Les colorants acides ou anioniques : très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles. Il y a plusieurs des colorants anionique citons les colorants de Télon (l'orange, rouge, bleu). L'acide bleu-29 (l'un des bleu de Télon) est le colorant anionique textile étudié dans notre travail. Sa structure chimique est représentée dans la figure I.16

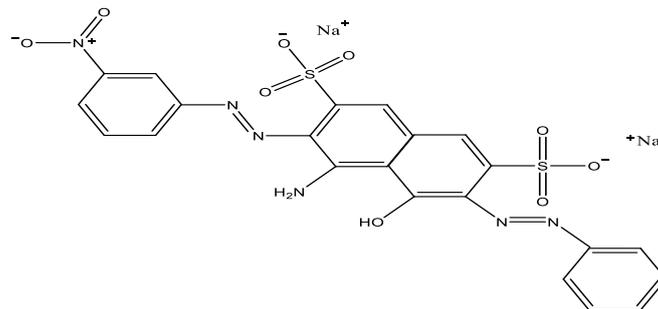


Figure I.16: Structure chimique de l'acide bleu-29 (bleu de Télon)

b) Les colorants basiques ou cationiques : ce sont des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Parmi les colorants cationiques, le bleu de méthylène qui fera l'objet d'une étude de sa rétention par les matériaux élaborés dans la présente thèse.

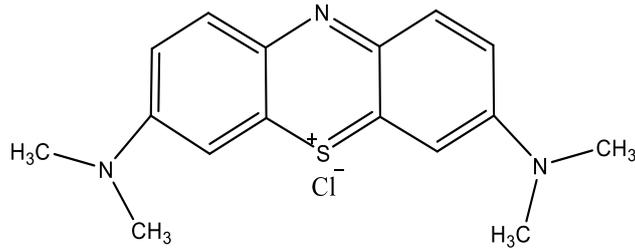


Figure I.17 : Structure chimique du bleu de méthylène

c) **Les colorants de cuve** sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques.

d) **Les colorants directs** sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

e) **Les colorants à mordants** contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5.

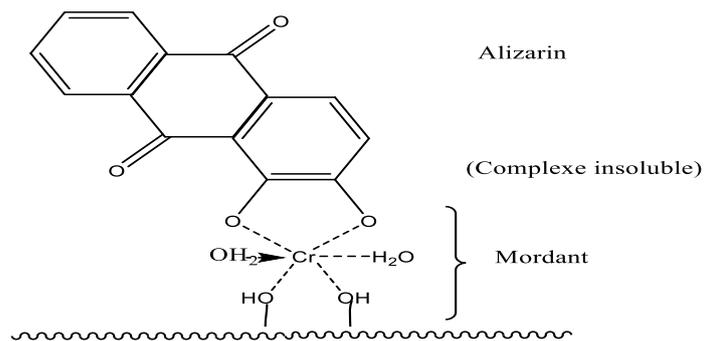


Figure I.18: Comportement de colorants à mordants en présence du textile

f) **Les colorants réactifs** contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau et ils entrent de

plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

I.3.1.4. La pollution issue des colorants

Dans cette partie on prend l'exemple de la pollution vient de l'industrie textile. Les effluents issus de ce secteur peuvent être très colorés et difficiles à traiter. La coloration des eaux usées est de plus en plus perçue comme une nuisance importante. La plus grande part des effluents est représentée par l'ennoblissement qui englobe les prétraitements (désencollage, blanchissement), la teinture ou l'impression et les opérations qui confèrent aux fibres textiles des propriétés particulières (Figure I.19). La plupart de ces traitements sont des grands consommateurs d'eau (200 L/kg en moyenne).

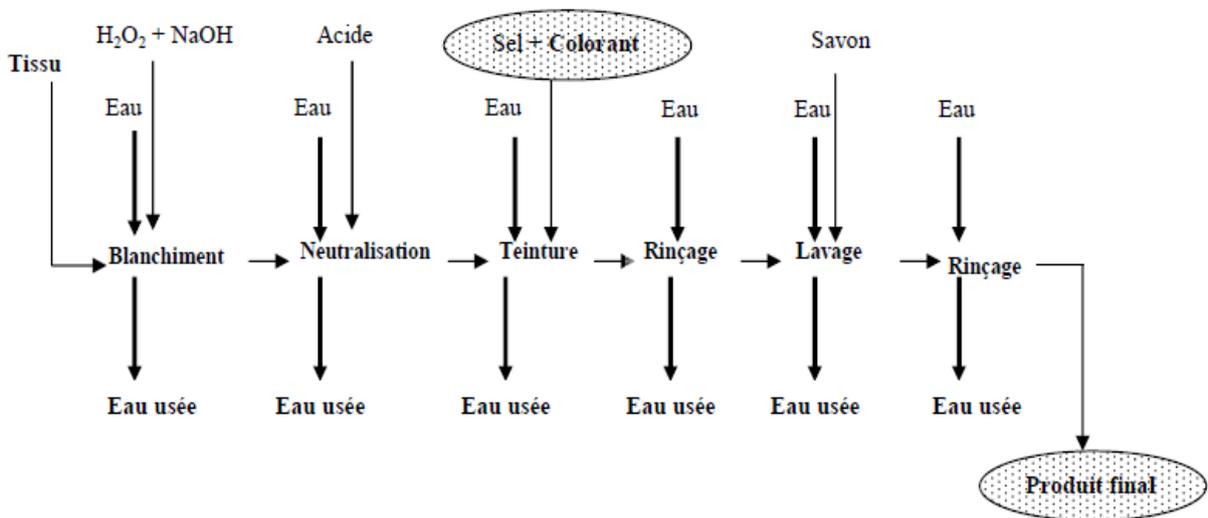


Figure I.19: Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile (HAO et al. 2000) [58]

En effet, les colorants se fixent sur les fibres textiles par des liaisons de type Van der Waals, hydrogène ou interaction hydrophobe. La fixation du colorant dépend de sa nature et de sa composition chimique. Le lien très fort fibre-colorant au sein du complexe est renforcé par une interaction électrostatique additionnelle quand le colorant et la fibre présentent des charges opposées (Welham, 2000) [56].

Cependant, les colorants réactifs subissent dans l'eau une réaction spontanée d'hydrolyse qui diminue l'affinité de ces colorants vis-à-vis de la fibre. Par conséquent, une quantité élevée de colorant mis en œuvre se décharge dans l'eau usée (O. G. Hao et al. (2000)) [58].

Tableau I.8: Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales des colorants azoïques (N. Azbar et al. (2004)) [59]

Classe de colorant	Fibres utilisées	Fixation (%)	Rejet (%)
Acide	Laine, nylon	80-93	7-20
Basique	Acrylique	97-98	2-3
De cuve	Cellulose	80-95	5-20
Directe	Cellulose	70-95	5-30
Réactif	Cellulose	50-80	20-50
Dispersé	cellulose	60-70	30-40

I.3.1.5. Risque des colorants sur les milieux vivants et sur la santé

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goût, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. V. Garg et al (2004) [60] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à une concentration inférieure à 0.005mg/l dans le cas de vert de malachite. En dehors de l'aspect inesthétique, les colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode d'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études [61,62] ont montré les effets toxiques et/ou cancérigènes des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb.

Ces groupements cancérigènes attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [63]. L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés (K. Chung et al. (1981) ; M. Brown et al.(1993) ; F. Rafii et al. (1997)) [62,64, 65]. La liaison azo est la partie la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre, chez des organismes mammifères incluant l'homme, sous l'action enzymatique d'une azoréductase P450 exprimée au niveau du foie ou d'une azoréductase exprimée par des microorganismes intestinaux strictement anaérobie (K. Chung et al (1981); F. Rafii et al (1997)) [62, 65], pour se transformer en composés aminés cancérigènes.

I.3.2. Les métaux lourds- le plomb en particulier-

I.3.2.1. Définition et formes des métaux lourds

Les métaux lourds sont des éléments d'origine naturelle. On les retrouve dans notre environnement dans les roches, le sol et l'eau, mais généralement en quantités très faibles (éléments traces). Malheureusement, les activités humaines rendent les teneurs en métaux lourds en augmentation. Aujourd'hui, ces métaux représentent un poids économique considérable mais un potentiel polluant indéniable. Parmi ces éléments, on distingue le chrome (Cr), le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le zinc (Zn) et le mercure (Hg).

La majorité de ces éléments est toxique à forte concentration, mais certains d'entre eux sont très toxiques même s'ils sont en traces comme les ions Pb^{2+} et Cr^{6+} [66-68]. Ils sont non métabolisables et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire. D'autre part, leur toxicité dépend des formes chimiques sous lesquelles ils se présentent [69, 70] et aussi leurs formes physiques (suspension, colloïdale...). Le tableau I.9 représente les formes possibles pour quelques métaux.

Afin de protéger la population humaine des effets de la contamination des milieux poreux et aquatiques par les métaux lourds, des seuils critiques à partir desquels des effets dangereux peuvent être observés, ont été définis. Par conséquent, il est recommandé de réduire ou d'éliminer totalement ces polluants, en connaissance tous d'abord les différentes sources ou bien les branches d'industrie qui génère ce type de pollution.

Tableau I.9 : Formes de quelques métaux dans les eaux [71]

Métal	Forme
Cadmium (Cd)	Cd en suspension Cd dissous : sous forme ionique libre ou sous forme complexée
Aluminium (Al)	Soluble ; Colloïdal ; insoluble
Chrome (Cr)	Cr en suspension (Cr(OH) ₃) Cr dissous (Cr VI) et (Cr III)
Plomb (Pb)	Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde, sulfure) Pb dissous (Pb ²⁺)
Cuivre (Cu)	Cuivre en suspension Cu dissous : sous forme Cu ²⁺ ou complexé
Étain (Sn)	Sn en suspension (oxyde...) Organostanniques Sn dissous : Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺
Nickel (Ni)	Ni en suspension (Ni(OH) ₂ , cyanure de Ni, carbonate) Ni dissous : Ni ²⁺ , complexé
Fer (Fe)	Fe en suspension (plus ou moins combiné avec des molécules organiques, complexé, avec des particules métalliques) Fe dissous (Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , complexé)

I.3.2.2. D'où viennent-ils ces métaux lourds ?

Les métaux lourds sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ceux-ci sont présents dans les roches. Si on parle de plomb qui est l'élément métallique le plus répandu à la surface de la terre. Il est concentré dans les gisements de sulfures où il est communément rencontré sous forme de galène (PbS). Il peut être également rencontré sous la forme d'anglésite (PbSO₄) et de cérusite (PbCO₃). Ces réserves naturelles ne constituent pas à proprement parler de danger en elles-mêmes. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantité suffisante dans les organismes vivants.

Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement : Les rejets physiques de plomb reconnu dans l'industrie métallurgique et minière sont la principale source d'émission humaine, le plomb étant présent dans les déchets d'exploitation. Nous pouvons citer également la présence de

plomb dans les batteries automobiles (75 000 tonnes de plomb par an), dans les vieilles canalisations (donc eau courante dans ce cas), anciennes peintures, câblages, plombages, munitions... Le tableau I.10 représente différentes sources industrielles et agricoles des métaux lourds qui provoquent la pollution.

Tableau I.10 : Sources industrielles et agricoles des métaux (C. Biney et al (1991)) [72]

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

Les rejets atmosphériques sont l'une des causes de la pollution, ces rejets concernent la quasi-totalité des métaux : mercure, cadmium, arsenic, chrome, plomb. Ceux-ci ont diminué de 50% entre 1990 et 1998.

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité du cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) y ont rejeté leurs effluents. À ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de stations d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques.

L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent à l'état de trace, ils restent très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bio-accumulation dans les organismes.

I.3.2.3. Effet sur l'environnement et la santé

L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux. À l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes ce qui n'est pas sans conséquence sur le fonctionnement de l'écosystème. En effet, les microorganismes occupent des positions clés dans les cycles des bioéléments. Il est important de différencier les métaux qui sont essentiels à la vie de ceux qui ne le sont pas.

En effet, le caractère essentiel d'un métal dépend aussi des organismes : un métal donné pouvant être essentiel à un organisme tout en ne l'étant pas pour d'autres. Le tableau I.11 propose une liste non exhaustive des métaux ayant une fonction spécifique pour les organismes vivants. Certains métaux présentent la particularité d'être, pour les organismes vivants, à la fois essentiels mais aussi toxiques au-dessus d'une certaine concentration. Les seuils d'essentialité et de toxicité peuvent être très variables suivant la nature du métal.

La surcharge métallique dans les eaux de surface se transfère dans la consommation humaine et peut-être à l'origine des maladies graves et variées telles que des troubles et/ou infections cutanées, respiratoires, digestives ou neurologiques. Certains éléments sont considérés comme fortement cancérigènes (Pb, Cd, Cr).

Tableau I.11: Liste non exhaustive des éléments essentiels et non essentiels et exemples de propriétés des éléments connus pour leur essentialité [73,74].

	Métal	Propriétés connues
Métaux essentiels	Cr	Impliqué dans le métabolisme du glucose (insuline)
	Cu	Présent dans les cytochromes et l'hémocyanine, des molécules impliquées dans la respiration cellulaire
	Fe	Présent dans l'hémoglobine pour le transport de l'oxygène
	Ni	Composant de l'uréase et fait donc partie du cycle du CO ₂
	Se	Active la glutathion peroxydase pour l'élimination des radicaux libres
	Zn	Nécessaire au fonctionnement des déshydrogénases, aldolases, isomérases, transphosphorylases, ARN et ADN polymérase....
Métaux non essentiels	Pb ; Cd ; As ; Sb ; Ag ; Sn ; Hg	

I.3.3. Les procédés de traitement des eaux polluées

Le traitement des eaux polluées et des rejets industriels (textile, métallurgique..) tenant compte la composition très hétérogène de ceux-ci, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage ...) et/ou des traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide- liquide.

L'élimination des polluants solubles dans l'eau c'est ce que nous intéresse et c'est la deuxième partie de traitement. De nos jours, il existe de nombreux procédés d'élimination et de récupération des polluants métalliques et organiques. L'élimination des polluants en solution aqueuse se fait par l'une des techniques représentées dans le tableau I.12.

Tableau I.12 : Méthodes de traitement des eaux polluées

Chimique	Physique/physico-chimique	biologique
✓ Oxydation	✓ Méthode de précipitation	✓ Traitement
✓ réduction	(coagulation-floculation,	aérobie
✓ Méthode	sédimentation)	✓ Traitement
compleximétrique	✓ Adsorption,	anaérobie
✓ Résine échangeuse d'ions	✓ osmose inverse, filtration	
	✓ incinération	

I.3.3.1. Méthodes physiques et physico-chimiques

a) Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques par exemple.

Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue. Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus

cher que celui de l'effluent original. Les cations métalliques ne sont pas retenus par la microfiltration, ils le sont en partie par l'ultrafiltration. La nanofiltration permet d'obtenir de meilleurs rendements, mais environ 1 à 2 % de résidus d'ions métalliques subsistent dans le perméat (C. Cordot. 1999) [75].

b) L'adsorption

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la pollution, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. L'avantage des fixateurs ou adsorbants, généralement minéraux, est qu'ils sont résistants aux radiations ionisantes, aux agents chimiques et aux fortes températures. Parmi ces fixateurs, on retrouve ceux d'origine naturelle : les apatites, les argiles, les zéolites...

c) Précipitation des hydroxydes métalliques

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

- ✓ d'hydroxydes, par ajout de NaOH ou de Ca(OH)₂
- ✓ de carbonates, par ajout de CaCO₃ ou de NaHCO₃

d) Coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [76,77].

Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. La coagulation-floculation est intéressante pour l'élimination des métaux lourds grâce à l'ajout de cations trivalents, tels que Fe³⁺ ou Al³⁺ (I. Kabdalsli. et al (2000)) [78].

Cependant, cette technique, ne suffit pas toujours pour réduire la concentration de ces polluants jusqu'aux, seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau (S. Abdel-halim et al (2003)) [79].

I.3.3.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux en faibles concentrations. Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H₂O₂ et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [80].

I.3.3.3. Méthodes biologiques

Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène. Les polluants spécialement organiques sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies, anaérobies/aérobies ou aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente.

a) Traitement aérobie

Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Les méthodes conventionnelles de bio-traitement sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. La couleur est réduite à seulement 10-20 % par les procédés biologiques.

b) Traitement anaérobie

Les conditions de dégradation dans la digestion anaérobie sont adaptées à la réduction des colorants azoïques par clivage de la double liaison N = N, appelée azoréduction, entraînant une destruction subséquente des groupes chromophores mais pas une minéralisation complète. Les amines aromatiques résultantes étant généralement incolores.

I.4. Phénomène d'adsorption

I.4.1. Définition et types d'adsorption

Le terme adsorption décrit un phénomène physico-chimique se traduisant, en particulier, par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Cette interface est le plus souvent de type gaz-solide ou liquide-solide [81].

Comme représenté dans la figure I.20, l'adsorption est un phénomène de surface à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur et de volume. L'adsorption par un solide est également définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide. Le terme « surface » doit donc s'étendre non seulement à la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité [82].

Plus simplement l'adsorption définit la propriété de certains matériaux dite « adsorbants » de fixer à leur surface des substances dissoutes dans l'eau (gaz, ions métalliques, molécules organiques, ...) dite « adsorbat » [83].

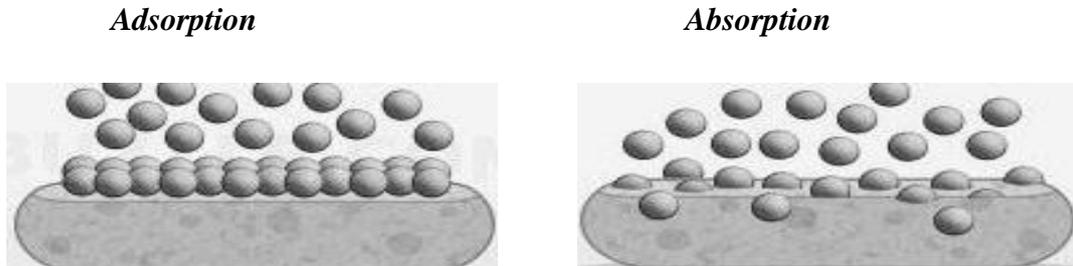


Figure I.20 : La différence entre l'adsorption et l'absorption

Toute molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités physique ou chimique et donc on parle de deux types d'adsorption, la physisorption et la chimisorption [84] :

I.4.1.1. Physisorption

C'est une adsorption physique qui se produit lorsque les forces des liaisons qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces des liaisons de Van Der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase liquide et la phase solide.
- ✓ La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.
- ✓ Une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40 k J/mol.
- ✓ Une réversibilité relativement facile.

I.4.1.2. Chimisorption

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création des liaisons entre les centres actifs présents à la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager deux types de liaisons :

- ✓ Une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion de l'adsorbat joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- ✓ Une liaison covalente dans laquelle chacun des atomes de l'adsorbat et de l'adsorbant met en commun un électron d'une de ses couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes.

La chimisorption se caractérise par :

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant.
- ✓ Une chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (de 50 à 200 k J/mol)
- ✓ La non réversibilité.

La figure I.21 représente la façon de l'interaction des molécules d'adsorbat avec la surface d'un matériau, les molécules liées par des tirés noirs représentent la chimisorption. L'autre cas est la physisorption ou les molécules adsorbent à la surface par des liaisons faibles.



Figure I.21: Types d'adsorption : Chimisorption et physisorption

La rétention d'un atome ou molécule ou bien même macromolécule ne se limite pas aux mécanismes de la physisorption et la chimisorption. D'autres phénomènes peuvent être également présentés en compétition avec la chimisorption et/ou physisorption. Ces phénomènes sont (Figure I.22) :

- ✓ La complexation de la surface par la molécule adsorbé.
- ✓ Une réaction de substitution entre l'adsorbé et l'adsorbant.
- ✓ Un phénomène de précipitation des molécules sur la surface d'un matériau.
- ✓ Une inclusion ou piégeage des molécules ou atomes dans les pores ou les cavités présentés dans un matériau.
- ✓ Désorption des molécules adsorbé afin d'atteindre l'équilibre.

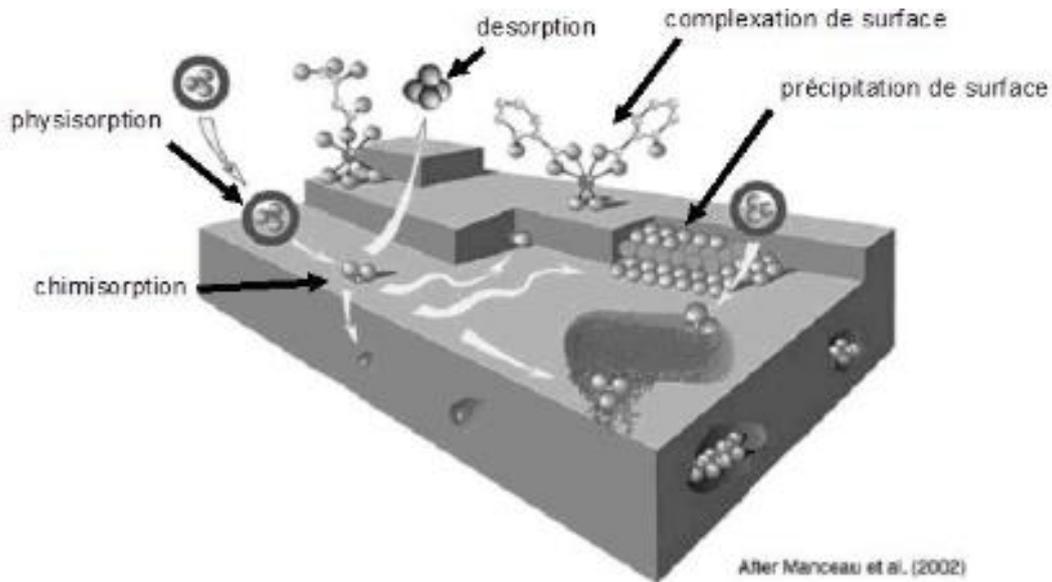


Figure I. 22 : Principales interactions à l'interface solide/liquide [85]

I.4.2. Mécanisme et cinétique d'adsorption

I.4.2.1. Mécanisme

L'adsorption se traduit de façon globale par la baisse de la concentration en un ou plusieurs éléments de la phase liquide ; elle est aussi le résultat de la succession de plusieurs étapes intermédiaires. En effet, pour que l'adsorbé termine son parcours pour fixer à un site de l'adsorbant, il faut qu'il ait franchi au moins quatre étapes énumérées comme suit [81, 83, 86, 87] :

- ✓ Transport de l'adsorbé de la phase liquide vers le film liquide entourant la surface du solide
- ✓ Transport de l'adsorbé au travers de la couche limite à la surface de l'adsorbant (diffusion de film ou diffusion externe).

- ✓ Transport de l'adsorbat de la surface de l'adsorbant aux sites actifs (diffusion intra particulaire).
- ✓ Fixation de l'adsorbat aux sites actifs de l'adsorbant.

I.4.2.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat [88]. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu.

De nombreuses études de cinétique d'adsorption ont montré l'importance d'une caractérisation approfondie de l'adsorbant, en particulier sa porosité et sa surface spécifique. Elles ont montré que l'adsorption est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente à cause des étapes de diffusion schématisée dans la figure I.23. Les types des pores qui peuvent être présent dans un solide sont représentés dans la figure I.24, dont il ne faut pas confondre les pores avec irrégularité d'une surface.

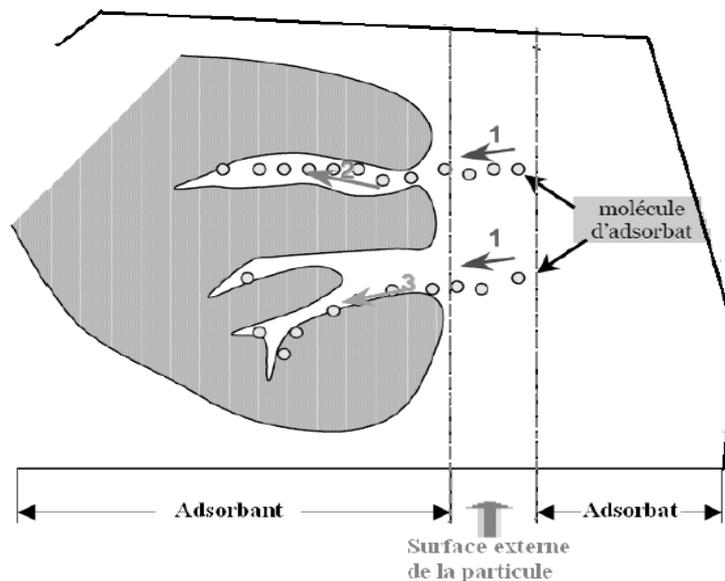


Figure I.23 : Schéma de transport d'un adsorbat au sein d'un grain poreux : 1-diffusion externe ; 2-diffusion interne dans les pores ; 3-fixation sur la surface interne

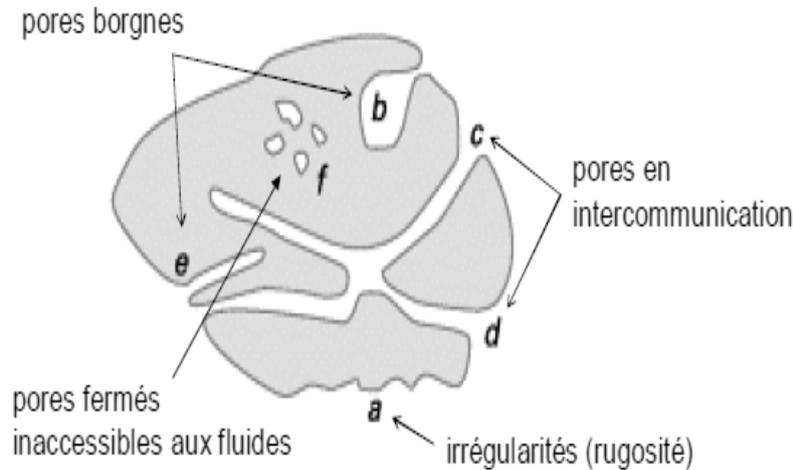


Figure I.24 : Les types des pores qui peuvent présenter dans un solide

Afin de modéliser l'adsorption, des modèles cinétiques ont été proposés. La constante de vitesse d'adsorption est déduite à partir des modèles établis par Lagergreen et développés par Ho. Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour sa simplicité et d'autre part pour son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques et métallique sur les différents adsorbants.

Les modèles utilisés pour modéliser la rétention d'un soluté à la surface d'un matériau sont principalement : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire. L'équation et les constantes caractéristiques propres à chaque modèle seront montrées dans le dernier chapitre.

I.4.3. Isotherme d'adsorption

I.4.3.1. Définition et types des isothermes

Pour étudier l'équilibre d'adsorption de l'adsorbat sur un adsorbant, l'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer l'isotherme d'adsorption. L'isotherme représente la quantité de l'adsorbat (q_e) retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (C_e), et donc une isotherme correspond au partage de l'adsorbat entre la phase liquide et la phase solide.

D'une autre manière, une isotherme d'adsorption est un ensemble de points décrivant, à l'équilibre et à température fixée, comment se répartit un soluté entre deux phases. Ainsi, une isotherme d'adsorption en phase liquide exprime, pour toutes concentrations en soluté dans le liquide, quelles sont les concentrations correspondantes en soluté dans le solide adsorbant dans

des conditions bien définies de température, pH et autres paramètres donnés [84, 89]. Les isothermes d'adsorption ont l'avantage de donner la capacité maximale d'adsorption du soluté.

Les méthodes qui permettent d'obtenir un point de l'isotherme d'adsorption d'un soluté par un solide sont :

- ✓ **La méthode en batch** qui consiste à mettre en contact une masse connue d'adsorbant avec un volume déterminé de l'adsorbat à une concentration initiale bien définie. Les conditions d'essai doivent être maintenues constantes. L'atteinte de l'équilibre peut varier de quelques minutes à quelques jours. Il faut donc connaître le temps mis pour atteindre l'équilibre et vérifier que les concentrations n'évoluent plus après le temps d'équilibre choisi.
- ✓ **La méthode continue** consiste à faire passer une solution de concentration connue au travers d'un réacteur et de suivre cette concentration en sortie de ce dernier. L'équilibre est atteint lorsque la concentration en sortie est égale à la concentration en entrée.

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure (Figure I.25).

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

- ✓ **Les isothermes de type I** correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux (diamètre des pores inférieur à 20 Å). En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible est entièrement rempli.
- ✓ **Les isothermes de type II et III** correspondent à des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption en multicouche.
- ✓ **Les isothermes de type IV et V** correspondent à des solides mésoporeux possédant des pores de diamètres compris entre 20 et 500 Å. L'existence d'hystérésis au cours de la désorption reflète la présence des mésopores dans lesquels l'adsorbat se condense.
- ✓ **Les isothermes de type VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption en multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

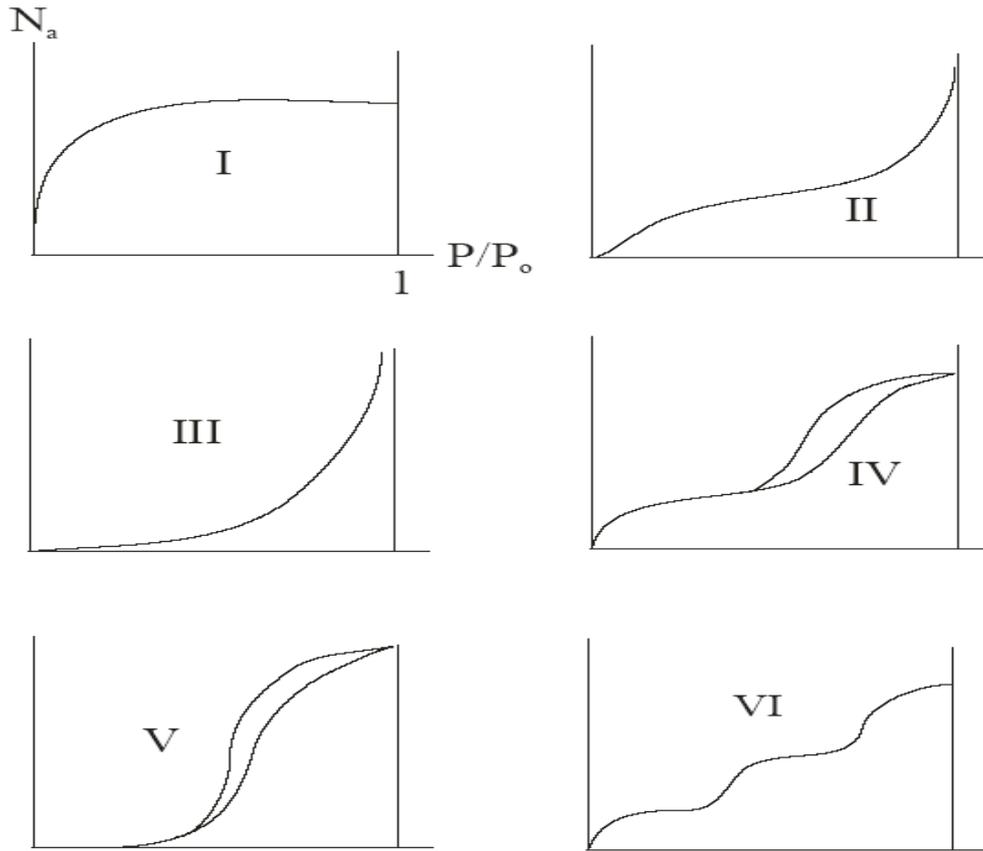


Figure I.25: Classification des isothermes selon B.E.T [90].

La figure I.26 représente les différents phénomènes ou étapes qui peuvent subir lors de l'adsorption d'un adsorbant sur une surface poreuse.

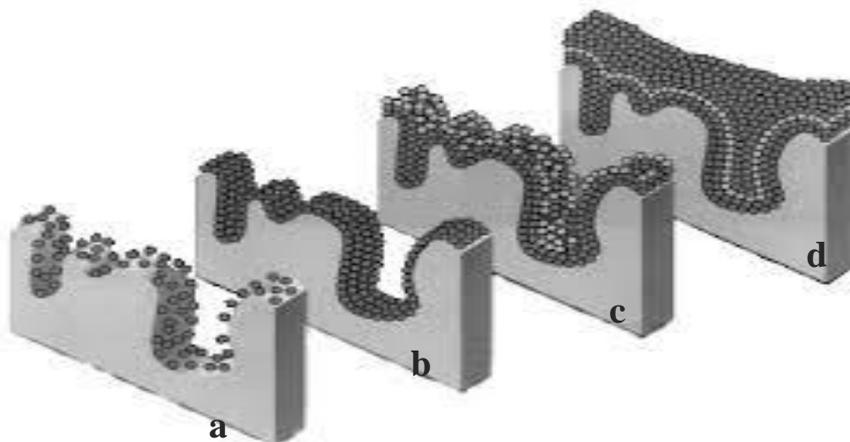


Figure I.26 : Les étapes de l'adsorption. (a) début de formation de monocouche, (b) monocouche, (c) multicouche, (d) condensation capillaire

I.4.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques les plus connus sont le modèle de Langmuir caractérisant la formation d'une monocouche et le modèle de Freundlich qui caractérise la formation d'un multicouche. Ces deux modèles plus que le modèle de Temkin qui est un intermédiaire entre Langmuir et Freundlich, seront utilisés. Ces modèles sont définis par des équations mathématiques sous plusieurs formes, parmi ces formes, nous retrouvons la forme linéaire. Alors, si un modèle est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, il doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base avec un bon degré de corrélation. *Les équations linéaires propres à chaque modèle seront données dans le dernier chapitre.*

a) Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir établi en 1918 [91], est basé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ La formation d'une seule couche d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant,
- ✓ La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption),
- ✓ Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

b) Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, développé en 1926, est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées.

c) Modèle de Temkin

M. Temkin et V. Pyzhev (1940) [92] considèrent l'effet des interactions adsorbant/adsorbant sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

CHAPITRE II
THECHNIQUES DE
CARACTÉRISATION

II.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

II.1.1. Découvert et définition

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen. Comme le montre la figure II.1, les rayons X sont sous la forme des ondes électromagnétiques, au même titre que la lumière visible, l'ultra-violet, l'infra-rouge, les micro-ondes, les ondes radio et les rayons gamma. Le domaine des rayons X se situe entre l'ultra-violet et les rayons gamma [1].

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions, de molécules ou même de macromolécules avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ».

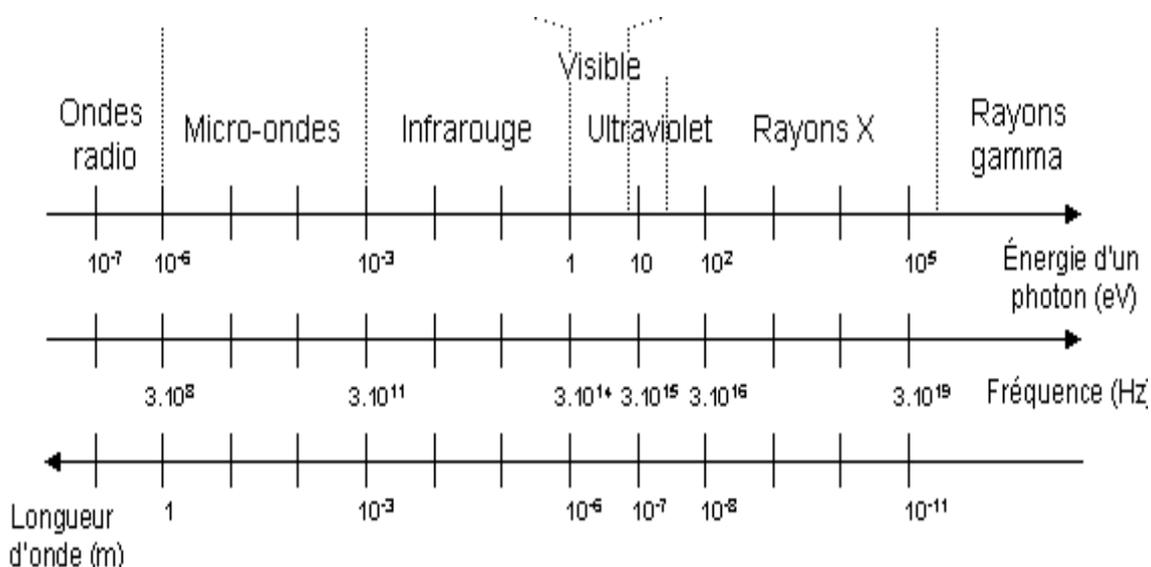


Figure II.1 : Spectre électromagnétique

II.1.2. Principe de la production des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation basée sur les rayons X produisant dans des tubes appelés **tubes de Coolidge** ou **tubes à cathode chaude** (figure II.2). Des électrons émis par une cathode (un filament, le plus souvent en tungstène, chauffé par le

passage d'un courant électrique) sont accélérés par une différence de potentiel élevée (de 10 à 150 kV) en direction d'une cible constituée d'une anode en métal (en tungstène également) [2].

Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

- ✓ le freinage des électrons par les atomes de la cible crée un rayonnement continu (rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung) dont une partie dans le domaine des rayons X
- ✓ les électrons accélérés ont une énergie suffisante pour exciter certains des atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. Ces atomes excités émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental.

Une faible portion, 1% environ de l'énergie cinétique perdue par les électrons est rayonnée sous forme de rayons X, les 99 % restants sont convertis en énergie thermique.

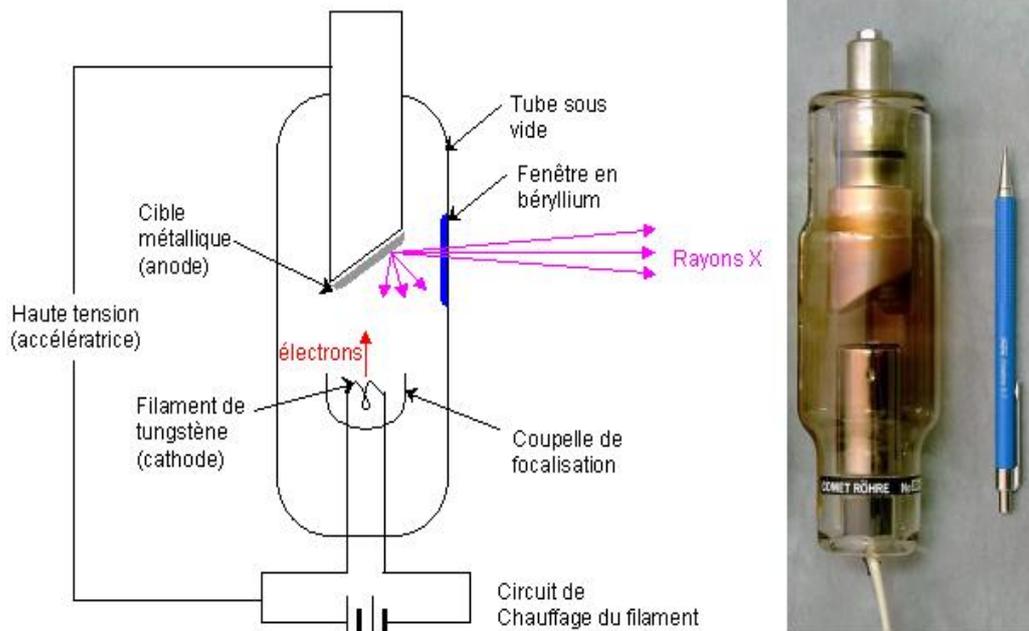
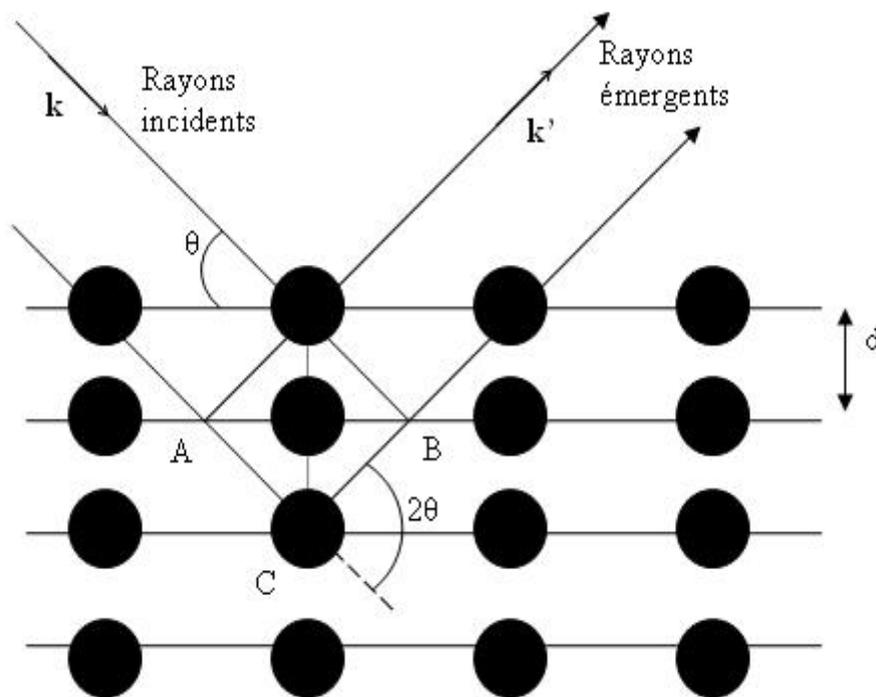


Figure II.2 : Tube à rayons X

II.1.3. La loi de Bragg

En physique, la loi de Bragg est une loi empirique qui interprète le processus de la diffraction des radiations sur un cristal et par conséquent déterminer la nature de cristal et ses propriétés cristalline. Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la figure II.3. Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d . L'angle θ (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau

parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin (Figure III.3) optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2 d \sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg : $2d \sin\theta = p\lambda$.



II.1.4. Interaction des rayons X avec la matière

Lors de la propagation à travers un milieu matériel, les rayons X peuvent être déviés par les atomes du milieu (diffusion) ou bien absorbés. C'est ce dernier phénomène qui est mis en jeu dans les applications médicales de la radiographie.

Dans la représentation corpusculaire, un photon entre en collision avec les électrons liés aux atomes du milieu matériel traversé (électrons des couches internes). Si l'énergie E du photon incident est suffisante, il peut arracher un électron du cortège atomique. Cet électron, appelé « photo-électron », est éjecté avec une énergie cinétique. Les photo-électrons transfèrent ensuite leur énergie cinétique au milieu en provoquant des ionisations le long de leurs trajectoires ce qui produit les rayons X.

L'absorption d'un rayonnement X par un milieu dépend fortement de la nature des atomes : pour une fréquence donnée, on constate que l'absorption est d'autant plus probable que le nombre atomique Z des atomes du matériau traversé est élevé. On constate également qu'un rayonnement de grande énergie (courte longueur d'onde) sera moins absorbé, donc plus pénétrant qu'un rayonnement de plus faible énergie. Les rayons X les plus pénétrants sont appelés rayons « durs » (longueurs d'ondes inférieures au nanomètre).

Considérons un faisceau unidirectionnel de rayons X traversant un écran matériel. L'intensité $I(x)$ du rayonnement décroît exponentiellement en fonction de l'épaisseur x de matière traversée : $I(x) = I_0 \exp(-mx)$ où m est le coefficient d'atténuation linéaire (figure II.4). Donc, la diffraction de l'écran croit.

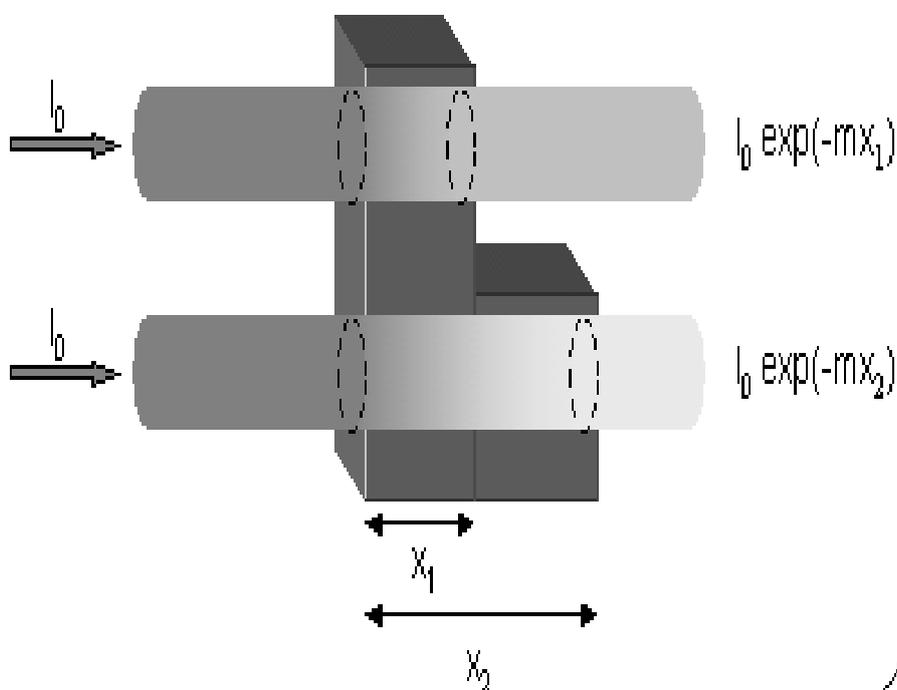


Figure II.4 : Absorption des rayons X par la matière

Dans notre thèse, la DRX est utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux solides préparés. Elle est également employée pour évaluer les phases secondaires présentant en concurrence avec l'HA, et d'autre part elle est employée pour l'investigation de l'effet du PAMH et du PAM-PVP sur la cristallinité des matériaux finaux. Pour cela, l'appareil utilisée pour la caractérisation des matériaux CPWX, HA/PAMH-y et HA-PAM-PVP-z un diffractomètre type Rigaku ULTIMA IV avec l'irradiation Cuka à 1.54 \AA , $2 \theta (2\Theta) = 0.02^\circ$ et l'intervalle d'analyse est de 3° à 70° .

II.2. Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

II.2.1. Définition

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm (figure II.1). Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, **le proche infrarouge** (0,8 μm à 2,5 μm soit 12500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}), **le moyen infrarouge** (2,5 μm à 25 μm soit 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}) et **le lointain infrarouge** (25 μm à 1000 μm soit 400 cm^{-1} à 10 cm^{-1}).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie « IRTF » (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux [3].

Ce qui est très utilisé et nous intéresse dans notre thèse c'est l'absorption ou la transmission dans le domaine infrarouge moyen. Dans ce cas, la spectroscopie IR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques et son environnement dans un matériau, IRTF est très utilisé pour sa facilité, reproductibilité et surtout sa rapidité et simplicité mécanique.

II.2.2. Principe [4,5]

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 μm - 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Les vibrations dépendent de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie.

Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II.5 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

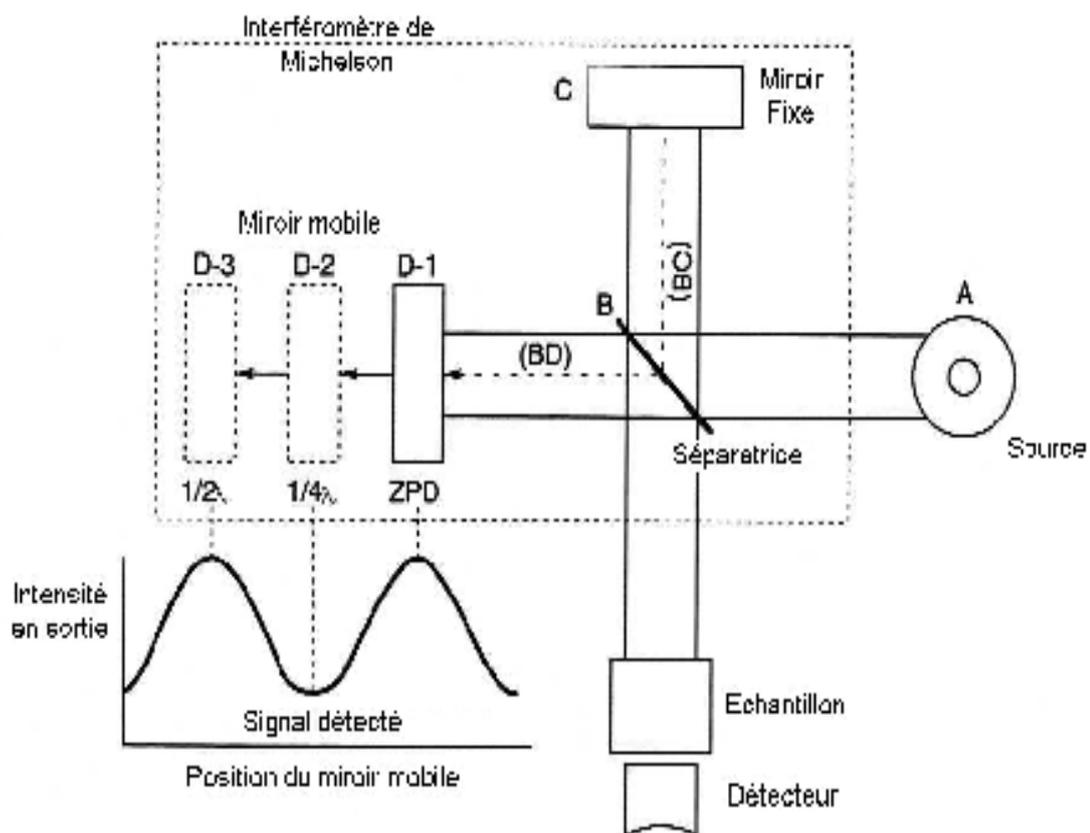


Figure II.5 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les

fréquences du faisceau et donc le spectre IRTF lors de sa génération passe par les étapes suivantes (figure II.6) :

- 1 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte-échantillon
- 2 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon
- 3 - transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post-Fourier
- 4 - calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau.

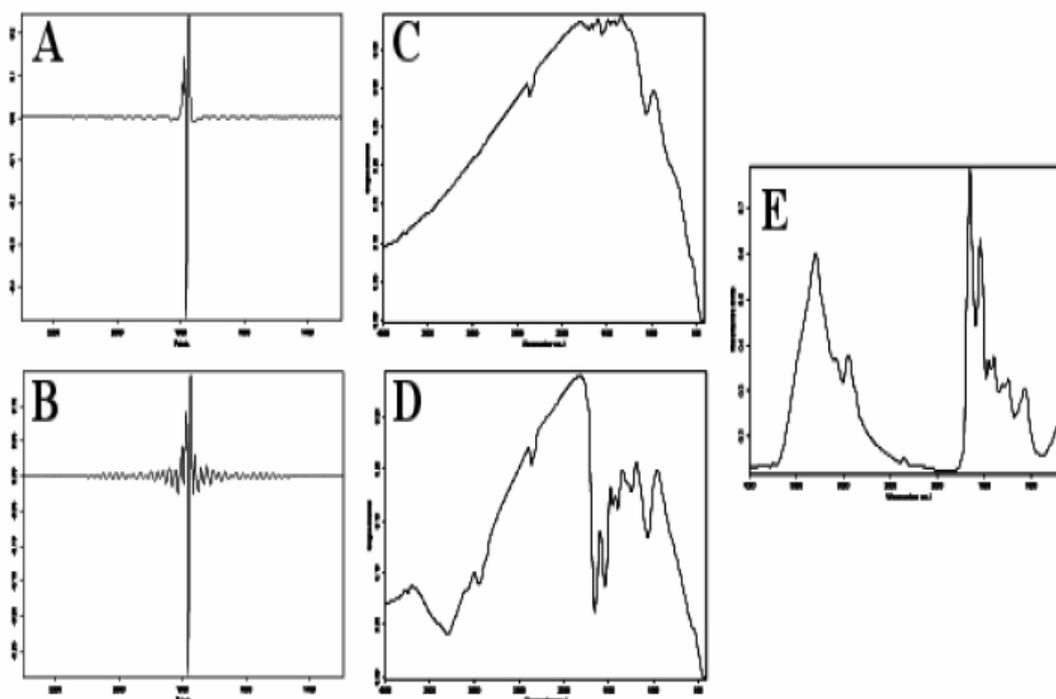


Figure II.6 : Interférogramme en sortie du détecteur

- (A) Interférogramme de référence
- (B) Interférogramme échantillon
- (C) Spectre simple faisceau de référence
- (D) Spectre simple faisceau échantillon
- (E) Spectre en absorbance

II.2.3. Résolution spectrale

La notion est illustrée sur la figure II.7. Un écart d entre deux bandes sur l'échelle des nombres d'onde est observable lorsqu'une modulation périodique de $1/d$ est constatée sur l'interférogramme : pour obtenir une séparation correcte de d entre deux bandes dans le

domaine des nombres d'onde, il faut au minimum mesurer l'interférogramme sur une distance $x=1/d$. Par exemple, une résolution spectrale de 4 cm^{-1} demandera au minimum un déplacement x du miroir mobile de 0,25 cm. En conclusion, plus on augmente le parcours du miroir mobile, plus on augmente la résolution spectrale.

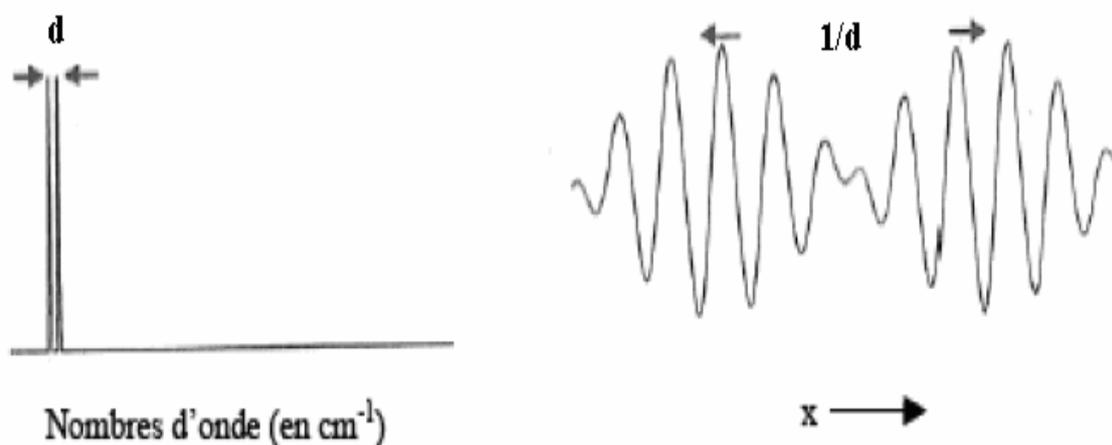


Figure II.7 : Deux signaux spectraux espacés de « d » et leur interférogramme

II.2.4. Information qualitative et quantitative

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes : qualitative et quantitative.

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables trouvées dans la littérature permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. D'autre part, l'intensité de l'absorption à une longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe 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. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

Les spectres IRTF que nous représentons dans ce travail ont été obtenus à l'aide d'un appareil 4200 type JASCO. La résolution utilisée est 4 cm^{-1} dans l'intervalle de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

II.3. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV)

II.3.1. Définition et origine de la spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible (UV) est une méthode quantitative très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 nm à 10 nm (Figure II.1), dont **le visible va de 800 nm (rouge) à 400 nm (bleu)**.

L'interaction matière-rayonnement est la base de l'UV. Soit un système atomique pouvant être caractérisé par deux niveaux énergétiques quantifiés E_1 et E_2 (avec arbitrairement $E_1 < E_2$). Si le rayonnement électromagnétique permet de passer du niveau E_1 au niveau E_2 , le système doit acquérir de l'énergie. On parle alors d'absorption. Le passage du niveau E_2 au niveau E_1 conduit à une libération d'énergie, il s'agit donc une émission de l'énergie selon la figure II.8. [6]

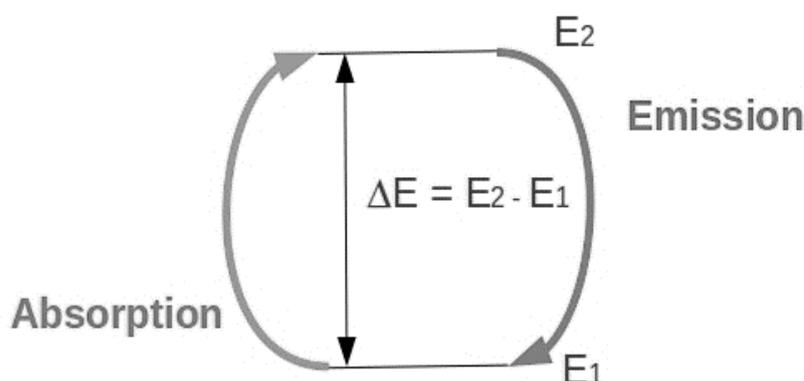


Figure II.8 : Phénomène d'absorption et d'émission de l'énergie dans un système atomique

La fréquence ν du rayonnement émis ou absorbé et l'écart énergétique ΔE entre les niveaux initiaux et finaux sont reliés par la relation de Planck-Einstein : $\Delta E = h\nu$, avec h la constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s).

Or, dans le vide, la fréquence ν et la longueur d'onde λ sont liées par la vitesse de la lumière dans le vide c : $\nu = c/\lambda$. On en déduit alors la relation entre ΔE et λ : $\Delta E = hc/\lambda$.

On ne s'intéressera ici qu'aux transitions énergétiques absorbant ou émettant dans l'UV – visible. Dans ce cas, les molécules mettant en jeu des transitions entre deux niveaux électroniques (mais modifiant évidemment les sous-structures vibrationnelles et rotationnelles). Ces niveaux correspondant à différentes configurations électroniques, le mécanisme d'absorption sera ainsi dû à l'excitation d'électrons de valence. La désexcitation conduit au phénomène de l'émission.

II.3.2. Les transitions électroniques

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes et non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu. Le diagramme suivant illustre les transitions électroniques possible pour des orbitales de type σ , π et n : les flèches indique la transition de l'orbitale originale vers l'orbitale anti-liante.

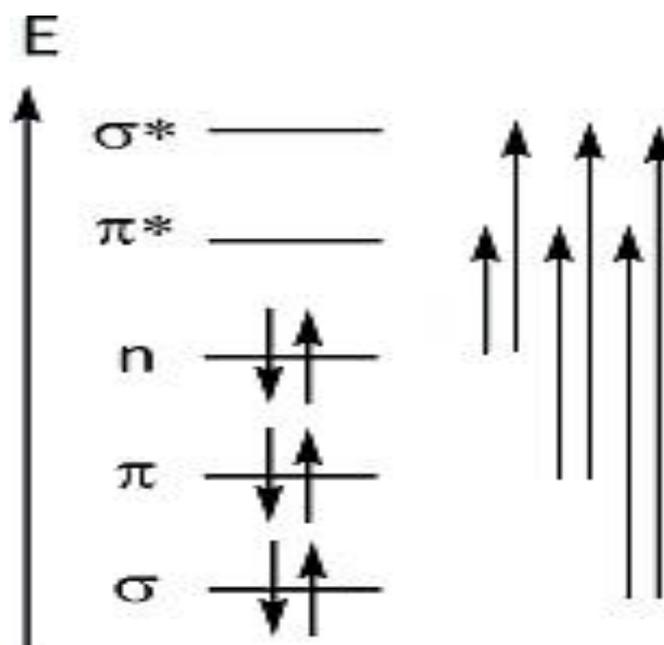


Figure II.9. Diagramme des transitions électroniques possibles dans un atome

Transition σ - σ^* : La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm. Par exemple l'éthane : max = 135 nm, = 10 000 [7]

Transition n - π^* : Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π^* . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé.

La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle située entre 270 et 280 nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible. Ethanal : max = 293 nm, = 12. [7]

Transition n - σ^* : Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ^* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV. Méthanol : max = 183 nm, = 500 [7]

Transition $\pi-\pi^*$: La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm.

Sur le diagramme énergétique suivant sont situées ces transitions les unes par rapport aux autres dans le cas général. [7]

Transition d-d : En chimie inorganique de nombreux composés comportent des électrons, engagés dans des orbitales moléculaires d, conduisent à des transitions de faible absorptivité d-d situées dans le domaine visible, responsables de colorations. Ainsi les solutions des sels métalliques de titane $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ et de cuivre $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sont bleues.

II.3.3. Appareillage et fonctionnement

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. La figure II.10 représente le principe d'un spectrophotomètre mono-faisceau.

Une source polychromatique émettant dans le domaine UV et/ou le visible est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique. Le diaphragme, une simple fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur, donc de bonne qualité monochromatique, le photodétecteur mesurant quant à lui l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la solution échantillon, notée $I_{t,\lambda}$.

D'un point de vue pratique, l'échantillon est constitué de l'édifice à étudié, dissous dans un solvant et contenu dans une cuve. Il faut donc que solvant et cuve n'interfèrent pas dans les données mesurées. Ainsi on les choisira transparents dans le domaine choisi.

Dans le commerce, il existe différentes cuves adaptées aux différents domaines spectraux rencontrés (plastique pour le visible, quartz de plus ou moins bonne qualité pour l'UV). Pour ce qui est du solvant, son influence est neutralisée en réalisant un blanc, c'est-à-dire en mesurant l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la cuve ne contenant que du solvant.

- ✓ La transmittance T est définie par : $T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}$ On l'exprime en pourcentage.
- ✓ L'absorbance A (Grandeur sans unité) se calcule par : $A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = -\log T$.

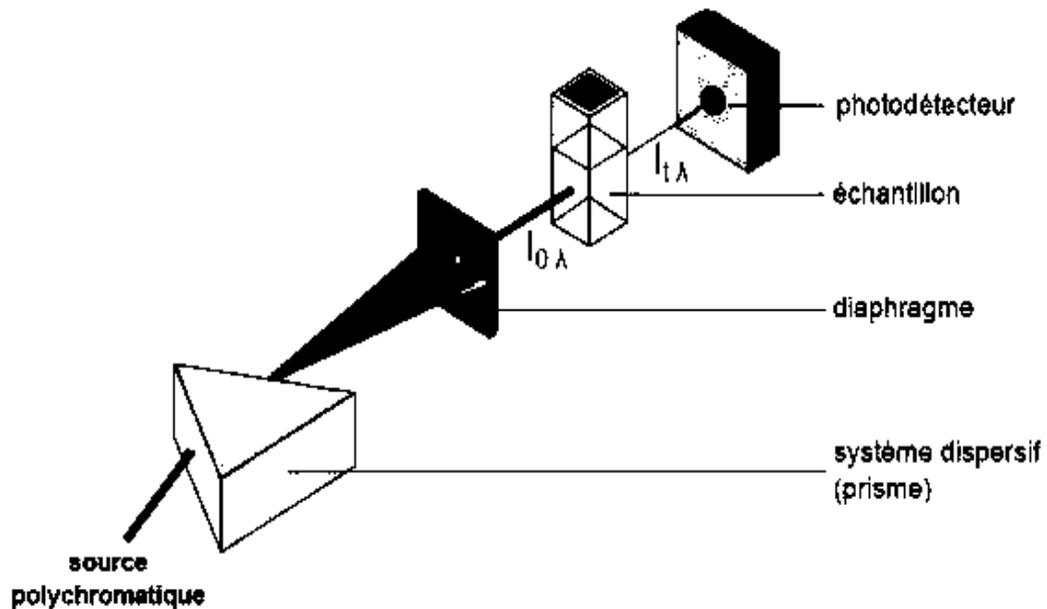


Figure II.10 : Principe de l'UV-Visible, Anne Sophie Bernard et al. 2012 [6]

II.3.4. Loi de Beer-Lambert

La variation de $I_{t,\lambda}$ en fonction de $I_{0,\lambda}$ est de la forme $I_{t,\lambda} = I_{0,\lambda} \cdot e^{-kLc}$, on remplace dans l'équation ($A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda})$) on obtient la relation suivante : $A = kLc / 2.3 = \epsilon LC$

$A = \epsilon LC$ c'est la loi connue de Beer-Lambert

L est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

C est la concentration des espèces absorbantes (mol/L ou mg/L)

k est une constante caractéristique de l'échantillon.

ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si « C » est la molarité, ϵ doit être en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

La loi de Beer-Lambert est valide pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...).

Pour nos analyses dans UV-visible, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV Optizen 1412V-FB. Cet appareil nous permet de faire des spectres dans l'intervalle 190-800 nm. Mais nous sommes surtout intéressés par le domaine visible car nous devons doser des solutions colorées.

II.4. Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'Energie Dispersive des rayons X (MEB/EDX)

II.4.1. Définition

La microscopie électronique à balayage MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [8,9]. La conception du MEB date de 1929 par H. Stintzing, la première réalisation fait par M. von Ardenne en 1938. Il a fallu attendre le début des années 1960 pour voir la première commercialisation par Cambridge Instrument Co., Ltd. Depuis sa première commercialisation, la technique est considérablement développée grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et des traitements des données.

Le MEB est maintenant considéré comme un outil standard en science des matériaux, les nouveaux MEB permettent d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus) [8].

II.4.2. Principe de fonctionnement

Le principe de MEB repose sur les interactions électrons-matière dont le terme "électronique" témoigne de l'utilisation d'électrons. Le terme "balayage" rappelle que pour produire l'image il faut le déplacement du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon à analyser.

Le microscope électronique à balayage n'est pas proprement dit un microscope conventionnel dans le sens optique du terme. En effet, il n'y a pas formation d'une image par une lentille objective comme le cas de microscopie optique et de microscopie électronique en transmission. En MEB, l'image est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon et en recueillant les particules émises. Suivant le type de particules détectées le microscope électronique à balayage fournit des images différentes dont les informations peuvent être complémentaires. La figure II.11 représente le principe de fonctionnement général du MEB, avec les différents éléments de l'appareil.

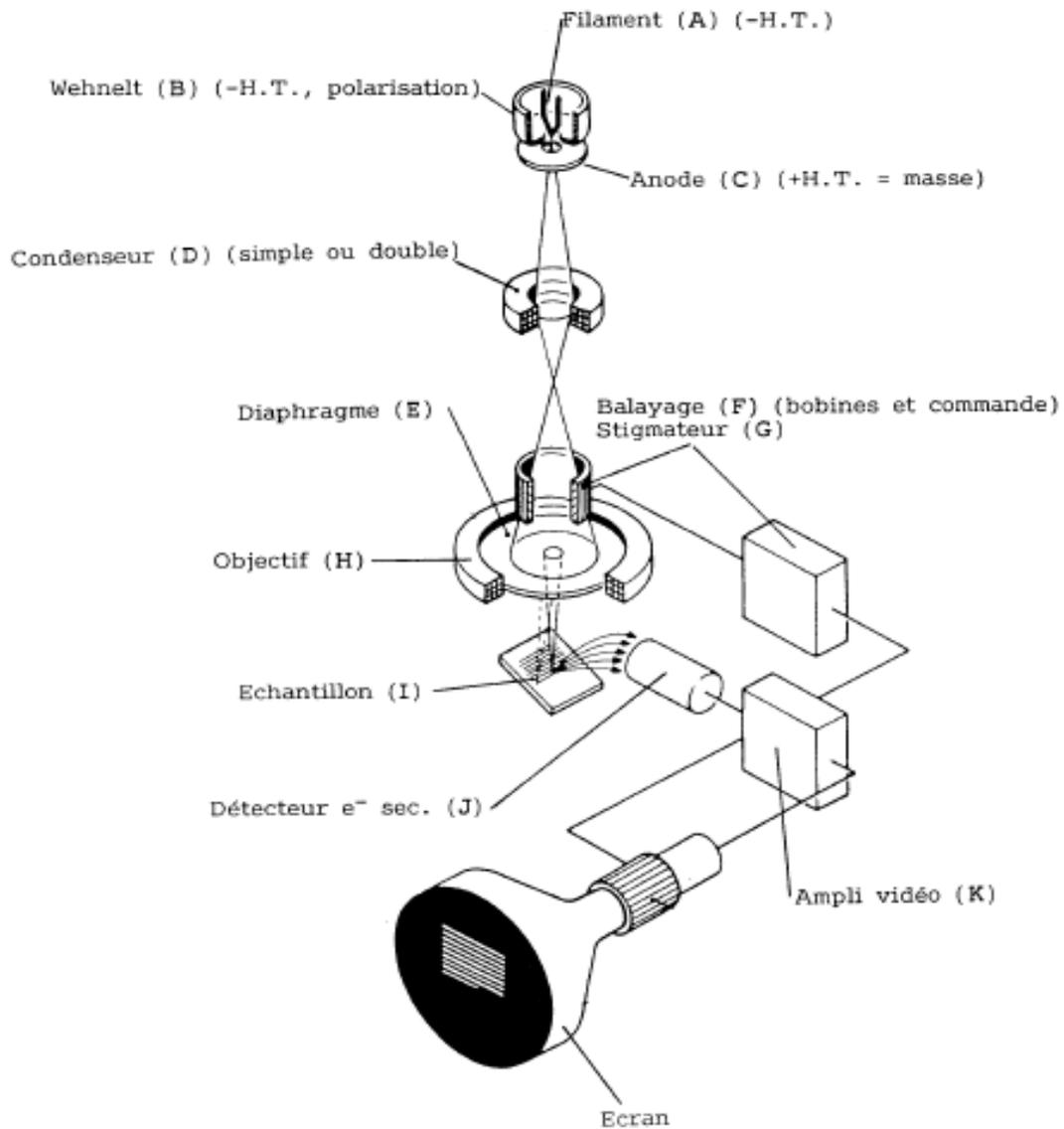


Figure II.11 : Les éléments du Microscope électronique à balayage DOC JOEL [8]

La figure montre que le MEB se constitue d'une source, un filament, Wehnelt ou pointe, anode extractrice (A, B). Ces éléments servent à produire les électrons. Les tensions d'accélération courante se situent entre 10 keV et 50 keV, et le filament est soit un filament de tungstène, de LaB6 ou à effet de champ.

Le MEB constitué aussi de l'anode accélératrice (C), le (les) condenseur(s) avec leurs diaphragmes (D), l'objectif avec son diaphragme et le système de balayage formé par les bobines de déflexion permet de déplacer les électrons sur l'objet (E, F, G, H). L'échantillon (I), qui participe activement et détermine beaucoup de choses dans la formation de l'image et celle que l'on fait l'analyse, elle doit être compatible avec le vide et a une tenue au faisceau

électronique. Les détecteurs et (J, K) le dispositif de visualisation, lui-même couplé à la colonne par le système de balayage.

Ce qui est très important dans tous les appareils de microscopie est le grandissement. Il est déterminé par le rapport entre la surface balayée sur l'échantillon et la dimension du document final sur l'écran d'observation. Plutôt que de parler de grandissement, il peut être judicieux de parler de la taille du champ observé. Si le matériau analysé est parfaitement homogène une seule image peut être tirée pour un même grandissement. Dans le cas contraire si notre échantillon n'est pas homogène plusieurs images peuvent être obtenues tous dépendent de la zone d'observation.

II.4.2. Energie dispersive des rayons X

L'EDX permet d'effectuer des analyses qualitatives très rapides et grâce à la longue histoire des développements des programmes, les mesures quantitatives peuvent être aussi bonnes que sur une microsonde, tant qu'il n'y a pas de superposition de raies entre un majeur et une trace.

L'analyse par énergie dispersive des rayons X 'EDX' sont possibles sur les échantillons massifs et sur les lames minces. Cette analyse nous permis de connaître la composition chimique de notre matériau à analyser. La plage analysée peut être une surface globale pouvant varier de quelques mm à quelques mm de côté ou bien peut être un point dont la position est choisie par l'utilisateur. Alors, l'EDX dépend la zone analysée et le grandissement de l'image que l'on fait l'EDX.

Les signaux X sont récupérés au-dessus de l'échantillon par un détecteur puis compté en fonction de leurs énergies. Le détecteur de rayons "X" utilisé se présente sous la forme d'un petit tube contenant à son extrémité un semi-conducteur qui est maintenu à la température de l'azote liquide. Une fenêtre placée à l'avant du détecteur laisse passer les rayons "X" et retient l'azote liquide. [8]

Un microscope électronique à balayage type JEOL-JED-2300 couplé à l'EDX a été utilisé pour effectuer des observations à plusieurs grossissements, nous représentons dans la thèse les résultats des observations effectuées à 10 μm et 2 μm .

II.5. Analyse Thermogravimétrique couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (ATG/CDB ou ATG/DSC)

II.5.1. Définition

Le terme général d'analyse thermique désigne un ensemble de techniques qui permettent la mesure, en fonction de la température une propriété physique quelconque d'un échantillon. Ces techniques présentent souvent un caractère dynamique, c'est-à-dire les mesures s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon.

Dans notre thèse, l'analyse thermique utilisée est l'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage "ATG/CDB" connue aussi par "ATG/DSC" dont DSC vient de « Differential Scannig Calorimetry » la traduction anglaise de Calorimétrie Différentielle à Balayage.

II.5.2. Principe

II.5.2.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'ATG est définie par la propriété d'un échantillon de répondre à certains phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques par des variations de masse lorsque cet échantillon soumis à un changement de température avec une vitesse constante. L'ATG est donc une analyse quantitative.

Cette technique est principalement utilisée dans l'étude de la dégradation des matériaux. Pour réaliser ces mesures, une thermo-balance est utilisée (Figure II.12). Les échantillons sont placés dans une coupelle elle-même placée sur le portoir de la thermo-balance, le tout dans un four. La vitesse de chauffe est le principal paramètre pouvant être contrôlée, mais nous pouvons également contrôler l'atmosphère et travailler sous azote pour éviter les dégradations oxydatives.

L'analyse thermogravimétrique est souvent reportée avec sa dérivée (DTG) pour faciliter l'exploitation des résultats. Tous phénomènes de perte de masse sont logiquement correspondus à un comportement thermique spécifique observé par DSC. Le couplage ATG/DSC permet d'associer la variation de masse avec l'effet thermique correspondant (endo ou exo) et de différencier les effets thermiques sans variation de masse (fusion, transition de phase des cristaux, transition vitreuse des polymères..).

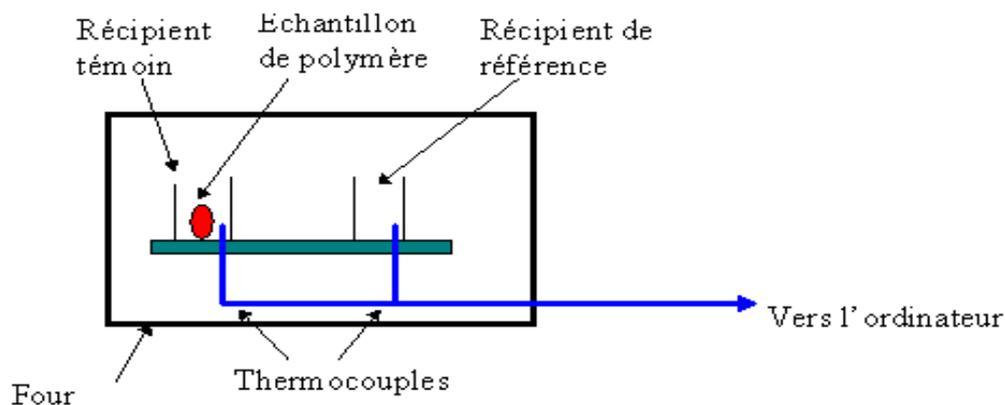


Figure II.12 : Dispositif de chauffage utilisé dans l'analyse ATG/DSC

II.5.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (CDB ou DSC):

Le principe est simple, l'appareil renferme deux creusets, l'un comme référence et l'autre contient l'échantillon à analyser. Ces 2 creusets sont dans un four que l'on chauffe jusqu'à la température choisie, habituellement à 10°C/minute. Ces creusets sont reliés à un thermocouple qui lit la température et la transmet à un ordinateur. Au fur et à mesure que l'on chauffe, la température du creuset contenant l'échantillon et celle du creuset de référence sera différente. L'ordinateur convertira ces deux températures en flux de chaleur. Cette analyse se fait sous atmosphère inerte pour éviter les réactions de l'échantillon avec l'oxygène de l'air.

Nous remarquons une similarité entre le fonctionnement de l'ATG et celui de la DSC. Pour cela, les nouveaux appareils sont des appareils couplés ATG/DSC.

La DSC peut être utilisée pour analyser une grande variété de matériaux telle que les Solides compacts (granulés, composants, moulages, etc.), les plastiques, les caoutchoucs, les résines ou autres matériaux organiques, céramiques, verres, composites, métaux et matériaux de construction, poudres telles que produits pharmaceutiques ou minéraux, Fibres, textiles, échantillons visqueux tels que pâtes, crèmes ou gels et aussi elle est utilisée pour analyser les Liquides.

Au cours de ce travail, les analyses ATG/DSC ont été effectuées à l'aide d'un appareil TA SDT Q600 muni d'un logiciel TA Instruments Universal Analysis 2000. Le logiciel nous permet de faire les calculs nécessaires dans notre travail (perde de masse à température donnée, l'aire des pics dans la DSC...).

II.6. Brunauer, Emmett et Teller (BET)

II.6.1. Théorie BET et définition

La théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) est une théorie physique permet d'expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide et permet la mesure de la surface spécifique. La surface spécifique d'un matériau veut dire toute la surface réactive incluse l'aire géométrique ou « extérieure » et d'autre part, la surface « intérieure » formée par les parois des capillaires, des pores ou des crevasses du solide [10]. La surface spécifique est la surface totale par unité de poids du corps considéré, en général, elle est mesurée en m^2/g . En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller publient pour la première fois un article sur la théorie BET [11].

La théorie BET est considérée comme une extension de la théorie de Langmuir. C'est-à-dire, passer de la théorie basée sur l'adsorption des molécules répartie sur une monocouche, en une théorie décrit l'adsorption des molécules sur plusieurs couches.

II.6.2. Principe et appareillage

La mesure de surface selon Brunauer, Emmett et Teller revient à déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche de gaz sur le solide. Connaissant la section et le nombre de molécules de gaz qui constituent la monocouche, on peut aisément calculer la surface du solide. Ces auteurs supposent que la vitesse de condensation sur la surface non couverte égale à la vitesse d'évaporation des molécules de la première couche et que toutes les couches, sauf la première, immédiatement influencée par la surface, sont équivalentes entre elles et présentent des propriétés identiques à celles du gaz liquéfié. Pour voir les équations de calcul BET, vous pouvez consulter la référence [10] dans la liste des références.

La figure II.13 représente l'appareillage volumétrique classique comporte les éléments essentiels de l'installation originalement décrite par Emmett [12]. La quantité de gaz adsorbée par l'échantillon dégazé est déterminée par mesure de la pression et de la température de volume connus de gaz avant et après adsorption. L'appareil décrit est très largement amélioré et développer due à la recherche intensive continue dans les domaines scientifiques et techniques.

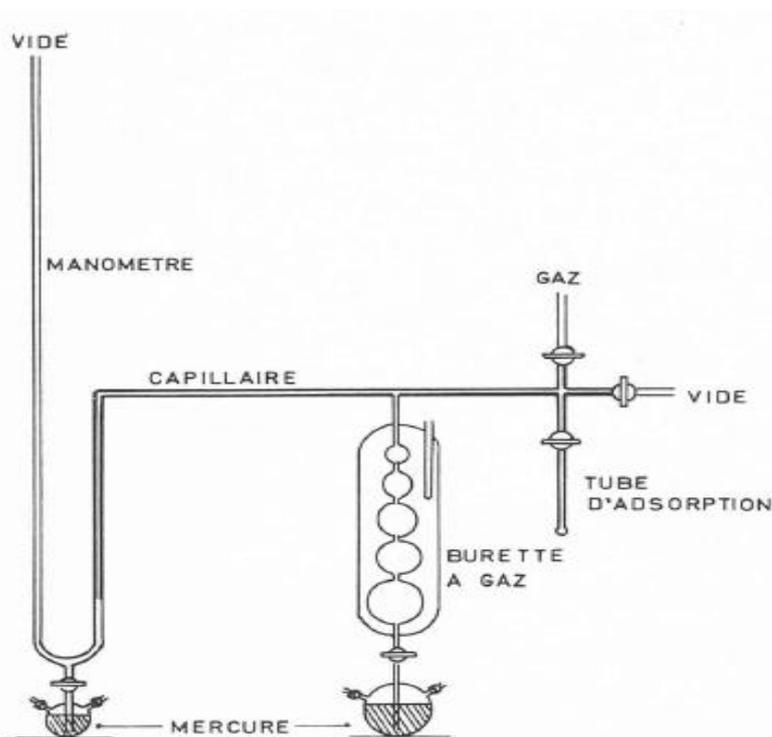


Figure II. 13 : Eléments essentiels d'une installation volumétrique classique BET

Les nouveaux appareils BET sont menés d'un logiciel qui fait tous les calculs nécessaires et donne des courbes adsorption-désorption de l'azote directement prêtes à exploiter par le chercheur. Ces courbes ressemblent à l'une des isothermes BET expliquées dans le premier chapitre (figure I.25, P.45), ceci est très important pour connaître la nature de notre matériau à analyser. Plus que la surface spécifique, en se basant sur la méthode BJH[13], ces appareils donnent la taille des pores, le volume poreux et la distribution poreuse de matériau à analyser.

La méthode BJH est découverte par les chercheurs Barrett, Joyner et Halenda en 1951. Cette méthode fait le lien entre des données thermodynamiques, l'isotherme de sorption, et des données géométriques, propriétés intrinsèques du solide, la distribution de tailles de pores. La méthode BJH est classiquement utilisée avec l'azote à 77K comme gaz adsorbant mais d'autres gaz pourraient aussi être testés.

Pour déterminer la surface spécifique, la taille des pores, la distribution des pores et le volume poreux des matériaux élaborés dans notre thèse, un appareil type NOVA 1000e a été utilisé. L'échantillon à analyser est dégazé à 100°C pendant 5 heures en présence de l'azote (N₂).

CHAPITRE III
ÉLABORATION ET
CARACTÉRISATION DES
MATÉRIAUX

III.1. Introduction

L'hydroxyapatite (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) est le minéral le plus étudié dans la famille des apatites en raison de sa similarité au minéral trouvé dans les os et les dents [1-3]. HA est utilisée dans beaucoup des domaines tels que le domaine médical et environnemental [4-9]. Ses méthodes de synthèse sont très vastes et ont fait l'objet de beaucoup des travaux. La précipitation et la neutralisation restent les plus utilisées car elles ne demandent pas des hautes températures et aussi elles sont les plus productibles [10, 11].

La morphologie, la solubilité, la pureté de l'HA sont fortement influencées par les conditions opératoires utilisées dans l'élaboration des hydroxyapatites [12,13]. En outre, la synthèse de l'HA a été réalisée en présence de diverses molécules et macromolécules telles que les polymères comme le poly(propylene fumarate), le polylactide et le copolymère (Gelatine/acide acrylique) (D. Hakimimehr et al (2005), V.A. Syusyukina, et al (2017), A. El-Hag Ali (2012)) [14-16]. D'autre part, il existe dans la littérature des travaux sur les composites hydroxyapatite/polyacrylamide non hydrolysé. Ce type des composites a été obtenus par polymérisation des monomères acrylamides en présence de l'hydroxyapatite et d'un agent réticulant comme le N,N'-méthylène bis-acrylamide [17-20].

Dans ce chapitre, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour l'élaboration et la calcination des matériaux dénommés *CPWX (HA)*, *HA/PAMH-y* et *HA-PAM-PVP-z*. Les matériaux CPWX ont été préparés par précipitation, nous ajoutons de l'acide phosphorique sur une suspension aqueuse de calcium. Par la même procédure, les matériaux HA/PAMH-y ont été obtenus, en formant les particules HA en présence de PAMH. Par polymérisation radicalaire adiabatique, le copolymère PAM-PVP a été formé en absence et en présence des particules hydroxyapatite.

Les techniques d'analyse utilisées pour caractériser les matériaux élaborés sont : la Diffraction des Rayons X (DRX), l'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV), la Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'Energie Dispersive des rayons X (MEB/EDX), la Brunauer, Emmett et Teller (BET) et l'Analyse Thermogravimétrique couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (ATG/CDB).

III.2. Synthèse et calcination des matériaux CPWX (HA)

Pour obtenir l'hydroxyapatite, quatre poudres dénommées CPWX (*CPW10* ; *CPW50* ; *CPW100* et *CPW200*) ont été préparé en voie humide par précipitation chimique. Pour cela, l'acide phosphorique H₃PO₄ avec une source de calcium composé de 80% de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ et 20% de carbonate de calcium CaCO₃ ont été utilisés. La réaction globale de la précipitation est la suivante :



La précipitation a été réalisée premièrement par la préparation d'une suspension de calcium. Pour cela, 0,067 mol de calcium est dispersé dans un volume X de l'eau (*X=10 mL ; 50 mL ; 100 mL et 200 mL*). La suspension a été agitée à 400 tr/min pendant 24 h à la température ambiante. Ensuite, un volume de 50 ml de l'acide phosphorique (0,8 mol/L) a été ajouté à la suspension avec un débit de 2 mL/min. Le rapport calcium/phosphore a été choisi selon la stœchiométrie de la réaction (1) (Ca/P = 1,67). Le mélange obtenu est laissé sous agitation magnétique continue de 750 tr/min à la température ambiante pendant 24 h. Les différentes conditions opératoires sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les conditions opératoires utilisées pour préparer les matériaux CPWX

	<i>Volume d'eau (ml)</i>	<i>pH</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Débit H₃PO₄ (ml/min)</i>	<i>Agitation (tr/min)</i>	<i>Temps de la réaction (h)</i>
<i>CPW10</i>	10	12,2	ambiante	2	750	24
<i>CPW50</i>	50	11,93				
<i>CPW100</i>	100	11,7				
<i>CPW200</i>	200	11,4				

À partir de tableau, le pH initial de la suspension est fortement basique ce qui favorise logiquement la formation de nano-hydroxyapatite. L'alcalinité du milieu est due aux bonnes propriétés du Ca(OH)₂ qui libère les ions OH⁻ induisant la dissolution du H₃PO₄ en PO₄³⁻. Après 24 h, le mélange est filtré sous vide, séché une nuit dans l'étuve à 70°C et broyé en particule fine. Le pH de filtrat est neutre ce qui indique la consommation totale de l'acide phosphorique.

Les poudres CPWX ont été calcinées pendant 2 heures à différentes températures ($T= 100^{\circ}\text{C}$; 200°C ; 400°C ; 600°C ; et 800°C) avec une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour obtenir les matériaux CPWXT. Le protocole expérimental de synthèse des CPWX est résumé dans la figure III.1.

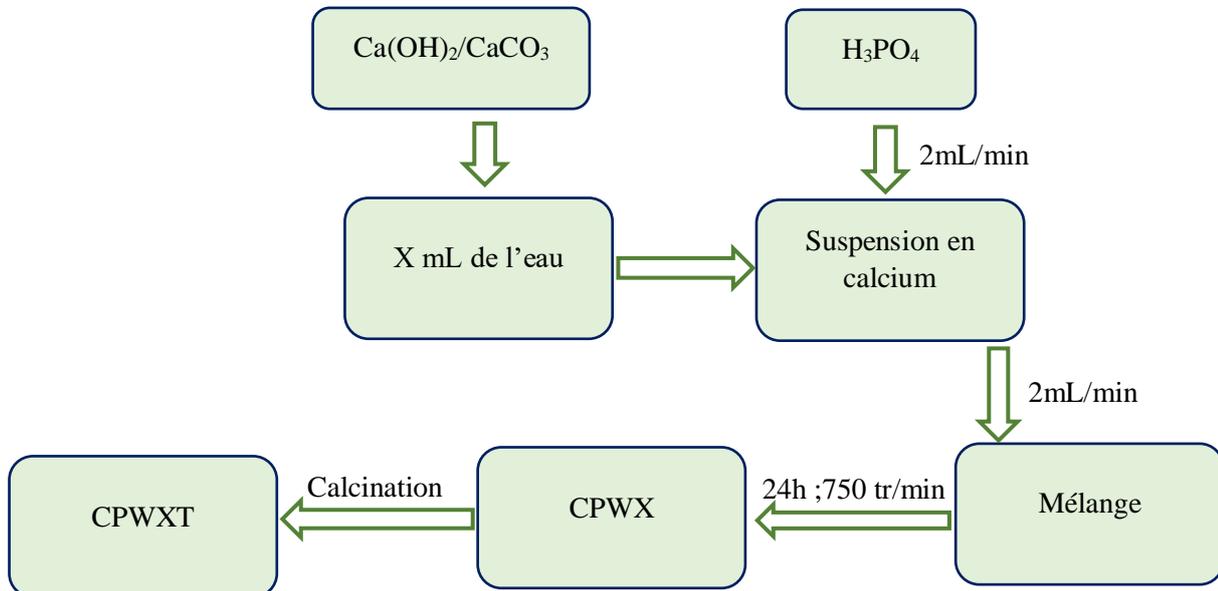


Figure III.1 : Protocole expérimental de synthèse des CPWX

III.3. Caractérisations des CPWX

III.3.1. Caractérisation par IRTF

Les phosphates de calcium (CP) subissent différentes transformations pour obtenir l'HA en passant par le phosphate dicalcique dihydraté [DCPD, brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] et/ou phosphate dicalcique anhydre [DCPA, monérite, CaHPO_4] et/ou phosphate octacalcique [OCP, $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] [13, 21, 22].

La figure III.2 montre la présence d'une bande large de 2600 cm^{-1} à 3700 cm^{-1} dans CPW50, CPW100 et CPW200 due à l'élongation des liaisons OH de l'eau adsorbée dans certains types de phosphate de calcium (CP) tel que l'HA et l'OCP. Cette bande existe dans CPW10 dans le même intervalle de nombre d'ondes mais avec plusieurs pics à 3560 cm^{-1} , 3483 cm^{-1} , 3271 cm^{-1} , 3156 cm^{-1} et 2957 cm^{-1} . La présence des pics mentionnés est expliquée par l'élongation des OH de l'eau structurale dans la brushite (DCPD) [23, 24].

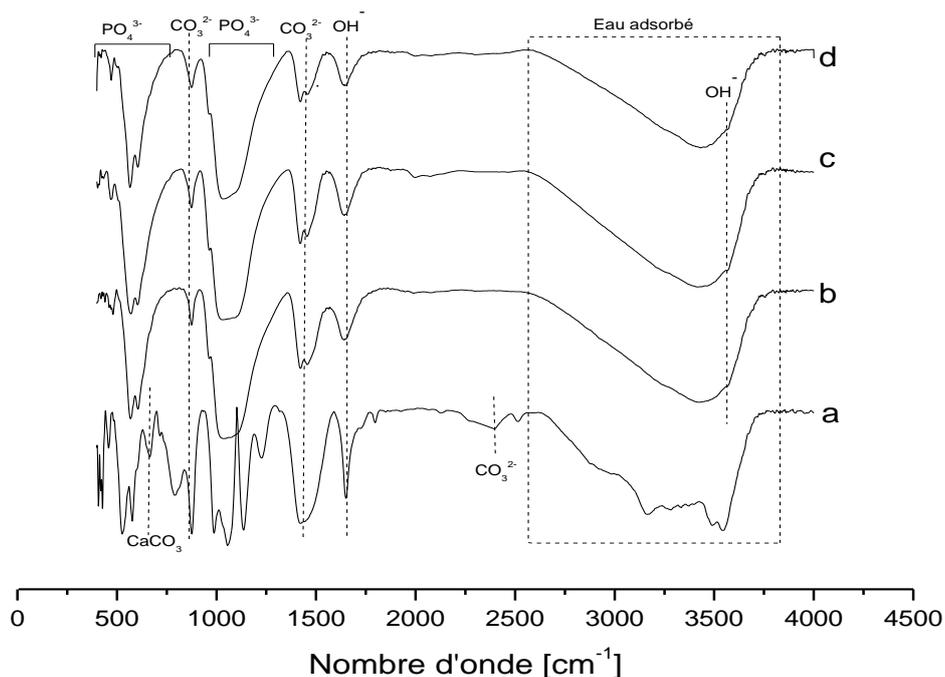


Figure III.2 : Spectre IRTF du (a) CPW10, (b) CPW50, (c) CPW100 et (d) CPW200

Un très petit pic noté à 3566 cm^{-1} dans CPW50, CPW100 et CPW200 attribué à l'élongation des OH à la surface des cristallites de l'hydroxyapatite nous confirme la formation de l'HA. Nous pouvons également observer dans les quatre matériaux une bande d'absorption à 1636 cm^{-1} attribuée aux vibrations de flexion de l'eau [25, 26].

La formation de l'HA dans CPW50, CPW100 et CPW200 est aussi noté par la bande large et intense alentour 1100 cm^{-1} et le pic à 575 cm^{-1} qui sont propres aux groupements phosphates [26, 27]. Cependant, la bande à 1100 cm^{-1} est remplacée par différentes bandes à 984 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} et 1143 cm^{-1} dans le matériau CPW10 caractérisant la vibration des groupements phosphates de la brushite [24]. Le petit pic observé dans tous les CPWX à 480 cm^{-1} est attribué à la distorsion asymétrique de PO_4^{3-} [28]. D'autre part, nous remarquons dans la figure III.2 (b, c et d), la présence des bandes caractéristiques aux carbonates situées à 1422 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} et 875 cm^{-1} .

X. Guo et al, M. A. Giardin et al ont rapporté dans leurs travaux que le mode d'étirage des groupements carbonyles des carbonates être alentour de 1550 cm^{-1} , 1457 cm^{-1} et 880 cm^{-1} dans le cas d'une hydroxyapatite type A (quelques OH^- sont substitués par CO_3^{2-}). Pour une HA type B (quelques OH^- sont substitués par CO_3^{2-}), le mode d'étirage des groupements carbonyles est obtenu à 1462 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} , 876 cm^{-1} [28, 29].

Dans notre travail, à partir de la position des bandes attribuées aux carbonates (1422 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} et 875 cm^{-1}), les poudres CPW50, CPW100 et CPW200 contiennent de l'HA type B. En conséquence, les ions carbonates substituent quelques groupements phosphates dans la structure apatitique. La présence des carbonates dans la structure des CPWX est expliquée par l'alcalinité du milieu qui sert à dissocier le CO_2 en CO_3^{2-} durant la précipitation des matériaux CPWX (voir la réaction 1).

Dans le cas de CPW10, les deux pics à 1422 cm^{-1} et 1456 cm^{-1} ont été remplacés par une bande large à 1434 cm^{-1} due à la forte teneur en carbonate. L'intensité de cette bande peut assigner au carbonate de calcium non réagi. Par comparaison, la plus petite bande propre aux carbonates est trouvée dans CPW200 qui est formée dans le milieu le plus dilué (le moins basique). Par contre, la plus intense existe dans le CPW10 qui formé dans le milieu le plus concentré en source de calcium.

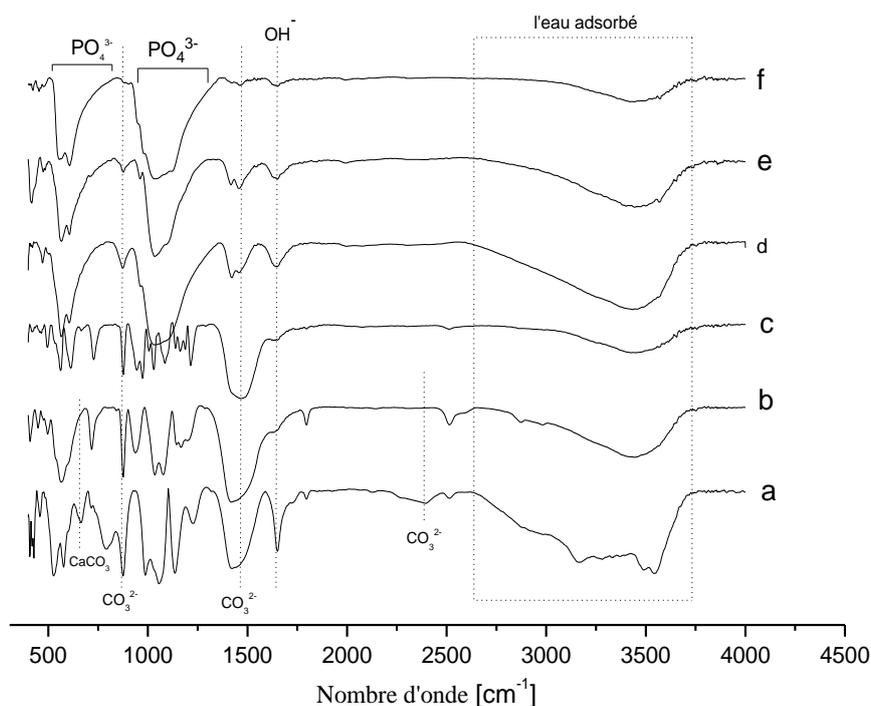


Figure III. 3: Spectre IRTF du (a) CPW10, (b) CPW10400, (c) CPW10800, (d) CPW200, (e) CPW200400 et (f) CPW200800

Pour envisager l'effet de la dispersion de notre source de calcium sur la qualité des matériaux CPWX après la calcination, nous avons caractérisé par IRTF les produits calcinés CPW10400, CPW10800, CPW200400 et CPW200800. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.3. La première remarque est la diminution significative de l'aire de la bande entre 2600 cm^{-1}

¹ et 3700 cm⁻¹. Cette diminution implique la désorption des molécules d'eau et la déshydratation des différentes formes de phosphate de calcium qui présentent dans CPWX.

Dans le cas de CPW10, nous remarquons aussi la disparitions de tous les pics existant entre 2600 cm⁻¹ et 3700 cm⁻¹. Ces derniers sont remplacés par une petite bande entre 3100 cm⁻¹ à 3600 cm⁻¹. Nous pouvons expliquer ce résultat par la déshydratation de la DCPD et sa transformation structurale en monétite DCPA qui transforme elle-même à une autre phase plus stable thermodynamiquement au fur et à mesure que la température augmente.

Par ailleurs, les bandes 1422 cm⁻¹, 1456 cm⁻¹, 876 cm⁻¹ sont presque disparues dans le matériau CPW200800 par contre ils existent dans le matériau CPW200400. Cette diminution dans l'intensité des bandes indique que la décarbonation de matériau a lieu entre 400°C et 800°C. Concernant le CPW10, la bande large à 1434 cm⁻¹ existe dans le matériau calciné même à 800°C. Donc, nous pouvons dire que les carbonates sont bien confinés dans la structure.

III.3.2. Caractérisation par DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode utilisée pour identifier les phases cristallines d'un composé, elle donne des informations très utiles et précises sur la cristallinité, la pureté et les paramètres cristallins d'un matériau. Les diagrammes de diffraction des rayons X sont représentés dans la figure III.4.

Les phases présentes dans chaque matériau ont été déterminées par comparaison avec les diffractogrammes propres à chaque phase pure. Les diffractogrammes de chaque phase pure sont tirés au moyen de ICDD " *International Centre for Diffraction Data* " référence *PDF card n° 01-072-9863, 09-0077, 26-1056, 04-733 et 00-047-1743* pour l'HA carbonatée, DCPD, OCP, Ca(OH)₂ et CaCO₃ respectivement.

Le diffractogramme du CPW10 nous montre la présence de principaux pics attribués à l'hydroxyapatite carbonatée avec l'existence des phases secondaires qui sont : DCPD, OCP, Ca(OH)₂ et CaCO₃. Les pics à 18° et 30° attribués à Ca(OH)₂ et CaCO₃ confirment que les réactifs contenant dans la suspension de calcium n'ont pas réagi totalement.

D'autre part, le diffractogramme propre au CPW50 contient tous les pics de diffraction de l'HA carbonatée. Des traces de l'oxyde de calcium et de carbonate de calcium ont été détectées. Pour les deux matériaux CPW100 et CPW200 et comme le montre la figure III.4, une HA monophasée a été formée, la structure de cette HA est $Ca_{10}(PO_4)_{5.64}(CO_3)_{0.66}(OH)_{3.03}$; Avec

$Ca/P= 1,71$ et $C/P=0,11$. Nous concluons donc que la bonne dispersion de la suspension aqueuse en calcium sert à former une hydroxyapatite pure et monophasée.

M.A. Giardina et al [29] ont rapporté que les pH alcalins favorisent la formation de HA sans passer par la DCPD comme intermédiaire. D'autre part, la synthèse de DCPD demande un pH acide [17]. Dans notre étude, nous avons obtenu un résultat surprenant qui est la formation de la brushite (DCPD) dans le milieu le plus alcalin. La formation et la stabilisation du DCPD dans CPW10 est expliquée par l'acidité apportée quand l'acide phosphorique était ajouté. En effet, dans le cas de faible volume d'eau (X), la réaction entre l'acide phosphorique et le calcium devient très rapide et se fait avant la décomposition de H_3PO_4 en triacide. En conséquence, l'obtention de la brushite (DCPD) est favorable. De plus, la mobilité des réactifs utilisés pour la préparation de CPW10 est limitée, ceci veut dire la formation des domaines acides pendant un temps suffisant pour stabiliser la DCPD.

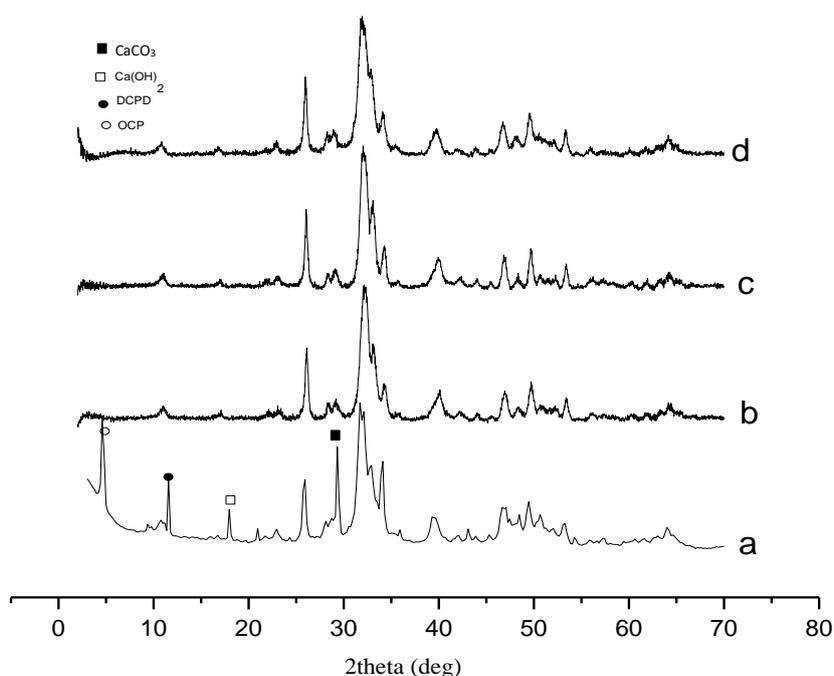


Figure III. 4: Spectre DRX du (a) CPW10, (b) CPW50, (c) CPW100, (d) CPW200

Le tableau III.2 représente les paramètres et le volume de la maille cristalline et la densité de la phase HA qui existe dans les matériaux CPW50, CPW100 et CPW200. Les paramètres « a, b et c » sont très proches aux paramètres donnés dans la littérature. Nous remarquons aussi à partir du tableau que le « X » c'est-à-dire le volume de l'eau à un effet sur le volume de la maille cristalline. Ce dernier augmente avec l'augmentation de volume d'eau.

Tableau III.2 : Les propriétés de la maille cristalline de la phase HA dans les matériaux CPWX

	a=b (Å)	c (Å)	v(Å ³)	d
HA théorique	9,432	6,881	/	3,2
CPW10	/	/	/	/
CPW50	9,372831	6,851039	521,229086	3,274
CPW100	9,383338	6,858535	522,969953	3,263
CPW200	9,425633	6,866316	528,293830	3,230

III.3.3. Caractérisation par MEB/EDX

MEB/EDX est une technique qui donne des informations sur la surface d'un échantillon, y compris la morphologie et la composition chimique d'une zone bien déterminée de cette surface. La figure III.5 représente la morphologie des CPWX et CPWXT.

La structure irrégulière avec une large distribution des grains est observée dans CPW10 et CPW50. Les grains de très petite taille sont les carbonates de calcium et l'hydroxyde de calcium non réagis observé déjà par la DRX. En revanche, les surfaces du CPW100 et CPW200 sont moins hétérogènes. L'observation de CPW200 à 2 µm montre la présence des grains de taille entre 2 µm et 4 µm. De plus, la figure montre aussi que la surface des matériaux devient plus homogène après calcination.

L'analyse des surfaces à 10 µm par EDX nous permet de détecter la présence du calcium (Ca), du phosphore (P), d'oxygène (O) et du carbone (C). Les rapports molaires finaux C/P et Ca/P sont calculés pour chaque matériau et regroupés dans le tableau III.3.

Les rapports Ca/P sont 1,41 ; 1,40 ; 1,40 pour respectivement CPW50, CPW100 et CPW200. Ces valeurs indiquent une déviation négative par rapport au rapport initial 1,67 ce qui implique la présence de l'hydroxyapatite avec une surface déficitaire en calcium. L'hydroxyapatite déficitaire en calcium est obtenue lorsque les carbonates remplacent des groupements phosphates dans l'HA. Ceci est en bon accord avec le résultat obtenu par IRTF et DRX, où nous avons confirmé que notre HA est une HA type B.

Dans le cas de CPW10 qui contient la DCPD, l'OCP, le CaCO₃ et le Ca(OH)₂, le rapport Ca/P est supérieur à la valeur 1,67. Selon la littérature, le DCPD a un rapport molaire Ca/P égal à 1, ce qui traduit logiquement par un rapport Ca/P inférieur à la valeur stœchiométrique (1,67). Mais dans notre cas le Ca/P est supérieur à la valeur 1,67 indiquant une forte teneur en CaCO₃ et Ca(OH)₂.

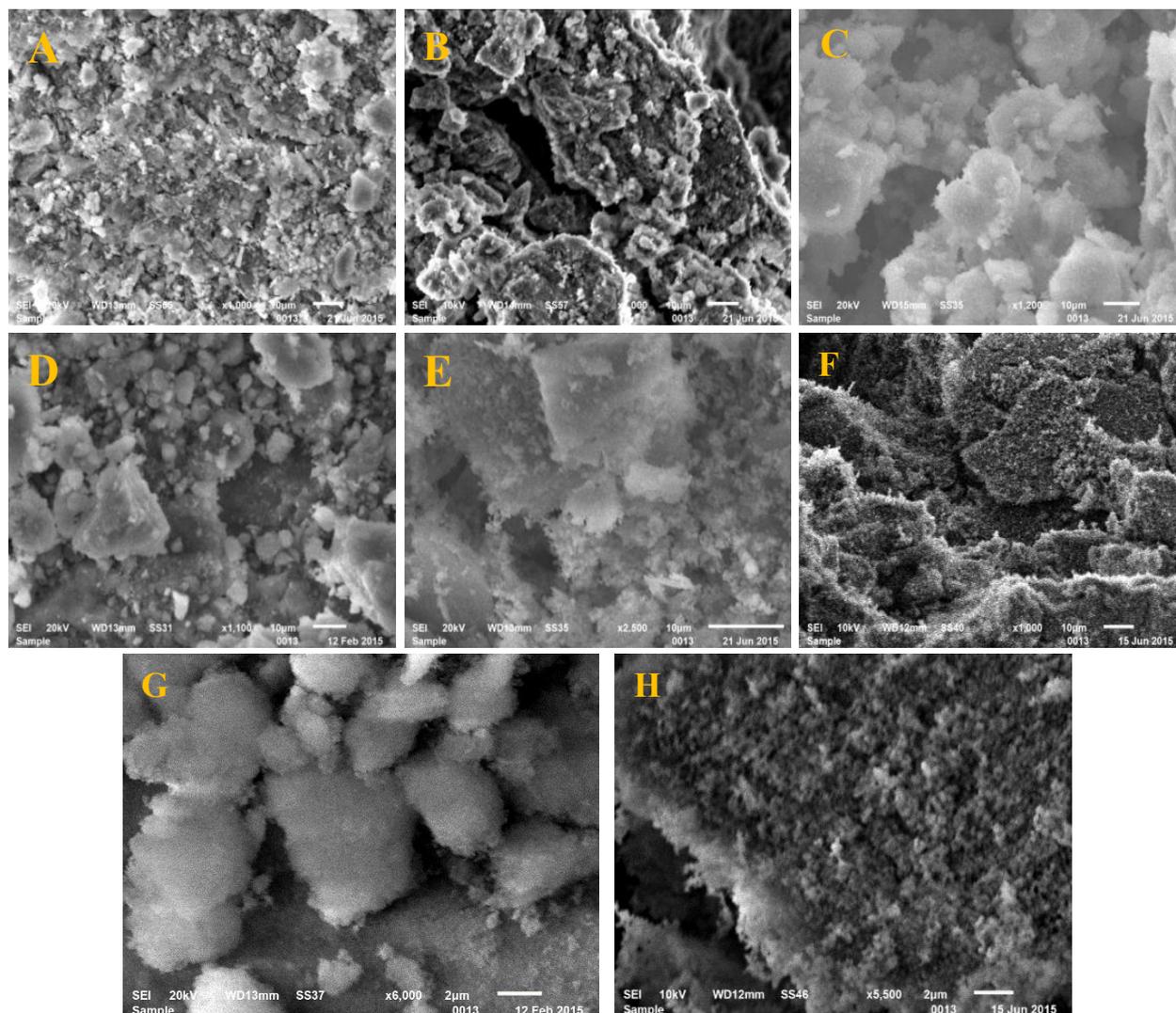


Figure III.5 : Les observations par MEB du (A) CPW10, (B) CPW50, (C) CPW100, (D) CPW200, (E) CPW10800 et (F) CPW200800 à 10 μm ; et du (G) CPW200, (H) CPW200800 à 2μm

C'est connu d'après la littérature que l'HA a une grande affinité aux molécules d'H₂O et de CO₂. À partir de tableau III.3, nous pouvons remarquer que les rapports **C/P** sont très importants et dépassant le « 1 ». Connaissant que l'EDX est une analyse propre à la surface, nous présumons que ce taux important en carbone reflète le carbone adsorbé et pas le carbone

structural, car, un rapport **C/P>1** n'existe même pas dans le réactif de départ. À partir de la structure de l'HA déterminée par DRX qui est $Ca_{10}(PO_4)_{5.64}(CO_3)_{0.66}(OH)_{3.03}$; Avec **Ca/P= 1.71** et **C/P=0.11** qui sont des rapports structuraux, nous déduisons que l'intérieur et la surface des matériaux n'ont pas la même structure minérale.

Tableau III.3 : La composition de la surface des CPWX et CPWXT

	Ca (%)	P (%)	O (%)	C (%)	C/P	Ca/P
CPW10	17,45	10,19	57,35	15,01	1,47	1,71
CPW50	17,78	12,57	55,60	14,05	1,12	1,41
CPW100	16,30	11,67	58,26	13,77	1,18	1,40
CPW200	16,74	11,94	57,44	13,88	1,16	1,40
CPW10800	18,90	10,57	54,84	15,69	1,48	1,79
CPW200800	24,65	16,76	53,93	4,66	0,28	1,47

Après calcination à 800°C, le rapport Ca/P augmente que ce soit dans CPW10800 ou CPW200800. Cette augmentation est expliquée par la transformation des CPWX à une hydroxyapatite plus stœchiométrique sous effet de la température. En effet, la DCPD et l'HA peuvent subir plusieurs transformations qui seront discutées dans la partie qui suit (ATG/DSC).

III.4. Stabilité thermique des CPWX

La figure III.6 montre que les CPWX ont un comportement thermique similaire. La majorité de processus est endothermique indique une perte de masse continue en fonction de la température. Nous remarquons aussi la présence de deux pics endothermiques dans le CPW10, le premier à 189,73 °C accompagné à une chaleur de 185,3 J/g. Le deuxième est observé à 691,72°C avec une chaleur égale à 282,0 J/g.

L'analyse thermogravimétrique nous permet d'obtenir des informations précis et rapide sur la composition d'un matériau grâce à son comportement thermique spécifique. La figure III.7 représente les courbes thermogravimétriques ATG des CPWX entre 50°C et 1000°C. Les pertes de masse à 1000 °C sont 27,39 % ; 10,59 % ; 6,83 % et 7,89 % pour CPW10, CPW50, CPW100 et CPW200 respectivement. La perte de masse W_{T300} % est similaire dans CPW50, CPW100 et CPW200. Cette perte de masse est expliquée par la désorption des molécules H₂O adsorbées et confinées entre les grains des CPWX.

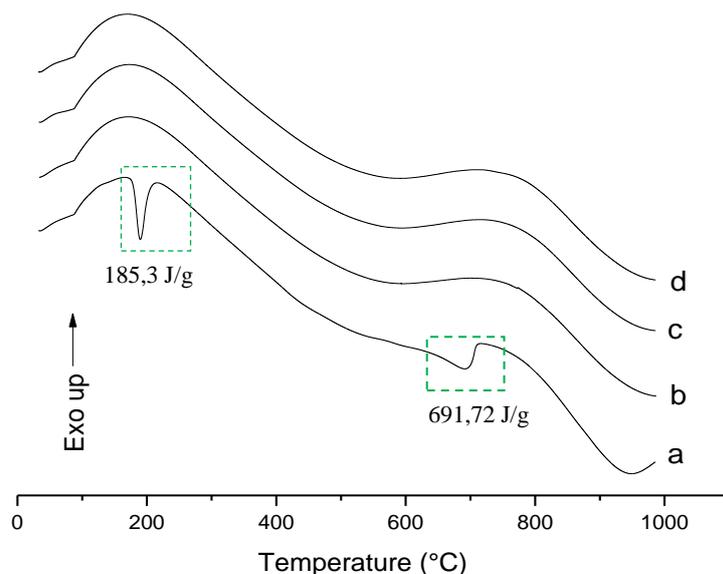
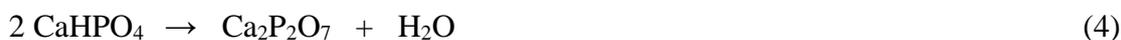
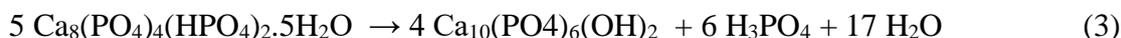


Figure III.6: Thermogrammes DSC du (a) CPW10, (b) CPW50, (c) CPW100 et (d) CPW200

Le CPW10 est caractérisé par la présence de trois pertes de masse rapide Tr1, Tr2 et Tr3. Le Tr1 est expliqué par la déshydratation de la brushite (DCPD ; $\text{Ca}(\text{HPO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). M. Sadat-Shojai et al. [13] ont rapporté que la brushite (DCPD) se transforme en monétite (DCPA ; CaHPO_4) en phase solide à une température entre 120°C - 200°C selon la réaction 2. D'autre part, les phosphates octacalcique (OCP ; $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) subissent aussi une déshydratation à la température Tr1 pour transformer à l'hydroxyapatite, selon l'équation (3) rapportée par D. G. Nelson et al. [30].

La monétite formée selon l'équation (2) se transforme elle-même en pyrophosphate de calcium ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) entre 390°C - 454°C selon l'équation (4) [31]. Cette transformation est accompagnée par une perte de masse Tr2 (Figure III.7).



Le deuxième pic endothermique enregistré dans la DSC à 691.72°C correspondant à la perte de masse rapide Tr3 qui est certainement due à la dégradation thermique de carbonate de calcium et sa transformation en oxyde de calcium selon la réaction (5). La présence des carbonates de calcium est déjà détectée par IRTF et confirmée par DRX et EDX. L'ATG nous offre la possibilité de doser approximativement le CaCO_3 . Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.4.



La quantité de CaCO_3 la plus importante est obtenue pour CPW10, elle est de 21,34 %. Cette valeur confirme que les carbonates de calcium ne sont pas décomposés lors de la réaction de précipitation. Donc, l'acide phosphorique consomme préférentiellement l'hydroxyde de calcium. Nous concluons alors qu'en milieu très alcalin, l'hydroxyde de calcium a un effet défavorable sur la décomposition de carbonate de calcium en bi-cation et bi-anion.

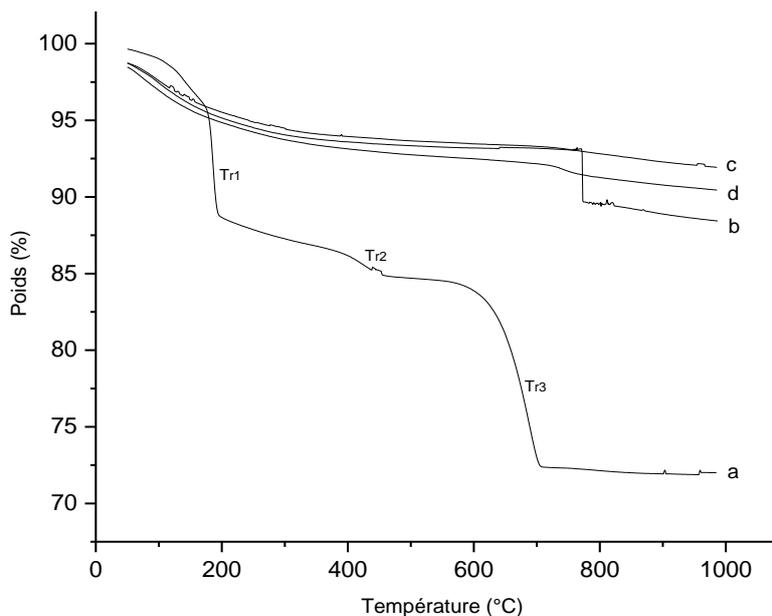


Figure III.7: Thermogramme ATG du (a) CPW10, (b) CPW50, (c) CPW100 et (d) CPW200

Au-delà de Tr_3 , la perte de masse remarquée dans CPW10 est expliquée par la réaction entre les ions OH^- de l'apatite et les $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ selon la réaction (6) [32]. La déshydratation des différentes cristallites de l'HA est aussi possible dans cet intervalle de la température, selon la réaction (7) [32].



La perte de masse dans CPW50 est de 3,44 % (W_{Tr_3} %) à 770,83 °C correspondant aux carbonates de calcium qui présentent avec un pourcentage de 6.14%. La température nécessaire pour décomposer ces carbonates est supérieure à celui nécessaire pour décomposer les carbonates contenants dans le matériau CPW10. Nous déduisons alors que les CaCO_3 existants dans CPW50 sont piégés et enrobés par les grains de l'hydroxyapatite.

Une perte de masse rapide entre 719°C-776°C est évaluée pour CPW100 et CPW200. Cette perte est liée à la décarbonation de l'hydroxyapatite présente comme monophase dans les matériaux. Au-delà de 776°C, la déshydratation des différentes cristallites de l'HA est possible (réaction (7)).

Tableau III.4: Tableau récapitulatif des résultats ATG. W_{T300} %: perte de masse à 300°C ; W_{T1000} %: perte de masse à 1000°C; $W_{T_{r1}}$ %: perte de masse rapide T_{r1} ; $W_{T_{r2}}$ %: perte de masse rapide T_{r2} ; $W_{T_{r3}}$ % (CO_2 %): perte de masse rapide T_{r3}

	W_{T300} %	W_{T1000} %	$W_{T_{r1}}$ %	$W_{T_{r2}}$ %	$W_{T_{r3}}$ % (CO_2 %)	$CaCO_3$ %
CPW10	12,04	27,39	6,95	1,65	11,96	21,34
CPW50	3,87	10,59	/	/	3,44	6,14
CPW100	3,61	6,83	/	/	0,5	0
CPW200	3,95	7,89	/	/	0,88	0

III.5. Transformation du CPW10 vers une structure apatitique

Le matériau le plus différent des CPWX en matière de composition et de comportement thermique est le CPW10. Le CPW10 contient l'HA avec différentes phases secondaires (DCPD, OCP, $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$). En se basant sur plusieurs études qui ont montré la transformation d'un type de phosphate de calcium vers un autre sous des conditions bien définies, nous avons présagé qu'il avait la possibilité d'une nouvelle réaction entre la source de calcium non réagi et l'OCP et/ou la DCPD pour donner de l'hydroxyapatite.

C. Oliveira et al [33] ont montré que la précipitation de la brushite se fait en trois étapes. La première étape est la formation de l'hydroxyapatite, la deuxième est la transformation de HA en DCPD et la dernière étape c'est la stabilisation de DCPD et la croissance des cristaux. La transformation d'OCP vers HA a été aussi étudiée par R. Xin et al [34] qui ont montré que les phosphates octacalcique (OCP) se transforment, en phase solide, en Hydroxyapatite (HA).

En outre, la transformation de la brushite DCPD en HA en présence des bi-cations Ca^{2+} a été étudiée précédemment par R. Stulajterova et L. Medvecký [22]. Par conséquent, notre but dans cette partie est de répondre à la question suivante : **est-ce que le CPW10 peut évoluer vers une structure apatitique ?**

Pour répondre à la question posée, nous avons mis une masse de 2g de CPW10 dans 50 ml de l'eau bi-distillée. La suspension a été agitée à 700 tr/min pendant 24h. Le pH de cette suspension est 7,41. Après 24 h la suspension a été filtrée sous vide ensuite elle a été séchée une nuit dans l'étuve à 60°C. Le solide récupéré est dénommé CPW10Tr c'est-à-dire CPW10 transformé. Le CPW10Tr a été caractérisé par DRX et par ATG/DSC

La figure III.8 représente les résultats obtenus avec la DRX. Par comparaison entre le diffractogramme (a) et (c), nous pouvons bien remarquer la disparition des pics de diffraction centrés à $2\theta = 3^\circ$, 12° , 18° et 29° correspondants respectivement à l'OCP, DCPD, Ca(OH)_2 et CaCO_3 . Ce qui confirme la transformation de toutes ces phases en structure apatitique.

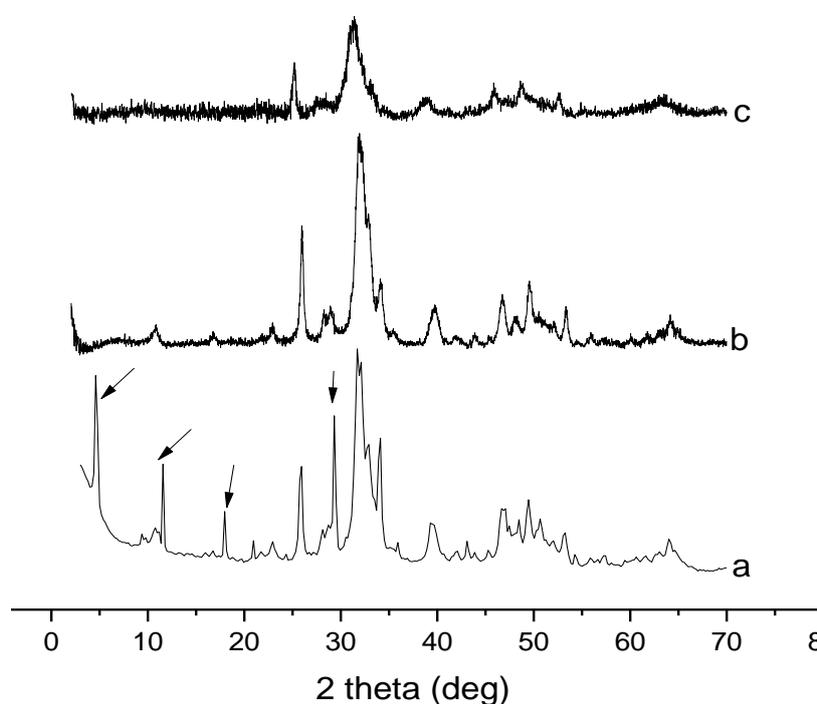


Figure III. 8: Diffractogramme DRX du (a) CPW10, (b) CPW200, (c) CPW10Tr

D'autre part, les pics observés dans le diffractogramme (a) ont la même position des pics propres au matériau CPW200 contenant l'HA monphasée. Donc, la structure cristalline de CPW10Tr est similaire à celle de CPW200. La différence est au niveau de l'intensité des pics ce qui est expliqué par un faible taux de cristallinité de matériau CPW10Tr par rapport au CPW200.

Les résultats obtenus par ATG/DSC sont représentés dans la figure III.9 et la figure III.10. Le comportement thermique de CPW10Tr est très similaire à celui de CPW200 avec la disparition de Tr1, Tr2 et Tr3 attribué à la brushite et aux carbonates de calcium. Ce qui est accompagné avec la disparition des deux pics endothermiques dans le CPW10Tr par rapport au CPW10.

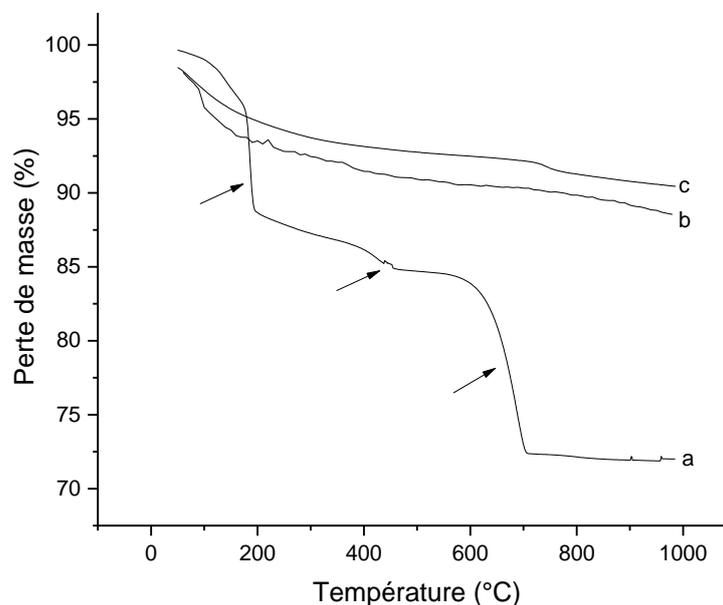


Figure III.9: Thermogramme ATG du (a) CPW10, (b) CPW200, (c) CPW10tr

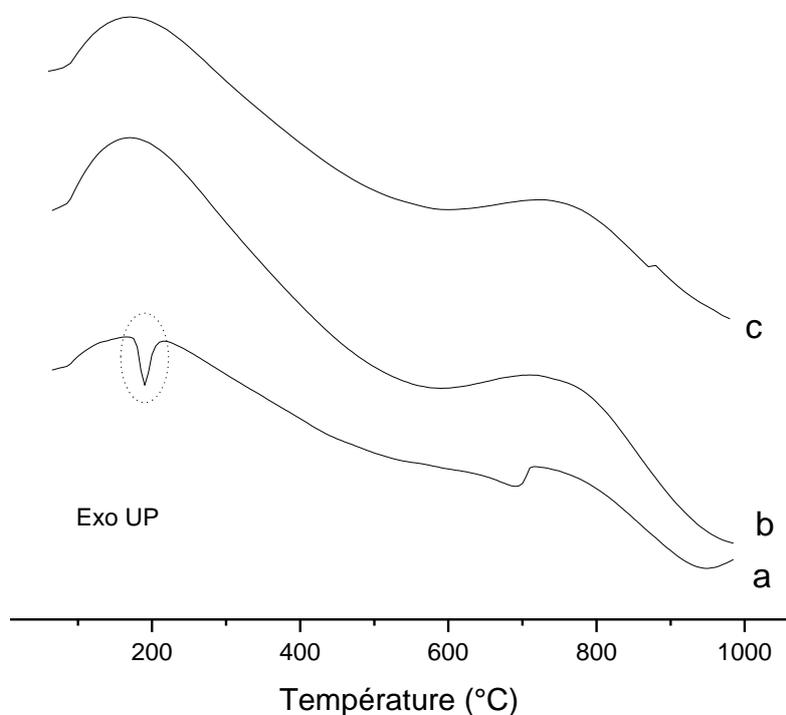


Figure III.10: Thermogramme DSC du (a) CPW10, (b) CPW200, (c) CPW10tr

III.6. Synthèse et calcination des matériaux composites HA/PAMH-y

III.6.1. Synthèse des composites HA/PAMH-y

Dans le but d'obtenir des composites l'hydroxyapatite/polymère, nous avons utilisé le polyacrylamide partialement hydrolysé (PAMH). Le taux d'hydrolyse du PAMH est 27% déterminé par résonance magnétique nucléaire (RMN) dont la structure est donnée par la figure III.11. La figure montre qu'il y a la possibilité de protonation comme la possibilité d'une déprotonation, tout dépend de pH du milieu utilisé pour solubiliser le copolymère.

Le PAMH utilisé est connu par le nom commercial AD37, il est commercialisé par Rhône-Poulenc Company. Sa masse viscosimétrique (M_v) est de $2,48 \cdot 10^6$ g/mol, cette masse est confirmée par diffusion de la lumière (DDL). La température de transition vitreuse T_g du copolymère est de 185°C déterminé par ATG.

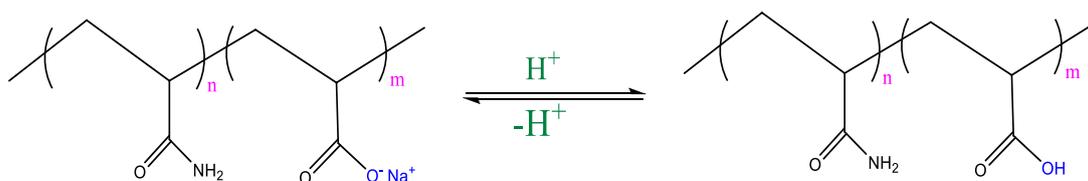
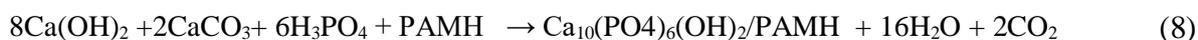


Figure III.11 : Structure chimique du polyacrylamide partialement hydrolysé (PAMH)

Pour arriver au composite Hydroxyapatite/polyacrylamide partialement hydrolysé abrégé par **HA/PAMH-y** où le « y » représente le pourcentage massique initial du PAMH par rapport à l'HA, la préparation *in situ* de l'hydroxyapatite **HA** en présence du copolymère **PAMH** a été utilisée. La réaction de la préparation *in situ* est la suivante :



Pour élaborer les HA/PAMH-y, une solution de PAMH avec la concentration désirée a été préparée. Pour cela, une masse bien déterminée de PAMH a été mis dans 200 mL de l'eau bi-distillée et agitée pendant un temps varie entre 24 h et 72 h. Ce temps dépend de la quantité de copolymère à solubiliser. Les quantités et les concentrations de PAMH utilisée pour l'élaboration de chaque matériau HA/PAMH-y sont représentées dans le tableau III.5.

Ensuite, nous avons ajouté 0,067 mol de notre source de calcium contenant 80% de l'hydroxyde de calcium et 20% de carbonate de calcium à la solution de PAMH. Pour mélanger le calcium avec la solution du PAMH nous avons besoin d'une agitation magnétique dans la gamme des concentrations de 0 g/L à 1g/L. Par contre pour les deux concentrations 10g/L et 25 g/L, nous avons besoin d'une agitation mécanique afin d'arriver à une suspension laiteuse suivie par une agitation magnétique à 400 tr/min pendant 24 h.

Ensuite, 50 ml de l'acide phosphorique (0.8 mol/L) a été ajouté à la suspension avec un débit de 2 ml/min. Le rapport calcium/phosphore a été maintenu à la valeur stœchiométrique Ca/P=1,67. Le mélange obtenu a été agité à température ambiante pendant 24 h à 750 tr/min sauf le cas des mélanges préparés avec une concentration élevée en PAMH (10 g/L et 25 g/L) où nous avons utilisé 1000 tr/min.

Après 24 h d'agitation, chaque mélange a été filtré sous vide. Les matériaux avec un faible taux de polymère ont été séchés une nuit dans l'étuve à 70°C puis broyé en particules fines à l'aide d'un broyeur mécanique. Les deux composites HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75 ont été séché tous d'abord dans le dessiccateur ensuite dans l'étuve.

Comme représente le tableau III.5, plusieurs composites HA/PAMH-y ont été obtenus par la variation de la concentration du copolymère. Cette dernière sert à varier le rapport massique initial entre la source de calcium et le PAMH. Par conséquent, nous pouvons également déterminer le rapport massique initial entre le PAMH et l'hydroxyapatite qui est notre « y ». Pour déterminer le « y », nous avons apporté nos calculs à l'hydroxyapatite synthétisée sans PAMH, c'est-à-dire nous repérons les calcule à HA réf qui est le matériau CPW200. Le rapport massique initial entre le PAMH et l'HA a été varié de 0,3% jusqu'à 75%.

III.6.2. Calcination des composites HA/PAMH-y

Les composites HA/PAMH-y ont été calcinés à différentes températures pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage de 5°C/min de 50°C à 1000°C. La calcination nous permis d'arriver aux matériaux nommé HA/PAMH-y-T, où « T » représente la température de la calcination. Les températures de calcination utilisées sont les suivantes : 100°C, 200°C, 400°C, 600°C et 800°C. Les matériaux calcinés ont été caractérisés avec IRTF, MEB/EDX et par BET afin d'investiguer l'effet de la calcination sur la dégradation de copolymère et sur les propriétés des matériaux HA/PAMH-y notamment la porosité.

Tableau III.5 : Tableau représente la masse de PAMH (m_{PAMH}), la concentration massique de PAMH (C_{PAMH}), le rapport massique initial entre le PAMH et la source de calcium ($m_{\text{PAMH}}/m_{\text{Ca}}$), le rapport massique initial entre le copolymère et l'hydroxyapatite ($y = m_{\text{PAMH}}/m_{\text{HA}}$ *), le % massique initial du PAMH dans chaque HA/PAMH-y (PAMH_i (%)) et vitesse d'agitation pour préparer la suspension de calcium en PAMH (Agitation tr/min).

	m_{PAMH} (g)	C_{PAMH} g/L	$m_{\text{PAMH}}/m_{\text{Ca}}$ (%)	y (%)	PAMH_i (%)	Agitation** tr/min
HA	0	0	0	0	0	750
HA/PAMH-0.3	0,02	0,1	0,4	0,3	2,98	750
HA/PAM-0.75	0,05	0,25	1	0,75	0,74	750
HA/PAMH-1.5	0,1	0,5	2	1,5	1,47	1000
HA/PAMH-3	0,2	1	4	3	2,90	1000
HA/PAMH-30	2	10	40	30	23,01	30000
HA/PAMH-75	5	25	100	75	42,77	30000

* : La masse de l'HA (m_{HA}) utilisée dans les calculs est égale à 6,69 g qui est la masse obtenue en préparant le CPW200 (HA réf dans cette partie) à partir de 0,067 mol de calcium et 0,04 mol de phosphate. Ces quantités mentionnées sont conservés dans l'élaboration de tous les matériaux HA/PAMH-y.

** : Agitation magnétique jusqu'à 1000 tr/min ; Agitation à 30000 tr/min est une agitation mécanique.

III. 7. Mécanisme proposé pour la formation des HA/PAMH-y et HA/PAMH-y-T

III.7.1. Préparation de la solution du PAMH

La figure III.12 représente le comportement du PAMH en solution. Lorsque nous mettons le copolymère dans l'eau, les chaînes avec une conformation initiale « pelote » (figure III.12 (a)) subissent un phénomène de gonflement expliqué par la pénétration des molécules d'eau dans la pelote et donc l'augmentation de volume et de rayon de giration (figure III.12 (b)). Lorsque la quantité des molécules d'eau diffusées est importante, le PAMH passe complètement à la conformation des chaînes ouvertes (la figure III.12 (c)). Ce phénomène est assuré par les charges négatives du PAMH apparaissant dans l'eau. Ces charges localisées dans les groupements carboxylates sont l'origine des forces de répulsion électrostatiques dans le copolymère et donc elles sont la cause de l'ouverture des chaînes.

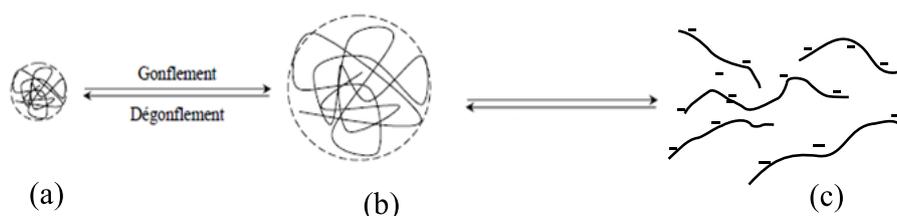


Figure III.12 : Changement de la conformation du PAMH de pelote vers les chaînes ouvertes

L'ouverture des chaînes de PAMH est accompagnée par une augmentation de la viscosité du milieu. Cette augmentation est très marquée pour les deux concentrations 10 g/L et 25 g/L utilisées pour préparer le composite HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75 respectivement. Nous avons réalisé des analyses par un *rhéomètre Brookfield model DV-III+* pour déterminer la viscosité dynamique des solutions PAMH. Les résultats représentés dans la figure III.13 montrent clairement que la viscosité dynamique diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement d'une part. D'autre part cette viscosité augmente avec l'augmentation de la concentration. De ce fait, un mouvement limité des chaînes PAMH à des concentrations élevées a été constaté.

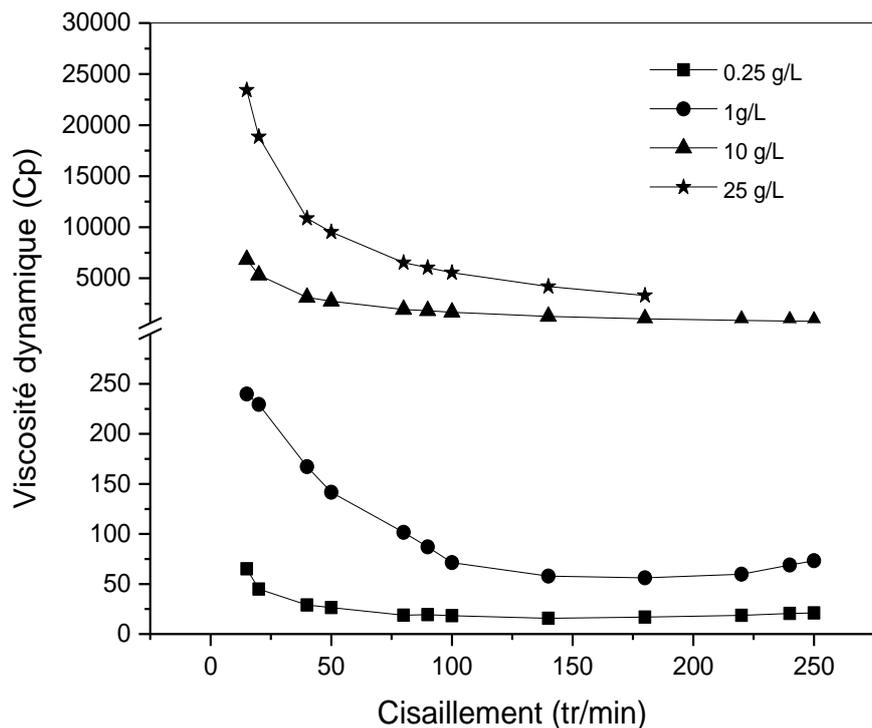


Figure III.13 : Viscosité dynamique des solutions de PAMH en fonction du taux de cisaillement à $T = 27^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$

III.7.2. L'ajout de Ca^{2+}

Pour arriver au composite HA/PAMH-y, nous avons utilisé le polymère après sa solubilisation dans l'eau bi-distillée et donc nous avons initialement des chaînes ouvertes comme représente la figure III.14 (a).

Notre choix de copolymère PAMH est principalement dû à la possibilité de former un complexe entre les bi-cations calcium (Ca^{2+}) et les charges négatives du PAMH. Selon la figure III.14 (b), le Ca^{2+} et le PAMH forment un complexe selon deux possibilités. Dans la première possibilité (P_1), le bi-cation calcium complexe deux sites actifs de la même chaîne, cette possibilité est favorable à faible concentration en PAMH pour laquelle le nombre de moles des Ca^{2+} ($N_{\text{Ca}^{2+}}$) est largement supérieur au nombre de mole des sites actifs de polymère (les carboxylates) (N_{SAP}) comme explique le tableau III.6. Dans ce cas-là, un complexe Ca-PAMH est formé.

Par contre, la deuxième possibilité (P_2) indiquée dans la figure III.14 (b) est présente dans le cas des concentrations importantes en PAMH (10g/L et 25g/L). Donc, chaque bi-cation forme un complexe avec deux chaînes du PAMH impliquant l'obtention d'un complexe PAMH-Ca-PAMH.

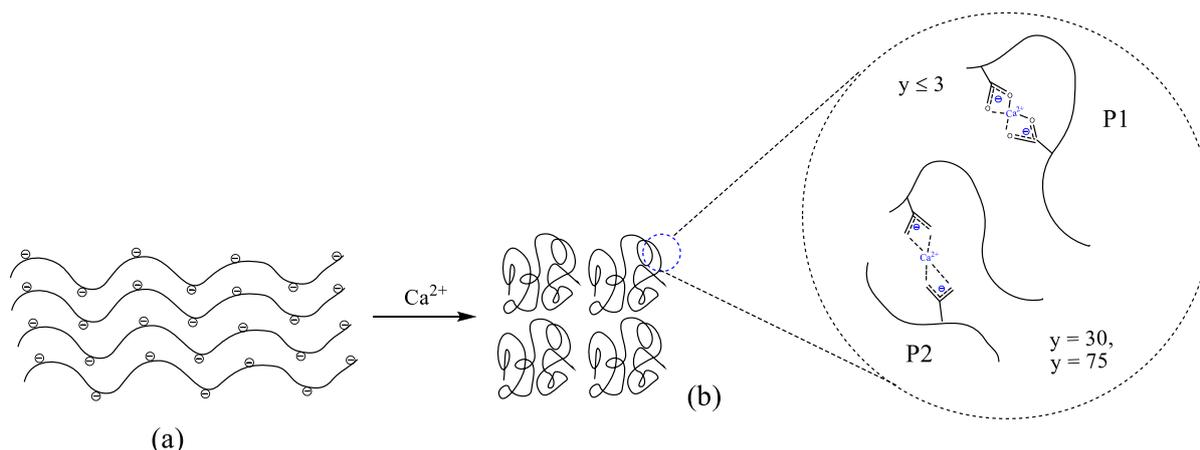


Figure III. 14 : Formation du complexe Ca-PAMH (P1) et du complexe PAMH-Ca-PAMH (P2)

Un comportement similaire a été observé avec les bio-polymères (l’alginate et les pectines) contenant les groupements carboxylates. Les chaînes de ces polymères peuvent former des réticulations avec les ions bivalents et trivalents [35-37]. Wang et al [38] a montré que le complexe formé entre le Ca^{2+} et le poly(vinyl phosphonic acid-co-acrylic acid) chargé négativement dépend de la concentration de calcium. Il a également déduit qu’un complexe inter-polymère peut se former lorsque la concentration de calcium est très importante. Ce travail est en bon accord avec ce que nous avons proposé dans la figure III.14.

Lors de l’ajout de calcium, nous avons remarqué une diminution de la viscosité et les suspensions acquièrent un aspect laiteux. Cette diminution est très visible dans les deux concentrations élevées en PAMH (10 g/L et 25 g/L). Ce résultat est expliqué par la formation d’un complexe PAMH-Ca-PAMH selon la deuxième possibilité proposée (P_2) conduisant à une suppression des forces de répulsions électrostatiques dans la chaîne PAMH qui revient à la conformation pelote. La diminution de la viscosité est également expliquée par l’écrantage des charges négatives localisées dans les groupements carboxylates du PAMH. L’interaction du PAMH avec les mono-cations et le dodecylpyridinium chloride et le poly(4-vinylpyridine) a été déjà étudiée dans notre laboratoire par Mansri et al. [39, 40].

III.7.3. L’ajoute de PO_4^{3-} - Formation des HA/PAMH-y -

L’acide phosphorique (H_3PO_4) est ajouté à la suspension de calcium/PAMH avec un débit de 2 mL/min. Au fur et à mesure que H_3PO_4 est ajouté, la viscosité augmente à nouveau avec l’apparition d’un gel dans le cas des HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75 ce qui indique la formation des composites. Les composites obtenus dans le cas de l’utilisation des fortes

concentrations en PAMH sont des matériaux gonflables dans l'eau. En effet, nous proposons dans la figure III.15 deux formes des matériaux HA/PAMH-y. Dans la forme C_1 obtenue à partir des suspensions PAMH-Ca (P_1), uniquement la surface de l'HA est modifiée par les chaînes PAMH. Dans le cas des composites C_2 , nous proposons que les particules de l'HA aient le rôle des nœuds de réticulation dans les chaînes PAMH, ce type des composites a été obtenu à partir de la suspension PAMH-Ca-PAMH (P_2).

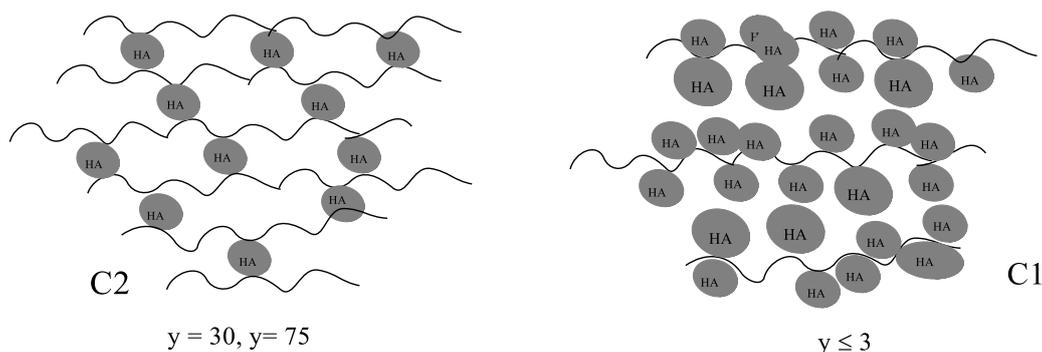


Figure III.15 : Formation des matériaux composites HA/PAMH-y

III.7.4. L'obtention des HA/PAMH-y-T

La calcination induit la combustion de la matière organique contenant dans les composites. À des températures supérieures à la température de la dégradation du PAMH (T_d), le PAMH est dégradé totalement. Ce qui donne l'hydroxyapatite et les résidus du PAMH.

Selon la figure III. 16, deux types de l'hydroxyapatite peuvent être obtenus. Le premier type « $Cc1$ » correspond à l'HA calcinée obtenue par calcination de composite C_1 . Dans ce cas-là, la coalescence des grains HA est possible par soudure entre ces derniers. Le phénomène de densification, souvent observé lors de la calcination, traduit une augmentation de la densité de matériaux due à l'élimination de la porosité entre les grains.

Le deuxième type que l'on peut obtenir est « $Cc2$ » formé par calcination de composites C_2 . Dans ce cas, l'HA obtenue ne diffère pas à l'HA non calciné. Nous interprétons ça par la grande quantité de PAMH et l'éloignement des grains l'un de l'autre. Alors, la calcination à des températures élevées sert uniquement à dégrader le PAMH comme représente la figure III.16.

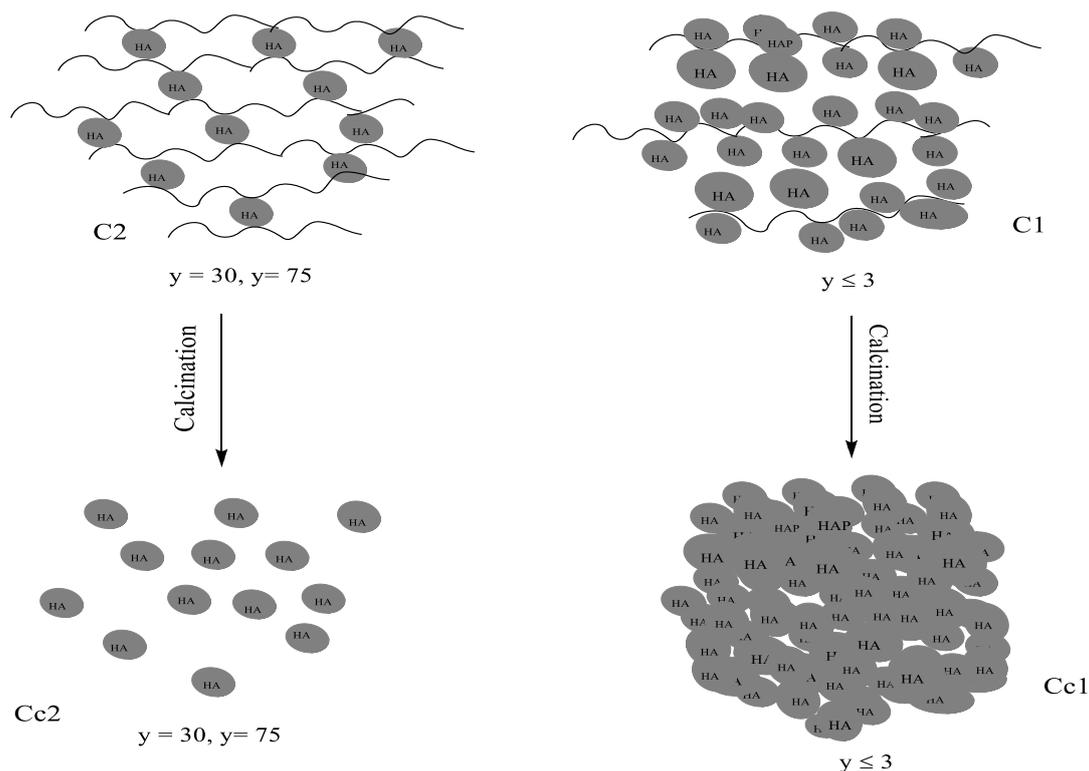


Figure III. 16 : Formation de l'HA calcinée (Cc) à partir de l'HA/PAMH-y. Cc1 : faible concentration en PAMH, Cc2 : forte concentration en PAMH

Tableau III.6 : Tableau représente le nombre de sites actifs dans le PAMH (NSA_P (mol)), Le rapport entre le nombre de mole de Ca^{2+} et le NSAP ($N_{Ca^{2+}}/NSA_P$), la possibilité d'interaction entre les sites actifs du PAMH et les bi-cations Ca^{2+} (**P**), le composite obtenu (**C**) et l'HA calcinée obtenue (**Cc**).

HA/PAMH-y	m_p (g)	C_{PAMH} (g/L)	NSAP (mol)	$N_{Ca^{2+}}/NSA_P$	P	C	Cc
HA/PAMH-0.3	0,02	0,1	$0,772 \times 10^{-4}$	867,78	P_1	C_1	Cc_1
HA/PAMH-0.75	0,05	0,25	$1,93 \times 10^{-4}$	347,11	P_1	C_1	Cc_1
HA/PAMH-1.5	0,1	0,5	$3,86 \times 10^{-4}$	173,51	P_1	C_1	Cc_1
HA/PAMH-3	0,2	1	$7,72 \times 10^{-4}$	86,77	P_1-P_2	C_1	Cc_1
HA/PAMH-30	2	10	$77,22 \times 10^{-4}$	8,67	P_2	C_2	Cc_2
HA/PAMH-75	5	25	193×10^{-4}	3,48	P_2	C_2	Cc_2

III.8. Caractérisation des composites HA/PAMH-y et HA/PAMH-y-T

III.8.1. Caractérisation par IRTF

La figure III.17 représente les spectres IRTF du CPW200 -notre HA réf- (a), les composites HA/PAMH-y (b-e) et le PAMH (f). L'interprétation de spectre (a) est détaillée dans P.68-70. Nous sommes intéressés dans cette partie par les bandes phosphates qui apparaissent à 1100 cm^{-1} et 575 cm^{-1} [26, 27]. Le choix des bandes phosphates est dû à son intensité, visibilité et sa particularité qu'à l'hydroxyapatite.

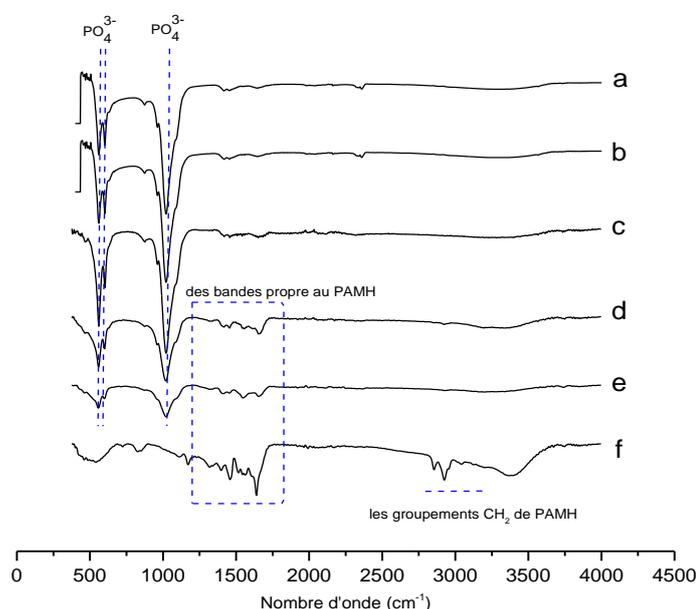


Figure III.17 : Spectres IRTF du (a) HA, (b) HA/PAMH-0.75, (c) HA/PAMH-3, (d) HA/PAMH-30, (e) HA/PAMH-75 et (f) PAMH

Le spectre (f) IRTF du PAMH montre la présence d'une bande très large dans la zone de 3400 cm^{-1} attribué aux groupements amines du copolymère. La bande intense à 1662 cm^{-1} est associée à la vibration des groupements carbonyles des fonctions amides [41]. Les bandes à 1650 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} sont respectivement due au mouvement d'élongation des groupements carbonyles C=O et des liaisons C-N [42]. Alors que, les bandes à 2924 cm^{-1} et 2853 cm^{-1} sont attribuées mouvements de vibration des groupements CH_2 .

Par comparaison des spectres (b, c) d'une part et (d, e) d'autre part avec les spectres (a, f). Nous observons dans le cas des composites préparé avec 0,75% et 3% de polymère (d, e), que les bandes phosphates de l'hydroxyapatite sont très visibles avec la même intensité observée pour

HA réf (a). Cette observation indique la formation de l'HA dans ces composites. Par contre, les bandes attribuées au PAMH ne sont pas visibles dans HA/PAMH-0.75 et HA/PAMH-3 due au faible taux du polymère. Dans le cas des spectres (d, e), les bandes attribuées au polymère sont aussi visibles.

La caractérisation par IRTF des deux matériaux HA/PAMH-75-400 et HA/PAMH-75-800 obtenus par la calcination de HA/PAMH-75 respectivement à 400°C et 800°C est illustrée dans la figure III.18 qui représente une augmentation de l'intensité des bandes phosphates dans les matériaux calcinés.

Nous remarquons aussi la disparition des bandes attribuées au polymère (1662 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} et 1400 cm^{-1}) dans le HA/PAMH-75-400. Cette observation indique que la dégradation de PAMH se fait principalement à une température inférieure à 400°C. La disparition des bandes citées est accompagnée par l'apparition des deux bandes 1411 cm^{-1} et 1459 cm^{-1} attribués aux carbonates de l'HA. Ces deux bandes existent dans HA/PAMH-75 mais elles interfèrent avec les bandes propres au PAMH. La bande à 876 cm^{-1} attribuée aussi aux carbonates structuraux de l'HA devient plus visible après calcination car la phase majoritaire est l'hydroxyapatite.

À partir de la position des bandes carbonates, nous pouvons déduire que l'hydroxyapatite formée en présence de PAMH est aussi une HA type B [43, 28, 29] ressemble à celle trouvée dans l'échantillon de référence « HA réf ».

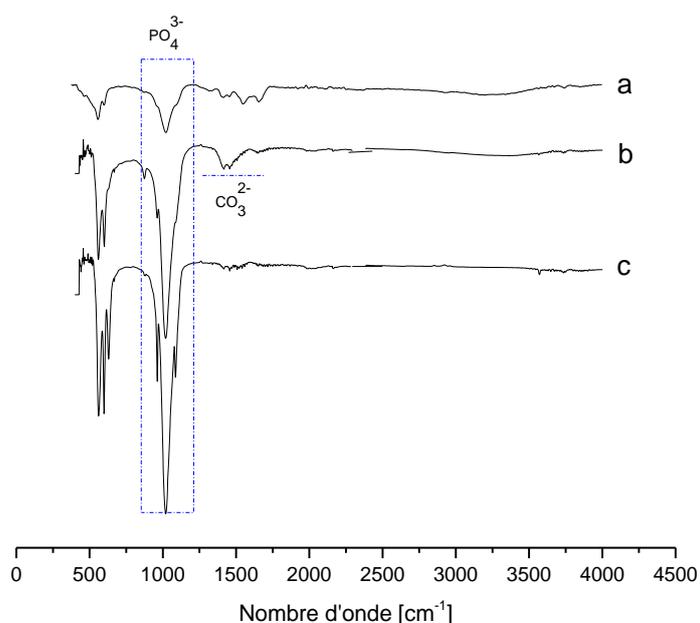


Figure III.18 : Spectres IRTF du (a) HA/PAMH-75, (b) HA/PAMH-75-400 et (c) HA/PAMH-75-800

III.3.2. Étude par DRX

La figure III.19 représentant les pics de diffraction de l'HA réf (a) et HA/PAMH-0.75 (b), HA/PAMH-1.5 (c), HA/PAMH-3 (d), HA/PAMH-30 (e) et HA/PAMH-75 (f) confirme la formation de l'HA définie par la structure $Ca_{10}(PO_4)_5.64(CO_3)_{0.66}(OH)_{3.03}$ selon le *PDF card. no. 01-072-9863* dans tous les composites.

Par comparaison, l'intensité des pics de diffraction ne subit pas un changement remarquable dans le cas de 0,75% ; 1,5% et 3% en PAMH. Par contre, la diminution de l'intensité des pics est importante pour les deux composites HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75 ce qui est expliqué par le taux important du PAMH dans les matériaux mentionnés, donc, nous avons moins de l'HA dans la structure analysée.

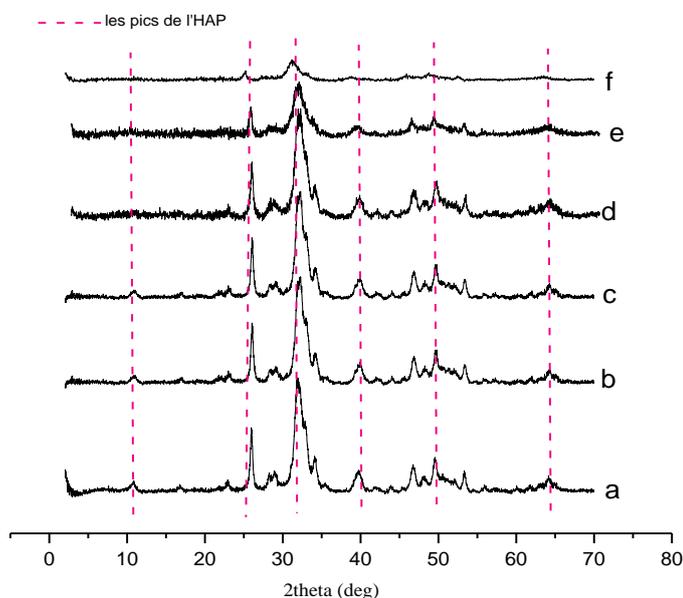


Figure III.19 : Diagrammes de diffractions des rayons X du (a) HA réf, (b) HA/PAMH-0.75, (c) HA/PAMH-1.5, (d) HA/PAMH-3, (e) HA/PAMH-30 et (f) HA/PAMH-75 avec $2\theta = 0,02^\circ$

La cristallinité propre à l'hydroxyapatite formée dans les composites n'est pas diminuée. Car la largeur des pics est la même dans tous les matériaux. Le tableau III.7 montre que l'augmentation de pourcentage du PAMH sert généralement à augmenter les paramètres et le volume de la maille de l'HA dû à l'incorporation des groupements fonctionnels du polymère dans la maille hexagonale de l'hydroxyapatite. Ce qui est accompagné par une diminution de la densité des matériaux passant de 3,23 pour 0% en PAMH jusqu'à 2,89 pour 75% en PAMH.

Cette partie nous a amené à conclure que le PAMH est un bon candidat pour la préparation in situ de l'HA. La présence du polymère avec des différentes quantités n'empêche pas la formation d'une HA semblable à celle formée sans polymère. Ce résultat n'est pas trouvé avec le poly (propylène fumarate) où une structure amorphe a été formée [14].

Tableau III.7 : Les paramètres de la maille d'HA (a=b, c) ; le volume de la maille (V) et la densité des matériaux (d)

	a=b (Å)	c (Å)	V(Å ³)	d
HA théorique	9,432	6,881	/	/
HA réf	9,4256	6,8663	528,2938	3,230
HA/PAMH-0.75	9,3770	6,8582	522,2451	3,274
HA/PAMH-1.5	9,4730	6,9548	539,4657	3,182
HA/PAMH-3	9,5335	7,0088	551,6787	3,099
HA/PAMH-30	9,7016	7,0567	575,2180	2,900
HA/PAMH-75	9,7153	7,0446	575,8412	2,897

III.8. 3. L'analyse par ATG

La quantité finale de PAMH dans chaque composite a été évaluée en déterminant la perte de masse grâce aux analyses thermogravimétriques « ATG ». La figure III.20 représente les courbes ATG de l'HA, PAMH et des HA/PAMH-y. Dans le thermogramme (a) correspondant à HA réf, la perte de masse jusqu'à 300°C est expliquée par la déshydratation de l'hydroxyapatite qui sert à éliminer toutes molécules d'eau nom fortement retenue dans la structure que ce soit adsorbées ou confinées entre les grains. Au-delà de cette température, autres transformations sont possibles notamment la décarbonation marquée dans la figure par une perte de masse dans la gamme de températures entre 719°C et 776°C. À des températures supérieures à 776°C, la perte de masse est expliquée par la déshydratation structurale des différentes cristallites de l'HA selon la réaction (7) rapportée par Johnson et al 1991 [32] (P.78).

D'autre part, le comportement thermique du PAMH est divisé en trois intervalles (figure III.20). Le premier intervalle (P1) présente une perte de masse de 12% due à la désorption des

molécules adsorbées ou piégées entre les chaînes de copolymère dans sa conformation initiale « pelote ».

Le deuxième intervalle (P2) de thermogramme (f) entre 200°C à 589°C est expliqué par la dégradation du PAMH associée à une perte de masse de 64,84%. Le dernier intervalle (P3) de thermogramme (f) (à partir de 589°C) est caractérisé par une masse résiduaire de 23,16%.

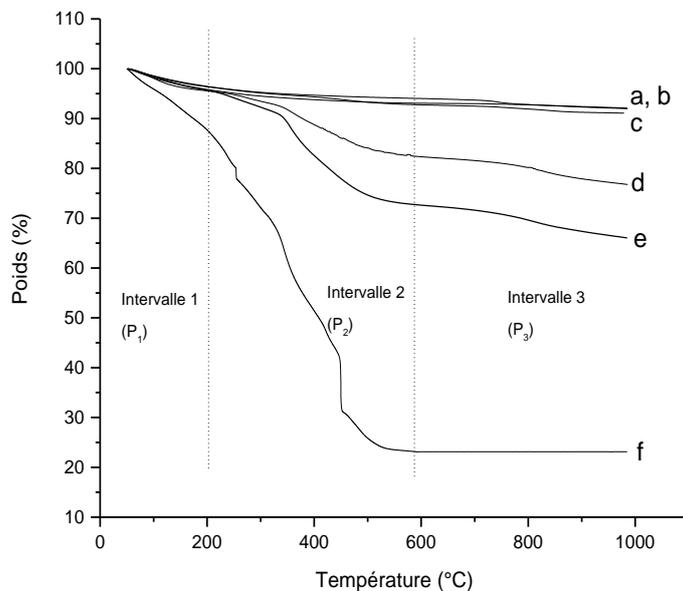


Figure III.20: Thermogramme ATG du (a) HA réf, (b) HA/PAMH-0.75, (c) HA/PAMH-3, (d) HA/PAMH-30, (e) HA/PAMH-75 et (f) PAMH. Vitesse de chauffage 5°C/min

Un comportement plus ou moins similaire a été observé par W. M. Leung et D. E. Axelson (1987) dans son travail « Thermal Degradation of Polyacrylamide and Poly(acrylamide-co-acrylate ». Dans ce travail, les différentes molécules libérées lors de la dégradation ont été déterminées par spectroscopie de masse. Ces molécules sont principalement : NH₃, H₂O, CO₂, CO [44].

Dans notre cas, la dégradation du PAMH se fait dans l'intervalle (P2) dans lequel on observe deux pertes de masse rapide à 268°C et à 450°C expliquées par la déshydratation et la désamination du PAMH conduisant à des réactions de cyclisation.

À des températures plus élevées, la décarbonation du PAMH est la réaction majoritaire, elle commence tout d'abord par l'ouverture des cycles formés dans la désamination et la déshydratation de la chaîne, puis, par la rupture de squelette et la formation des instaurations dans la chaîne. La dégradation du PAMH génère aussi autres espèces qui sont les cyanures d'hydrogène et les nitriles...[45].

Par comparaison, HA/PAMH-0.75 et HA/PAMH-3 ont un profil similaire à celui de l'HA dû au faible pourcentage du PAMH. La perte de masse issue de polymère est visible uniquement dans le composite HA/PAMH-30 et le composite HA/PAMH-75. Ces derniers ont un comportement thermique semblable à celui de l'HA uniquement dans le premier intervalle (P1).

Dans le P1, l'effet du PAMH sur le comportement thermique de l'HA n'est pas marqué quoique sa quantité importante. Dans le P2 (de 200 °C à 589°C), la majorité de PAMH est dégradée. Au-delà de 589 °C (P3), les matériaux n'accueillirent à nouveau pas le comportement de l'HA, une perte de masse importante est observée qui est 5,69% et 6,73% pour respectivement HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75.

Cette perte de masse est expliquée par la décarbonation de l'hydroxyapatite et l'élimination des carbonates structuraux. Le pourcentage important en carbonates est dû principalement à l'incorporation des groupements carboxylates du PAMH dans la structure de l'HA.

Le tableau III.8 représente la perte de masse totale (P_t) et la perte de masse dans chaque intervalle (P_1 , P_2 , P_3). Selon les valeurs de P_2 et P_3 représentés dans le tableau et qui ont une relation directe à la quantité du polymère. Pour cela, nous avons fait les calculs nécessaires pour déterminer les pourcentages finaux du PAMH dans les composites. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.9 qui nous montre que le pourcentage du PAMH fixé est important et peut aller jusqu'à 82% pour le composite HA/PAMH-30.

Tableau III.8 : Tableau récapitulatif des résultats ATG pour les matériaux HA/PAMH-y

	P_t	P_1	P_2	P_3
HA	7,89	3,57	2,29	2,03
HA/PAMH-0.75	7,84	4,08	2,78	0,98
HA/PAMH-3	8,9	3,57	3,65	1,68
HA/PAMH-30	23,23	4,29	13,25	5,69
HA/PAMH-75	33,95	4,29	22,93	6,73
PAMH	76,84	12	64,84	0

Tableau III.9 : Le pourcentage initial du PAMH (PAMH_i(%)), la perte de masse propre à la dégradation du PAMH (P_{PAMH} (%)), le pourcentage final du PAMH (PAMH_f (%)) et le pourcentage du polymère fixé (PAMH_{fixé} (%))

	PAMH _i (%)	PAMH/HA _{ini} (%)	P _t (%)	P _{PAMH} (%)	PAMH _f * (%)	PAMH _{fixé} (%)
HA	0	0	7,89	0	0	0
HA/PAMH-0.75	0,74	1,5	7,84	/	/	/
HA/PAMH-3	2,90	3	8,90	1,01	1,36	46,90
HA/PAMH-30	23,01	30	23,23	15,34	18,90	82,14
HA/PAMH-75	42,77	75	33,95	26,06	32,11	75,08

*Le pourcentage final du PAMH (PAMH_f) dans chaque PAMH/PAMH-y est déterminé selon l'équation (9) en prenant en considération le pourcentage résiduaire du PAMH à la fin de dégradation (23,16%).

$$PAMH_f(\%) = P_{PAMH}(1+23,16/100) \quad (9)$$

III.8. 4. Analyse de l'HA/PAMH-y et HA/PAMH-y-T par MEB/EDX

MEB/EDX permis de prendre des informations sur la morphologie, la porosité et les pourcentages molaires des éléments qui existent dans la surface d'un matériau. La figure III.21 et figure III.22 représentent les micrographes de l'HA et des HA/PAMH-y à 10 µm et 2 µm respectivement. Comme déjà expliqué, HA (CPW200) est formée par des grains de différentes tailles de 2 à 4 µm avec une surface hétérogène. En outre, nous remarquons que la morphologie des composites est différente, elle varie d'un matériau à autre confirmant l'influence du copolymère.

En effet, l'observation à 10 µm montre que la surface apparait lisse et recouverte par une couche du PAMH surtout dans HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75. Ce résultat est complété par les micrographes à 2 µm qui montrent une forte agglomération en comparant avec HA sans polymère. Cette agglomération est justifiée par les interactions hydrophobes-hydrophobes entre les chaînes PAMH. Nous considérons que la partie hydrophile (les groupements amides et carboxylates) est liée à la phase minérale HA. Le matériau HA/PAMH-75 est considéré comme un matériau macroporeux. L'observation représentée dans la figure III.22 montre la présence des pores connectés entre eux avec un diamètre peut aller jusqu'à 1 µm.

La figure III.23 représente les micrographes des matériaux après leur calcination à 400°C et 800°C. À 400 °C le copolymère n'est pas dégradé complètement. Par exemple, dans HA/PAMH-30-400 nous remarquons deux phases indiquées par des flèches dans la figure. D'autre part, à 800 °C les matériaux contenant un faible pourcentage en PAMH deviennent denses et homogènes ce qui n'est pas le cas pour HA/PAMH-75-800 et HA/PAMH-30-800 qui contenant beaucoup de vide entre les particules.

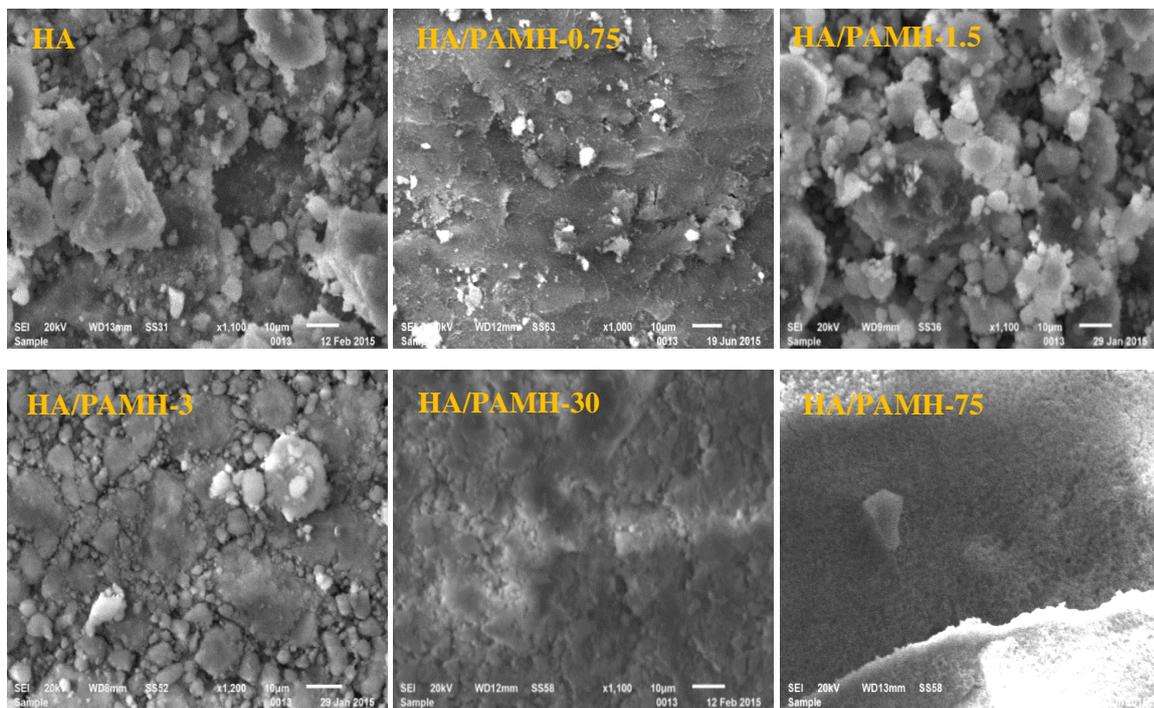


Figure III.21 : Micrographes de l'HA et HA/PAMH-y à 10 μm

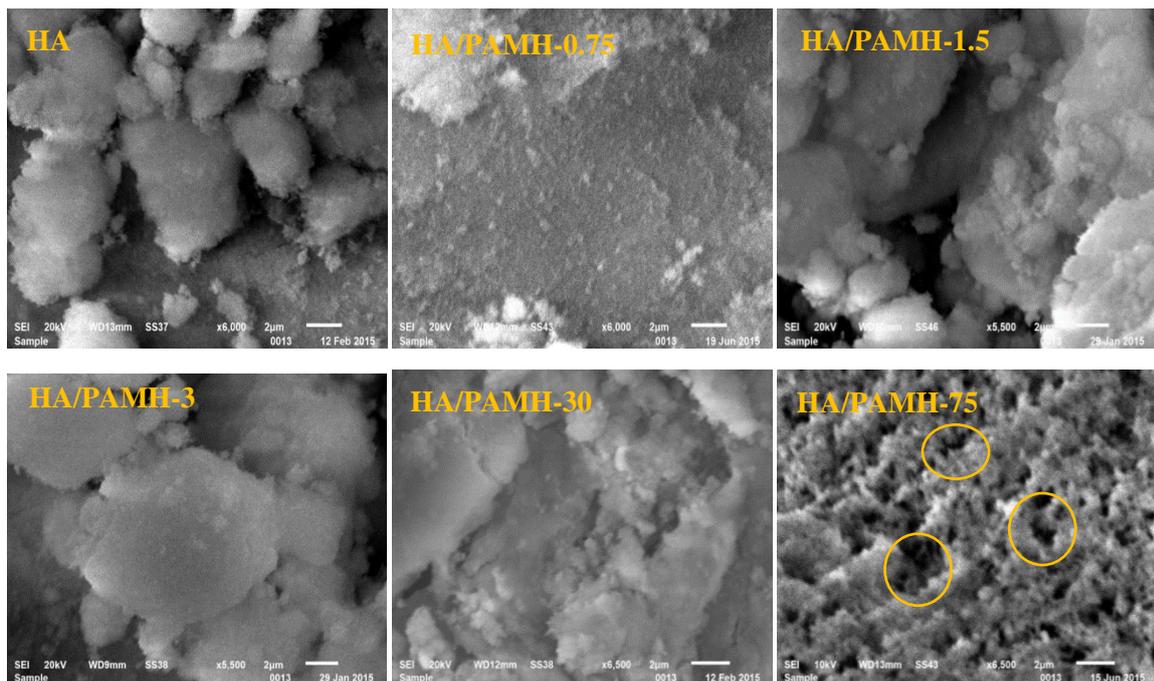
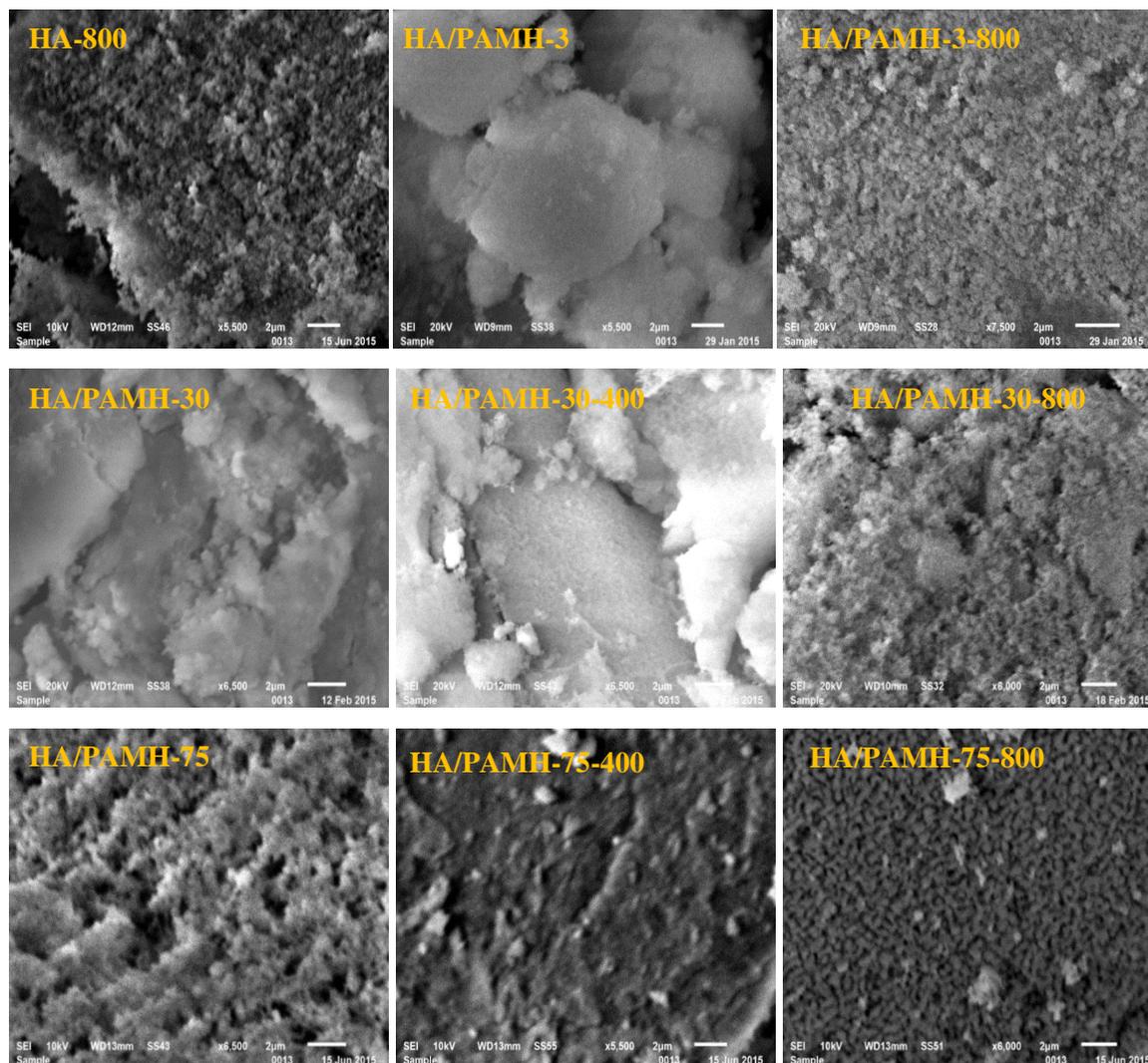
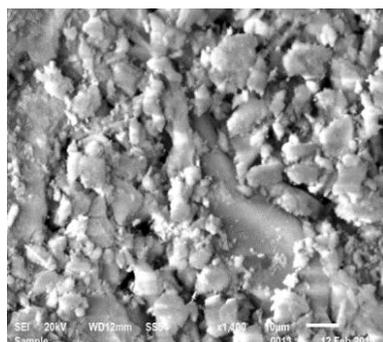


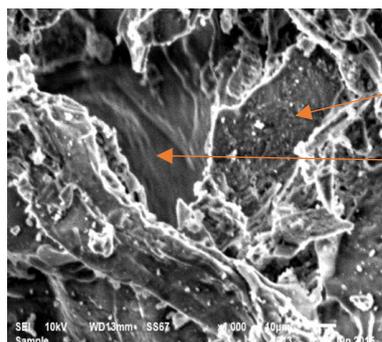
Figure III.22 : Micrographes de l'HA et HA/PAMH-y à 2 μm



HA/PAMH-30-400 à 10 μm



HA/PAMH-75-400 à 10 μm



HA

PAMH

Figure III.23 : Micrographes à 2 μm des matériaux HA/PAMH-y avant et après calcination

Le tableau III.10 représente la composition de la surface des HA/PAMH-y et HA/PAMH-y-T comparée à l'HA. Nous pouvons obtenir grâce à l'EDX les pourcentages molaires des éléments : C, O, N, Ca et P. Donc, nous pouvons déterminer le rapport Ca/P de la zone analysée.

La première remarque tirée du tableau est que toutes les valeurs Ca/P sont inférieures à la valeur stœchiométrique (1,67) sauf dans le cas de HA/PAMH-75-400 et HA/PAMH-75-800 où un rapport plus élevé est obtenu. Par contre, la structure déterminée avec la DRX ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5.64(\text{CO}_3)_{0.66}(\text{OH})_{3.03}$) contient un rapport faible en carbone. Alors, nous pouvons déduire que l'HA obtenue en présence du PAMH est aussi une HA carbonatée déficitaire en calcium et que les atomes de phosphore à la surface sont entourés par un nombre limité des atomes de calcium induisant une coupure de la stœchiométrie.

Tableau III.10 : Résultats EDX pour l'HA, HA-T, HA/PAMH-y et HA/PAMH-y-T

	Ca (%)	P (%)	O (%)	C (%)	N (%)	Ca/P
HA	16,74	11,94	57,44	13,88	/	1,40
HA-800	25,35	16,06	53,92	4,6	/	1,58
HA/PAMH-0.75	17,10	13,10	54,5	15,30	/	1,30
HA/PAMH-0.75-400	17,57	13,66	58,88	9,88	/	1,29
HA/PAMH-3	16,37	11,89	51,85	16,34	3,55	1,38
HA/PAMH-3-800	19,35	14,12	44,93	21,59	/	1,37
HA/PAMH-30	13,26	10,01	48,17	25,51	3,05	1,32
HA/PAMH-30-400	13,18	11,35	61,13	14,35	/	1,16
HA/PAMH-30-800	20,27	14,04	53,82	11,57	/	1,44
HA/PAMH-75	16,04	10,6	49,96	22,47	0,92	1,52
HA/PAMH-75-400	64,30	16,11	16,94	2,64	/	3,99
HA/PAMH-75-800	41,73	17,75	36,9	3,62	/	2,35

Concernant le % de carbone, une augmentation est observée dans le cas des composites notamment dans le cas de HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75 due à la modification de la surface avec le PAMH. Nous remarquons aussi la présence de l'azote dans les composites, l'atome propre au PAMH. L'absence de cet atome dans les matériaux calcinés est due la dégradation du PAMH et le dégagement de NH_3 et HCN comme déjà expliqué dans la partie ATG.

III.8. 5. Étude par BET

L'HA et les matériaux composites HA/PAMH-y séchés à 100°C ont été analysés par la B.E.T. Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote N_2 sont données par la figure III.24. Les isothermes sont de type IV dans la classification de l'IUPAC [46]. La présence d'une boucle hystérésis suggère une méso-porosité dans laquelle se produit une condensation capillaire. L'élargissement de la boucle augmente dans les matériaux HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75.

Alors que, la boucle d'hystérésis ne change pas significativement dans le cas où la quantité en copolymère est faible comme représente l'isotherme correspond au composite HA/PAMH-0.75 (Figure III.24 (b)).

Nous constatons aussi que la boucle d'hystérésis se déclenche à une pression relative $P/P_0 = 0,15 ; 0,75 ; 0,45 ; 0,3$ pour respectivement HA, HA/PAMH-0.75, HA/PAMH-30 et HA-PAMH-75. La déclenche de la boucle d'hystérésis à une pression relative assez faible pour HA assigne à la présence des pores non connectés et non rigides.

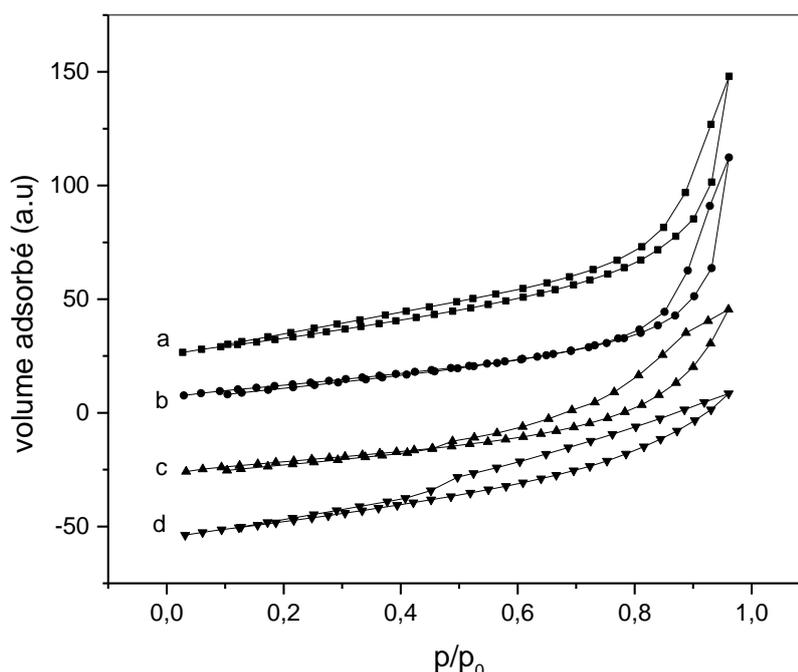


Figure III.24 : Isothermes de sorption de l'azote N_2 à 77 K. (a) HA, (b) HA/PAMH-0.75, (c) HA/PAMH-30 et (d) HA/PAMH-75

En outre, le composite avec 0,75% en PAMH est un matériau méso-poreux à cause de la présence d'une boucle d'hystérésis qui se déclenche à haute pression relative égale à 0,75. En revanche, cette valeur diminue à nouveau dans les deux composites HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75. À des pressions relatives au-delà de 0,3 (pression à laquelle la monocouche est souvent complète), de Boer a identifié quatre types d'hystérésis corrélées à différentes formes de pores représentés aussi dans la classification de l'IUPAC [47].

Par comparaison, la boucle d'hystérésis présente dans nos matériaux est du type **H3** qui se caractérise par une désorption directe sans palier. Ce résultat implique la présence des pores non rigides. Nous pouvons obtenir ce type pour des agrégats, des particules en forme de

plaquettes ou de feuillets gonflant sous l'effet de la condensation capillaire. Il en résulte aussi à partir de tableau III.11 que tous les matériaux HA/PAMH-y ont des surfaces spécifiques assez similaires.

Nous avons déjà présagé que la calcination des matériaux préparés à partir des faibles concentrations en PAMH sert à former des grains HA de grande taille par élimination de la porosité et la densification des composites. La figure III.25 représente une comparaison de l'isotherme de sorption de l'azote du HA/PAMH-0.75 et HA/PAMH-0.75-600.

Tableau III.11 : Tableau récapitulatif des résultats BET, surface spécifique (S_p (m^2/g)), volume poreux (V_p (cm^3/g)), rayon maximal des pores (R_{max} (nm))

	S_p (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	R_{max} (nm) (méthode BJH)
HA	59,423	0,195	51,86
HA/PAMH-0.75	46,54	0,169	51,68
HA/PAMH-0.75-600	36,075	0,057	50,48
HA/PAMH-30	48,88	0,118	50,66
HA/PAMH-75	52,79	0,105	50,98

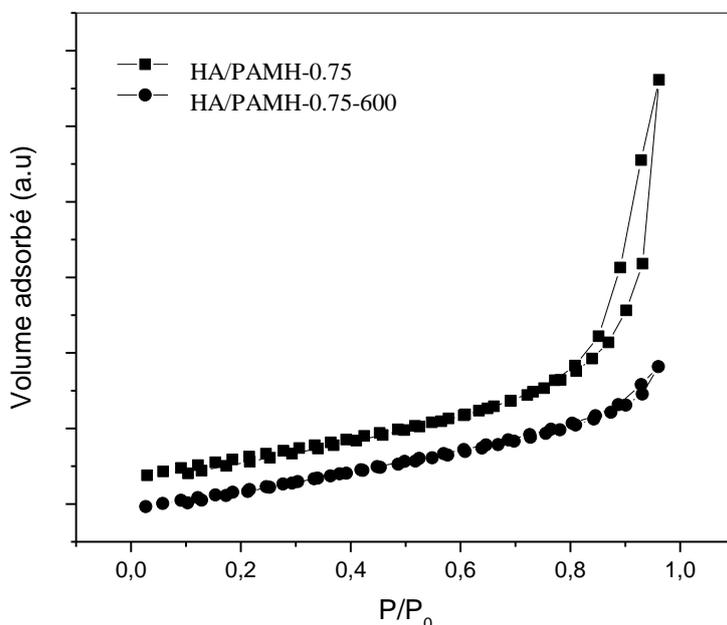


Figure III.25 : Isothermes de sorption de l'azote N_2 à 77 K du HA/PAMH-0.75 et HA/PAMH-0.75-600

La figure montre la disparition de la boucle d'hystérésis dans le matériau calciné à 600°C. Ceci confirme notre proposition. Donc, le matériau HA/PAMH-0.75 calciné ne contient plus sa porosité de départ. Ceci est accompagné par une diminution très importante de volume poreux de 0,169 cm³/g jusqu'à 0,057 cm³/g (Tableau III.11).

III.8. 6. La sédimentation des HA/PAMH-y

La sédimentation nous permis d'avoir une idée sur les propriétés hydrophiles-hydrophobes des matériaux. Pour cela, nous avons préparé des suspensions du : HA, HA/PAMH-0.75 et HA/PAMH-30 dans l'eau bi-distillée avec la concentration de 150 g/L. Ces suspensions ont été obtenues par dispersion de 3 g de matériau en considération dans 20 mL de l'eau bi-distillée. Le mélange a été agité à 400 tr/min pendant 48 h. Ensuite, 8 mL de chaque suspension a été mis dans une éprouvette qui a un diamètre de 2,7 cm et remplie par 100 mL de l'eau di-distillée.

La sédimentation naturelle des deux suspensions HA et HA/PAMH-0.75 exprimée par le volume clarifié en fonction du temps a été déterminée. Le résultat obtenu est représenté dans la figure III.26. Dans le cas de matériau HA/PAMH-30 (composite type C2), nous ne pouvons pas préparer une suspension mais qu'une dispersion car nous distinguons deux phases dès l'étape de l'agitation et les grains se décantent spontanément dès qu'on arrête l'agitation.

La figure III.26 montre que pour les premières 5 minutes, HA et HA/PAMH-0.75 sédimentent avec la même vitesse. Après 5 minutes, la sédimentation de l'HA/PAMH-0.75 devient rapide par rapport à l'HA. Nous pouvons expliquer ce résultat par la formation de l'HA avec une surface modifiée par les chaînes du PAMH dans le matériau composite.

De plus, l'hydroxyapatite contient des charges négatives et des charges positives à sa surface, ceci rend l'interaction avec les molécules d'eau facile. Alors, les particules HA restent dispersées dans l'eau et prennent beaucoup de temps pour se décanter complètement. Par la présence du PAMH, une partie des charges de l'HA a été écrantée par les chaînes du PAMH. Rappelons que le composite HA/PAMH-0.75 est un composite type C1 dont les groupements fonctionnels du PAMH sont liés à la phase HA ce qui renforce le caractère hydrophobe.

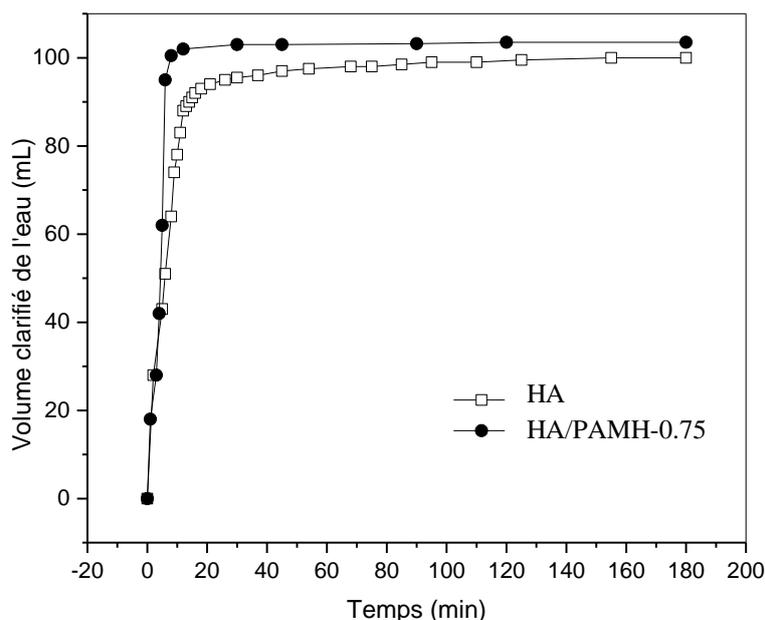


Figure III.26 : Sédimentation des suspensions HA et HA/PAMH-0.75. C=150g/L

III.9. Synthèse des composites Hydroxyapatite/poly (acrylamide-co-4-vinylpyridine) [HA-PAM-PVP-z]

III.9.1. Préparation du copolymère PAM-PVP

Un autre copolymère a été utilisé pour préparer des matériaux composites contenant l'HA. Ce copolymère est le poly (acrylamide-co-4-vinylpyridine) abrégé par PAM-PVP. Ce type de copolymère et ses dérivés sont déjà connus dans notre laboratoire et font l'objet de plusieurs publications [48-53].

La méthode utilisée pour préparer le copolymère PAM-PVP dans cette thèse est la polymérisation radicalaire adiabatique (**chapitre I page 22**). Ce copolymère présente un grand intérêt car il porte des sites polaires qui sont les amines de la pyridine et les groupements amides qui peuvent à leur tour transformer en groupements carboxylates. Les PAM-PVP peuvent être utilisés comme des coagulants-floculants et comme des inhibiteurs de la corrosion.

Pour atteindre notre objectif, une masse de 28,5g de l'acrylamide (AM) a été dissous dans 30 mL de l'eau bi-distillée à l'aide d'une agitation magnétique avec un petit chauffage. À cette solution de l'AM, 1,5g de monomère 4-vinylpyridine (VP) et 240 mg de l'amorceur persulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ (APS) ont été ajoutés. Le mélange de monomères et de l'amorceur a été agité pendant 5 minutes afin d'homogénéiser l'ensemble des réactifs.

Ensuite, la solution a été placée dans le réacteur adiabatique et la polymérisation a été amorcée avec chauffage à l'aide d'un fer à souder. Dès que la polymérisation a été commencée, nous avons retiré le fer à souder et le réacteur adiabatique a été fermé hermétiquement. Après quelques minutes, le copolymère a été obtenu sous une forme gélifiée. La structure de copolymère en considération est représentée dans la figure III.27, où il contient deux types de motifs de répétition : la 4-vinylpyridine et l'acrylamide.

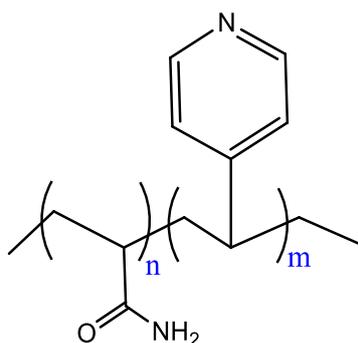


Figure III.27 : structure du copolymère poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine)

III.9.2. Préparation in situ du copolymère PAM-PVP en présence de l'hydroxyapatite

Pour préparer les matériaux composites HA-PAM-PVP-z où le z représente le rapport massique entre l'HA (CPW200) et les monomères (AM, VP), nous avons commencé par préparer deux différentes solutions.

Dans la première solution, une quantité bien déterminée de l'hydroxyapatite (CPW200) a été mise sous agitation dans 15 mL de l'eau bi-distillée pendant 24h. Après 24h une masse de 240 mg de l'amorceur persulfate d'ammonium (APS) $[(NH_4)_2S_2O_8]$ a été ajoutée dans la solution précédente. Le mélange APS/HA a été agité pendant 2 h pour permettre l'adsorption de l'amorceur sur la surface de l'hydroxyapatite.

En parallèle, dans un autre bécher, 28,5g de l'acrylamide (AM) a été mis dans 15 ml de l'eau bi-distillée. Nous avons utilisé l'agitation magnétique avec un petit chauffage pour dissoudre notre quantité du monomère AM. Puis, 1,5g de la 4VP a été mélangé avec la solution d'AM. Par conséquent, nous avons obtenu la deuxième solution contenant les monomères AM et 4VP qui ont été mélangés avec la suspension de l'HA/APS. Le volume d'eau totale du mélange est 30 mL. Le mélange a été agité pendant 10 minutes pour homogénéité les réactifs. Ensuite, il a été placé dans le réacteur adiabatique et la réaction de polymérisation a été amorcée à l'aide d'un fer à souder.

Après un temps t (min) nécessaire pour le début de la polymérisation noté « t_{amo} », le fer à souder a été retiré et le réacteur a été fermé hermétiquement. À la fin de la polymérisation, le produit obtenu a un aspect spongieux avec une opacité remarquable dans le cas de composite préparé avec la quantité la plus importante en HA.

Comme montre le tableau III.12, cinq matériaux ont été préparés avec la même procédure par variation du rapport massique initial entre l'HA et les co-monomères (le z). Les rapports « z » utilisés sont : 0% ; 0,1% ; 0,5% ; 1% et 5% pour préparer respectivement PAM-PVP, HA-PAM-PVP-0.1, HA-PAM-PVP-0.5, HA-PAM-PVP-1 et HA-PAM-PVP-5. Les masses de l'AM, 4-VP et l'APS sont gardées constantes dans toutes les préparations effectuées dans cette partie.

Tableau III.12 : Tableau récapitulatif des quantités utilisées pour préparer le PAM-PVP et HA-PAM-PVP- z . Le rapport massique entre la 4-VP et l'AM (4-VP/AM) ; la masse de l'HA (m_{HA}) ; la concentration massique de l'HA dans le mélange [HA] ; le rapport massique entre l'HA et la masse des co-monomères (HA/(AM+VP)) ; le pourcentage massique initial de l'AM dans chaque matériau (AM(%)), le pourcentage massique initial de la 4VP dans chaque matériau (4VP(%)) et le temps d'amorçage (t_{amo})

	<i>PAM-PVP</i>	<i>HA-PAM-PVP-0.1</i>	<i>HA-PAM-PVP-0.5</i>	<i>HA-PAM-PVP-1</i>	<i>HA-PAM-PVP-5</i>
<i>4VP/AM (%)</i>	5,26	5,26	5,26	5,26	5,26
<i>m_{HA}(mg)</i>	0	30,24	151,2	302,4	1512
<i>[HA] (g/L)</i>	0	1	5,04	10,08	40,4
<i>HA/(AM+VP) (%)</i>	0	0,1	0,5	1	5
<i>AM(%)</i>	95	94,9	94,53	94,06	90,45
<i>4VP(%)</i>	5	4,995	4,975	4,95	4,76
<i>t_{amo} (min)</i>	4	10	13	21	37

III.9.3. Lavage par le couple eau/éthanol

L'étape qui suit la préparation est le lavage des matériaux par l'utilisation de couple (solvant/non solvant) qui est (eau/éthanol). Pour cela, les HA-PAM-PVP- z et le PAM-PVP ont été placés dans le minimum d'eaux pour permettre l'ouverture partielle des chaînes. Ensuite les matériaux ont été coupés sous la forme des petits morceaux et mis dans l'éthanol absolu sous agitation magnétique pour éliminer les monomères 4VP et AM qui n'ont pas réagi.

Finale­ment, les composites ont été séchés dans l'étuve pendant un jour à 60°C et broyés en particules fines à l'aide d'un broyeur méca­nique type Retsch RM 200. Les rendements obtenus pour chaque matériau bien séché et broyé sont supérieurs à 97%. Donc, nous déduisons que la copolymérisation adiabatique a été bien établie et l'HA n'empêche pas la copolymérisation. Les différentes étapes de la préparation des HA-PAM-PVP-z sont résumées dans la figure III.28.

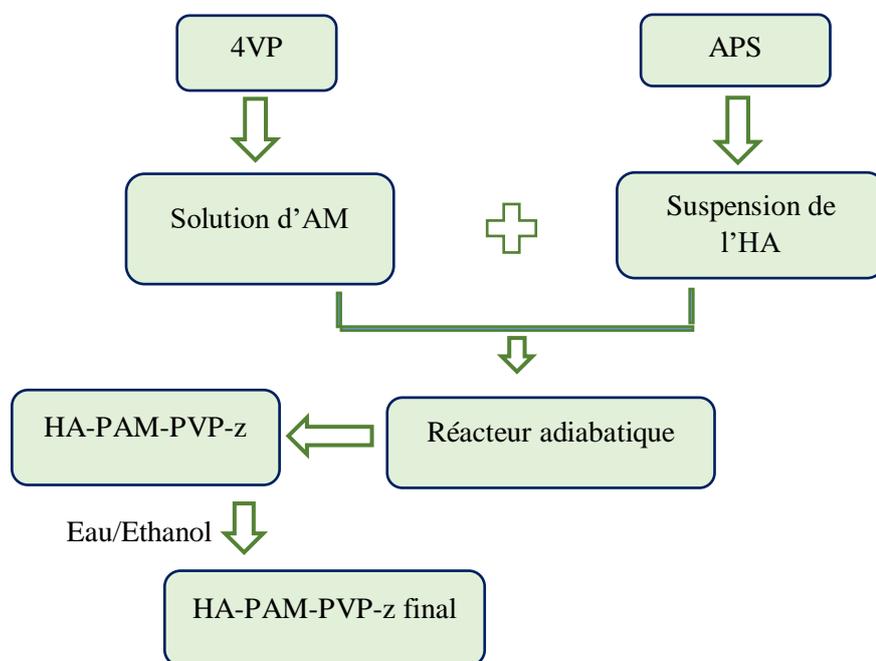


Figure III.28 : Protocole expérimental de la synthèse des HA-PAM-PVP-z

III.9.4. Effet du « z » sur le début de la copolymérisation

Pour que la réaction de polymérisation adiabatique commence, il faut un temps d'amorçage nécessaire à diffuser la chaleur dans le mélange et décomposer l'APS. Le résultat obtenu (Tableau III.12) montre que ce temps nommé T_{amo} est fortement influencé par le pourcentage de l'hydroxyapatite dans le mélange.

Le polymère préparé sans hydroxyapatite commence à se former au bout de 4 minutes. Ce temps ce n'est pas le même dans le cas des composites HA-PAM-PVP-z. Un amorçage très lent est observé pour HA-PAM-PVP-1 et HA-PAM-PVP-5. La figure III.29 représente le temps du début de la polymérisation adiabatique considéré comme temps d'amorçage en fonction du pourcentage initial de l'hydroxyapatite. Nous remarquons que l'augmentation du pourcentage de l'HA augmente significativement le temps nécessaire pour la copolymérisation.

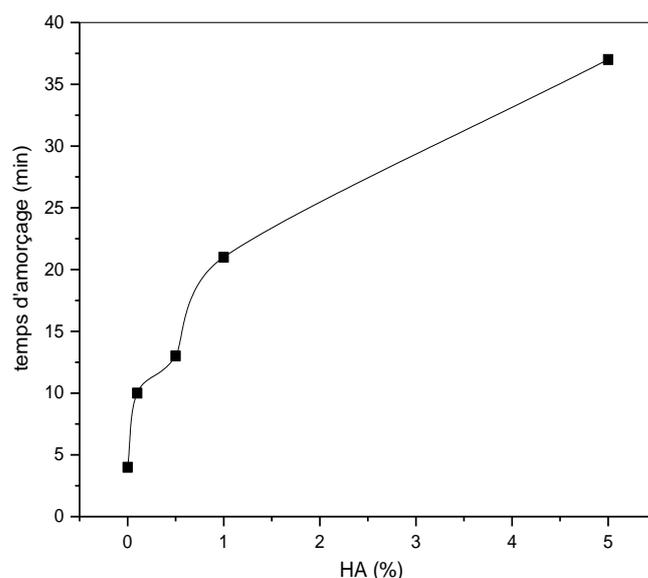


Figure III.29 : Le temps d'amorçage en fonction du pourcentage de l'hydroxyapatite

III.9.5. Mécanisme proposé pour la formation des HA-PAM-PVP-z

La figure III.30 présente un schéma explicatif des étapes de la formation du copolymère PAM-PVP en présence de l'HA. Selon la figure, l'APS s'adsorbe à la surface de l'HA. Alors, les sites d'amorçage se trouvent dans les particules de l'hydroxyapatite.

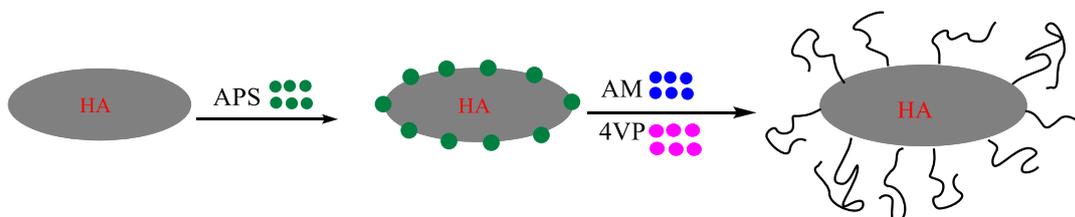


Figure III.30 : Formation des matériaux composites HA-PAM-PVP-z

Lorsque la concentration en HA est importante (c'est le cas de 5 % en HA), le nombre des grains contenant l'APS augmente aussi. Donc, l'interaction et le contact entre ces grains est plus favorable et nous avons la possibilité de la combinaison entre deux radicaux donc entre deux chaînes du copolymère en croissance pour avoir l'étape de la terminaison. Nous proposons donc dans la figure III.31 une autre forme de composite HA-PAM-PVP-z.

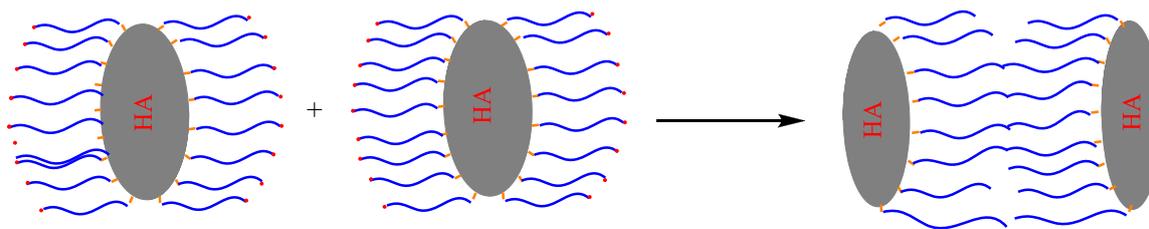


Figure III.31 : Formation du composite HA-PAM-PVP-5

III.10. Caractérisation des matériaux HA-PAM-PVP-z

III.10.1. Caractérisation par IRTF

Les spectres IR des matériaux préparés sont présentés sur la figure III.32. La présence des groupements amide primaire ($-\text{CONH}_2$) dans le copolymère est confirmée par la bande large sous forme d'un doublet à 3174 cm^{-1} et 3326 cm^{-1} propre aux vibrations d'élongation des liaisons N-H. Les deux bandes avec une forte intensité observée à $1602,5\text{ cm}^{-1}$ et $1648,8\text{ cm}^{-1}$ sont aussi des bandes caractéristiques des amides primaires, elles sont dues aux vibrations d'élongation des liaisons C=O.

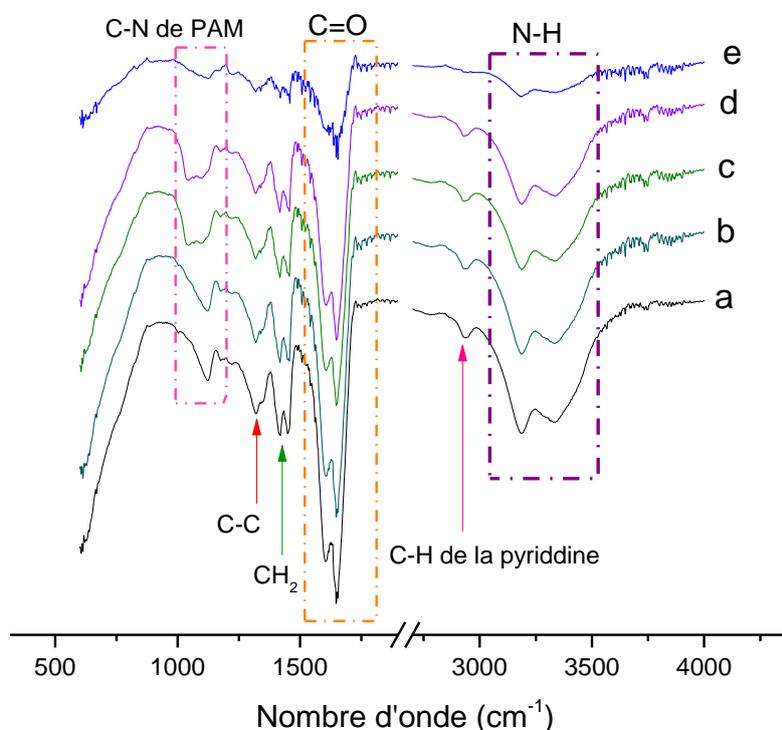


Figure III.32 : Spectre IRTF du (a) PAM-PVP; (b) HA-PAM-PVP-0,1; (c) HA-PAM-PVP-0,5; (d) HA-PAM-PVP-1 et (e) HA-PAM-PVP-5

La vibration de déformation de cisaillement dans le plan des groupements CH₂ est obtenue par le doublet à 1413 cm⁻¹ et 1455,9 cm⁻¹. De plus, la vibration d'élongation des liaisons aliphatiques C-C est marquée par les deux bandes à 1311,3 cm⁻¹ et 1130 cm⁻¹. Les bandes de transmission alentour de 1100 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration d'élongation des liaisons C-N.

Au contraire des motifs AM détectées par plusieurs bandes de transmission, l'existence de la 4-VP est confirmée que par la présence de la bande de faible intensité à 2923,9 cm⁻¹ propre à la vibration d'élongation des liaisons C-H du cycle aromatique de la pyridine. La bande obtenue est faible à cause du faible pourcentage de la 4-VP dans les matériaux HA-PAM-PVP-z.

Le résultat obtenu est susceptible de confirmer que l'hydroxyapatite a un effet important sur la structure et la morphologie du matériau final. En revanche, des petites quantités de minérale servent à réduire significativement la transmittance en IR du copolymère préparé notamment dans le cas de HA-PAM-PVP-5 où les bandes sont énormément diminuées quoique la quantité faible de l'HA (5%).

III.10.2. Caractérisation par DRX

Les diffractogrammes des matériaux sont susceptibles de confirmer l'effet de l'hydroxyapatite sur les propriétés cristallines du copolymère PAM-PVP. Le spectre de diffraction représenté dans la figure III.33 (a) montre la présence d'un pic très large centré à 20° propre au copolymère PAM-PVP. Cet élargissement dans ce pic est expliqué par le caractère amorphe du PAM-PVP.

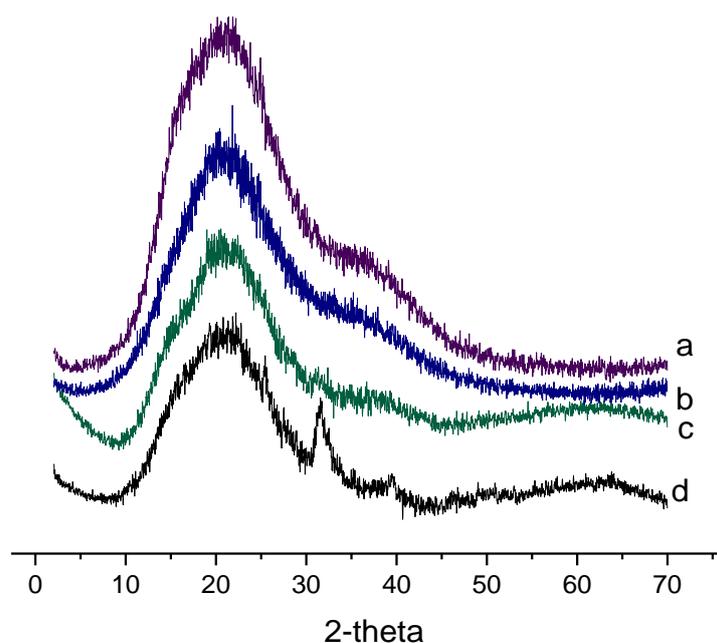


Figure III.33 : Spectres DRX du (a) PAM-PVP, (b) HA-PAM-PVP-0,1, (c) HA-PAM-PVP-1 et (d) HA-PAM-PVP-5

Par comparaison entre les diffractogrammes, nous observons une diminution de l'intensité de ce pic en présence de l'HA dans les matériaux composites. Un diffractogramme similaire propre au polyacrylamide est observé dans le travail de D. Baybas et U. Ulusoy (2012) [17].

La figure III.34 (a), (b) et (c) représente les diffractogrammes des rayons-X du HA, PAM-PVP et HA-PAM-PVP-5. Par comparaison, nous déduisons que le pic apparaitre dans le matériau HA-PAM-PVP-5 centré à 32° est relative à l'HA. Ce pic confirme que la structure cristalline de l'HA est stable durant les étapes de la copolymérisation et du lavage de matériau HA-PAM-PVP-5. Nous concluons aussi que le copolymère malgré sa quantité trop importante devant l'hydroxyapatite, il ne détruit pas la cristallinité de l'HA.

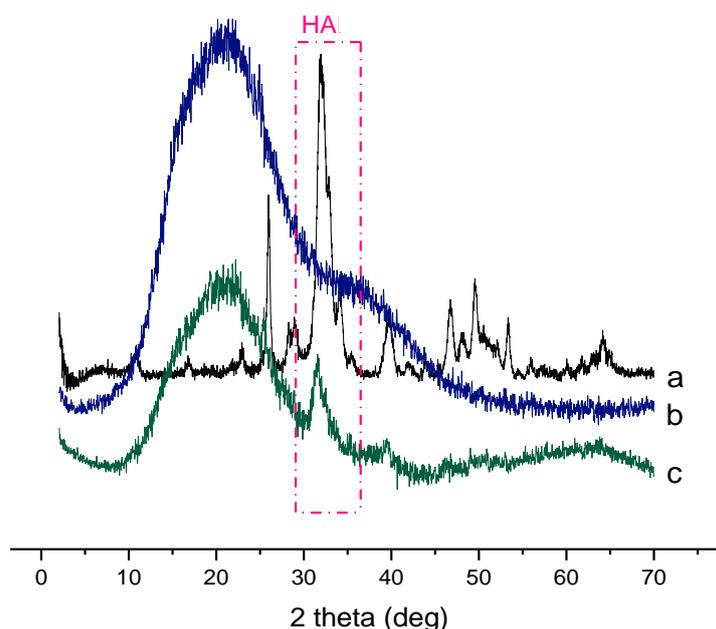


Figure III.34 : Spectres DRX du (a) HA, (b) PAM-PVP et (c) HA-PAM-PVP-5

III.10.3. Caractérisation par ATG

La figure III.35 représente les thermogrammes ATG du copolymère PAM-PVP et des composites HA-PAM-PVP-z. La perte de masse à une température inférieure à 200°C est due à l'élimination des molécules de solvant/non solvant (Eau/Éthanol). Au-delà de cette température, la perte de masse est expliquée par la dégradation de PAM-PVP.

Puisque notre copolymère contient environ 5% de 4VP comme pourcentage initial et vu que le P4VP se dégrade dans la même zone que le PAM comme représente la figure III.36, nous ne pouvons pas quantifier le pourcentage final de la 4VP dans nos matériaux par analyse thermogravimétrique (ATG). À partir des grands rendements obtenus, les matériaux

contiennent beaucoup de PAM. Alors la perte de masse est due principalement à l'élimination des espèces H₂O, NH₃, CNH...[44, 45].

Dans nos matériaux HA-PAM-PVP-z, le pourcentage initial de l'HA est faible sauf le cas de matériau avec 5% en hydroxyapatite. Donc, l'ATG nous ne permet pas de déterminer le pourcentage final de l'HA. Mais elle nous donne des informations qualitatives où nous remarquons que la température de la dégradation de copolymère PAM-PVP est inférieure à la température de dégradation des composites notamment les deux composites HA-PAM-PVP-1 et HA-PAM-PVP-5. Donc la présence de l'HA améliore la résistance thermique des matériaux HA-PAM-PVP-z.

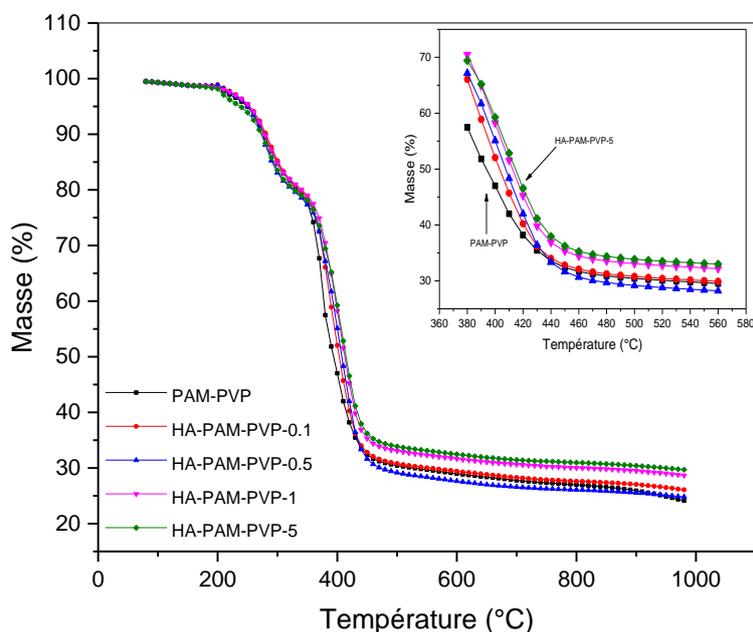


Figure III. 35 : Thermogrammes ATG du (a) PAM-PVP, (b) HA-PAM-PVP-0.1, (c) HA-PAM-PVP-0.5, (d) HA-PAM-PVP-1 et (e) HA-PAM-PVP-5

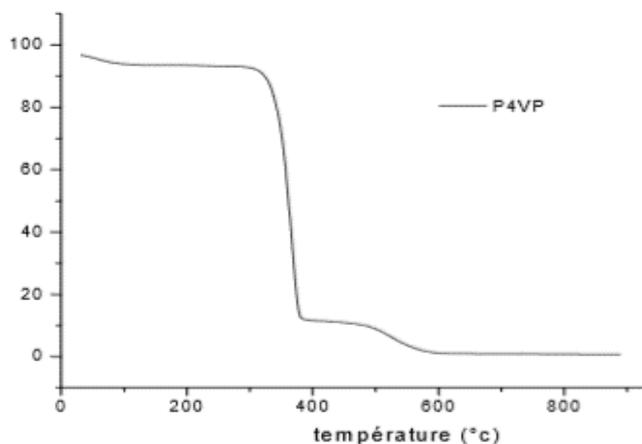


Figure III.36 : Thermogramme ATG du P4VP [54]

III.10.4. Détermination des pourcentages massiques finaux de la 4VP et de l'AM par spectroscopie UV-Visible

Pour déterminer le pourcentage massique final du 4VP dans les matériaux élaborés, nous avons utilisé l'UV-visible. Tout d'abord, une quantité de chaque matériau a été bien séchée dans l'étuve pendant 4 heures à 90°C. Ensuite nous avons préparé des solutions/suspensions de chaque matériau dans l'eau bi-distillée avec une concentration massique de 2500 mg/L.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés entre 200 nm à 500 nm à température ambiante nous utilisons des cellules en quartz et l'eau bi-distillé comme référence. Les spectres obtenus sont représentés dans la figure III.37. Nous observons la présence d'une bande d'absorption centrée alentour de 255 nm à 256 nm. Cette bande est propre aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$ du cycle pyridine. Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé par Bernard et al [55].

En outre, le PAM n'a aucune bande d'absorbance dans le domaine indiqué. Ce qui confirme que la bande observée dans chaque spectre est propre qu'aux motifs 4VP. Le spectre d'absorption UV-Visible du PAM homopolymère est déjà effectué dans notre laboratoire, ce spectre est caractérisé par la présence d'une bande d'absorption centrée à 205 nm (figure III.37 (f)). F.A. Al Momani et B. Ormeci ont montré que le PAM (cationique, anionique ou non charger) s'absorbe dans l'UV entre 191.5 nm et 203 nm [56].

Exemple : Calcule de pourcentage de la 4VP (% 4VP) dans HA-PAM-PVP-5

Nous appliquons la loi de Beer Lambert : $A = \epsilon LC$ avec :

$A = 3$ C'est l'absorbance déterminée à partir de la figure III.37

$\epsilon = 1,66 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ C'est le coefficient d'extinction molaire de la 4VP

$L = 1 \text{ cm}^{-1}$ C'est l'épaisseur de la cuve (en quartz) utilisée

C : la concentration molaire inconnue des motifs 4VP dans la solution analysée. D'après la loi de Beer Lambert : $C = A/\epsilon$ donc : $C = 3/1,66 \cdot 10^3 = 1,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

La concentration massique de la 4VP, $C_m(4VP) = C(4VP) \cdot M(4VP)$

Où $M(4VP) = 105 \text{ g/mol}$. Alors : $C_m(4VP) = 1,81 \cdot 10^{-3} \cdot 105 = 0,19005 \text{ g/L} = \mathbf{190,05 \text{ mg/L}}$

La concentration massique initiale de matériau est 2500 mg/L. En conséquence, nous pouvons déterminer le pourcentage de la 4VP « X » comme suit :

$$\begin{array}{l}
 2500 \text{ mg/L} \longrightarrow 100\% \\
 C_m(190,05 \text{ mg/L}) \longrightarrow X\% \qquad \text{Donc: } X = (190,05 \cdot 100)/2500 = \mathbf{7,6 \%}
 \end{array}$$

Nous pouvons également déduire le % en AM :

$$\% \text{ HA} + \% \text{ 4VP} + \% \text{ AM} = 100 \%$$

Donc: $\% \text{ d'AM} = 100 - (5+7,6) = 87,4 \%$

De la même façon, nous avons déterminé les pourcentages en 4VP et AM dans les autres matériaux. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.13.

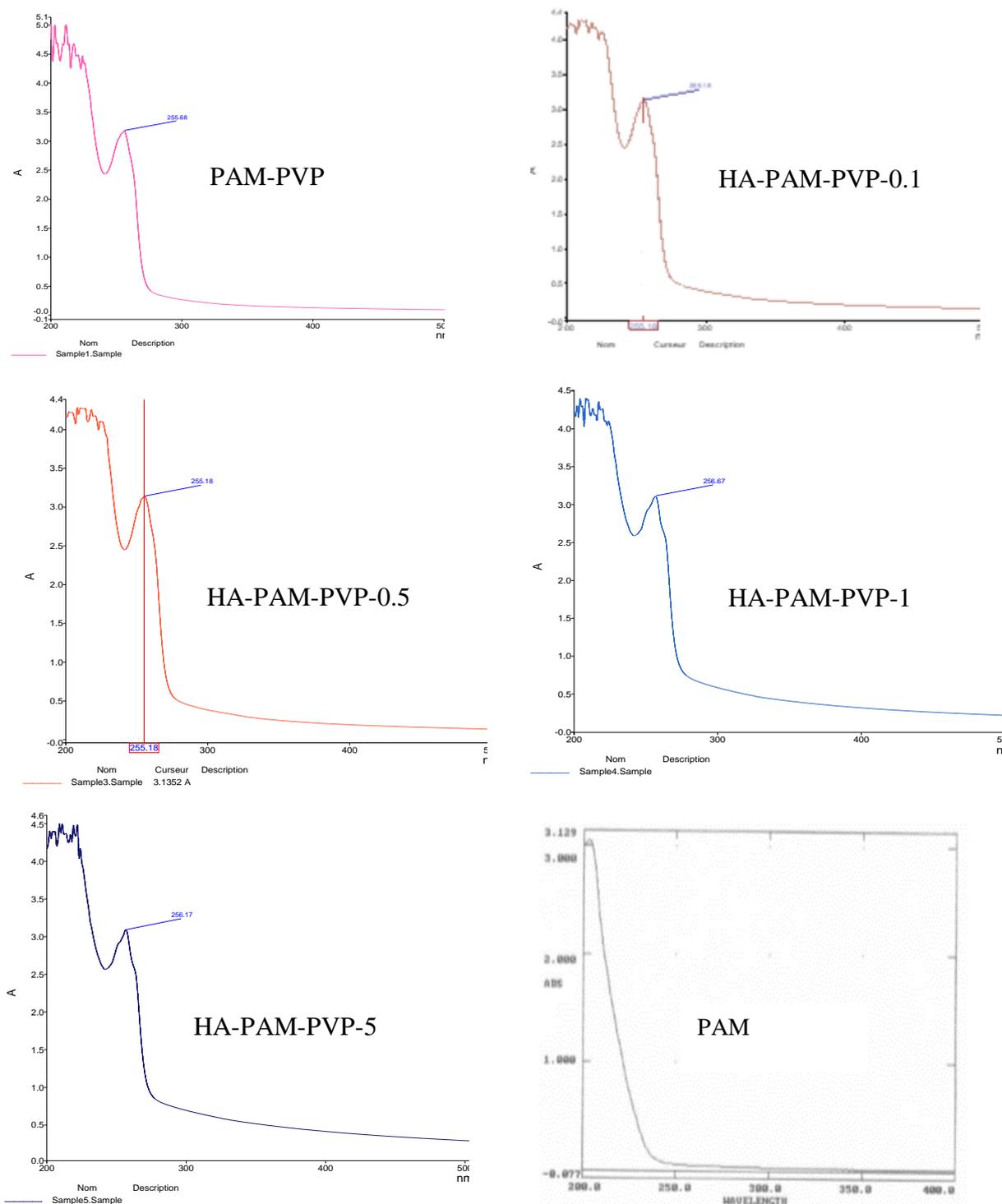


Figure III.37 : Spectres UV-visible du (a) PAM-PVP, (b-e) HA-PAM-PVP-z et (f) PAM

Tableau III.13 : Les pourcentages massiques initiaux et finaux de l'AM et la 4VP

	<i>Pourcentage initial (%)</i>		<i>Pourcentage final (%)</i>	
	<i>4VP</i>	<i>AM</i>	<i>4VP</i>	<i>AM</i>
<i>PAM-PVP</i>	5	95	7,34	92,66
<i>HA-PAM-PVP-0.1</i>	4,99	94,90	7,21	92,69
<i>HA-PAM-PVP-0.5</i>	4,97	94,53	7,21	92,29
<i>HA-PAM-PVP-1</i>	4,95	94,06	7,34	91,66
<i>HA-PAM-PVP-5</i>	4,76	90,45	7,60	87,40

Nous remarquons à partir du tableau III.13 que les pourcentages finaux du 4VP sont tous supérieurs aux pourcentages initiaux. Par contre, les pourcentages finaux de l'AM subissent une diminution. Alors, on a moins d'AM qui est polymérisé lorsque le % d'HA augmente. La figure III.38 représente le % de la 4VP et de l'AM en fonction du pourcentage initial de l'HA. La figure montre que l'augmentation de pourcentage de l'HA a un effet positif sur le % de la 4VP et un effet négatif sur le % de l'AM dans le matériau final.

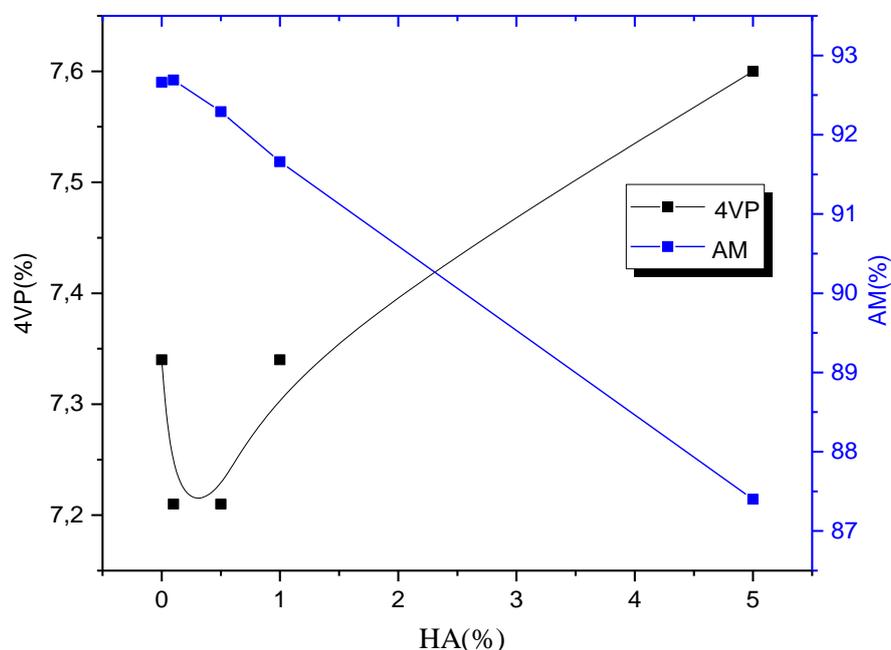


Figure III. 38 : Pourcentage final de la 4VP et de l'AM en fonction du pourcentage initial de l'HA

III.11. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la concentration des réactifs a un rôle très important dans la formation et la stabilisation de l'hydroxyapatite. En conséquence, une HA monophasée a été obtenue dans le cas où les réactifs sont suffisamment dispersés. Dans le cas inverse, des phases secondaires ont été obtenues en concurrence avec l'hydroxyapatite. Ces phases sont : L'OCP, la DCPD avec l'existence des réactifs de départ tel que les carbonates de calcium. L'aspect cinétique de la formation de l'HA a été confirmé par la transformation en milieu aqueux du matériau CPW10 contenant les phases secondaires mentionnées vers l'HA.

Nous avons également montré dans ce chapitre la faisabilité de la méthode in-situ pour élaborer les matériaux composites Hydroxyapatite/polyacrylamide partiellement hydrolysé (HA/PAMH-y). Les taux de PAMH fixés sont importants et pouvant aller jusqu'à 82%. De plus, nous avons confirmé que le PAMH et même avec des quantités très élevées n'a aucun effet négatif sur la formation et la stabilisation de l'hydroxyapatite incorporant les groupements carboxylates de la chaîne polymère. Il en résulte aussi que tous les matériaux HA/PAMH-y ont des surfaces spécifiques assez similaires. Nous avons déduit aussi que le pourcentage du PAMH « y » et la température de la calcination changent énormément la morphologie et la porosité du matériau HA/PAMH-y. L'utilisation des % élevés en PAMH apporte au matériau des très bonnes propriétés de gonflement.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons pu synthétiser des matériaux composites Hydroxyapatite-polyacrylamide-poly(4-vinylpyridine) abrégé par HA-PAM-PVP-z par polymérisation radicalaire adiabatique in-situ des monomères AM-4VP en présence de l'APS (amorceur) adsorbé sur la surface de l'HA. Nous avons remarqué que la présence de l'HA a un effet très important sur le temps d'amorçage qui augmente avec l'augmentation de la quantité de l'HA. D'autre part, nous avons montré que la structure cristalline de l'HA reste stable durant les étapes de la copolymérisation et du lavage des matériaux.

CHAPITRE IV
RÉTENTION DES
COLORANTS ET DU PLOMB

IV.1. Introduction

La pollution est un problème sérieux dans l'environnement. Plusieurs méthodes de traitement ont été étudiées, la plus répandue ces dernières années est l'adsorption [1,2]. Cette méthode nous permet d'élucider les mécanismes et les facteurs qui influent le processus de la rétention. Plusieurs matériaux ont été utilisés dans le procédé d'adsorption (le charbon actif ; les polymères naturels, modifiés ou synthétiques ; la bentonite ; les matériaux poreux ; les compositesetc). L'hydroxyapatite (HA) est l'un des matériaux largement étudié dans le domaine de l'environnement pour la récupération des polluants organiques et métalliques en solution aqueuse.

L'HA a de bonnes propriétés d'adsorption et aussi une bonne affinité aux cations métalliques. Cependant, son utilisation dans le traitement des eaux est limitée par la taille fine et la couleur blanche de ses particules. Car ses deux propriétés causent un autre problème dans les eaux qui est la turbidité et qui nécessite elle-même une élimination.

S. Kadouche et al (2012) ont utilisé l'hydroxyapatite pour la rétention des métaux. Par la suite, ils ont utilisé le chitosane dans le procédé de coagulation-floculation pour éliminer l'hydroxyapatite/Métal [2]. G. Giobanu et al (2016) ont calciné l'HA à 850°C pour augmenter la taille des grains afin de faciliter leur sédimentation [3]. V. C. Nguyen and Q. H. Pho (2014) ont utilisé un composite contenant de l'hydroxyapatite magnétique pour la rétention du nickel, les particules magnétiques ont été utilisées afin d'améliorer le procédé de à travers la séparation magnétique [4]. Dans le même but, d'autres études ont été menées sur les composites Hydroxyapatite/polymère. Parmi ces polymères : le chitosane, l'alginate, l'amidon, le polyacrylamide.....[4-10].

Cette partie représente l'étude de la rétention de divers polluants par l'HA et par les composites HA/PAMH-y représentant une séparation facile et même spontanée en milieu aqueux. Ces polluants sont : le bleu de méthylène (BM), l'acide bleu-29 (bleu de télon ; BT) et un métal lourd qui est le plomb (Pb).

IV.2. Etude par UV des polluants étudiés et méthode de dosage

IV.2.1. Le Bleu de méthylène (BM)

IV.2.1.1. Préparation de solution du BM et la méthode en batch réalisée

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique, sa formule générale est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est 319,85 g/mol. Pour étudier la rétention de ce colorant, une solution mère du BM a été préparée avec une concentration de 500 mg/L. Toutes les autres concentrations du BM ont été obtenues par dilution de la solution mère. Pour les expériences de la rétention, nous avons mis 20 mg de matériau (l'adsorbant) dans un flacon contenant 40 mL de la solution du BM à la concentration désirée. Le mélange a été agité à 400 tr/min pendant un temps déterminé. Les paramètres variables dans cette étude sont : le temps de contact, le pH, la concentration du BM, la température et le pouvoir de régénération de l'adsorbant.

IV.2.1.2. Spectre UV-visible du BM et la courbe d'étalonnage

La figure IV.1 représentant le spectre d'absorption UV-visible du BM obtenu à pH naturel de colorant dans l'eau bi-distillée (5,76), montre l'existence de trois bandes d'intensité variable, localisées respectivement à 247 nm, 294 nm et 664 nm. Chaque bande a son propre coefficient d'extinction molaire. Pour obtenir des résultats avec une grande précision, nous sommes intéressés à la plus intense bande localisée à 664 nm et nous avons déterminé son coefficient d'extinction molaire à l'aide de la courbe d'étalonnage du BM.

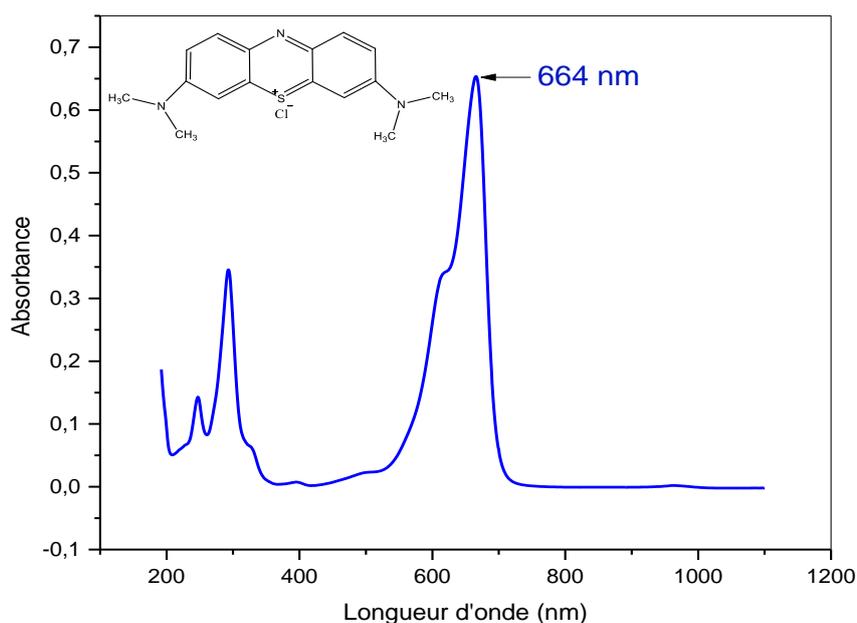


Figure IV.1 : Spectre UV-visible du bleu de méthylène. [BM] = 5 mg/L, pH= 5,76

La courbe d'étalonnage a été effectuée à partir de la préparation de différentes concentrations du BM et la mesure de son absorbance. Le tracé dans la figure IV.2 représente la courbe d'étalonnage déterminée à pH = 5,76. A partir de l'équation de Beer Lambert déjà utilisée ($A = \epsilon LC$), nous avons trouvé : $\epsilon = 180,11 \text{ L/cm.g}$ où $\epsilon = 57608,18 \text{ L/cm.mol}$

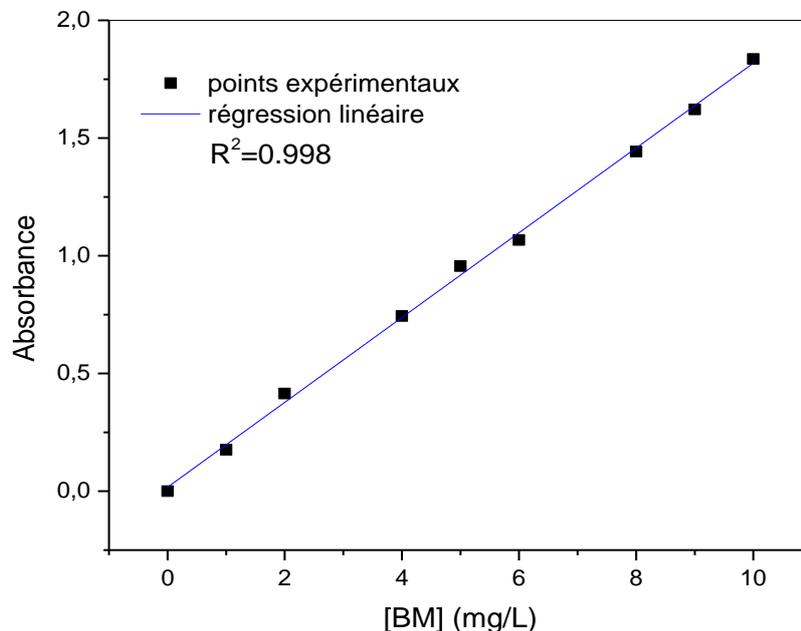


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage du BM. pH = 5,76, $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$

Par mesure de l'absorbance à l'aide l'appareil UV-visible à la longueur d'onde 664 nm, nous pouvons déduire la concentration inconnue ($C = A / \epsilon.L$) d'une solution du BM nous utilisons le « ϵ » que nous avons déterminé.

IV.2.1.3. Effet du pH sur l'absorbance du BM

La figure IV.3 représente l'effet du pH sur le spectre d'absorption UV-visible du BM. Nous avons varié le pH de 2,2 à 11. La figure montre que le pH n'a aucun effet **hypsochrome** ou **bathochrome** sur le spectre UV-visible du BM et la bande la plus intense reste toujours centrée à 664 nm. Par contre, nous remarquons dans la figure une augmentation de l'intensité d'absorption avec la diminution de pH et vis-versa donc le pH à un effet **hyperchrome/hypochrome** sur l'absorbance de la solution colorante. Pour cette raison, après chaque expérience de la rétention, le pH de surnagent a été ajusté à environ le pH 5,7 afin de pouvoir utiliser le même coefficient d'extinction déterminé précédemment et obtenir des résultats précis.

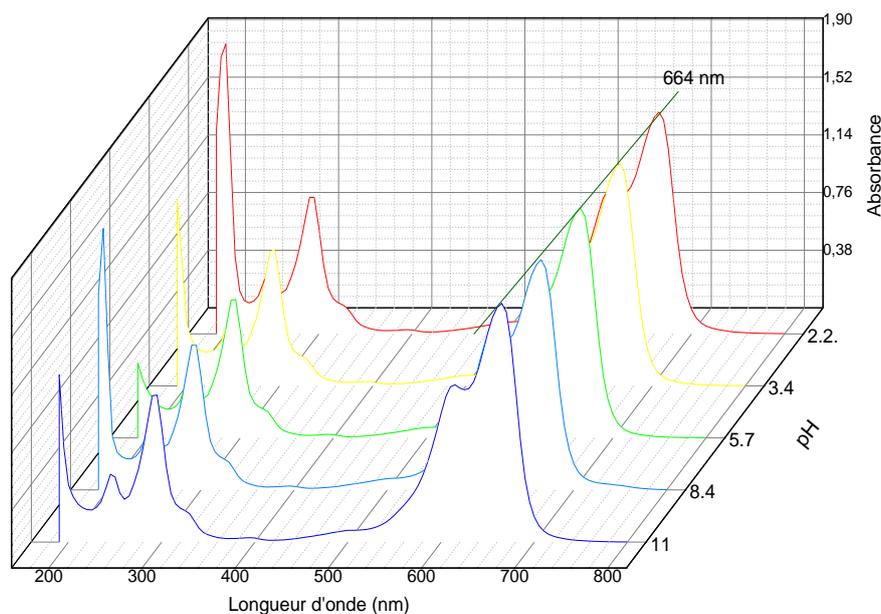


Figure IV.3 : Spectre UV-visible du BM pour différents pH entre 2,2 à 11. [BM] = 10 mg/L

IV.2.2. L'acide bleu-29 (Bleu de Têlon, BT)

IV.2.2.1. Préparation de la solution du BT et la méthode en batch réalisée

Une solution mère du BT a été préparée avec une concentration de 400 mg/L. Pour cela, 400 mg de colorant ont été dissous dans un litre de l'eau bi-distillée. Toutes les autres concentrations du BT ont été obtenues par dilution de la solution mère. Pour la rétention, nous avons mis 20 mg de matériau (l'adsorbant) dans un flacon qui contient 40 ml de la solution du BT avec la concentration désirée. Le mélange est agité à 400 tr/min pendant un temps déterminé. Les paramètres variables dans l'étude sont : le temps de contact, le pH, la concentration et la température.

IV.2.2.2. Spectre UV-visible du bleu de Têlon et courbe d'étalonnage

La figure IV.4 représente le spectre UV-visible du BT obtenu à pH 4,82. La figure montre l'existence d'une bande d'absorption localisée à 609 nm. La courbe d'étalonnage représentée dans la figure IV.4 a été réalisée à 609 nm par la préparation de différentes concentrations en BT et la mesure de leur absorbance par UV. À partir de la courbe $A = f(C)$, nous pouvons déduire le coefficient d'extinction molaire et qui est la pente de la droite représentée dans la figure V.5. Par calcul, nous avons trouvé $\epsilon = 6,59 \text{ L/cm.g}$ et $4062,67 \text{ en L/cm.mol}$. Nous pouvons déduire la concentration inconnue d'une solution du BT par utilisation du ϵ déterminé.

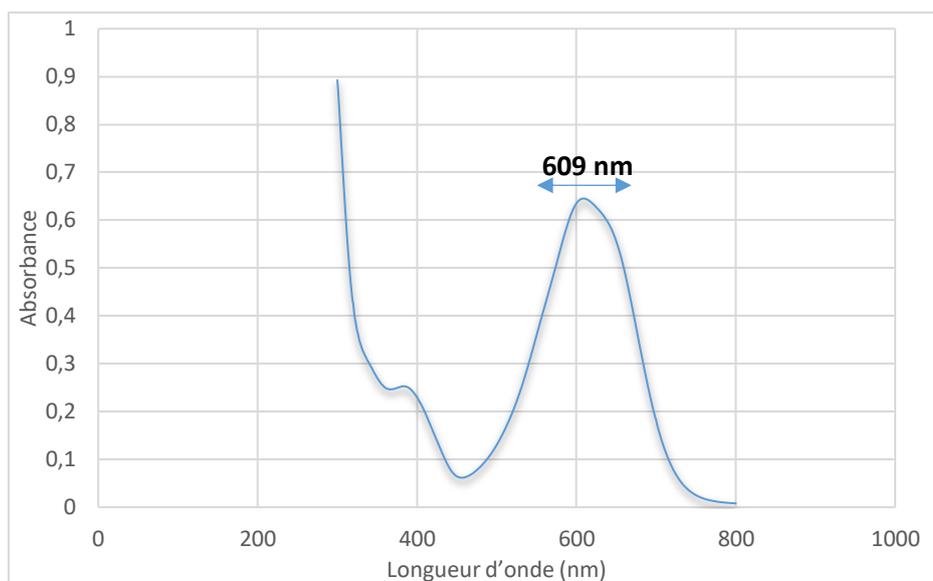


Figure IV.4 : Spectre d'absorption UV-visible du BT. [BT] = 100 mg/L, pH= 4,82

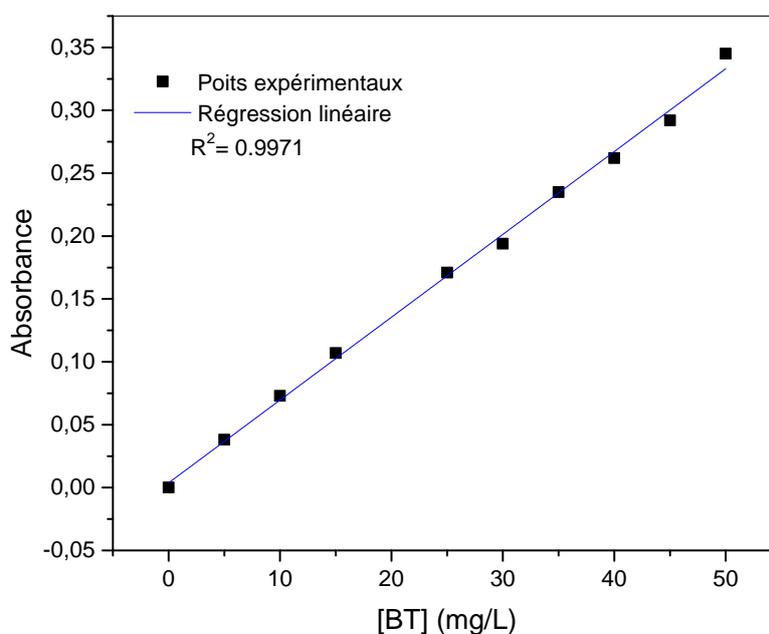


Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage de l'acide bleu 29 (BT). pH = 4,82, $\lambda_{\max} = 609$ nm

IV.2.2.3. Effet du pH sur le comportement du BT

Au contraire de BM, le pH a un effet plus marqué sur l'absorbance du BT. À partir des spectres représentés dans la figure IV.6, le BT absorbe mieux à des pH fortement basiques (pH=11,7). L'augmentation de l'absorbance avec le pH est expliquée par l'augmentation de la conjugaison des molécules BT par la déprotonation des groupements auxochromes.

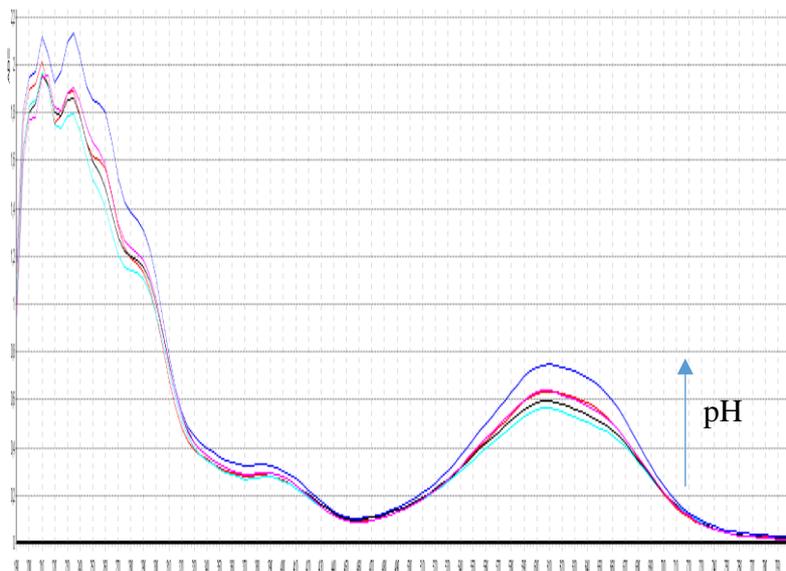


Figure IV.6 : Spectre UV-visible du BT à différentes pH entre 2,5-11,7. [BT] = 100 mg/L

À des pH fortement acide la forme neutre du BT est la forme majoritaire dont les groupements auxochromes du colorant sont sous la forme SO_3H et NO_2H (Figure 7(a)).

À des pH légèrement acide- à- légèrement basique la forme mono-anion et la forme majoritaire. Dans ce cas, les groupements auxochromes sont sous les deux formes protonée et non protonée ($\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ et $\text{NO}_2\text{H}/\text{NO}_2^-\text{Na}^+$), (Figure 7 (b)).

À des pH fortement basique la forme di-anion est la forme majoritaire. Donc, tous les groupements auxochromes sont sous la forme déprotonée (Figure 7 (c)).

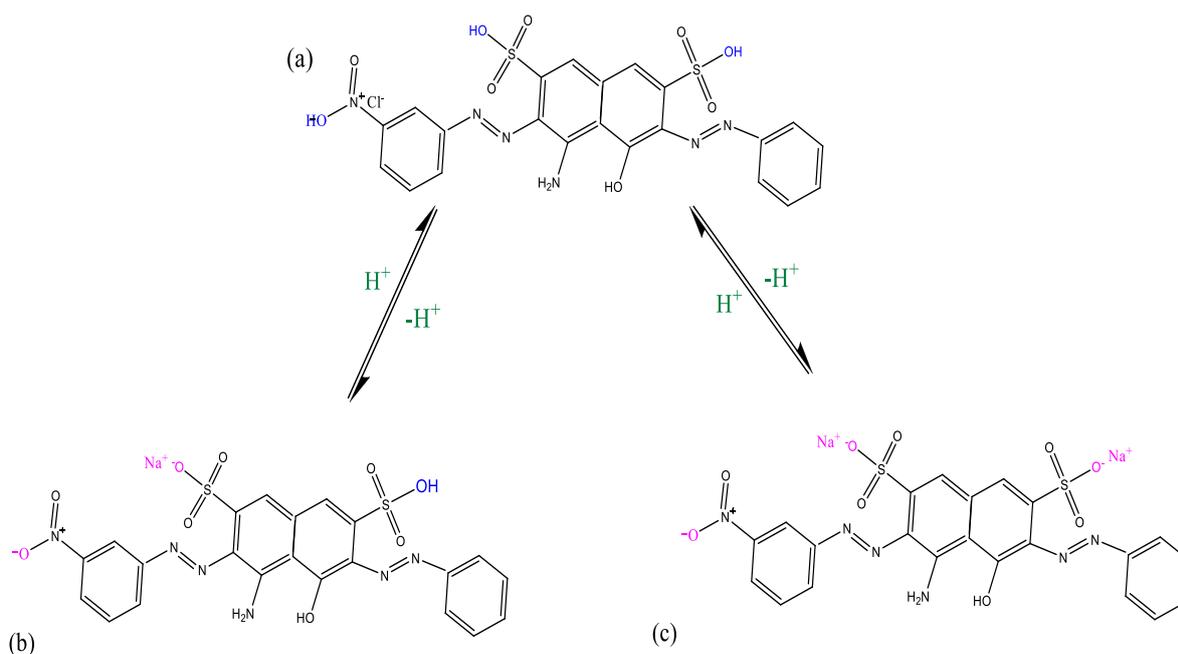


Figure IV.7 : Protonation-déprotonation de l'acide bleu 29 (BT)

IV.2.3. Dosage du plomb par spectroscopie UV-visible

IV. 2.3. 1. L'agent chromogénique « PAR »

Les substances inorganiques ou organiques qui n'absorbent pas dans le visible peuvent réagir avec des chromophores dont nous pouvons aisément suivre leurs concentrations par la technique UV-visible par ce qu'ils deviennent colorés. Les agents contenant ces chromophores sont appelés **chromogéniques**. Parmi les chromogéniques les plus utilisés dans les analyses spectrophotométriques UV-visibles nous retrouvons le 4-(2-pyridylazo)-résorcinol connu par le "PAR". Ce chromogénique est utilisé dans notre étude pour doser le plomb. La formule générale du PAR est $C_{11}H_9N_3O_2$ donc sa masse molaire est de 215,21 g/mol. La structure chimique du PAR est représentée ci-dessus :

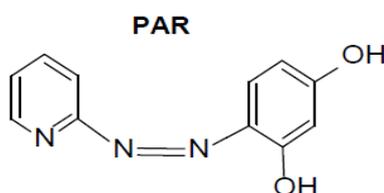


Figure IV.8 : Structure chimique du 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR)

Pourquoi le PAR ?

Le PAR forme un **complexe rouge** avec le **Pb(II)** avec une stœchiométrie de **1 :1** dans les milieux ammoniacaux faibles de pH entre 9 à 10. Selon la littérature, λ_{\max} est **520 nm**.

Notre choix n'est pas orienté vers le PAR au Hasard, ce chromogénique est choisi par ce qu'il ne représente aucune interférence avec les cations calcium « Ca^{2+} » qui sont le constituant principal de l'HA [11]. Rahman et al ont montré que l'interférence entre le Ca est le Pb n'est qu'à une concentration supérieure à 1 g/L en calcium [12]. Ce qui n'est pas le cas avec l'Arzinazo (III) par exemple qui a les mêmes conditions de sensibilité avec le Pb et le Ca, les deux absorbent à 665 nm à pH =5,0 donc il est impossible de l'utiliser dans notre cas.

IV.2.3.2. Préparation des solutions utilisées et la méthode de dosage

a. Préparation de la solution du Pb et la méthode en batch réalisée

Une solution mère de nitrate de plomb à la formule brute $Pb(NO_3)_2$ (la masse molaire de 331,2 g/mol) a été préparée avec une concentration massique de 4 g/L. Pour cela, 4 g de sel $Pb(NO_3)_2$ a été dissous dans un litre de l'eau bi-distillée. Toutes les autres concentrations utilisées du Pb ont été obtenues par dilution de la solution mère. Pour la rétention de plomb à partir des

solutions préparées, nous avons mis 20 mg de matériau (l'adsorbant) dans un flacon qui contient 20 mL de solution de Pb à la concentration désirée. Le mélange est agité à 400 tr/min pendant un temps bien déterminé. La concentration de la solution mère $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de 4g/L correspond à 2,5 g/L en pb seul et donc une concentration molaire de $1,21 \cdot 10^{-2}$ mol/L en Pb.

b. Préparation de la solution de PAR de concentration 10^{-3} mol/L

Dans une fiole jaugée de 250 mL, nous avons introduit une masse égale à 0,0540 g de PAR. Ensuite, nous avons ajouté 125 mL d'éthanol absolu pour solubiliser le complexant puis nous avons complété par l'eau bi-distillée jusqu'au trait de jauge.

c. Préparation de la solution tampon de pH=9,67

Le complexe Pb-PAR est stable entre 9-10. Pour cela, nous avons préparé une solution tampon ammoniacal avec un pH appartient à cet intervalle. Alors, deux solutions de chlorure d'ammonium NH_4Cl et l'hydroxyde d'ammonium NH_4OH de concentration 0.2 mol/L ont été préparé en parallèle. Ensuite, 431,5 mL de NH_4OH a été mélangé avec 68,5 mL de NH_4Cl dans une fiole d'un litre et le volume a été complété avec de l'eau bi-distillée jusqu'à le trait de jauge. Après la préparation, le pH de la solution a été mesuré par le pH mètre et il est de 9,67.

d. Les étapes de dosage

Pour déterminer la concentration inconnue en plomb, nous avons mis au point la technique UV-visible qui nous donne l'absorbance de la solution de Pb-PAR. Dans ce but, nous ajoutons 100 μL de la solution de plomb à un mélange contenant 3mL de la solution tampon et 100 μL de PAR. Pour la référence (auto-zéro), nous pouvons utiliser un mélange de 3mL de la solution tampon mélangé avec 100 μl de PAR et 100 μL de l'eau bi-distillée. La concentration du PAR doit être fixée dans toute l'étude. En effet, pour chaque mesure, il faut assurer que la concentration de PAR ne doit pas être moins à celle du Pb.

IV. 2.3. 3. Spectre UV-visible du complexe Pb-PAR et la courbe d'étalonnage

La figure IV.9 (A et B) représente le spectre d'absorption UV-visible du PAR et du complexe Pb-PAR avec l'eau bi-distillée comme référence. Nous remarquons que la longueur d'adsorption maximale est obtenue à 520 nm, ce qui est en bon accord avec la littérature.

La courbe d'étalonnage à la longueur d'onde maximale (520 nm) est donnée par la figure IV.10. La solution à analyser contient 3 mL de la solution tampon + 100 μL de PAR +100 μL de la solution du Pb à la concentration donnée.

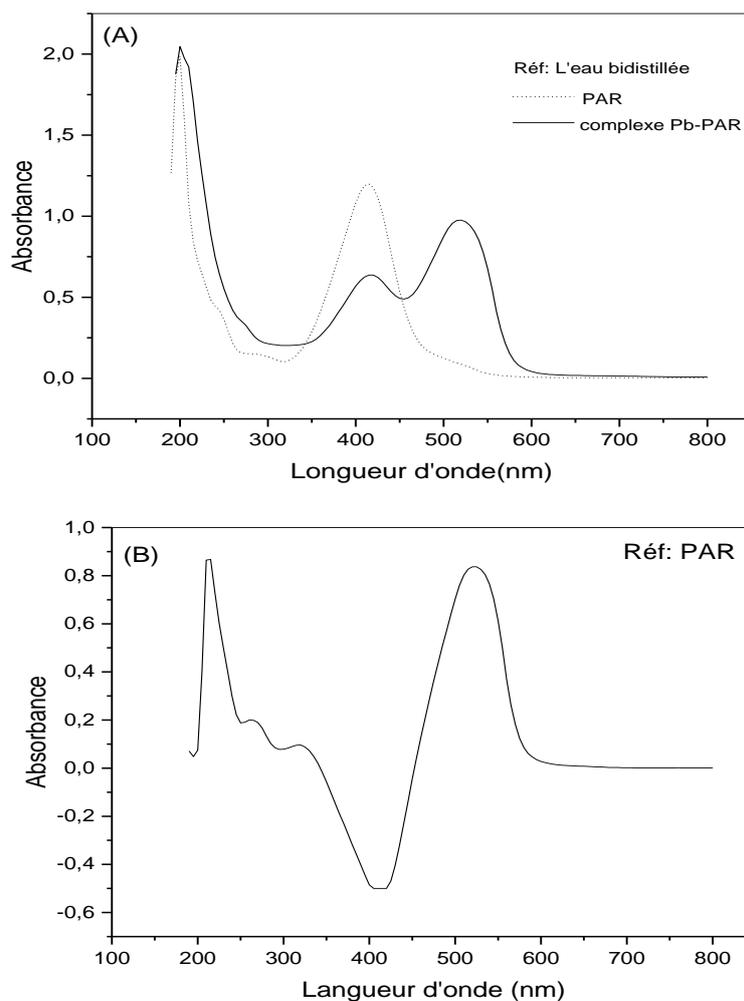


Figure IV.9 : Spectre d'absorption UV-visible du (A) PAR et complexe PAR-Pb par rapport à l'eau bi-distillée (référence); (B) complexe PAR-Pb, Référence 3mL de tampon+ 100 μ L de PAR+ 100 μ L de l'eau bi-distillée. [Pb] = 10^{-3} mol/L, [PAR]= 10^{-3} mol/L; pH= 9,67

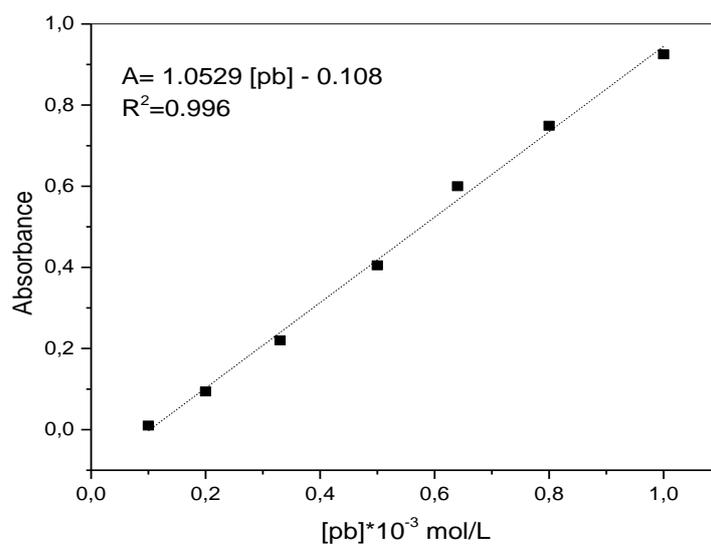


Figure IV.10 : Courbe d'étalonnage du complexe PAR-Pb à 520 nm. Référence 100 μ L PAR + 3mL de tampon + 100 μ L de l'eau bi distillée. pH = 9,67, [PAR]= 10^{-3} mol/L

La courbe obtenue est une droite de la forme mathématique : $y = ax+b$.

Par comparaison avec la loi de Beer Lambert, la courbe est de la forme $A = \epsilon lC + cst$. En effet, Nous pouvons déduire le ϵ à partir de la pente de la droite obtenu qui égale à $1052,9 \text{ L.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Donc, la concentration molaire de Pb est déterminée à partir de cette relation :

$$[\text{Pb}] = (A+0,108)/1052,9.$$

Ce qui implique que la concentration molaire du Pb sera déterminée comme suit :

$$[\text{Pb}]_m = 207 \cdot [\text{Pb}]$$

Où 207 c'est la masse molaire de plomb en g/mol (nombre atomique)

IV. 2.3. 4. Effet du pH sur les formes du Pb en solution

Le pH a un effet sur la forme du plomb en solution. Cet effet n'est pas le même pour toutes les concentrations du nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Les formes possibles pour le Pb sont : bi-cation, mono-cation ou précipité. La figure IV.11 représente les espèces du Pb présentant en solution selon le pH et à différentes concentrations.

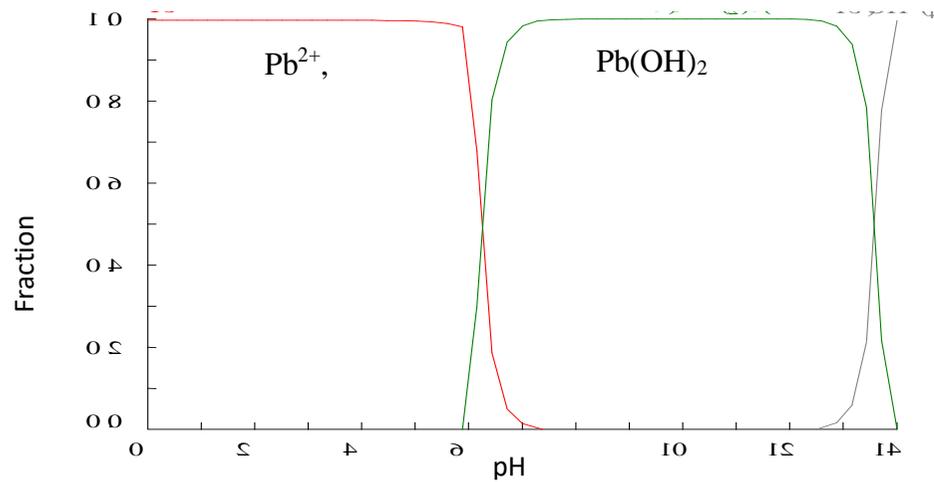
La figure IV.11 nous montre qu'à pour des faibles concentrations du nitrate de plomb allant de 0,0001 mol/L jusqu'à 0,001 mol/L, une seule espèce « Pb^{2+} » est présente en solution dans les milieux acides de pH jusqu'à 6. Par contre dans les fortes concentrations une petite fraction de PbNO_3^- est aussi présente avec les Pb^{2+} .

Dans le cas des pH basiques, le plomb est sous la forme d'un précipité de formule $\text{Pb}(\text{OH})_2 (s)$. Pour cela, nous avons choisi le pH=4 comme pH optimal pour effectuer les expériences de la rétention. À ce pH, les atomes du Pb sont principalement sous la forme « Pb^{2+} ».

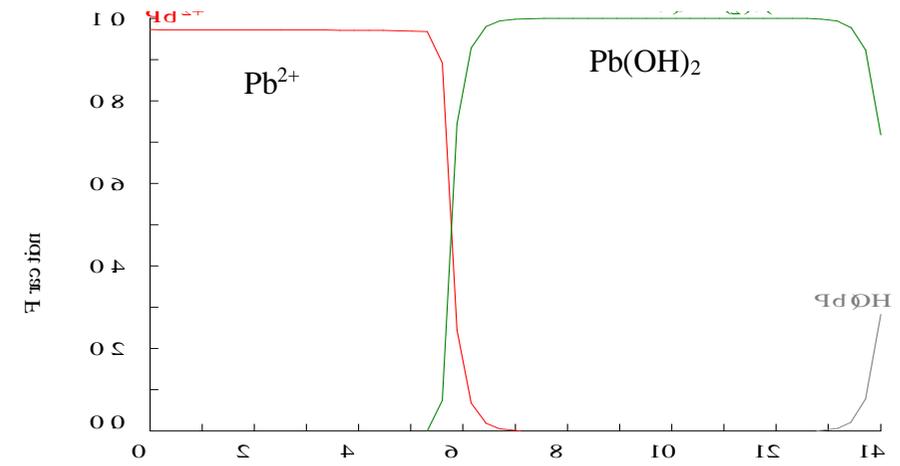
IV.2.4. La séparation solide/liquide

Après chaque expérience d'adsorption utilisant les matériaux HA ; HA/PAMH-0.3 ; HA/PAMH-0.75 ; HA/PAMH-1.5 et HA/PAMH-3, la phase solide a été séparée de la phase liquide par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse type Hettich UNIVERSAL 23R. Par contre, la séparation des deux composites HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75 à travers la solution du Pb ne nécessite pas une centrifugation car le matériau se sédimente naturellement et spontanément dès qu'on arrête l'agitation.

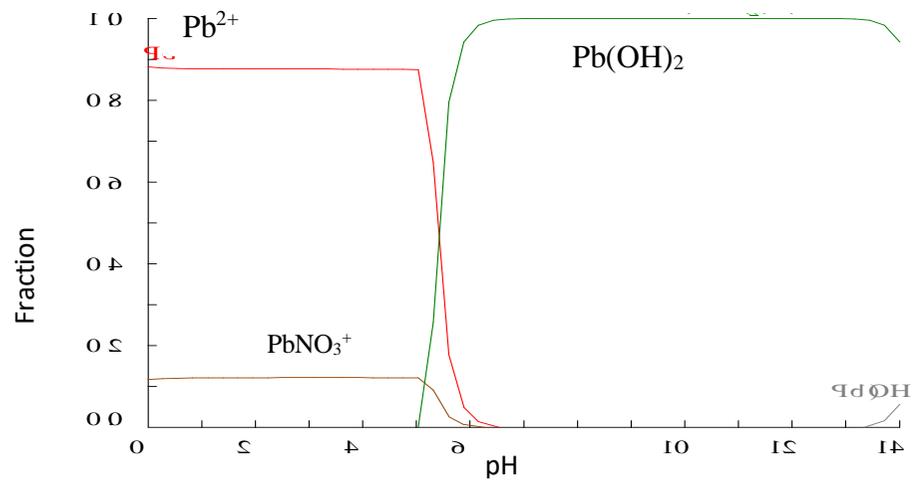
[Pb] = 0,0001 mol/L



[Pb] = 0,001 mol/L



[Pb] = 0,005 mol/L



[Pb] = 0,01 mol/L

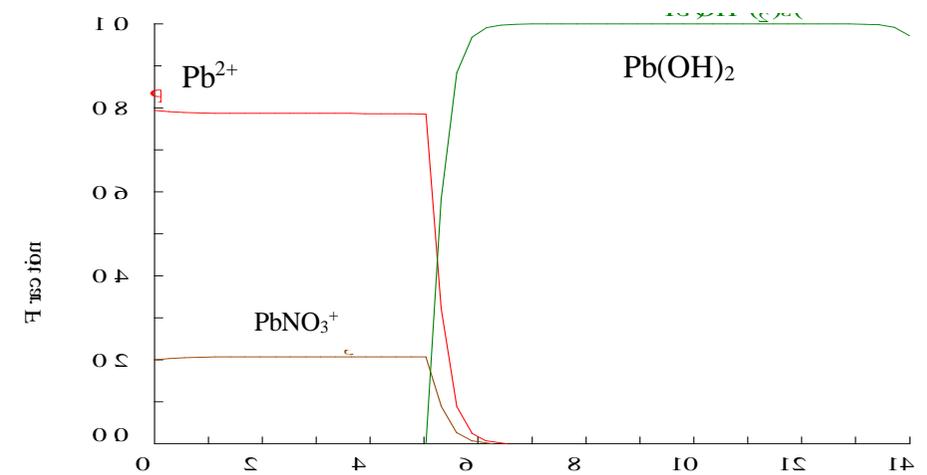


Figure IV.11 : L'effet du pH sur les formes du plomb existe en solution pour différentes concentrations en métal (MEDUSA PROG) — Pb^{2+} ,
— $PbNO_3^+$, — $Pb(OH)_2$

IV.3. Effet du pourcentage du PAMH sur la rétention du BM, BT Et Pb en solution aqueuse

L'effet du pourcentage initial en polyacrylamide partiellement hydrolysé PAMH sur la quantité retenue des polluants étudiés (BM, BT et Pb) a été déterminé. Les résultats obtenus sont donnés par les figures IV.12, IV.13 et IV.14 représentant pour chaque polluant : la capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité d'adsorption en %. La capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité d'adsorption en % sont calculées à partir des équations (1) et (2).

$$q_e \text{ (mg/g)} = (C_0 - C_e) V / m \quad (1)$$

$$\text{Rétention (\%)} = (C_0 - C_e) 100 / C_0 \quad (2)$$

Avec : C_0 c'est la concentration initiale de la solution aqueuse en adsorbant ; C_e c'est la concentration de l'adsorbant en solution après contact avec l'adsorbant ; V représente le volume de l'adsorbant et m c'est la masse de l'adsorbant.

I.V.3.1. Effet du pourcentage en PAMH sur la rétention du BM

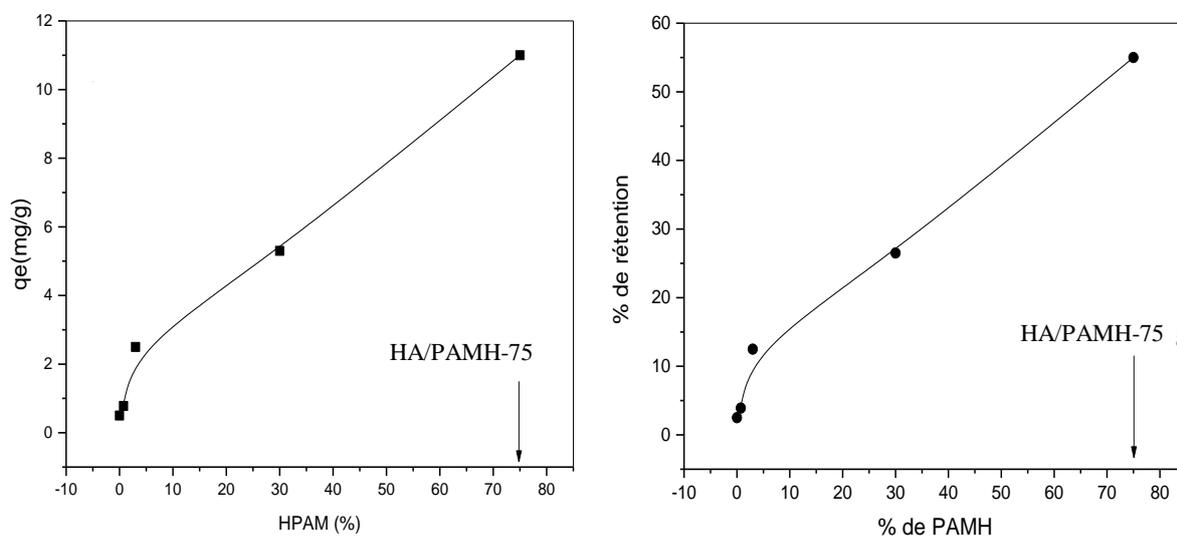


Figure IV.12 : La capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité d'adsorption en % du BM en fonction du pourcentage initial en PAMH dans chaque HA/PAMH-y. $[MB] = 10\text{mg/L}$, $V_{MB} = 40\text{mL}$, $m_{ad}=20\text{mg}$, temps = 3h, pH = 5,76, T = 25°C, 400 tr/min

Le résultat obtenu montre que la quantité du BM adsorbée augmente avec l'augmentation du pourcentage du copolymère « PAMH ». Par conséquent, le meilleur résultat a été obtenu dans le cas des matériaux HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75. Pour cela, nous estimons que la partie

polymère du matériau HA/PAMH-y est la partie responsable à la rétention du BM. De plus, les deux composites HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75 sont des matériaux gonflables en milieu aqueux ce qui rend les sites actifs plus accessibles aux molécules colorantes.

À partir des résultats obtenus dans la figure IV.12, nous avons choisi le matériau HA/PAMH-75 pour compléter l'étude de la rétention du BM. Nous devons indiquer que nous avons testé le PAMH seul pour la rétention du BM, BT et Pb. Les résultats nous servent à déduire que le PAMH n'est pas un candidat pour l'élimination des polluants étudiés, car il est soluble dans la solution colorante. D'autre part, l'HA seule n'est pas aussi un bon adsorbant pour le BM. La figure montre que la capacité et le pourcentage de rétention du BM par l'HA sont respectivement 0,5 mg/g et 2,5%. Ces valeurs assignent que l'HA sans aucune modification n'a pas une bonne affinité vis-à-vis le BM.

I.V.3.2. Effet du pourcentage en PAMH sur la rétention du BT

L'effet de pourcentage initial en polyacrylamide partiellement hydrolysé sur la quantité retenue du BT a été étudiée. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.13.

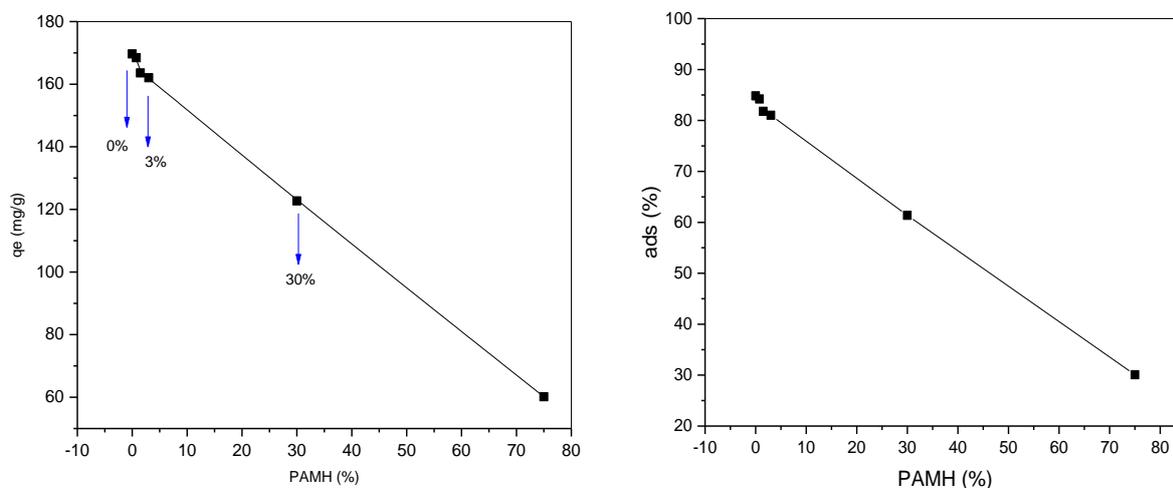


Figure IV.13 : Capacité d'adsorption (q_e) et efficacité d'adsorption ($ads(\%)$) du BT en fonction du pourcentage initial en PAMH dans HA/PAMH-y. $[BT] = 100 \text{ mg/L}$, $V_{BT} = 40\text{mL}$, $m_{\text{adso}} = 20\text{mg}$, temps = 3h, pH = 4,82, T = 20°C, 400tr/min.

D'après la figure, la quantité du BT retenue est inversement proportionnelle avec le pourcentage du PAMH dans les matériaux adsorbants. Le meilleur résultat est obtenu dans le cas de HA sans polymère (0% en PAMH). En effet, q_e diminue de 169,65 mg/g (84,82%) dans le cas de HA jusqu'à 60,15 mg/g (30,07%) dans le cas de HA/PAMH-75. Nous déduisons à partir de ses résultats que la partie responsable sur la rétention est l'hydroxyapatite.

Pour continuer l'étude de la rétention du BT, nous avons choisi trois matériaux qui sont : l'HA sans polymère à cause de sa meilleure rétention par rapport aux composites, nous avons choisi aussi HA/PAMH-3 (3% du PAMH) et HA/PAMH-30 (30% du PAMH) dont la séparation de ses composites à travers la solution aqueuse est facile.

I.V.3.3. Effet du pourcentage en PAMH sur la rétention du Pb

La figure IV.14 représentant l'effet du PAMH sur la rétention du Pb montre que cette dernière n'est pas influencé par le pourcentage du PAMH dans le matériau HA/PAMH-y sous les conditions d'étude choisies. Nous constatons donc que la partie polymère et la partie minérale (HA) contribuent d'une façon comparable à la rétention du plomb.

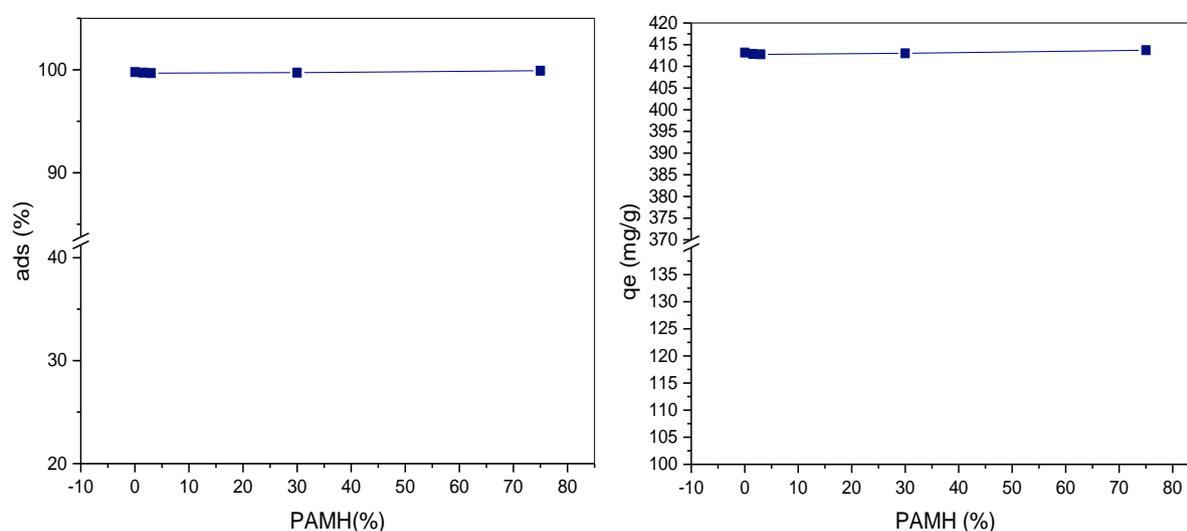


Figure IV.14 : Capacité d'adsorption (q_e) et efficacité d'adsorption (ads(%)) du Pb en fonction du pourcentage initial en PAMH dans HA/PAMH-y. $[Pb] = 414 \text{ mg/L}$ ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$), $V_{Pb} = 20\text{mL}$, $m_{\text{adso}} = 20\text{mg}$, temps = 3h, pH = 4, T = 20°C, 400tr/min.

IV.4. Effet des paramètres expérimentaux sur la rétention du BM

IV.4.1. Etude cinétique

IV.4.1.1. Effet du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat

La figure IV.15 montre que la cinétique de la rétention du BM par le matériau HA/PAMH-75 est divisée en trois principales parties. La première partie de 5 min à 20 min est caractérisée par une adsorption rapide des molécules du BM qui atteint 12,81 mg/g avec un pourcentage de 64,05%. La deuxième partie de 20 min à 40 min montre une diminution

dans la quantité adsorbée. Cette diminution est due au dégonflement du matériau HA/PAMH-75. La troisième partie de 40 min jusqu'à 180 min est caractérisée aussi par un phénomène de gonflement-dégonflement mais assez faible en comparaison avec la première et la deuxième partie. Au-delà de 180 min, on remarque que la quantité retenue est stable au cours du temps ce qui assigne que l'équilibre est atteint. En conséquence, le temps d'équilibre est 180 min (3 heures).

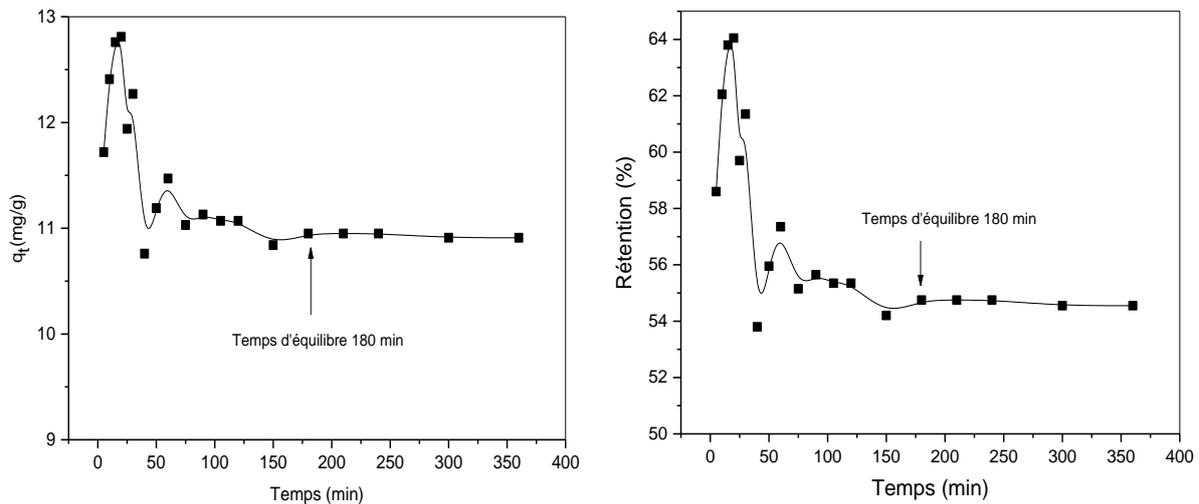


Figure IV.15 : La capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité de rétention du BM en fonction du temps de contact. $[MB]=10\text{mg/L}$, $m_{ad}=20\text{mg}$, $V_{MB}=40\text{mL}$, $\text{pH}=5,76$, $T=25^\circ\text{C}$, 400 tr/min

IV.4.1.2. Les modèles cinétiques

Pour mieux comprendre la cinétique d'adsorption, nous avons utilisé les modèles cinétiques les plus connus qui sont : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire. Ces modèles sont donnés respectivement par les équations (3), (4) et (5).

Pseudo-premier ordre :
$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (3)$$

Pseudo-second ordre :
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Diffusion intra-particulaire :
$$q_t = K_{id} t^{0.5} + C \quad (5)$$

Avec :

- ✓ q_t : Quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant (mg/g)
- ✓ q_e : Quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
- ✓ t : Temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant (min)
- ✓ k_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-premier ordre (min^{-1})

- ✓ K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g.min/mg)
- ✓ K_{id} : Constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g.min^{0.5})
- ✓ C : Constante indique l'épaisseur de la couche limite (mg/g). Plus C est grande plus la contribution à la diffusion extra-granulaire est importante.

Concernant le modèle de *pseudo-premier ordre*, nous ne pouvons pas utiliser l'équation (3) pour modéliser l'adsorption des molécules du BM en raison de phénomène de dégonflement observé et qui rend la soustraction « $q_e - q_t$ » négative. Donc, ce n'est pas possible d'utiliser la fonction logarithmique. Donc, l'adsorption du BM par HA/PAMH-75 n'est pas décrite par le pseudo-premier ordre.

La figure IV. 16 représente le tracé de l'équation (4) propre au *pseudo-second ordre*. La figure montre clairement que la rétention du BM est définie par le pseudo-second ordre avec un très bon degré de corrélation $R^2 = 0,9999$. Les valeurs de K_2 et de q_e sont calculées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue par l'ajustement linéaire.

Selon le tableau IV.1, la valeur de q_e obtenue théoriquement est très proche à celle trouvée expérimentalement. En outre, la valeur de la constante de vitesse est négative ($K_2 = -5.06.10^{-2} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ceci est expliqué par la présence de la désorption des molécules du BM piégées dans le matériau HA/PAMH-75.

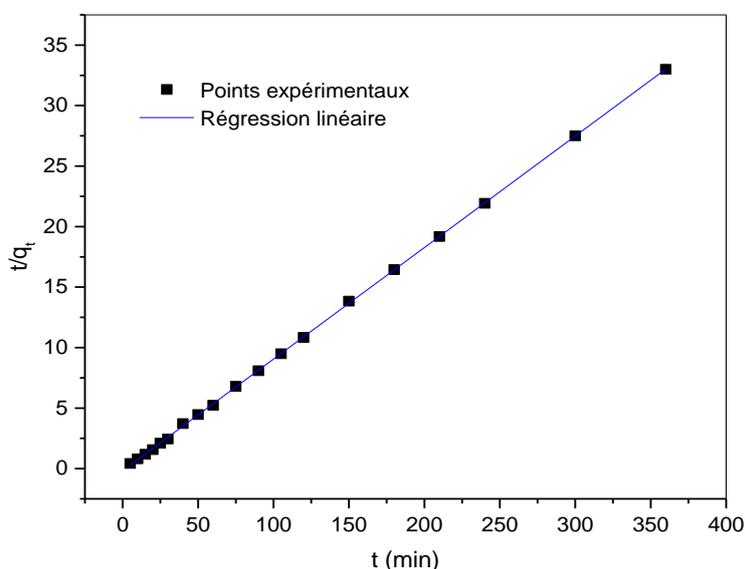


Figure IV.16 : Modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM sur HA/PAMH-75

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse sur une phase solide suit généralement quatre étapes (Chapitre I, Figure I.23, p.42). La figure IV.17 représente le tracé de l'équation de la

diffusion intra-particulaire. Nous avons divisé la courbe obtenue en trois parties indiquées par les numéros 1, 2 et 3. La régression linéaire de chaque partie a été établie et représentée dans la même figure. Les constantes K_{id} et C ont été déterminés par la pente et l'ordonnée à l'origine de chaque partie. Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau IV.1.

Nous remarquons que la constante C passe de 10,70 mg/g dans la première partie à 14,167 mg/g dans la deuxième partie. Nous expliquons ce changement par la grande diffusion des molécules BM dans les pores du matériau HA/PAMH-75 ce qui est accompagné par la diminution de la constante « C » (11,076 mg/g) dans la troisième étape indiquant une désorption d'une partie des molécules BM adsorbées sur HA/PAMH-75.

Les valeurs de C représentent l'épaisseur de la couche limite. Elles représentent aussi la capacité d'adsorption dans chaque étape. Ceci nous permet de conclure que le processus d'adsorption du BM par HA/PAMH-75 n'est pas contrôlé par la diffusion intra-particulaire mais par la diffusion extra-particulaire qui est l'étape limitante dans l'adsorption. Cette conclusion est bien en accord avec les données de la littérature qui confirment que le processus d'adsorption est gouverné par la diffusion intra-particulaire dans le cas où le $C=0$ mg/g. Dans le cas contraire ($C \neq 0$ mg/g), le processus est contrôlé aussi par la diffusion extra-particulaire. Dans notre cas, et à partir des valeurs de la constante C nous estimons que la diffusion extra-particulaire est le modèle qui décrit la cinétique d'adsorption.

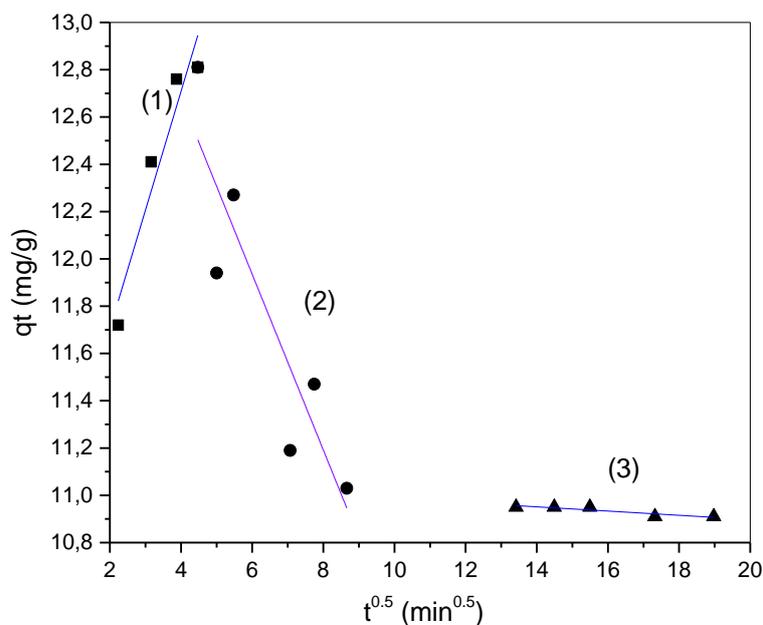


Figure IV.17 : Modèle cinétique de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du BM sur HA/PAMH-75

Tableau IV.1 : Les paramètres caractéristiques des modèles cinétiques étudiés pour décrire la rétention du BM par HA/PAMH-75

Pseudo-second ordre			
qe (exp) (mg/g)	qe calculé (mg/g)	K ₂ (g.min/mg)	R ²
10,95	10,85	-5,06.10 ⁻²	0,9999
Diffusion intra-particulaire			
K _{id} (mg/g.min ^{0.5})	C (mg/g)	R ²	
K _{id1} = 0,5020	C ₁ = 10,700	R ₁ ² = 0,9246	
K _{id2} = -0,3720	C ₂ = 14,167	R ₂ ² = 0,8243	
K _{id3} = -0,0089	C ₃ = 11,076	R ₃ ² = 0,8219	

IV.4.2. Les isothermes

IV.4.2.1. Effet de la concentration du BM

Les essais de l'effet de la concentration du bleu de méthylène sur les valeurs de la capacité et de l'efficacité de rétention de colorants par le matériau composite HA/PAMH-75 ont été réalisés par variation de la concentration de 5 mg/L à 500 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.18. La figure montre que la quantité adsorbée augmente avec la concentration jusqu'à atteindre un plateau pour une concentration initiale égale à 300 mg/L correspondant à la quantité maximale adsorbée de 435,6 mg/g.

Le plateau observé dans la figure IV.18 indique que le matériau est dans un état de saturation et ne peut plus retenir des molécules BM à sa surface ou dans ses pores. La valeur obtenue de la quantité maximale d'adsorption (Q_{max}) confirme que le matériau HA/PAMH-75 est un excellent candidat pour la rétention du BM avec une séparation facile assurée par une sédimentation spontanée.

D'autre part, nous observons dans la même figure IV.18 que le tracé de l'efficacité de rétention (%) se divise en trois parties. La première partie est de 5 mg/L à 50 mg/L où nous observons une augmentation rapide en pourcentage de rétention de 34,33% à 85,68%. Par contre dans la deuxième partie de la courbe entre 50 mg/L et 180 mg/L, l'augmentation maquée est faible dont le pourcentage de rétention passe de 85,68% à 89,03%. Au-delà de 180 mg/L (partie 3), le pourcentage de la rétention du BM par HA/PAMH-75 diminue de 89,03% jusqu'à 43,56 %

pour la concentration 500 mg/L. La diminution du pourcentage dans la troisième partie est expliquée par l'occupation de tous les sites actifs de l'adsorbat par les molécules du BM.

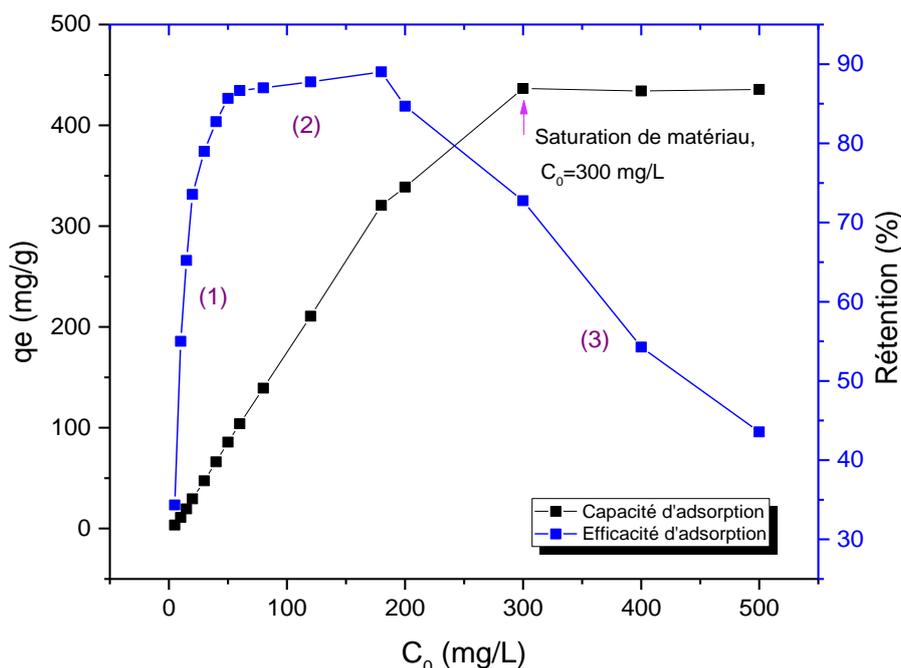


Figure IV.18 : Capacité de rétention (q_e) et efficacité de rétention (%) du BM par HA/PAMH-75 en fonction de la concentration initiale (C_0) de BM. pH= 5,7, m_{ad} =20mg, V_{MB} =40mL, T =25°C, 400 tr/min, t =3h

IV.4.2.2. Les modèles d'adsorption

La figure IV.19 représente l'isotherme d'adsorption du BM qui est le tracé de la quantité adsorbée du colorant (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e). Par comparaison avec les isothermes propres à la phase aqueuse de Giles et al donnés dans la littérature, nous déduisons que notre isotherme est un isotherme type **H**.

Un isotherme type H est obtenu dans le cas où il y a une forte affinité adsorbant-adsorbat conduisant à une adsorption importante même pour les concentrations faibles de l'adsorbat. Cette hypothèse est en accord avec nos résultats, d'ailleurs nous remarquons dans l'intervalle indiqué par le (1) l'augmentation rapide de la valeur de q_e .

Plusieurs modèles des isothermes d'adsorption ont été donnés dans la littérature, les plus connues sont celui expliqué dans le premier chapitre et qui sont Langmuir, Freundlich et Temkin. La forme linéaire de ces trois modèles est représentée par les équations suivantes :

La forme linéaire de l'équation de Langmuir :
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_l q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

La forme linéaire de l'équation de Freundlich :
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

La forme linéaire de l'équation de Temkin:
$$qe = \frac{RT}{b_t} \log a_t + \frac{RT}{b_t} \log C_e \quad (8)$$

Avec :

- ✓ q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- ✓ C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).
- ✓ q_m : Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g)
- ✓ K_l : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).
- ✓ k_f : Constante de Freundlich (L/g).
- ✓ n : Intensité d'adsorption,
- ✓ b_t : constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (j/mol),
- ✓ a_t : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg),
- ✓ R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K),
- ✓ T : température (K),

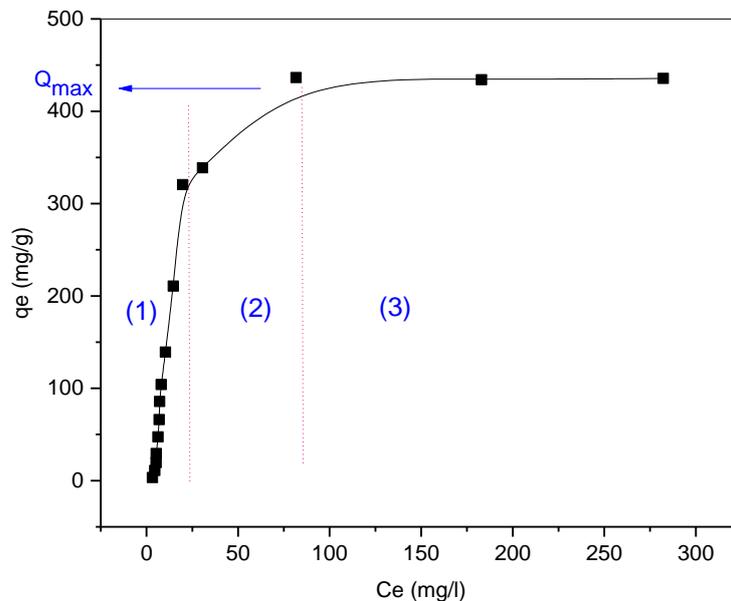


Figure IV.19 : Capacité de rétention (q_e) et efficacité de rétention (%) du BM par HA/PAMH-75 en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) du BM. $\text{pH}= 5,76$, $m_{\text{ad}}=20\text{mg}$, $V_{\text{BM}}=40\text{mL}$, $T=25^\circ\text{C}$, 400 tr/min , $t=3\text{h}$

Nous avons tracé nos points expérimentaux représentés dans la figure IV.19 selon les équations linéaires correspondant aux trois modèles. Les résultats représentés dans la figure IV.20 montrant que les deux modèles Langmuir et Freundlich ne définissent pas l'adsorption du BM par HA/PAMH-75 car nous n'avons pas obtenu une droite.

Dans la même figure (IV.20), nous remarquons que le modèle de Temkin est bien adapté pour décrire le phénomène d'adsorption étudié (degré de corrélation $R=0,964$). Pour cette raison, nous avons déterminé les paramètres de l'équation (8) par la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue. Ces paramètres sont : 6,61 J/mol et 0,23 L/mg pour respectivement b_t et a_t .

L'applicabilité de modèle de Temkin sur notre système implique l'existence des interactions BM-BM conduisant à l'adsorption en multicouche. D'autre part, le modèle indique aussi la présence des interactions électrostatiques entre les charges positives du BM et les charges négatives du matériau HA/PAMH-75.

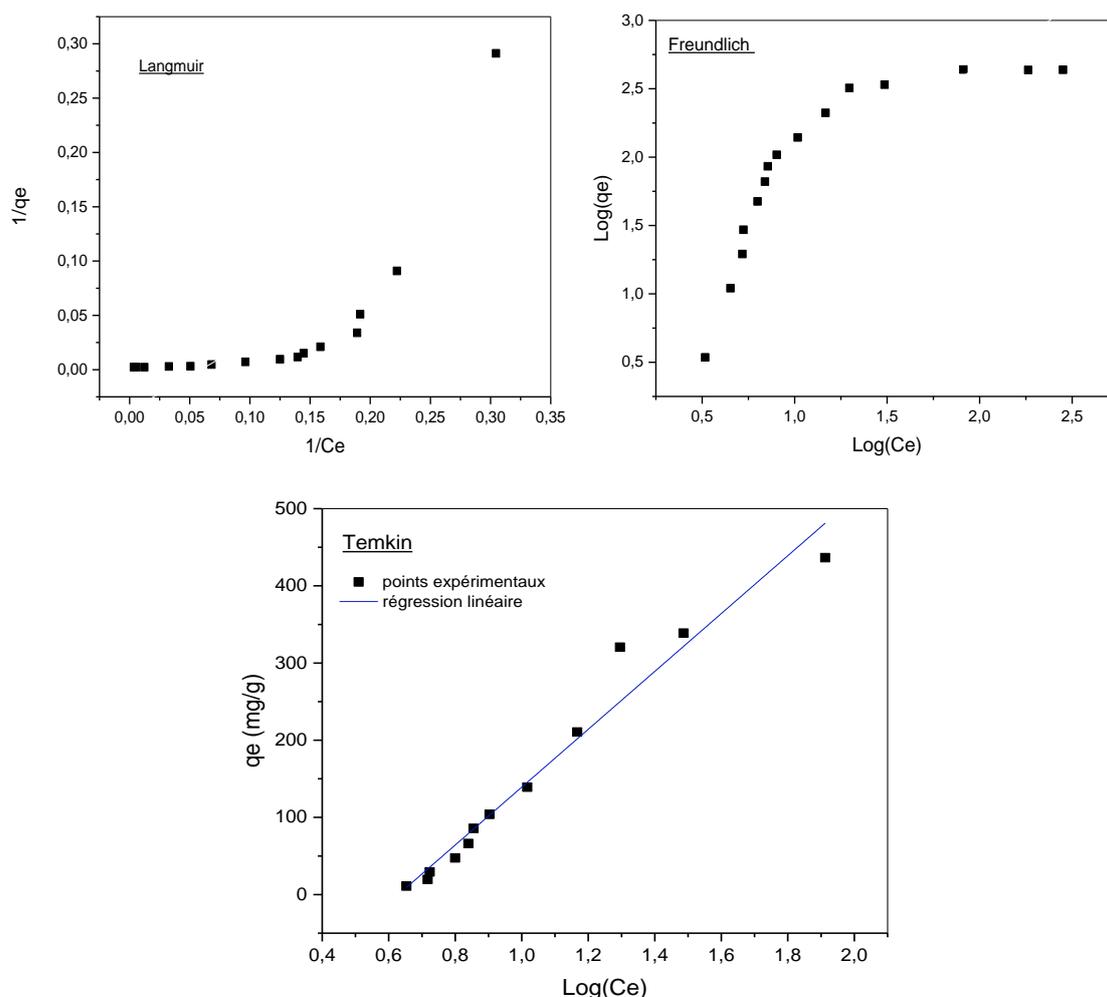


Figure IV.20 : Le tracé des points expérimentaux de l'isotherme d'adsorption du BM sur HA/PAMH-75 selon les équations linéaires du Langmuir, Freundlich et Temkin

IV.4.3. Effet du pH, étude thermodynamique et la régénération du matériau HA/PAMH-75

IV.4.3.1. Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres les plus importants dans le procédé d'adsorption. Un changement dans le pH peut changer la structure et la forme de l'adsorbant et de l'adsorbat [13]. La figure IV.21 représente l'effet du pH entre 4 et 10. Le pH a été varié par l'ajout du HCl (1N) et NaOH (1N).

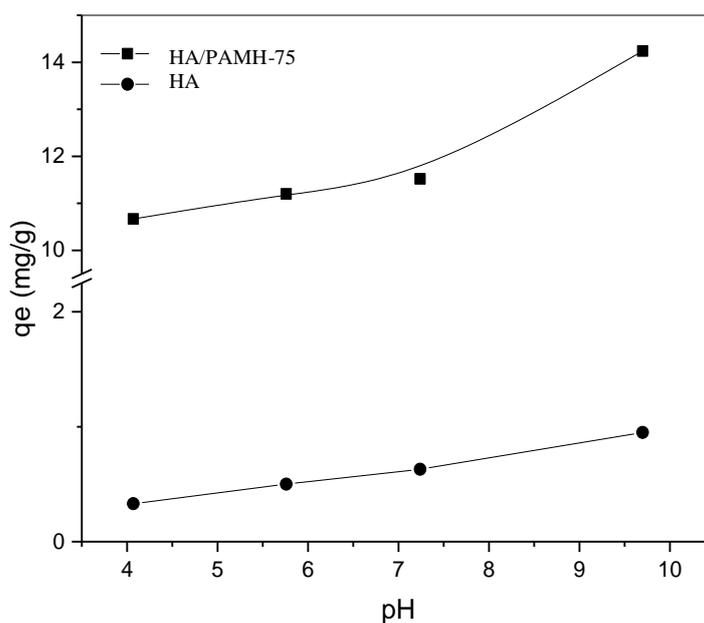


Figure IV.21 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du BM par HA et HA/PAMH-75.

[BM] = 10mg/L, m_{ad} = 20mg, V_{BM} = 40mL, t_{eq} = 3h, T = 25°C, 400 tr/min

Le changement le plus important dans « q_e » pour le matériau HA/PAMH-75 est au-delà de pH=7 (q_e passe de 11,52 mg/g pour pH=7 à 14,24 mg/g pour pH=10). Ce changement est expliqué par la courbe propre à HA (Figure IV.21) dans laquelle nous remarquons une augmentation dans la quantité du BM retenue en fonction du pH.

L'augmentation de la capacité de rétention du BM par l'hydroxyapatite est expliquée par la diminution progressive de nombre des charges positives à la surface du minéral. Comme déjà expliqué dans le premier chapitre, l'HA peut subir une protonation ou déprotonation selon le pH de milieu. A. Corami et al (2006) ont rapporté que le point de charge nulle de l'HA est de 7,4 [14]. Par conséquent, la charge de l'HA en le milieu basique est négative ce qui favorise l'adsorption des molécules du BM (molécules cationiques).

IV.4.3.2. Étude thermodynamique

La quantité du BM adsorbé par HA/PAMH-75 a été déterminée pour les températures : 20°C, 40°C, 60°C et 80°C (figure IV.22). Les résultats obtenus indiquent que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la température ce qui nous laisse présager que le processus d'adsorption est probablement exothermique.

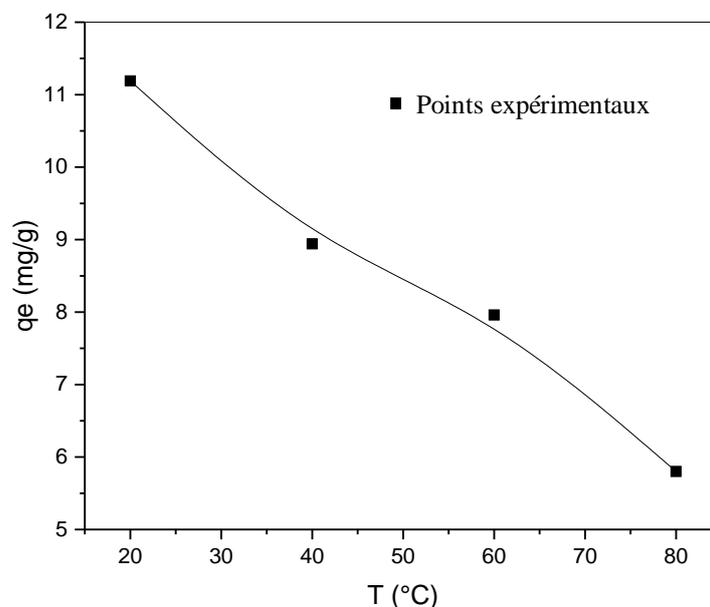


Figure IV.22 : La quantité du BM adsorbé par HA/PAMH-75 en fonction de la température.

[BM] = 10mg/L, m_{ad} = 20mg, V_{BM} = 40mL, t_{eq} = 3h, pH = 5,76, 400 tr/min

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption, nous avons utilisé l'équation de Van't Hoff sous sa forme (9)

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

Avec:

- ✓ ΔH : L'enthalpie ou chaleur d'adsorption (KJ/mol)
- ✓ ΔS : L'entropie (J/mol.K)
- ✓ K_c : Constant sans unité représente la fraction entre les molécules adsorbées et celui qui reste en solution, K_c est donnée par l'équation (10)
- ✓ R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K)
- ✓ T : Température (K)

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (10)$$

ΔH et ΔS sont déterminés respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe $\ln Kc = f(1/T)$ représentée dans la figure IV.23. La détermination de ces deux paramètres thermodynamique nous permet de calculer à chaque température l'enthalpie libre (énergie libre de Gibbs (ΔG , KJ/mol)) à partir de l'équation (11). Les paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le tableau IV.2.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

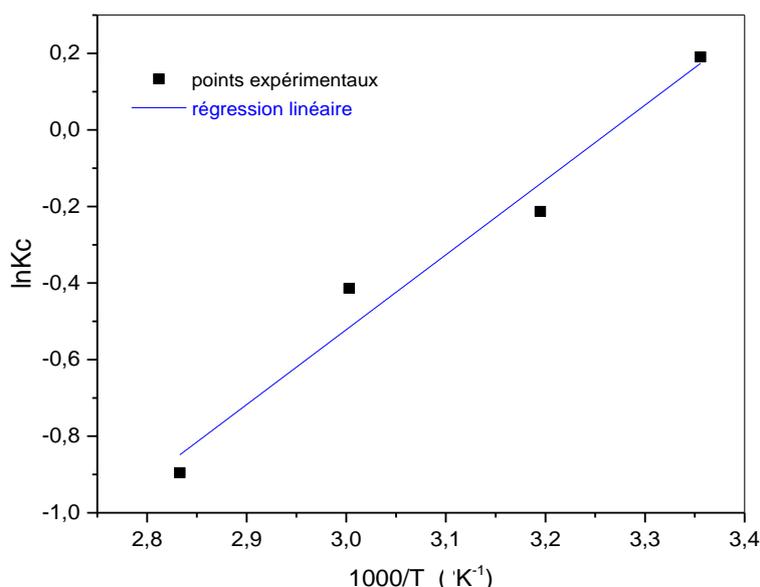


Figure IV.23: Le tracé de l'équation de Van't Hoff, $\ln Kc$ en fonction du $1000/T$ pour l'adsorption du BM par HA/PAMH-75. $[BM] = 10\text{mg/L}$, $m_{\text{ads}} = 20\text{mg}$, $V_{\text{BM}} = 40\text{mL}$, $t_{\text{eq}} = 3\text{h}$, $\text{pH} = 5,76$, 400 tr/min

Tableau IV.2 : Les paramètres thermodynamiques décrivant l'adsorption du BM par HA/PAMH-75. $\text{pH} = 5,76$, $t_{\text{eq}} = 3\text{h}$, $[BM] = 10\text{mg/L}$, $m_{\text{ad}} = 20\text{mg}$, $V_{\text{BM}} = 40\text{mL}$, 400 tr/min

	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (KJ/mol)				R^2
			298 K	313 K	333 K	353 K	
HA/HPAM-75	-16,25	-53,11	-0,42	0,37	1,43	2,50	0,9704

La valeur négative de l'enthalpie confirme que l'adsorption du BM par HA/PAMH-75 est un processus exothermique accompagné par un dégagement de chaleur. D'après la littérature, la chaleur mise en jeu lors de l'adsorption sera inférieure à 40 KJ/mol pour la physisorption et au-delà de 40 KJ/mol dans le cas d'une chimisorption. Pour l'adsorption du BM par HA/PAMH-75, la valeur absolue de l'enthalpie (chaleur d'adsorption) est 16,25 KJ/mol donc nous déduisons qu'il s'agit d'une adsorption physique. En conséquence, le BM s'adsorbe avec des

liaisons principalement électrostatiques. D'autre part, la physisorption est caractérisée par la réversibilité du processus de fixation ce qui nous offre la possibilité de penser à la régénération du matériau HA/PAMH-75-BM.

La valeur négative de l'entropie ΔS indique que le désordre à l'interface solide-liquide diminue durant l'adsorption du BM par le composite HA/PAMH-75. Nous remarquons aussi à partir du tableau IV.2 que la valeur de ΔG augmente avec l'augmentation de la température. Cette augmentation de ΔG veut dire que l'adsorption ne devient plus spontanée provoquant la diminution de la quantité adsorbée du BM.

IV.4.3.3. La réutilisation du matériau HA/PAMH-75

L'aptitude de réutiliser un matériau est une propriété très importante dans le choix d'un adsorbant. La régénération diminue le coût de procédé avec la possibilité d'utiliser le même matériau plusieurs fois. Pour le BM, plusieurs solvants ont été utilisés dans le but de la désorption des molécules fixées sur des adsorbants afin d'utiliser ces derniers une autre fois dans le traitement des eaux. Ces solvants sont principalement l'acide phosphorique, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique et le chlorure de potassium [15-18].

Dans notre cas, nous avons mis une masse du HA/PAMH-75 dans un flacon contenant un volume déterminé du BM d'une façon à avoir un rapport entre la masse de l'adsorbant et le volume de l'adsorbat égale à 1 ($m_{ad}/V_{BM} = 1 \text{ mg/mL}$), en effet trois cycles de régénération ont été effectués.

Avant chaque cycle, HA/PAMH-75-BM représenté dans la figure IV.24 (C) est maintenu dans le volume minimal de la solution d'HCl (pH = 4) pendant 3 heures. Le solide obtenu est illustré dans la figure IV. 24 (d), ce dernier a été filtré et placé dans le volume minimal de l'éthanol absolu et agité jusqu'à l'observation de la couleur blanche de matériau (Figure IV.24 (E)) indiquant que la désorption des molécules « BM » a été réussie.

La poudre blanche c'est le matériau régénéré, elle est filtrée et séchée dans l'étuve pendant 40 minutes à 60°C. Le matériau régénéré a été placé à nouveau dans une solution du BM avec la conservation de toutes les conditions expérimentales. Le pourcentage d'adsorption est ainsi déterminé. Par la même méthode, nous effectuons deux autres cycles de régénération et nous déterminons le % d'adsorption pour chaque cycle. Les résultats obtenus ont été donnés par la figure IV.25. Nous remarquons qu'après trois utilisations, le composite HA/PAMH-75 reste efficace pour l'élimination du BM avec une efficacité d'adsorption alentour de 70%.

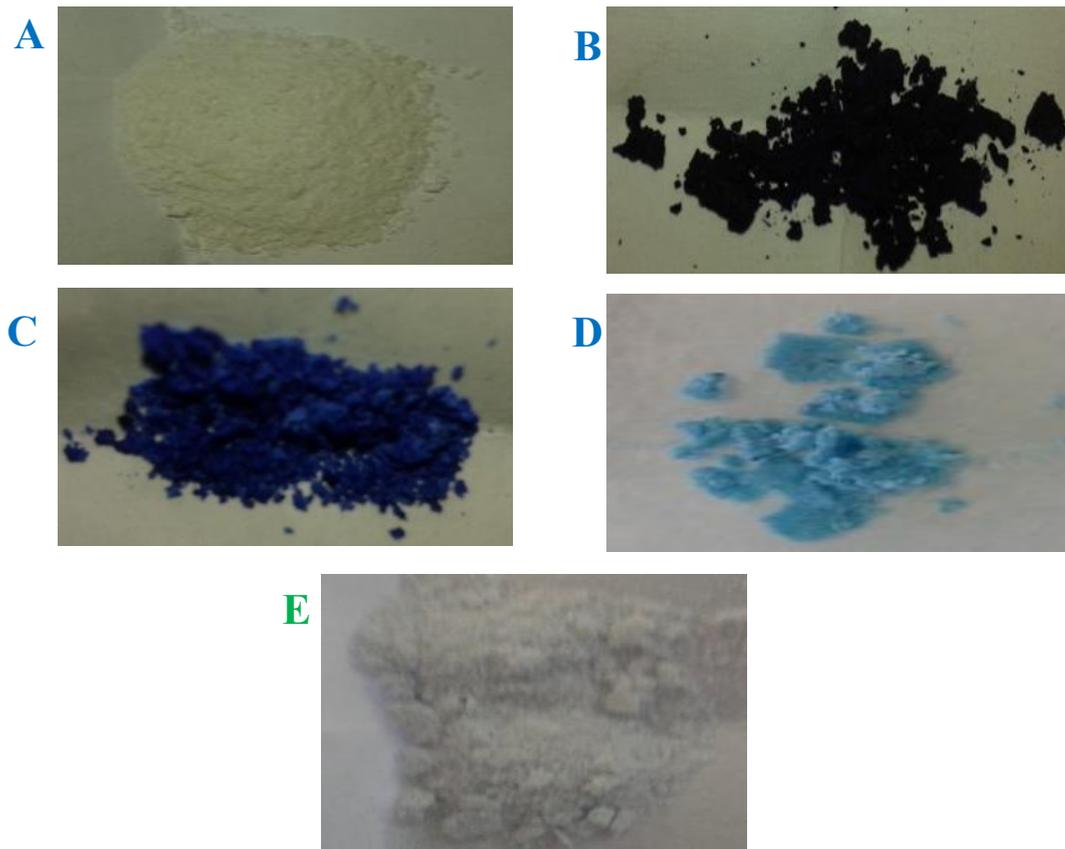


Figure IV.24: Photographes du (A) l'adsorbant (Ads); (B) Ads/BM(200 mg/L) ; (C) Ads/BM (10 mg/L); (D) Lavage par HCl et (E) Lavage par HCl puis Ethanol

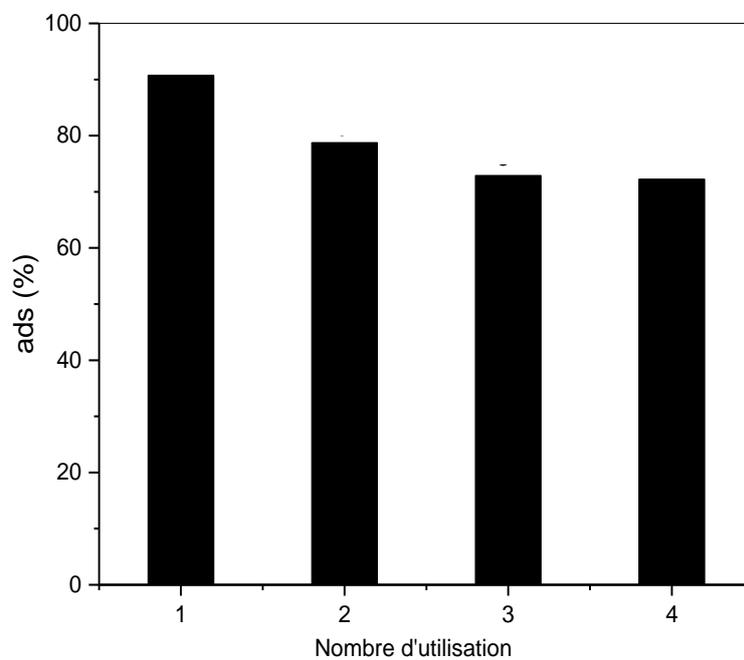


Figure IV.25 : L'efficacité de rétention du BM par HA/PAMH-75 après la régénération.

$m_{ad}/V_{BM} = 1 \text{ mg/mL}$, $pH = 5,76$, $T = 25^\circ\text{C}$, 400tr/min et $t_{eq} = 3\text{h}$

IV.5. Effet des paramètres expérimentaux sur la rétention du BT

IV.5.1. Etude cinétique

IV.5.1.1. Effet du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé

La figure IV.26 représente l'effet du temps sur la rétention du BT par les matériaux HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30.

La première remarque observée dans la figure est que le processus d'adsorption est rapide. À seulement 5 minutes, une quantité importante du colorant bleu télon (BT) a été retenue par les différents matériaux. La figure montre également que l'adsorption du BT par les matériaux étudiés est principalement divisée en deux parties. La première partie est de 0 minute (moment de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé) jusqu'à 120 min pour HA et HA/PAMH-3 et jusqu'à 150 min pour HA/PAMH-30. Dans cette partie, la majorité des molécules BT sont retenues par les adsorbants.

La deuxième partie est au-delà de temps mentionnés (120 min et 150 min). Cette partie est caractérisée par la présence d'un plateau d'adsorption qui indique que l'équilibre est atteint.

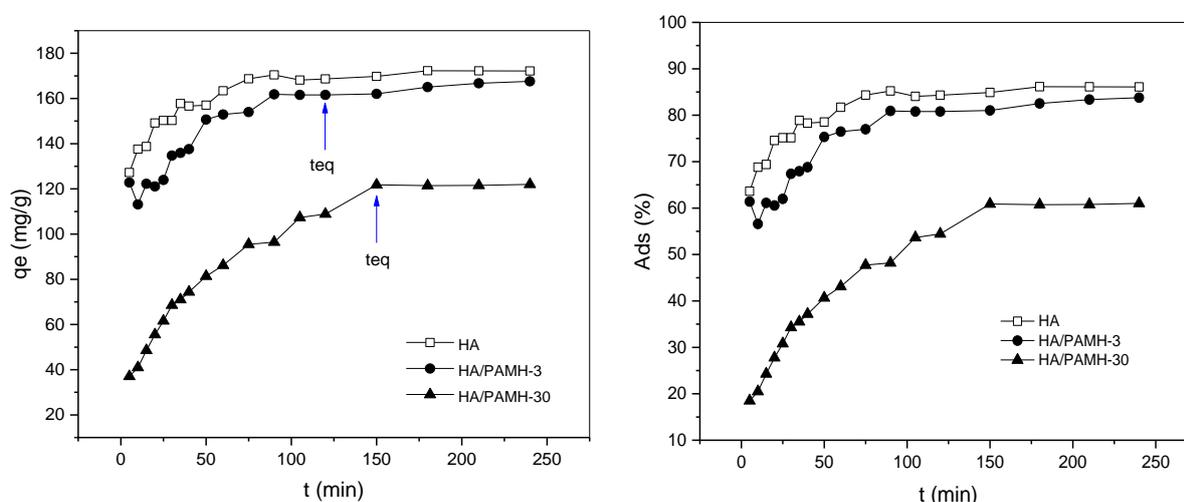


Figure IV.26 : La capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité d'adsorption (%) du BT en fonction du temps. [BT]=100 mg/L, m_{ad} =20mg, V_{BT} = 40 mL, pH = 4,82, T=20°C, 400 tr/min

IV.5.1.2. Les modèles cinétiques

Pour mieux comprendre la cinétique d'adsorption nous avons utilisé les modèles cinétiques employés précédemment pour le BM. Les courbes correspondant à chaque modèle sont

représentées dans les figures IV. 27, IV. 28 et IV.29. Les paramètres caractéristiques propres à chaque modèle sont regroupés dans le tableau IV.3 et le tableau IV.4.

Par comparaison entre les degrés de corrélation de pseudo-premier ordre et pseudo- second ordre, nous pouvons déduire que l'adsorption de BT est définie par le pseudo-second ordre. De plus, les valeurs de q_e obtenues par ce modèle d'approchent aux valeurs expérimentales. Donc, le pseudo-second ordre est bien adapté pour décrire l'adsorption du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30. L'applicabilité de ce modèle indique que l'adsorption se fait en deux étapes ou plus et aussi indique que le taux d'adsorption dépend des sites actifs dans l'adsorbant.

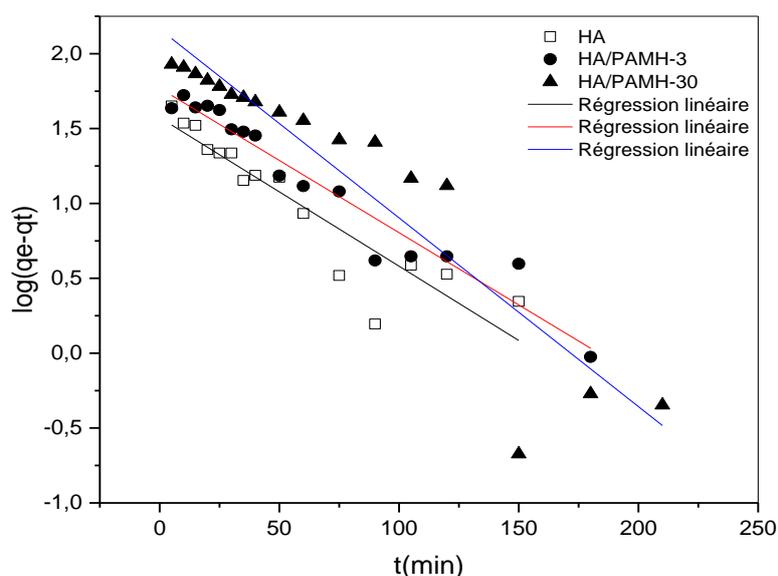


Figure IV.27 : Modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30

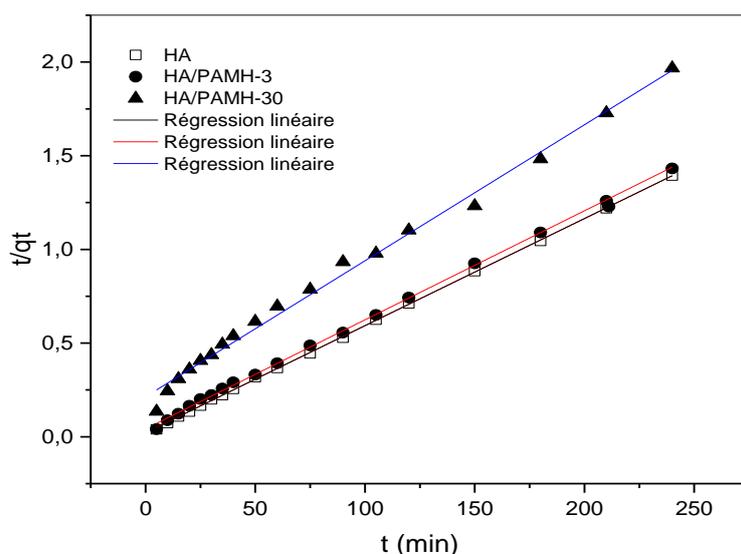


Figure IV.28 : Modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30

La valeur de la constante de vitesse K_2 représentée dans le tableau IV.3 n'est pas la même pour les trois matériaux. Elle diminue dans l'ordre HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30. Ce résultat est bien en accord avec la figure IV.26. Donc, la constante de vitesse la plus faible est obtenue pour le composite HA/PAMH-30 qui prend plus de temps pour l'équilibre (figure IV.26).

Tableau IV.3: Les paramètres caractéristiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre

	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre		
	q_e (exp)	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
	mg/g	(mg/g)	min^{-1}			g/mg.min	
HA	170	37,4438	0,0228	0,8481	174,8251	0,00151	0,9998
HA/PAMH-3	162,06	58,8112	0,0222	0,9458	171,82	0,00080	0,9992
HA/PAMH-30	122,73	145,5490	0,0290	0,8632	137,74	0,00024	0,9929

Le modèle cinétique « diffusion intra particulaire » est aussi appliqué pour étudier l'adsorption du BT. La courbe $q_e = f(t^{0.5})$ correspond au modèle est représentée dans la figure IV.29. Nous avons divisé la courbe obtenue en deux parties indiquées par les numéros 1, 2. La régression linéaire de chaque partie est établie ainsi que les constantes K_{id} et C ont été déterminé pour chaque matériau par la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe $q_e = f(t^{0.5})$. Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau IV.4.

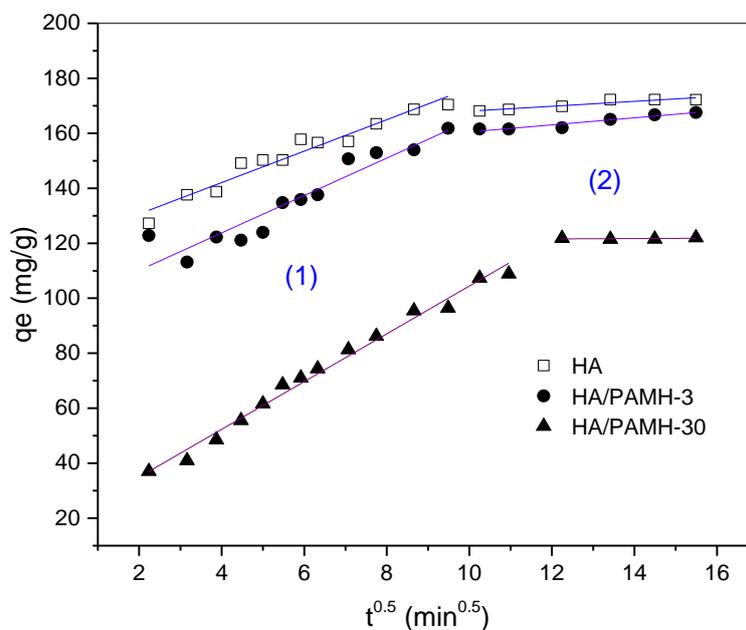


Figure IV.29 : Modèle cinétique « diffusion intra-particulaire » pour l'adsorption du BT sur HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30

Tableau IV.4 : Les paramètres caractéristiques du modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire

HA		
K_{id} (mg/g.min ^{0.5})	C (mg/g)	R^2
$K_{id1} = 5,717$	$C_1 = 119,198$	$R_1^2 = 0,9487$
$K_{id2} = 0,891$	$C_2 = 159,124$	$R_2^2 = 0,8841$
HA/PAMH-3		
$K_{id1} = 6,801$	$C_1 = 96,559$	$R_1^2 = 0,8970$
$K_{id2} = 1,287$	$C_2 = 147,610$	$R_2^2 = 0,9289$
HA/PAMH-30		
$K_{id1} = 8,685$	$C_1 = 17,581$	$R_1^2 = 0,9878$
$K_{id2} = 0,0635$	$C_2 = 120,819$	$R_2^2 = 1$

Nous remarquons dans le tableau que la constante « C » est différente de 0 mg/L. Donc, il existe une couche limite d'adsorption dont l'épaisseur dépend de l'étape de l'équilibre. En effet, l'adsorption du BT est contrôlée par la diffusion extra-particulaire.

IV.5.2. Les isothermes

IV.5.2.1. Effet de la concentration du BT

L'effet de la concentration du BT sur sa quantité adsorbée par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30 a été déterminé. Les résultats représentant dans la figure IV.30 montrent que la capacité d'adsorption par les trois adsorbants augmente avec la concentration initiale du BT. D'autre part, la capacité et l'efficacité d'adsorption du BT par les deux matériaux HA et HA/PAMH-3 varie de la même manière. Le résultat obtenu montre qu'à partir d'une concentration de 100 mg/L, le pourcentage de rétention varie inversement proportionnelle avec la concentration du colorant. En outre, nous remarquons que les valeurs de ces pourcentages sont importantes ce qui assigne à une bonne affinité entre l'adsorbat et les adsorbants utilisés.

Quoique la capacité de rétention du BT par l'HA et le matériau HA/PAMH-3 dépasse celle obtenue avec le matériau HA/PAMH-30, ce dernier est aussi un bon adsorbant pour la rétention du BT à cause de sa séparation facile à travers la solution colorante. La figure IV.30 montre que pour une concentration de 400 mg/L, les valeurs de la capacité d'adsorption

atteignent 352,65 mg/g, 367,83 mg/g et 277,99 mg/g pour respectivement HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30.

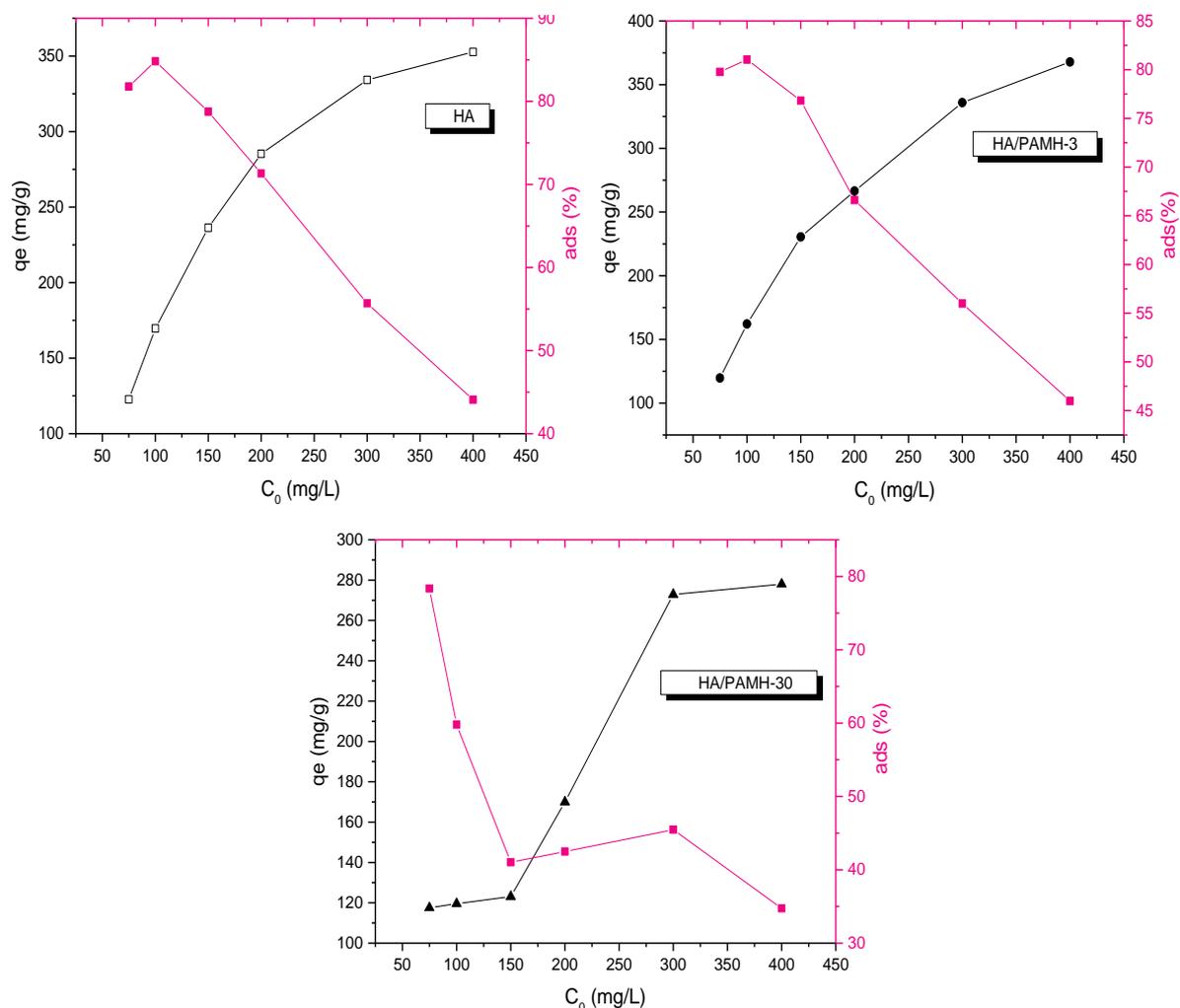


Figure IV. 30 : Capacité de rétention (q_e) et efficacité de rétention (%) du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30 en fonction de la concentration initiale (C_0) du BT. pH= 4,82, $m_{ad}=20\text{mg}$, $V_{BT}=40\text{mL}$, $T=20^\circ\text{C}$, 400 tr/min, $t=3\text{h}$

IV.5.2.2. Les modèles d'adsorption

La figure IV.31 représente l'isotherme d'adsorption du BT qui est le tracé de quantité adsorbée de colorant (q_e) en fonction de sa concentration à l'équilibre (C_e). Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption de BT par les différents adsorbants, les points expérimentaux représentés dans la figure IV.31 sont linéarisés selon les équations de Langmuir, Freundlich et Temkin données précédemment. Les courbes obtenues sont représentées dans la figure IV.32 et les paramètres déterminés à partir de chaque modèle sont regroupés dans le tableau IV.5.

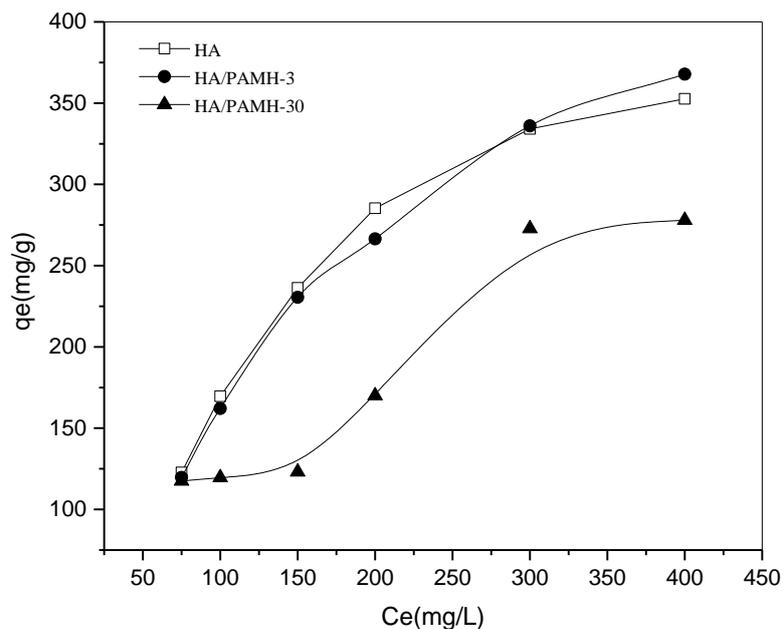


Figure IV.31 : Capacité de rétention (q_e) du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30 en fonction de la concentration à l'équilibre du BT. $m_{ad} = 20\text{mg}$, $V_{BT} = 40\text{ mL}$, $\text{pH} = 4,82$, $t_{eq} = 3\text{h}$, $T = 20^\circ\text{C}$, 400 tr/min

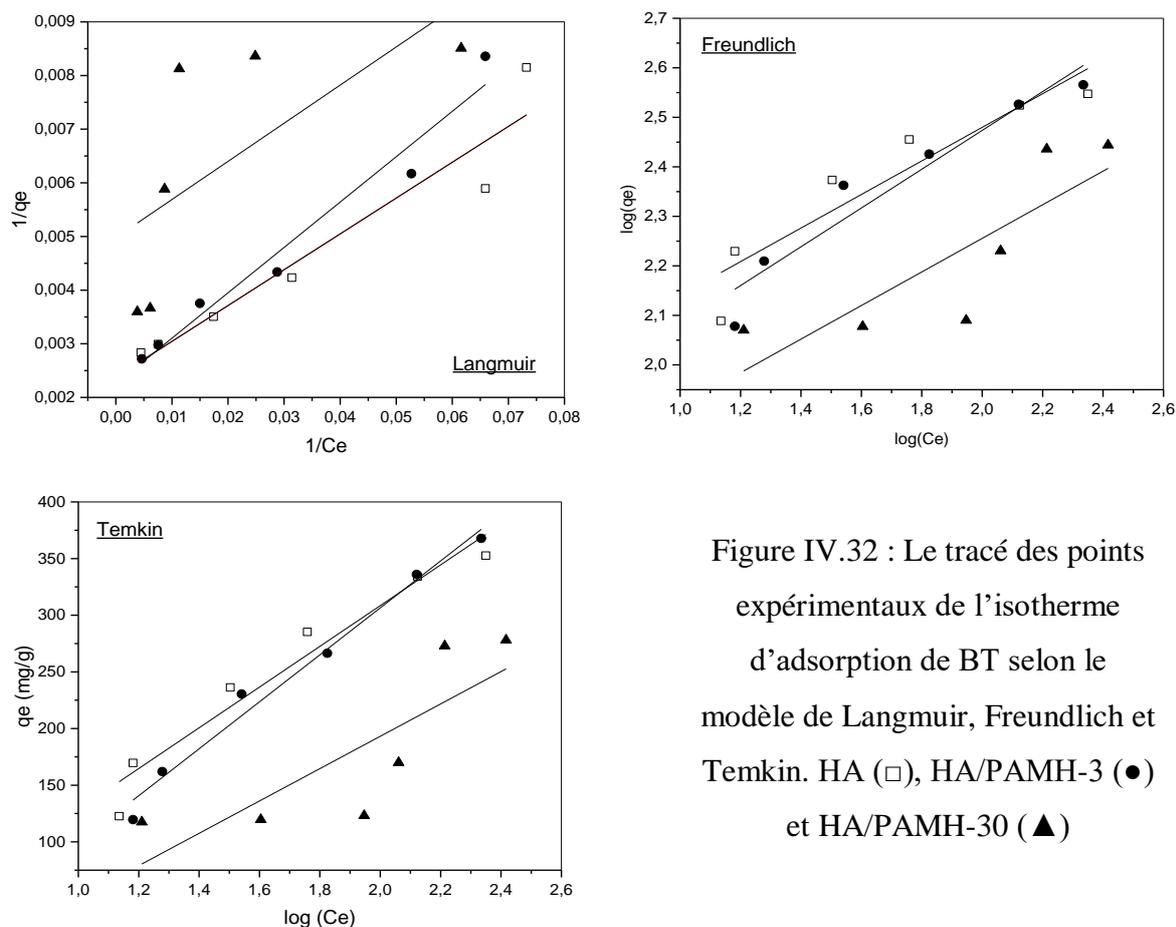


Figure IV.32 : Le tracé des points expérimentaux de l'isotherme d'adsorption de BT selon le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin. HA (\square), HA/PAMH-3 (\bullet) et HA/PAMH-30 (\blacktriangle)

Tableau IV.5: Les paramètres caractéristiques des points expérimentaux déterminées par les équations de Langmuir, Freundlich et Temkin

	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	K_L	q_m	R^2	K_F	n	R^2	b_T	a_T	R^2
HA	0,03563	420,1680	0,92215	63,0957	2,94924	0,87559	13,5540	0,5204	0,9508
HA/PAMH-3	0,02672	442,4778	0,96747	48,9778	2,55258	0,92802	11,7547	0,3013	0,9832
HA/PAMH-30	0,07006	200,8032	0,45296	37,7676	2,94759	0,70345	17,0678	0,2257	0,6686

À partir de tableau IV.5, nous déduisons que l'adsorption du BT par HA et par HA/PAMH-3 est définie par le modèle de Temkin où nous avons obtenu le degré de corrélation le plus important. L'applicabilité de ce modèle indique l'existence des interactions adsorbant-adsorbé et des interactions adsorbé-adsorbé (BT-BT) induisant l'existence de l'adsorption en multicouche. D'autre part, l'adsorption du BT par HA/PAMH-30 est mieux définie par le modèle de Freundlich. La valeur de « n » est supérieure à 1 ce qui montre la grande affinité entre le matériau HA/PAMH-30 et les molécules de l'acide bleu 29 « BT ».

IV.5.3. Effet du pH et étude thermodynamique

IV.5.3.1. Effet du pH

La figure IV.33 représente l'effet du pH sur la rétention du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30. Le pH du BT a été varié entre 2 et 12 par l'ajout de l'HCl (1N) et du NaOH (1N).

Nous expliquons la diminution dans la quantité adsorbée du colorant (q_e) à pH=11,76 par la répulsion électrostatique entre le BT et l'adsorbé. Car à ce pH, le colorant et la partie minérale des matériaux accueillent la même nature de charge qui est une charge négative conduisant à une fixation difficile des molécules BT et une diminution du q_e .

Selon la figure IV.33, le pH le plus approprié pour la rétention du BT est entre 2 à 9,5 pour l'HA et de pH naturel (4,82) à 9,5 pour les composites HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30. Dans cette gamme du pH, nous avons un équilibre entre les charges opposées de l'adsorbant et de l'adsorbé.

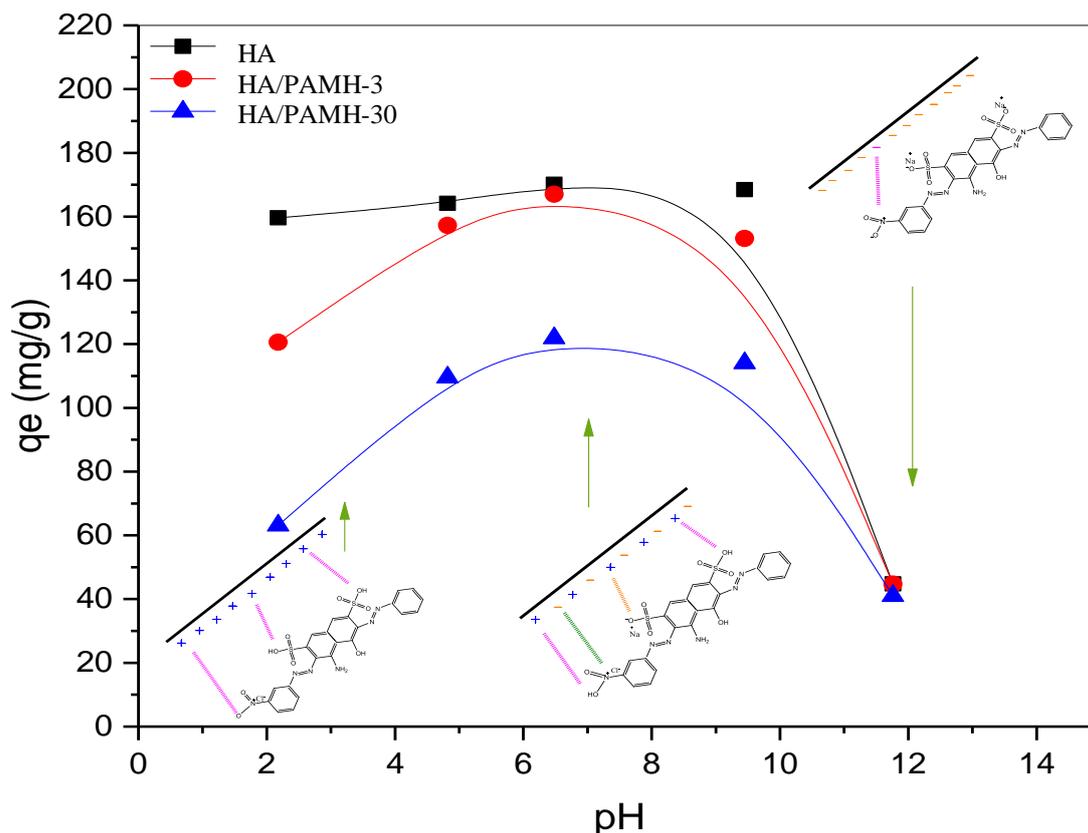


Figure IV.33: L'effet du pH sur l'adsorption du BT sur HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30.

[BT]=100 mg/L, m_{ad} = 20 mg, V_{BT} = 40 mL, t_{eq} = 3h, T=20°C, 400 tr/min,

IV.5.3.2. Etude thermodynamique

La figure IV.34 représentant l'effet de la température sur la rétention du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30 révèle que les matériaux n'ont pas le même comportement thermique. Pour l'HA, la quantité adsorbée est inversement proportionnelle avec la température indiquant que le processus d'adsorption du BT par HA est exothermique. Cette observation est valide pour HA/PAMH-3 dans le domaine de la température de 35°C à 60°C. Entre 20°C et 35°C, une faible augmentation dans « q_e » est remarquée due à la présence de HA avec une structure modifiée par les chaînes du PAMH.

L'effet du PAMH sur le comportement thermique est mieux marqué dans le composite HA/PAMH-30. La courbe de ce dernier est divisée en trois parties. La première partie de 20°C à 35°C est accompagnée par une légère augmentation dans la quantité adsorbée. Cette augmentation devient importante dans la deuxième partie (35°C à 45°C). À partir de 45°C (troisième partie), le comportement du HA/PAMH-30 devient similaire à celle de l'HA. La

figure IV.34 nous montre également que les matériaux composites sont plus favorables à des températures élevées pour la rétention de BT.

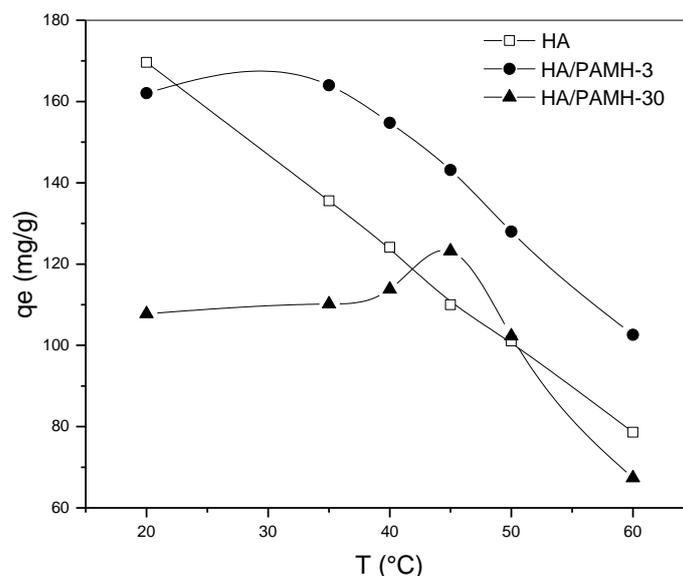


Figure IV.34: L'effet de température sur l'adsorption du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30. [BT]=100mg/L, m_{ad} =20mg, V_{BT} = 40mL, t_{eq} = 3h, pH= 4,82, 400 tr/min

Afin de bien comprendre l'effet de température sur la rétention du BT, nous avons tracé $\ln Kc = f(1000/T)$ qui représente le tracé linéaire de l'équation de Van't Hoff (figure IV.35). L'enthalpie (chaleur d'adsorption ΔH), l'entropie (ΔS) et l'enthalpie libre (ΔG) à chaque température ont été déterminées et représentées dans le tableau IV.6.

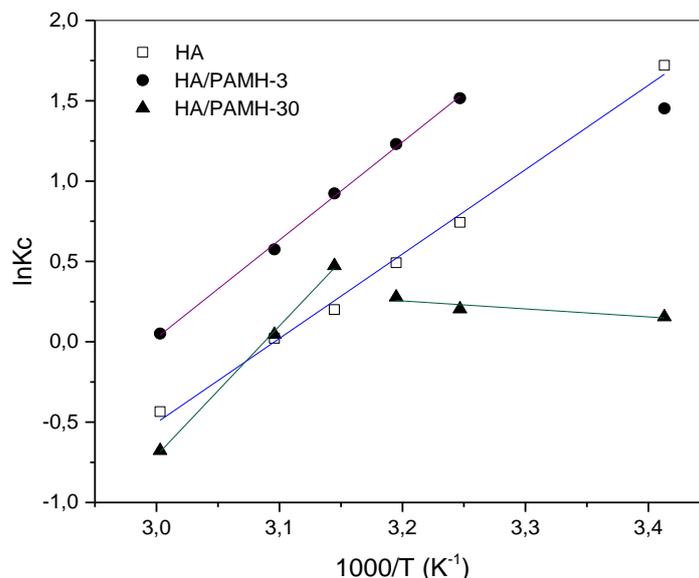


Figure IV.35 : Le tracé de l'équation de Van't Hoff, $\ln Kc$ en fonction de $1000/T$ de l'adsorption du BT par HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30. [BT] =100 mg/L, m_{adst} =20 mg, V_{BT} = 40 mL, t_{eq} = 3h, pH = 4,82, 400 tr/min

Tableau IV.6 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BT sur HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30. pH=4,82, teq= 3h, [BT] =100 mg/L, m_{ad}= 20mg, V_{BT} = 40 mL, 400 tr/min

	R ²	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (KJ/mol)					
				Temperature (K)					
				293 K	308 K	313 K	318 K	323 K	333 K
HA	0,995	-43,673	-135,219	-4,118	-2,093	-1,418	-0,743	-0,068	1,282
HA/PAMH-3	0,998	-50,690	-151,872	/	-4,182	-3,427	-2,672	-1,917	-0,107
HA/PAMH-30	0,841	4,138	15,356	-0,361	-0,592	-0,668	/	/	/
	0,999	-67,129	-207,276	/	/	/	-1,303	-0,268	1,802

La valeur négative de ΔH confirme ce que nous avons présagé pour la nature exothermique de l'adsorption du BT par HA et HA/PAMH-3 ce qui indique que le phénomène est accompagné par un dégagement de chaleur (la chaleur d'adsorption). Pour l'entropie ΔS , nous remarquons qu'elle est aussi négative pour HA et HA/PAMH-3. En effet, le désordre à l'interface solide-liquide diminue lors de l'adsorption.

Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG à différentes températures indiquent que l'adsorption devient moins spontanée lorsque la température s'augmente.

Le tracé de l'équation de Van't Hoff montre que le comportement de composite HA/PAMH-30 est différent au comportement de l'HA et HA/PAMH-3 confirmant l'effet du PAMH sur les propriétés thermiques du matériau final.

Nous pouvons diviser le tracé de Van't Hoff en deux parties dans le cas du matériau HA/PAMH-30. Dans la première partie, la chaleur d'adsorption est positive donc l'adsorption est accompagnée par une consommation de l'énergie avec une augmentation de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS positive).

D'autre part, un comportement inverse est observé dans la deuxième partie où le processus est exothermique ($\Delta H = - 67,129$ KJ/mol) avec une diminution dans le désordre à l'interface solide-liquide. Dans le cas des $\Delta H < 0$, on remarque pour les trois adsorbants que la chaleur mise en jeu dépasse les 40 KJ/mol ce qui assigne à la présence d'une chimisorption. Dans ce cas, l'adsorption se fait par des interactions fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat.

IV.6. Effet des paramètres expérimentaux sur la rétention du Pb

IV.6.1. Etude cinétique

IV.6.1.1. Effet du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé

Nous avons étudié l'effet de temps de contact avec deux matériaux HA et HA/PAMH-75. La figure IV.36 représente la quantité de Pb retenue (q_t , mg/g) en fonction du temps (min). Selon la figure, le temps d'équilibre est de 2 heures.

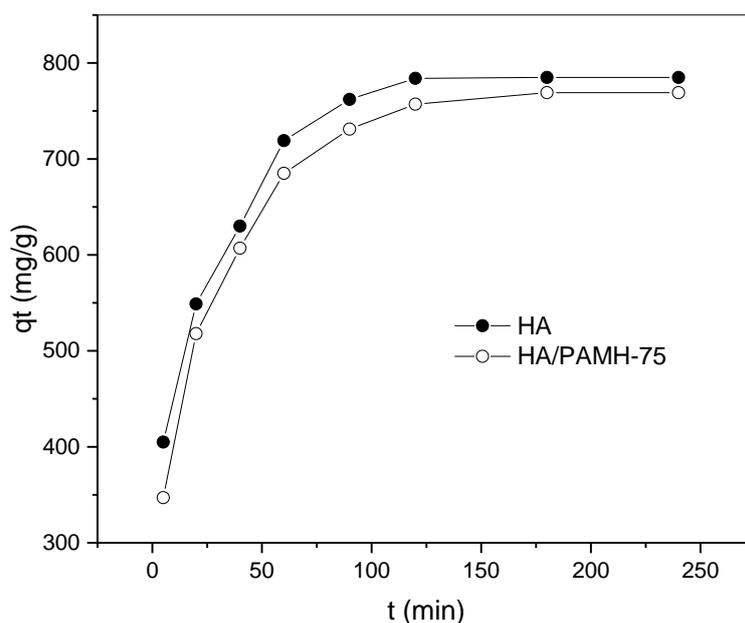


Figure IV. 36 : La capacité de rétention (q_t (mg/g)) du Pb en fonction du temps. pH = 4, $T=T_{amb}$, $m=20$ mg, $V_{Pb} = 20$ mL, 400 tr/min, $[Pb]=4.10^{-3}$ mol/L

IV.6.1.2. Modèles cinétiques

Pour mieux comprendre la cinétique de rétention, nous avons utilisé les modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre et la diffusion intra particulaire donné respectivement par les équations (3), (4) et (5) mentionné précédemment (première partie : rétention de BM). Les courbes correspondant à chaque modèle sont représentés dans la figure IV. 37. Les paramètres caractéristiques de chaque modèle ont été déterminés et représentés dans le tableau IV.7.

Par comparaison entre les degrés de corrélation de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, nous pouvons déduire que l'adsorption du Pb par les deux matériaux est définie par le pseudo-second ordre. Donc la rétention se fait selon plusieurs étapes.

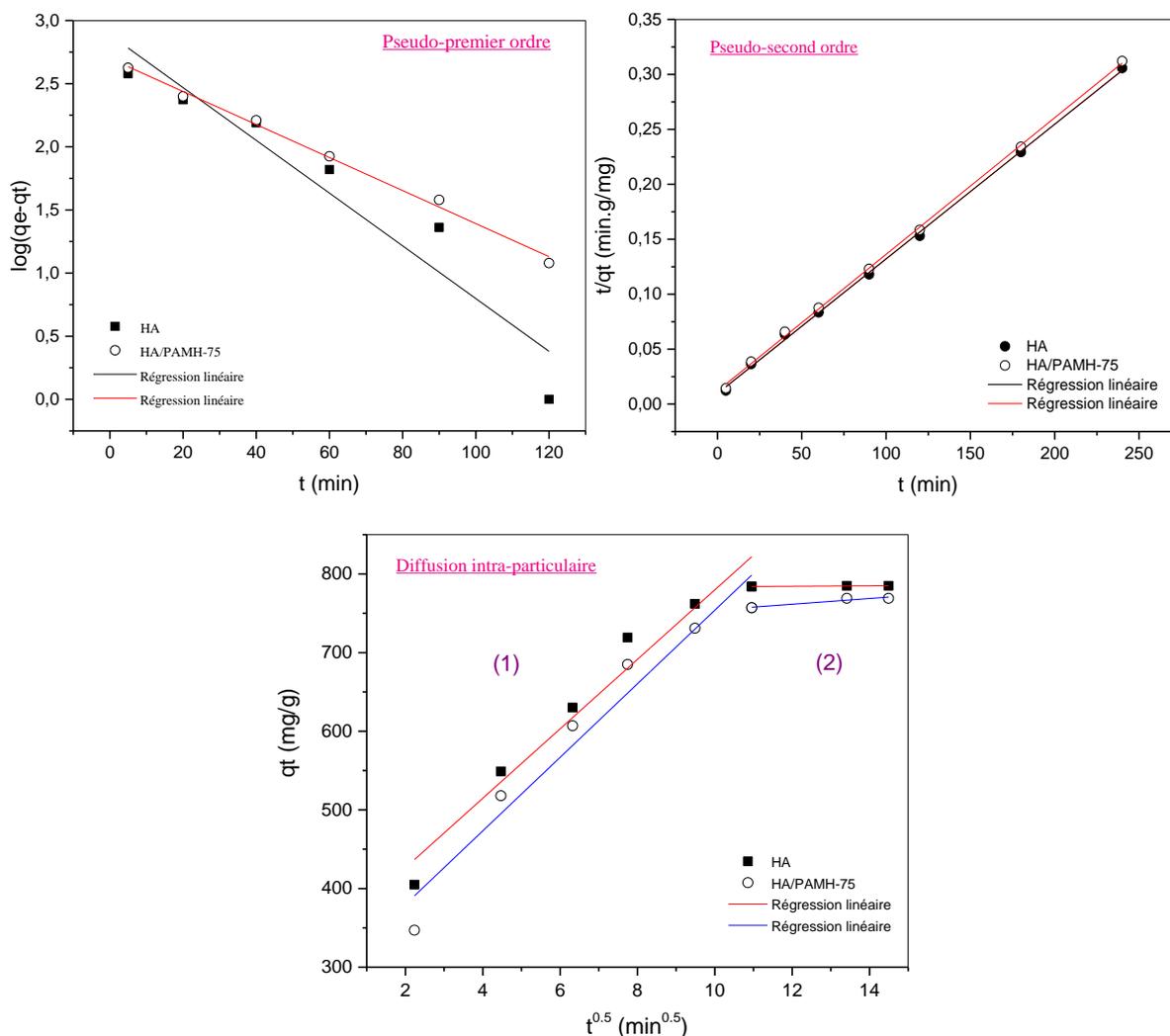


Figure IV.37 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire pour la rétention du Pb par HA et HA/PAMH-75

Tableau IV.7: Les paramètres caractéristiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre pour la rétention du Pb par HA et HA/PAMH-75

	q_e (exp) mg/g	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		q_e (mg/g)	K_1 min^{-1}	R^2	q_e	K_2 g/mg.min	R^2
HA	785	758,58	0,047	0,9164	813,01	$1,57 \cdot 10^{-4}$	0,9991
HA/PAMH-75	769	500,83	0,030	0,9947	806,45	$1,28 \cdot 10^{-4}$	0,9993

Le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire est aussi appliqué pour étudier l'immobilisation du Pb par nos matériaux. Le tracé $q_t = f(t^{0.5})$ correspond au modèle est (figure IV.37) est divisé en deux parties indiquées par les numéros 1, 2. La régression linéaire de chaque partie a été établie et les constantes K_{id} (mg/g.min^{0,5}) et C (mg/g) ont été déterminées pour

chaque matériau par la pente et l'ordonnée à l'origine. Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau IV.8 qui montre que la constante « C » est différente de 0 mg/L. Donc, l'adsorption du Pb est contrôlée par la diffusion extra-particulaire.

Tableau IV.8 : Les paramètres caractéristiques de diffusion intra-particulaire pour la rétention du Pb

HA		
$K_{id1} = 44,178$	$C_1 = 337,99$	$R_1^2 = 0,959$
$K_{id2} = 0,304$	$C_2 = 780,73$	$R_2^2 = 0,912$
HA/PAMH-75		
$K_{id1} = 46,774$	$C_1 = 286,172$	$R_1^2 = 0,949$
$K_{id2} = 3,648$	$C_2 = 717,74$	$R_2^2 = 0,912$

IV.6.2. Effet de la concentration du Pb

La rétention du Pb par les matériaux HA, HA/PAMH-3, HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75 a été déterminée pour différentes concentrations en métal. Les concentrations du Pb utilisées sont : 10^{-3} mol/L (207 mg/L), $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (414 mg/L), $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L (828 mg/L), $6 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1242 mg/L) et 10^{-2} mol/L (2070 mg/L).

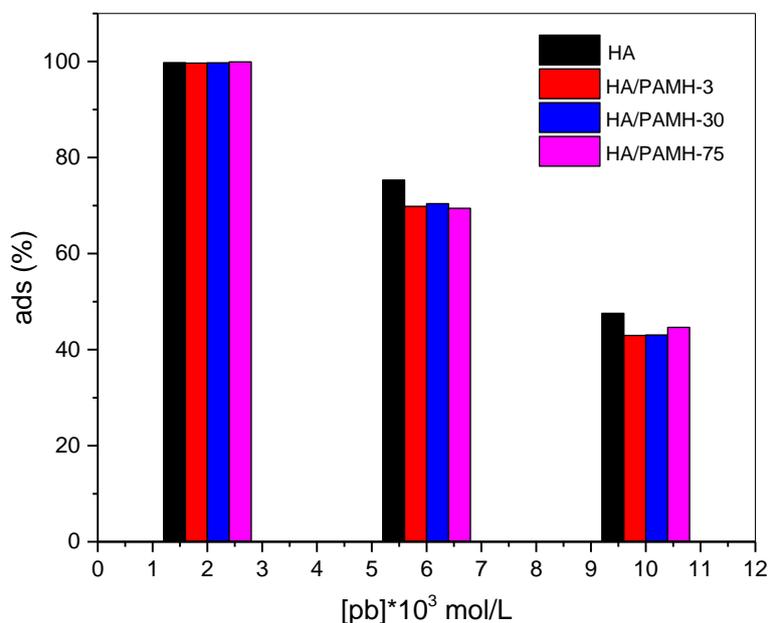


Figure IV.38: L'efficacité de rétention (%) du Pb en fonction de sa concentration initiale. pH = 4, T = T_{amb}, m = 20 mg, V_{Pb} = 20 mL, 400 tr/min et t = 3h

HA et les composites ont une très bonne efficacité de rétention (Figure IV.38). Pour les concentrations de 10^{-3} mol/L et de $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L en Pb, le pourcentage de rétention est de 100% pour les quatre matériaux utilisés.

Cependant, l'adsorption n'est pas totale pour les deux concentrations $6 \cdot 10^{-3}$ mol/L et 10^{-2} mol/L. Tenant compte que la valeur la plus élevée est obtenue pour HA, le pourcentage est toujours très important et il varie légèrement d'un matériau à autre. Ce résultat indique que la partie organique des composites (PAMH) contribue aussi à la rétention de Pb d'une façon comparable à celle de l'hydroxyapatite préparée sans PAMH (HA).

D'autre part, la figure IV.39 montre que la quantité du Pb retenue (q_e) augmente avec l'augmentation de la concentration de plomb. Nous remarquons aussi que les valeurs obtenues sont très importantes et atteintes 984,63 mg/g et 924,5 mg/g pour HA et HA/PAMH-75 respectivement. Ce résultat nous confirme que les matériaux utilisés sont des excellents matériaux pour l'élimination du Pb en milieu aqueux.

Comme le cas des colorants, nous indiquons ici que le PAMH tout seul n'est pas un adsorbant pour le Pb car il est soluble en milieux aqueux. Nous rappelons aussi que les matériaux contenant le PAMH spécialement HA/PAMH-30 et HA/PAMH-75 sont des matériaux gonflant dans l'eau et se sédimentant spontanément en milieux aqueux ce qui est une propriété recherchée dans n'importe quel adsorbant.

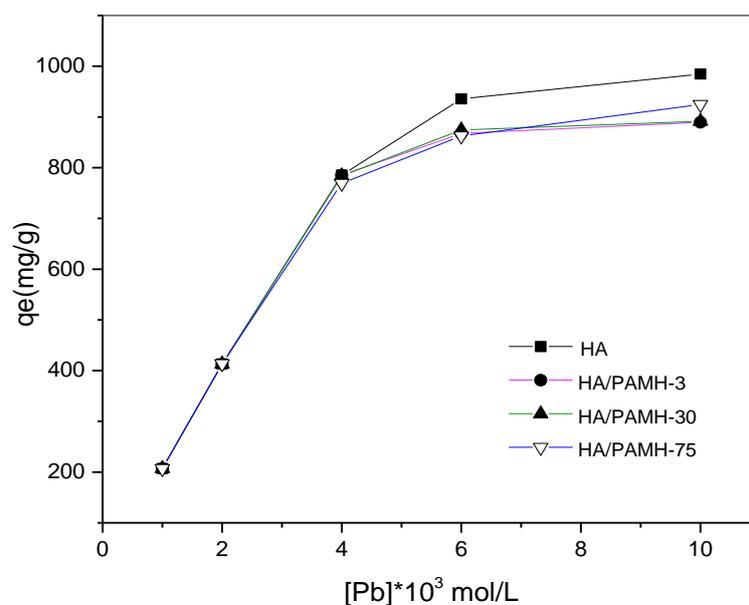


Figure IV.39 : La capacité de rétention (q_e (mg/g)) du Pb en fonction de sa concentration initiale. pH = 4, $T=T_{amb}$, $m=20$ mg, $V_{Pb} = 20$ mL, 400 tr/min et $t=3$ h

IV.7. Cristallographie et morphologie des matériaux après la rétention du Pb

IV.7.1. Analyse par DRX

Pour l'analyse qualitative par DRX, nous avons mis une masse de 700 mg de HA et HA/PAMH-75 dans une solution de Pb à une concentration de 2g/L. Le mélange a été agité pendant 24 h et ensuite filtré et séché dans l'étuve à 60°C pendant 2h. Les matériaux obtenus ont été nommé HA-Pb et HA/PAMH-75-Pb. Ces matériaux ont été analysés par DRX dont le but est de déterminer les changements cristallographiques apportés à chaque matériau. Les diffractogrammes obtenus sont donnés par les figures IV.40 (a) et IV.40 (b).

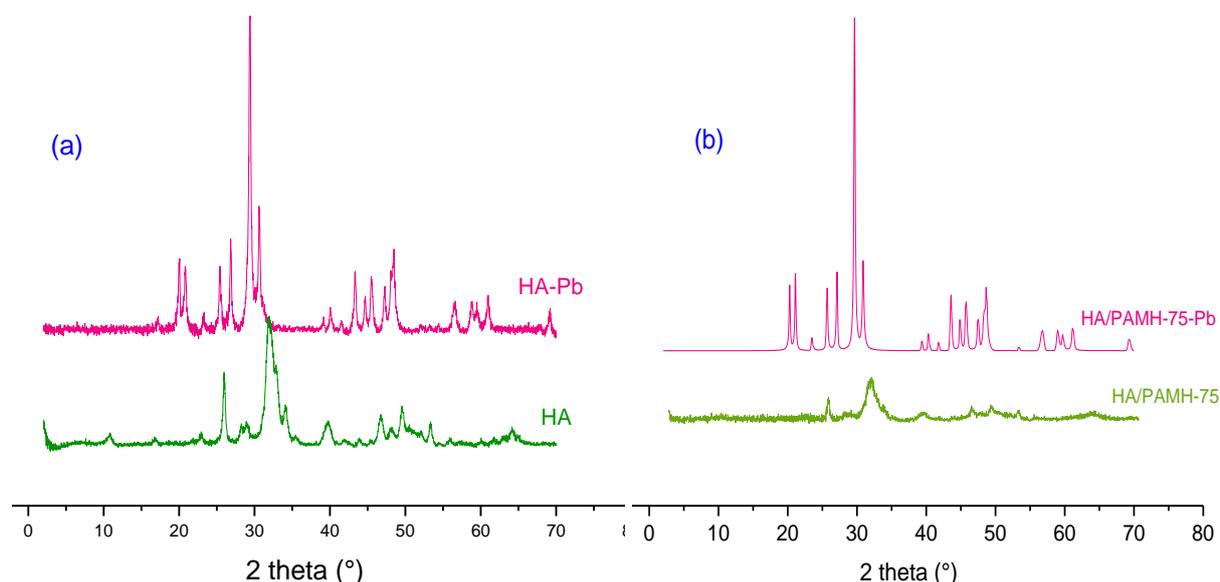


Figure IV.40 : DRX du (a) HA, HA-Pb et (b) HA/PAMH-75, HA/PAMH-75-Pb. $T=T_{amb}$, $[Pb]=2g/L$, $t=24$ h, 400 tr/min, $pH(Pb)=4$; $pH(Pb+HA)=5$

L'analyse des résultats par le logiciel relevant de l'appareil DRX utilisé nous montre la formation de **pyromorphite**. Deux mécanismes principaux ont été proposés pour l'immobilisation du plomb par l'hydroxyapatite. Le premier se fait par dissolution de l'hydroxyapatite suivie par la précipitation de pyromorphite, cela conduit à une pyromorphite pure [19]. Le deuxième mécanisme est l'échange des ions Ca^{2+} de l'hydroxyapatite par les ions Pb^{2+} de la solution à traiter [19, 20].

Les résultats obtenus nous montrent que dans le cas de l'HA-Pb, trois structures de pyromorphite ont été formées avec les formules $Ca_{0.81}Pb_{4.19}(PO_4)_3(OH)$, $Ca_{5.5}Pb_{4.5}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_2Pb_8(PO_4)_6(OH)_2$ selon les PDF card N° : 01-079-0686 , 00-040-1496, 00-040-1495.

Cependant, dans le cas de HA/PAMH-75-Pb, une seule structure a été obtenue selon la formule $\text{Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ et le PDF card, N° : 01-084-0814. Donc, nous observons que la majorité des atomes de calcium ont été remplacés par les atomes du plomb (**Pb/P** > **Ca/P** dans le tableau IV.9) et c'est la raison pour laquelle la capacité de rétention des matériaux HA et HA/PAMH-75 est très élevée comme le montre la figure IV.39.

D'autre part, nous n'avons pas obtenu une pyromorphite pure $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ où tous les atomes « Pb » remplacent les atomes « Ca », donc nous estimons que le mécanisme qui décrit la rétention est principalement un **échange ionique** entre les ions Ca^{2+} et Pb^{2+} . Le mécanisme de dissolution-précipitation peut être aussi présent surtout dans le cas de la structure $\text{Ca}_{0.81}\text{Pb}_{4.19}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ où la plupart des Ca^{2+} ont été remplacés par le Pb.

Dans le cas général, nous pouvons écrire les réactions d'échange ionique qui servent à obtenir les différentes structures mentionnées selon la forme :



Concernant la partie PAMH du composite HA/PAMH-75, on explique la rétention du Pb par l'interaction des groupements amides du copolymère avec les Pb^{2+} . Nous remarquons dans la figure (IV.40 (a) et (b)) que l'intensité de diffraction des pics est devenue plus importante après la rétention de Pb. Les structures de la pyromorphite formées dans les deux matériaux avec les paramètres cristallographiques de chaque maille sont regroupées dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Les résultats DRX du HA-Pb et HA/PAMH-75-Pb. Volume de la maille (V), densité des matériaux (d)

Formule	Groupement d'espace	V(Å ³)	d	Ca/P	Pb/P
HA-Pb					
$\text{Ca}_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	P6 ₃ /m	598,399	6,498	0,33	1.33
$\text{Ca}_{5.5}\text{Pb}_{4.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	P6 ₃ /m	578,264	5,044	0,92	0.75
$\text{Ca}_{0.81}\text{Pb}_{4.19}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	P6 ₃ /m	598,257	6,676	0,27	1.40
PbHPO_4	P1 ₂ /a1	176,831	5,694	0	1
HA/PAMH-75-Pb					
$\text{Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	P6 ₃ /m	655,089	5,724	0,42	1.25

IV.7.2. Analyse par MEB

La morphologie de l'HA n'est pas la même après rétention du plomb (Figure IV.41) ce qui confirme la possibilité de la formation de pyromorphite par dissolution-précipitation conduisant logiquement à un changement total de la morphologie.

La cartographie de l'image MEB (b) correspond au matériau HA-Pb a été établie. Nous sommes intéressés aux éléments « Pb » et « Ca ». La cartographie est une méthode intégrée dans le MEB, les couleurs sur une image représentent la densité de l'élément en considération et la couleur noire veut dire absence de l'élément. La densité de présence augmente dans cet ordre : bleu foncé, bleu cyan, vert, jaune, rouge, pourpre ...etc. Par comparaison, nous déduisons que l'atome majoritaire à la surface est l'atome de plomb.

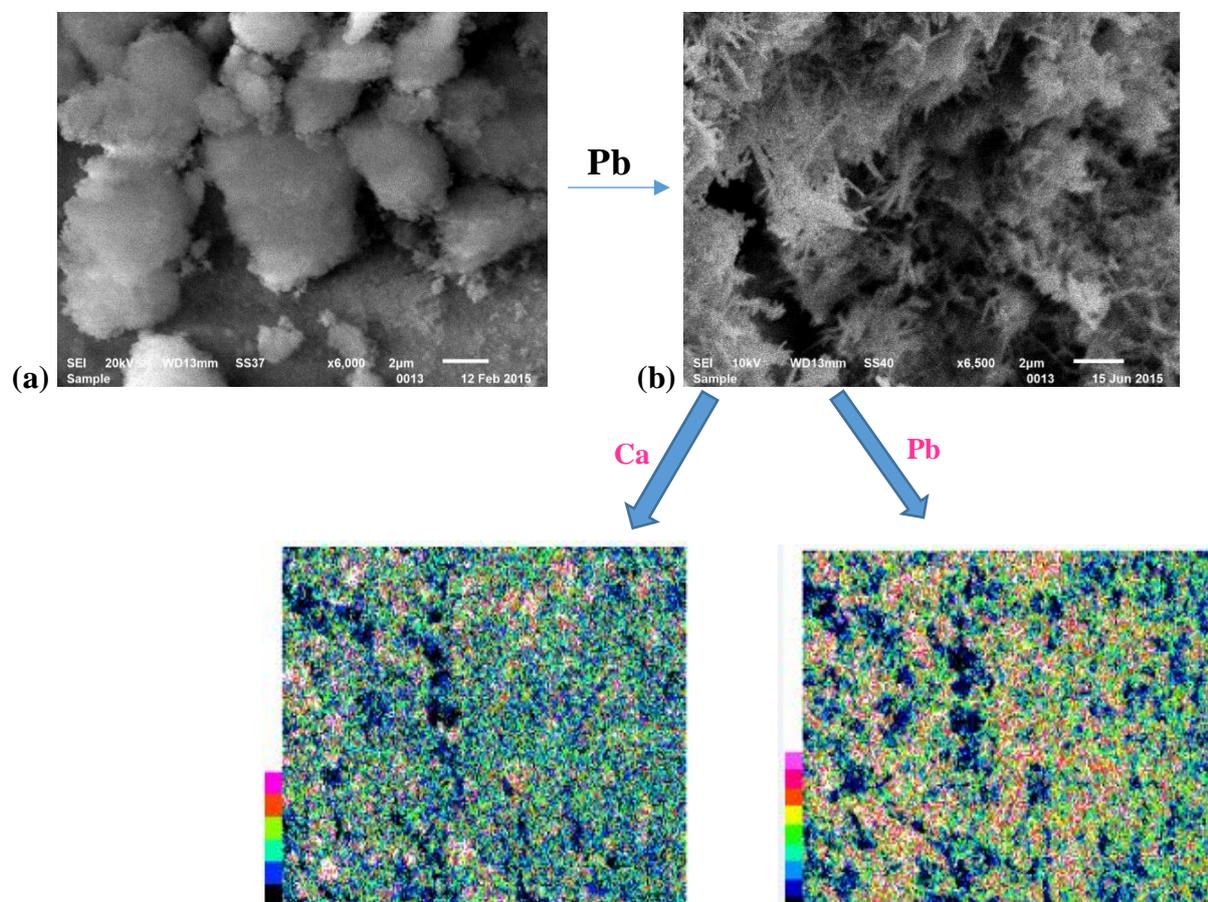


Figure IV. 41: Micrographes MEB du HA (a), MEB et cartographie du HA-Pb (b). $[pb]= 10^{-3}$ mol/L, $t=3h$

IV.8. Comparaison des capacités maximales de la rétention des trois polluants (BM, BT et Pb) avec celles de la littérature

Les travaux réalisés dans ce chapitre ont montré que les matériaux composites HA/PAMH-y et son support HA sont de très bons candidats pour être utilisés comme des matériaux adsorbants ayant une bonne affinité au colorant anionique et cationique (BT, BM) et au plomb. Nous avons comparé les capacités de rétention maximales achevées dans notre travail pour chaque colorant avec celles mentionnées dans la littérature représentant la capacité maximale de la rétention des polluants étudiés (BT, BM et Pb) par autres adsorbants. Les comparaisons sont représentées dans les tableaux IV.10, IV.11 et IV.12.

Les résultats montrent que pour les trois polluants étudiés, nos matériaux restent efficaces et représentant des capacités de rétention très importantes et supérieures à la plupart des capacités obtenues avec d'autres adsorbants tels que des adsorbants à base de l'HA et des polymères. Nous suggérons à partir des résultats obtenus que le matériau HA/PAMH-30 est le meilleur adsorbant car il représente une séparation spontanée qui ne nécessite pas de centrifugation, il a aussi une très bonne capacité de rétention pour les trois polluants (Figure IV. 12-13). De plus, le pourcentage du PAMH fixé lors de la synthèse de ce matériau est de 82,14% ce qui est une valeur très acceptable spécialement par ce que le PAMH est coûteux par rapport à l'HA. En effet, l'HA représente la partie majoritaire de composite (76,77% en HA et 23,23% en PAMH) ce qui minimise le coût du HA/PAMH-30 par rapport au HA/PAMH-75.

Tableau IV.10 : Capacité de rétention maximale (Qmax) du plomb par différents matériaux

Matériau	Qmax (mg/g)	Référence
Hydroxyapatite	562	[21]
Hydroxyapatite+ferrihydrite	599	
Hydroxyapatite carbonaté déficitaire en calcium	588	[22]
hydroxyapatite/ manganese dioxide	769	[23]
Nano-hydroxyapatite	1000	[24]
HA(70wt.%)/PAAm gel	209	[25]
HA mal cristallisée	800	[26]
Hydroxyapatite/polyurethane (HA : 50%)	150	[27]
HA	984,6	
HA/PAMH-3	891,4	Ce travail
HA/PAMH-30	891,4	
HA/PAMH-75	924,5	

Tableau IV.11 : Capacité d'adsorption maximale (Q_{max}) du BT par différents adsorbants

Adsorbent	T (°C)	Q _{max} (mg/g)	Référence
p-TPhPMB-Mt		62,5	
o-TPhPMB-Mt	21	41,7	[28]
m-TPhPMB-Mt		47,5	
Na-Bt		32,25	
p-MBIM-Bt	21	88,45	[29]
m-MBIM-Bt		83,53	
o-MBIM-Bt		68,44	
Purolite A-850	20	83,30	[30]
Purolite A-520E	20	321,5	[31]
Purolite AC-20G		83,3	
HA	20	352,65	Ce travail
HA/PAMH-3		367,83	
HA/PAMH-30	20	277,99	

Tableau IV.12: Capacité d'adsorption maximale (Q_{max}) du BM par différents adsorbants

Adsorbant	Q _{max} (mg/g)	Référence
Fe ₃ O ₄ /graphene oxide hybrid	120,05	[32]
Hemicellulose/Clay Hybrid Hydrogels	148,8	[33]
Charbon actif commercial	980,3	[34]
Charbon actif	400	[35]
La montmorillonite	289,12	[36]
HA-Alginate, forme sphérique	656 ,59	[8]
Alginate	70,09	[8]
HA	10,09	[8]
HA	2,90	[16]
Fe-HA	5,64	[16]
HA Préparé par micro-onde	33,3	[37]
HA mal cristallisée	14,27	[38]
HA	0	[39]
Hydroxyapatite/Meso-Silica	134,0	[39]
HA/PAMH-75	435,6	Ce travail [40]

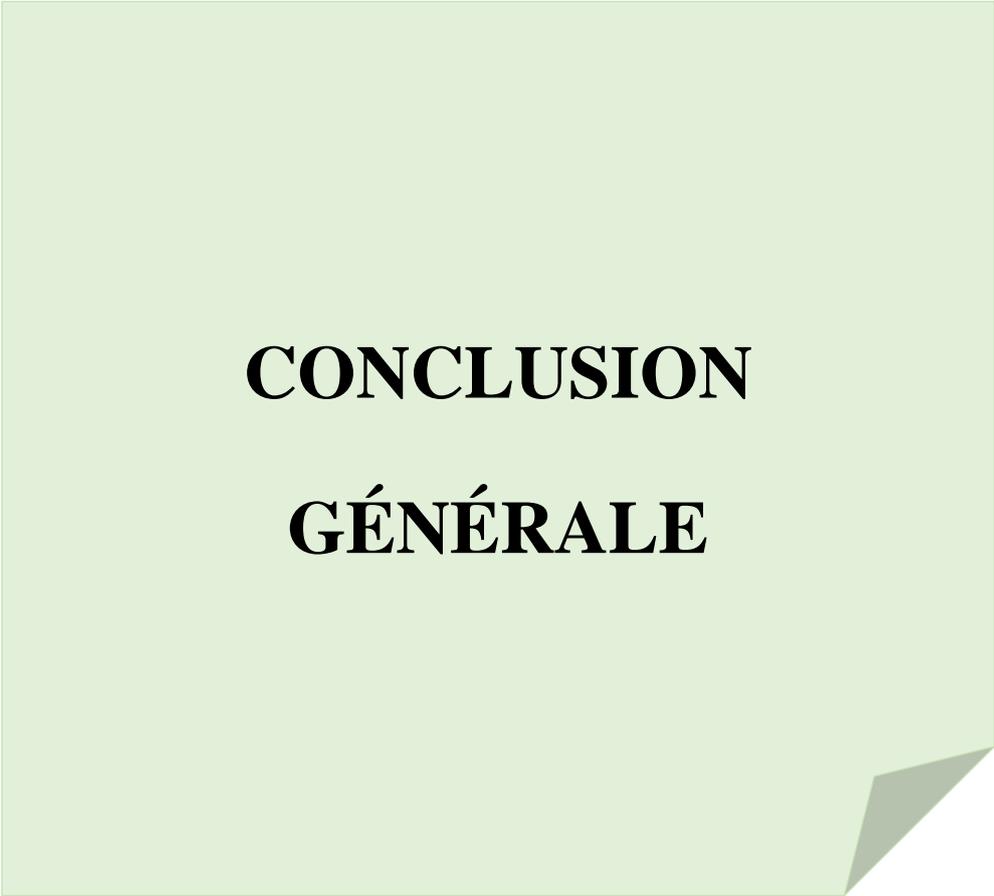
IV.9. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons utilisé l'HA et les matériaux HA/PAMH-y pour la rétention du BM, BT et Pb en milieu aqueux. En premier temps, nous avons montré que la présence du PAMH améliore énormément les propriétés du HA/PAMH-y.

L'augmentation de pourcentage du polymère dans le matériau augmente la capacité et l'efficacité de rétention du BM où nous avons déduit que la partie polymère est la partie responsable sur l'adsorption. D'autre part, l'augmentation de pourcentage du PAMH conduit à une diminution dans la capacité de rétention du BT mais la quantité retenue reste toujours très importante et très élevée comme montre la comparaison donnée à la fin de chapitre (IV.8).

Cependant, on a montré que le processus de fixation du BM et BT est un processus rapide, définie par le pseudo-second ordre. En effet, on a prouvé également la nature exothermique et spontanée de l'adsorption des deux colorants BM et BT. De plus, on a prouvé que le matériau HA/PAMH-75 étudié en détail pour la rétention du BM dispose un pouvoir de régénération ce qui très important dans le procédé d'adsorption.

Dans un second temps, nous avons étudié la dépollution des eaux contaminées par le plomb. Les résultats démontrent que les composites sont des bons matériaux pour la récupération du Pb en milieu aqueux. Les capacités de rétention achevées confirment l'affinité entre l'HA, HA/PAMH-y et le Pb. L'analyse des matériaux après la rétention du Pb par le MEB, la cartographie et la DRX prouve que le mécanisme d'élimination du Pb est un mécanisme d'échange ionique entre le Ca^{2+} et le Pb^{2+} .



CONCLUSION
GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux réalisés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre de l'élaboration des composites contenant de l'hydroxyapatite (HA) et de polymère et par la suite dans l'utilisation de ces matériaux pour la fixation des micropolluants et des métaux lourds.

Dans la première partie, nous avons élaboré les matériaux hydroxyapatite CPWX par l'ajout de l'acide phosphorique sur une suspension aqueuse de calcium. Quatre matériaux hydroxyapatites ont été préparés qui sont : CPW10, CPW50, CPW100 et CPW200 où la concentration de la suspension diminue d'un matériau à l'autre. L'étude réalisée par IRTF, DRX et ATG/DSC nous montre la présence des phases secondaires de phosphate de calcium dans le matériau CPW10. Les phases concernées sont : la brushite (DCPD) et le phosphate octacalcique. Par les mêmes méthodes d'analyse, nous avons confirmé la présence de carbonate de calcium non réagi dans les deux matériaux CPW10 et CPW50. Nous déduisons donc que la bonne dispersion des réactifs est nécessaire pour obtenir une hydroxyapatite monophasée.

Par la suite, nous avons exploré deux méthodes permettant l'élaboration des composites. La première repose sur la précipitation de l'HA dans une solution de polyacrylamide partiellement hydrolysé qui a une concentration bien déterminée. Par cette méthode, nous avons obtenu les matériaux composites HA/PAMH-y, dont le « y » qui représente le pourcentage massique entre le PAMH et l'HA varie de 0.3% à 75%.

Les résultats examinés par IRTF et DRX confirment la formation de l'hydroxyapatite en présence du PAMH et que ce dernier quoi que ce soit son pourcentage n'a aucun effet négatif sur la formation et la stabilisation de l'HA. L'interprétation des résultats DRX prouve que le volume de la maille hexagonale de l'HA augmente avec la variation positive du pourcentage de PAMH et donc la densité des matériaux subit une diminution. Alors, nous déduisons que les groupements fonctionnels du PAMH sont confinés et liés à la phase HA.

La morphologie des matériaux est influencée par le pourcentage de PAMH. L'analyse par MEB et BET révèle que le composite HA/PAMH-75 contient des macropores et des mésopores. En revanche, nous avons démontré par ATG que la voie in situ est une méthode très efficace pour obtenir les composites HA/PAMH-y où le pourcentage de PAMH fixé peut aller jusqu'à 82%.

La deuxième méthode utilisée pour élaborer les composites, repose sur la copolymérisation radicalaire adiabatique in situ des monomères acrylamide et 4-vinylpyridine

en présence de l'amorceur APS adsorbé sur l'HA. Par cette méthode nous avons obtenu plusieurs matériaux HA-PAM-PVP-z où le « z » représente le pourcentage de l'HA dans chaque matériau et qui varie de 0 % à 5%. Nous avons confirmé par IRTF et DRX que ni l'HA empêche la réaction de la copolymérisation ni la copolymérisation détruit la cristallinité de l'hydroxyapatite. L'utilisation de l'UV-visible pour la caractérisation des matériaux nous a permis de quantifier les quantités finales des co-monomères dans chaque matériau.

Les matériaux synthétisés précédemment ont fait l'objet d'une étude pour leur application dans la rétention des polluants en milieu aqueux. L'étude de l'élimination du BM par HA et HA/PAMH-y a révélé que la capacité d'adsorption augmente avec la variation positive du pourcentage de copolymère dans les composites. En effet, l'HA sans copolymère n'est pas une candidature pour l'élimination du BM où la capacité de rétention obtenue est assez faible. Pour cela, nous avons complété nos expériences de la rétention du BM en utilisant le HA/PAMH-75 comme matériau adsorbant. L'étude cinétique a montré que l'équilibre est atteint à 180 minutes de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'influence de la concentration du BM étant maintenue comme variable, notre résultat démontre l'augmentation de l'efficacité et de la capacité de rétention en fonction de la concentration.

L'étude de l'effet du pH nous a montré le pouvoir d'utiliser notre adsorbant sur une large gamme de pH sans abaisser sa capacité de rétention. À son tour, l'étude thermodynamique a montré la diminution de la capacité de rétention avec l'augmentation de la température ce qui est expliqué par le processus exothermique d'adsorption. Nous avons montré également dans cette partie que le matériau HA/PAMH-75 présente la performance de la régénération. L'effectuation de 3 cycles de régénération nous montre que l'efficacité de l'adsorption reste importante et dépasse les 70 % même avec quatre utilisations de matériau adsorbant.

La rétention du l'acide bleu-29 (Bleu de Télon ; BT) a été étudiée avec les matériaux HA, HA/PAMH-3 et HA/PAMH-30. Pour les trois matériaux, la cinétique est définie par le modèle de pseudo-second ordre. Les expériences réalisées pour déterminer l'effet de la concentration en BT nous montrent une augmentation dans la capacité de rétention de colorant étudié pour les trois adsorbants. La détermination de la quantité du BT adsorbée pour différents pH, permet de déduire que nous pouvons éliminer le BT dans une large plage de pH de 4.82 à 9.45 avec la même capacité. Concernant l'effet de la température sur la quantité du BT adsorbée, nous avons montré que le processus est exothermique dans le cas de l'HA mais dans

le cas d'HA/PAMH-30, le processus est endothermique à des températures faibles et il est exothermique au-delà de 45 °C.

Dans cette thèse nous sommes intéressés aussi à l'élimination du plomb en solution aqueuse. Les résultats ont montré que l'élimination du Pb est décrite par le pseudo second ordre. De plus, la quantité de Pb^{2+} retenue augmente avec l'augmentation de la concentration en métal. Le pourcentage d'élimination est total même pour une concentration de 414 mg/L en Pb.

La caractérisation par DRX des matériaux après contact avec une solution saturée en plomb nous a permis de déterminer le mécanisme de rétention qui est un mécanisme d'échange ionique entre les Ca^{2+} et les Pb^{2+} . L'analyse par MEB et cartographie démontre que la morphologie est complètement changée après rétention de Pb ce qui nous confirme que le mécanisme n'est pas un mécanisme d'adsorption. De plus, la cartographie prouve que la surface de l'HA est très riche en Pb. La comparaison des capacités d'adsorption achevées pour les trois polluants : BM, BT et Pb avec ceux obtenues dans la littérature par l'utilisation des matériaux apatitique ou non apatitique pour la rétention de BM, BT et Pb a confirmé que les matériaux élaborés sont de bons adsorbants et ont une capacité de rétention meilleure par rapport à la plupart des matériaux cités dans la thèse.

Ce travail ouvre donc de nouvelles pistes pour enrichir la chimie de synthèse et les propriétés de surface des matériaux à base d'hydroxyapatite et de polymères pour les valoriser plus dans le domaine de l'environnement. Pour cette raison, dans un proche avenir et comme perspectives, nous consacrerons notre objective à la dépollution des eaux usées et l'étude de la sélectivité de nos matériaux pour les colorants et les métaux lourds. De plus, nous avons visé la réalisation d'une étude rhéologique pour les matériaux HA-PAM-PAV-z et les utiliser dans l'élimination de la turbidité de l'eau.

LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

- [1] Syafalni, R. Abdullah, I. Abustan, A. N. Mohd Ibrahim, *International Journal of Environmental Sciences*, 4 (2013) 379-391
- [2] N. Gupta, A. K. Kushwaha, M.C. Chattopadhyaya, *Advanced Materials Letters*, 2 (2011) 309-312
- [3] B. Bolto, J. Gregory, *Water Research*, 41 (2007) 2301-2324
- [4] Q. Zhao, Y. Gao, Z. Ye, *Vacuum*, 95 (2013) 71-75
- [5] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki, *Chemical Engineering Journal*, 157 (2010) 29-34
- [6] P. Malmberg, H. Nygren, *Proteomics*, 8 (2008) 3755-3762
- [7] D.L. Batchelar, M.T.M. Davidson, W. Dabrowski, I.A. Cunningham, *Medical Physics*, 33 (2006) 904-915
- [8] P. Habibovic, M. Kruyt, M. Juhl, S. Clyens, R. Martinetti, L. Dolcini, N. Theilgaard, C. Van Bitterswijk, *Journal of Orthopaedic Research*, 26 (2008) 1363-1370
- [9] T. Kokubo, H. Takadama, *Biomaterials*, 27 (2006) 907-915
- [10] S. Rabiee, F. Moztafzadeh, M. Solati-Hashjin, *Journal of Molecular Structure*, 969, (2010) 172-175
- [11] K. Lin, J. Pan, Y. Chen, R. Cheng, X. Xu, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 231-240
- [12] N. Gupta, A. Kushwaha, M. C. Chattopadhyaya, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(2012) 125-131
- [13] W. Wei, J. Cui, Z. Wei, *Chemosphere*, 105 (2014) 14-23
- [14] T. Aslanov, D. Uzunoglu, A. Ozer, *Sinop Uni J Nat Sci*, 2 (2017) 37- 47
- [15] M. R. Foroughi, M. Zarei, *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015) 4009-4019
- [16] S. Jang, Y. Jeong, B. Min, W. Lyoo, S. Lee, *Journal of Hazardous Materials*, 159 (2008) 294–299
- [17] D. I. Çifçi, *Advances in Environmental Research*, 5 (2016) 225-235
- [18] V. C. Nguyen, Q. H. Pho, *Scientific World Journal*, 11 (2014) 1-9
- [19] S. Choi, Y. Jeong, *Fibers and Polymers*, 9 (2008) 267-270
- [20] J. park, B. Min, *Textile Science and Engineering*, 49 (2012) 279-283

CHAPITRE I

- [1] A. Cüneyt Tas, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 2389-2394
- [2] A. Märten, P. Fratzl, O. Paris, P. Zaslansky, *Biomaterials*, 31 (2010) 5479-5490
- [3] M. Vallet-Regí, J. González-Calbet, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 1-31
- [4] M. Sadat-Shojai, M. Khorasani, E. Khoshdargi, A. Jamshidi, *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 7591-7621
- [5] S. Pramanik, AK. Agarwal, K. Rai, A. Garg, *Ceramics International*, 33 (2007) 419-426
- [6] H. Zhang, Q. Zhu, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17 (2006) 691-695
- [7] K. Teshima, S. Lee, M. Sakurai, Y. Kameno, K. Yubuta, T. Suzuki, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi, *Crystal Growth and Design*, 9 (2009) 2937-2940
- [8] AC. Tas, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (2001) 295-300
- [9] D. Seo, J. Lee, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 2162-2167
- [10] Y. Tseng, C. Kuo, Y. Li, C. Huang, *Materials Science and Engineering: C*, 29 (2009) 819-822
- [11] B. Nasiri-Tabrizi, P. Honarmandi, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, *Materials Letters*, 63 (2009) 543-546
- [12] G. Martínez-Castañón, J. Loyola-Rodríguez, N. Zavala-Alonso, S. Hernández-Martínez, N. Niño-Martínez, G. Ortega-Zarzosa, F. Ruiz, *Superficies y Vacío*, 25 (2012) 101-105
- [13] M. Sadat-Shojai, M. Khorasani, A. Jamshidi, *Journal of Crystal Growth*, 361 (2012) 73-84
- [14] D. Pham Minh, N. Tran, A. Nzihou, P. Sharrock, *Materials Research Bulletin*, 51 (2014) 236-243
- [15] C. Liu, X. Ji, G. Cheng, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6840-6843
- [16] G. Wei, J. Reichert, J Bossert, K. Jandt, *Biomacromolecules*, 9 (2008) 3258-3267
- [17] R. Song, H. Cölfen, *CrystEngComm*, 13 (2011) 1249-1276
- [18] S. Schweizer, A. Taubert, *Macromolecular Bioscience*, 7 (2007) 1085-1099
- [19] D. Liu, T. Troczynski, W. Tseng, *Biomaterials*, 23 (2002) 1227-1236
- [20] M. Yoshimura, P. Sujaridworakun, F. Koh, T. Fujiwara, D. Pongkao, A. Ahniyaz, *Materials Science and Engineering C*, 24 (2004) 521-525
- [21] J. Cho, Y. Kang, *Journal of Alloys and Compounds*, 464 (2008) 282-287
- [22] K. Itatani, T. Tsugawa, T. Umeda, Y. Musha, I. Davies, S. Koda, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118 (2010) 462-466

LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [23] L. Wu, W. Forsling, P. Schindler, *Journal of Colloid and Interface Science*, 147 (1991) 178-185
- [24] A. Smith, A. Posner, J. Quirk, *Journal of Colloid and Interface Science*, 48 (1974) 442-449
- [25] M. Kukura, L. Bell, A. Posner, J. Quirk, *Journal of Physical Chemistry*, 76 (1972) 900-904
- [26] J. Cases, P. Jacquier, S. Smani, J. Poirier, J. Bottero, *Revue de l'Industrie Minérale*, (1989) 122-133
- [27] L. Wu, W. Forsling, P. Schindler, *Journal of Colloid and Interface Science*, 147 (1991) 178-185
- [28] S.V. Dorozhkin, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 44 (2002) 45-61
- [29] P. Gramain, P. Schaad, *Surfactant Science*, 88 (2000) 475-512
- [30] S. Best, A. Porter, E. Thian, J. Huang, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1319–1327
- [31] S. Lazić, J. Katanić-Popović, S. Zec, N. Miljević, *Journal of Crystal Growth*, 165 (1996) 124-128
- [32] M. Figueiredo, A. Fernando, G. Martins, J. Freitas, F. Judas, H. Figueiredo, *Ceramics International*, 36 (2010) 2383-239
- [33] J.N. Kapoor, D.P. Mathur, *News*, 8 (1983) 40
- [34] E. Pfefferkorn, *Journal of Colloid and Interface Science*, 216 (1999) 197
- [35] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953.
- [36] B. Grassl, Z. Zhu, O. Jian, S. Paillet, J. Desbrières, *European Polymer Journal*, 43 (2007) 824-834
- [37] M. Rodriguez, J. Xue, L. M. Gouveia, A. J. Muller, A. E. Saez, J. Rigolini, B. Grassl, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 373 (2011) 66-70
- [38] C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon, F. Baros, M. L. Viriot, *Polymer*, 36 (1995) 2095-2101
- [39] C. Damas, A. Brembilla, P. Lochon, *Macromolecular Symposia*, 102(1996) 233-240
- [40] A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, *European Polymer Journal*, 37 (2001)33-37
- [41] G. Baojiao, L. Yuexian, J. Hongfang, *Polymer International*, 52 (2003)1468-1473
- [42] Z. Gui, J. Qian, Q. An, H. Xu, Q. Zhao, *European Polymer Journal*, 45 (2009)1403-1411
- [43] A. Mansri, B. Bouras, B. Hammouti, I. Warad, A. Chetouani, *Research on Chemical Intermediates*, 39 (2013) 1753–1770

LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [44] B. Bouras, A. Mansri, L. Tennouga, B. Grassl, *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015), 5839–5858
- [45] U. Morgenstern, W. Berger, *Makromolekulare Chemie*, 193 (1992) 2561-2569
- [46] R. Saito, X. Ni, A. Ichimura, K. Ishizu, *Journal of Applied Polymer Science*, 69 (1998) 211-216
- [47] W. Kulicke, Houben-Weyl, *Makromolekulare Stoffe*, 20 (1987) 1176-1192
- [48] M. Friedrich, R. Connell, W. Garrets, *Brit. 843*, 374 to Dow Chemicals: C.A. 55: 6031h (1961)
- [49] S. Kiatkamjornwong, P. Phunchareon, *Journal of Applied Polymer Science*, 72 (1999) 1349-1366
- [50] Y. Yamamoto, M. Sefton, *polymer tissue engineering*, 189 (1998)
- [51] S. Munoz-Guerra, S, *Macromolecular Symposia*, 71 (1991) 48–49
- [52] Z. Yuan, L. Shen, D. Yang, B. He, *Chemical Journal of Chinese Universities*, 18 (1997) 154
- [53] N. Bicak, A. Sarac, G. Koza, T. Atay, F. Senkal, *Reactive Polymers*, 21 (1993) 135-139
- [54] M. Capon, V. Courilleu, C. Valtte (1999). Nantes ISBN 2-9502444-2-4
- [55] R. Christie, *Colour chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom (2001)
- [56] A. Welham, *Journal of the Society of Dyers Colourists*, 116 (2000) 140-143
- [57] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jian yan, 15th World Conference on Non-Destructive Testing, Rome, Italie, 15-21 octobre 2000
- [58] O.J. Hao, H. Kim, P.C. Chiang, *critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(2000) 449-505
- [59] N. Azbar, T. Yonar, K. Kesti oglu, *Chemosphere*, 55 (2004) 35-43
- [60] V. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, *Dyes and Pigments*, 63 (2004) 243-250
- [61] A. Anliker, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 3 (1979) 59-74
- [62] K. Chung, G. Fulk, A. Andrew, *Applied and Environmental Microbiology*, 42 (1981) 641-648
- [63] H. Zollinger, VCH Publications, New York (1991)
- [64] M. Brown, S. Devit, *critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 12 (1993) 405-414
- [65] F. Rafii, J. Hall, C. Cernigalia, *Food and Chemical Toxicology*, 35 (1997) 897-901

LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [66] Z. He, X. Yang, P. Stoffella, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19 (2005) 439-448
- [67] M. Satoh, H. Koyama, T. Kaji, H. Kito, C. Tohyama, *Tohoku Journal of Experimental Medicine*, 196 (2002) 23-32
- [68] N. Papanikolaou, E. Hatzidaki, S. Belivanis, G. Tzanakakis, A. Tsatsakis, *Medical science monitor: international medical journal of experimental and clinical research*, 11 (2005) 329-336
- [69] J. Vasseur, J. Morel, *Comptes rendus de l'académie d'agriculture de France*, 86 (2000) 39-48
- [70] F. Karg, *Environnement et Technique*, 212 (2001) 91-96
- [71] Di Benedetto, les métaux lourds axe "Génie des procédés" Centre SPIN. Ecole de Mies de Saint-Etienne (1997)
- [72] C. Biney, A. Amazu, D. Calamari, N. Kaba, I. Mbome, H. Naeve, *Etude des métaux lourds présents dans l'environnement aquatique africain, revue* (1991)
- [73] K. Kasprzak, F. Sunderman, K. Salnikow, *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533 (2003) 67-97
- [74] K. Kasprzak, F. Sunderman, K. Salnikow, *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 533 (2003) 107-120
- [75] C. Cordot, *Les traitements de l'eau*, Paris, 1^{ère} édition (1999) 247
- [76] S. Barclay, C. Buckley, the pollution research group, *Water Research Commission*, 1 (2000)
- [77] P. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 72 (1998) 289-302
- [78] I. Kabdasli, M. Gurel, O. Tunay, *Environmental technology*, 21 (2000) 1147-1155
- [79] S. Abdel-halim, A. Shehata, M. El shamat, *Water research*, 37 (2003) 1678-1683
- [80] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, *J. Hazard. Mat*, 98(2003) 91-106
- [81] S. Gregg, K. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd edition, London (1982)
- [82] A. Vannice, *Kinetics of catalytic reaction*. Edition Springer, New York (2005)
- [83] V. Kislenco, *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*. Edition Dekker, New York (2002)
- [84] D. Valenzuela, A. Myers, *Adsorption Equilibrium Data Handbook*. Prentice Hall, New York, (1989)
- [85] A. Manceau, M. Marcus, N. Tamura, *Mineralogical Society of America*, 49 (2002) 341-428

- [86] C. Chitour, Physico-chimie des surfaces volume 2. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide. Edition O.P.U, Algérie (1992)
- [87] A. Adamson, A. Gast, Physical chemistry of surfaces, Edition John Wiley New York (1997)
- [88] D. Guignard, L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, Edition Eyrolles, Paris (1992)
- [89] J. Milton, Surfactants and interfacial phenomena. Edition John Wiley, New York (2004)
- [90] S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-319
- [91] L. Langmuir, Journal of the American Chemical Society, 40 (1918) 1361-1403
- [92] M. Temkin, V. Pyzhev, Acta Physicochimica, 12 (1940) 217-222

CHAPITRE II

- [1] Elert, Glenn. "The Electromagnetic Spectrum, the Physics Hypertextbook". Hypertextbook.com. Retrieved 2010-10-16
- [2] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, « Principes d'analyse instrumentale », éditeur De Boeck, (2003), ISBN 9782744501128
- [3] P. Griffiths et J.A. de Hasseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, éditeur Wiley-Blackwell, 2nd éd, (2007), ISBN 0-471-19404-2
- [4] Biophys research, Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), (2001)
- [5] EL Hajji, S.Zaydoun, U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques./ M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge/ A.
- [6] A. S. Bernard, S. Clède, M. Emond, H. Morrin-Soyer, J. Quérard, Techniques expérimentales en Chimie, 2 ème édition, Broché (2014)
- [7] F.Guedira/Um5a_fsr/ Filière SMC/ S4/ Module 14/ Cours de Spectroscopie/ Chapitre III
- [8] J. Faerber, Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique, Institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg, (2004)
- [9] F. Rouessac, A. Rouessac, G. Ourisson, Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, éditeur : Paris Milan Barcelone : Masson, 2 ème édition, (1994), ISBN : 2-225-84523-9
- [10] M. R. Cahen, Mesure de surface spécifique des catalyseurs, Bulletin technique de la Suisse romande, 89 (1963)

- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60, (1938), 309-319
- [12] P.H. Emmett, 12th Reports of the Committee on Catalysts, Chapter IV, John Wiley & Sons Inc., New York, (1940)
- [13] M. John Zielinski, Lorna Kettle, *Physical Characterization: Surface Area and Porosity*, April (2013)

CHAPITRE III

- [1] P. Malmberg, H. Nygren, *Proteomics*, 8 (2008) 3755-3762
- [2] D.L. Batchelar, M.T.M. Davidson, W. Dabrowski, I.A. Cunningham, *Medical Physics*, 33(2006) 904-915
- [3] K. Sato, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 115 (2007) 124-130
- [4] M. Zahouily, Y. Abrouki, B. Bahlaouan, A. Rayadh, S. Sebti, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 521-524
- [5] S. Sugiyama, T. Minami, H. Hayashi, M. Tanaka, N. Shigemoto, J.B. Moffat, *Energy and Fuels*, 10 (1996) 828-830.
- [6] H.R. Bakhsheshi-Rad, E.Hamzah, M.Daroonparvar, R.Ebrahimi-Kahrizsang, M.Medraj, *Ceramics International*, 40 (2014) 7971-7982
- [7] K. Lin, J. Pan, Y. Chen, R. Cheng, X. Xu, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 231-240
- [8] N. Gupta, A.Kushwaha, M.C.Chattopadhyaya, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(2012) 125-131
- [9] W. Wei, J. Cui, Z. Wei, *Chemosphere*, 105 (2014) 14- 23
- [10] S.V. Dorozhkin, *Acta Biomaterialia*, 6 (2010) 715-734
- [11] D.W. Kim, I.-S. Cho, J.Y. Kim, H.L. Jang, G.S. Han, H.-S.Ryu, H. Shin, H.S. Jung, H. Kim, and K.S. Hong, *Langmuir*, 26 (2010) 384- 388
- [12] G.A. Martínez-Castañón, J.P. Loyola-Rodríguez, N.V. Zavala-Alonso, S.E. Hernández-Martínez, N. Niño-Martínez, G. Ortega-Zarzosa, F. Ruiz, *Superficies y Vacío* 25 (2012) 101-105
- [13] M. Sadat-Shojai, M. Khorasani, A. Jamshidi, *Journal of Crystal Growth*, 361 (2012) 73-84
- [14] D. Hakimimehr, D. M. Liu, T. Troczynski, *Biomaterials*, 26 (2005) 7297-7303
- [15] V. A. Syusyukina, Y. Shapovalova, N. M. Korotchenko, I.A. Kurzina, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 90 (2017) 106-112

LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [16] A. El-Hag Ali, *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 49 (2012) 7-14
- [17] D. Baybas, U. Ulusoy, *Journal of Solid State Chemistry*, 194 (2012) 1-8
- [18] T. Yokoi, M. Kawashita, K. Kikuta, C. Ohtsuki, *Materials Science and Engineering: C*, 30 (2010) 154-159
- [19] H. Bundela, A. K. Bajpai, *eXPRESS Polymer Letters*, 2 (2008) 201-213
- [20] Z. Li, W. Mi, H. Wang, Y. Su, C. He, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 123 (2014) 959-964
- [21] C. Li, X. Ge, G. Li, Q. Gao, R. Ding, *Advanced Powder Technology*, 25 (2014) 1661-1666
- [22] R. Štulajterová, L'.Medvecký, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 316 (2008) 104-109
- [23] S. Mandel, A. Tas, *Materials Science and Engineering C*, 30 (2010) 245-254
- [24] W. Amer, K. Abdelouahdi, H. R. Ramananarivo, A. Fihri, M. El Achaby, M. Zahouily, AbdellatifBarakat, K. Djessas, J. Clark, A. Solhy, *Materials Science and Engineering C*, 35 (2014) 245-254
- [25] W. H. Tham, M.U. Wahit, M.R.A. Kadir, T.W. Wong, *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 35 (2013) 57-61
- [26] A. Balamurugan, J. Michel, J. Fauré, H. Benhayoune, L. Wortham, G. Sockalingum, V. Banchet, S. Bouthors, D. Laurent-Maquin, G. Balossier, *Ceramics –Silikaty*, 50 (2006) 27-31
- [27] H. Varma, S.S. Babu, *Ceramics International* 31 (2005) 109-114
- [28] X. Guo, H. Yan, S. Zhao, Z. Li, Y. Li, X. Liang, *Advanced Powder Technology*, 24 (2013) 1034-1038
- [29] M. A. Giardin, M. A. Fanovich, *Ceramics International*, 36 (2010) 1961-1969
- [30] D. G. Nelson, J D. McLean, *Calcified tissue international*, 36 (1984) 219-232
- [31] J. P. Maity, T. J. Lin, H. P. Cheng, C. Y. Chen, A. S. Reddy, S. B. Atla, Y. F. Chang, H. R. Chen, C. C. Chen, *International Journal of Molecular Sciences*, 12 (2011) 3821-3830
- [32] M. Johnsson, C. F. Richardson, J. D. Sallis and G. H. Nancollas, 49 (1991) 134-137
- [33] C. Oliveira, P. Georgieva, F. Rocha, Antonio Ferreira, Sebastiao Feye de Azevedo, *Journal of Crystal Growth* 305 (2007) 201-210
- [34] R. Xina, Y. Lenga, N. Wang, *Journal of Crystal Growth* 289 (2006) 339-344
- [35] G. Yang, L. Zhang, T. Peng, W. Zhong, *Journal of Membrane Science*, 175 (2000) 53-60
- [36] N. Ninan, M. Muthiah, I. K. Park, A. Elain, S. Thomas, Y. Grohens, *Carbohydrate Polymers*, 98 (2013) 877-885

- [37] X. Shen, J. L. Shamshina, P. Berton, G. Gurauc, R. D. Robin, *Green Chemistry*, 18 (2016) 53-75
- [38] Q. G. Wang, I. Wimpenny, R. E. Dey, X. Zhong, P. J. Youle, S. Downes, D. C. Watts, P. M. Budd, J. A. Hoyland, J. E. Gough, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 106 (2018) 168-179
- [39] A. Mansri, L. Tennouga, B. Bouras, *Journal of materials and environmental science*, 5 (2014) 37-42.
- [40] A. Mansri, L. Tennouga, J. Desbrières, *Eur. Polym. J.*, 43 (2007) 540-549
- [41] D. Zhu, L. Wei, B. Wang, Y. Feng, *Energies*, 7 (2014) 3858-3871
- [42] X. Chenxin, F. Yujun, C. Weiping, T. Houkai, L. Jufeng, L. Zhiyong, *Journal of Applied Polymer Science*, 111 (2009) 2527-2536
- [43] A. Anwar, M. Asghar, Q. Kanwal, M. Kazmi, A. Sadiqa, *Journal of Molecular Structure*, 1117 (2016), 283-286
- [44] W. M. Leung, D. E. Axelson, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 25 (1987) 1825-1846
- [45] Cahier de notes documentaires-hygiène et sécurité du travail- N°174, 1^{ère} trimestre (1999)
- [46] S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319
- [47] K.S.W. Sing, R.T. Williams, *Adsorption Science & Technology*, 22 (2004) 773-782
- [48] B. Bouras, T. Hocine, K. I. Benabadji, K. Benhabib, A. Mansri, *Turkish Journal of Chemistry*, 42 (2018) 748-758
- [49] T. Hocine, K. Benhabib, B. Bouras, A. Mansri, *Journal of Polymers and the Environment*, 26 (2018)1550-1558
- [50] A. Mansri, A. Bendraoua, B. Bouras, *Moroccan Journal of Chemistry*, 3 (2015) 47-57
- [51] A. Mansri, B. Bouras, *Moroccan Journal of Chemistry*, 2 (2014) 252-271
- [52] B. Bouras, A. Mansri, L. Tennouga, B. Grassl, *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015) 5839-5858
- [53] K. Medjahed, L. Tennouga , A. Mansri, B. Bouras, A. Chetouani, B. Hammouti, *Der Pharma Chemica*, 4 (2012) 1058-1063
- [54] A. Mansri, F. Dergal, L. Billon, *Macromolar Symposia*, 354 (2015)131-144
- [55] Y. Bernard, D. Coleman, R. M. Fuoss, *Journal of the American Chemical Society*, 77 (1955) 5472-5476

[56] F. A. Al Momani, B. Ormeci, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 765-772

CHAPITRE IV

[1] G. Z. Kyzas, J. Fu, K. A. Matis, *Materials*, 6 (2013) 5131-5158

[2] S. Kadouche, H. Zemmouri, K. Benaoumeur, N. Drouiche, P. Sharroch, H. Lounici, *Procedia Engineer*, 33 (2012) 377-384

[3] G. Ciobanu, S. Barna, M. Harja, *Archives of Environmental Protection*, 42 (2016)3-11

[4] V. C. Nguyen, Q. H. Pho, *Scientific World Journal*, 11 (2014) 1-9

[5] V. T. Le, V. D. Doan, D. D. Nguyen, H. T. Nguyen, Q. P. Ngo, T. K. N. Tran, H. S. L. Le, *Water Air & Soil Pollution*, 229 (2018) 101-114

[6] H. Hou, R. Zhou, P. Wu, L. Wu, *Chemical Engineering Journal*, 211-212 (2012) 336-342

[7] N. Gupta, A. Kushwaha, M. C. Chattopadhyaya, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43 (2012)125-131

[8] T. Aslanov, D. Uzunoğlu, A. Özer, *Sinop Uni J Nat Sci*, 2 (2017) 37-47

[9] H. Hosseinzadeh, S. Ramin, *International Journal of Biological Macromolecules*, 106 (2018) 101-115

[10] D. Baybas, U. Ulusoy, *Journal of Solid State Chemistry*, 194 (2012) 1-8

[11] CRC Handbook of chemistry and physics, 95th Edition 2014-2015 page 8-91; 8-93

[12] I. M. M. Rahman, Y. Furusho, Z. A. Begum, R. Sato, H. Okumura, H. Honda, H. Hasegawa, *Central European Journal of Chemistry*, 11 (2013) 672-678

[13] T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang, *Water Air & Soil Pollution*, 218 (2011) 499-515

[14] A. Corami, S. Mignardi, V. Ferrini, *Journal of Colloid and Interface Science*, 317 (2008) 402-408

[15] M. S. Sajab, C. H. Chia, S. Zakaria, S. M. Jani, M. K. Ayob, K. L. Chee, P. S. Khiew, W. S. Chiu, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 7237-7243

[16] W. Wei, L. Yang, W. H. Zhong, S. Y. Li, J. Cui, Z. G. Wei, *Nanomaterials and Biostructures*, 10 (2015) 1343-1363

[17] S. Saber-Samari, Sa. Saber-Samari, N. Nezafati, K. Yahya, *Journal of Environmental Economics and Management*, 146 (2014) 481-490

[18] R. P. Chen, Y. L. Zhang, X. Y. Wang, C. Y. Zhu, A. J. Ma, W. M. Jiang, *Desalination and water treatment*, 55 (2015) 539-548

[19] P. Miretzky, A. Fernandez-Cirelli, *Environmental Chemistry Letters*, 6 (2008) 121-133

LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [20] N. Arnich, M. C. Lanhers, F. Laurensot, R. Podor, A. Montiel, D. Burnel, *Environmental Pollution*, 124 (2003) 139-149
- [21] S. Ogawa, M. Katoh, T. Sato, *Water Air & Soil Pollution*, 225 (2014) 2023-2034
- [22] V. T Le, V.D. Doan, D. D. Nguyen, H. T. Nguyen, Q. P. Ngo, T. K. N. Tran, H.S.L. Le, *Water Air & Soil Pollution*, 229 (2018) 101-114
- [23] L. Dong, Z. Zhu, Y. Qiu, J. Zhao, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10 (2016) 28-36
- [24] I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Pazouki, *Arabian Journal of Chemistry*, 5 (2012) 439-446
- [25] S. H. Jang, Y.G. Jeong, B. G. Min, W.S. Lyoo, S.C. Le, *Journal of Hazardous Materials*, 159 (2008) 294-299
- [26] W. Wei, J. Cui, Z. Wei, *Chemosphere*, 105 (2014) 14-23
- [27] S. H. Jang, B.G. Min, Y.G. Jeong, W.S. Lyoo, S.C. Le, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 1285-1292
- [28] B. Makhoukhi, M.A. Didi, H. Moulessehoul, A. Azzouz, D. Villemin, *Applied Clay Science*, 50 (2010) 354-361
- [29] B. Makhoukhi, M. Djab, M.A. Didi, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 1384-1392
- [30] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 868-874
- [31] M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 29-34
- [32] N. Liao, Z. Liu, W. Zhang, S. Gong, D. Ren, L. Ke, K. Lin, H. Yang, F. He, H. Jiang, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 53 (2016) 276-281
- [33] C. He-li, F. Qing-hua, L. Chuan-an, L. Yu, W. Dong-bei, W. Qi-gang, *Chinese Journal of Polymer Science*, 34 (2016) 709-719
- [34] N. Kannan, M.M. Sundaram, *Dyes Pigments*, 51 (2001) 25-40
- [35] K.V. Kumar, S. Sivanesan, *Journal of Hazardous Materials*, 134 (2006) 237-244.
- [36] C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cottet, C.A.D. Mello, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332 (2009) 46-53
- [37] D. İ. Çifçi, *Advances in Environmental Research*, 5 (2016) 225-235
- [38] K. Allam, A. El Bouari, B. Belhorma, L. Bih, *Journal of Water Resource and Protection*, 8 (2016) 358-371
- [39] C. Li, X. Ge, S. Liu, F. Liu, *Advanced Materials Research*, 463-464 (2012) 543-547
- [40] A. Mansri, H. Mahroug, F. Dergal, *Turkish journal of chemistry*, 43 (2019) 213-228

ملخص

يهدف العمل المنجز الى تحضير مواد مختلفة وهي (HA) CPWX ، HA /PAMH-y و HA-PAM-PVP-z. تحتوي هذه المواد على نسب متفاوتة من كل من الهيدروكسيباتيت والكوبوليمير. تم تحديد خصائص المواد المحضرة من حيث تركيبها، بنيتها المجهرية، تبلورها و خصائصها الحرارية عن طريق التقنيات التالية: DRX , IRTF , UV , MEB-EDX , ATG/DSC , BET. حيث تم تأكيد ان طرق تحضير هذه المواد هي طرق جد فعالة وان نسبة الكوبوليمير في كل مادة مركبة لها تأثير جد ملحوظ على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه المواد. بالمقابل قمنا بتكليس المواد المذكورة تحت درجات حرارة مختلفة تصل الى 800 درجة مئوية حيث استنتجنا التأثير البالغ لهذه الأخيرة على خصائص المواد المختلفة بما فيه المسامية.

في الجزء الثاني من الأطروحة تم استخدام المواد HA و HA /PAMH-y لغرض امتصاص كل من صبغة أزرق الميثيلان وأزرق التيلون في المحلول المائي كما استخدمت المواد المذكورة أيضا من أجل امتصاص معدن الرصاص بحيث درسنا تأثير عدة عوامل تجريبية على امتصاص المادة الملوثة مثل تركيز الصبغة أو المعدن، تأثير درجة الحرارة و تأثير درجة حموضة الوسط... الخ بينت النتائج المتحصل عليها من خلال هذه الدراسة انه يمكن استخدام المواد المحضرة لغرض تنقية المياه حيث حصلنا على نتائج جد مشجعة وجيدة مقارنة مع مواد أخرى استخدمت سابقا لنفس الهدف.

الكلمات المفتاحية: الهيدروكسيباتيت, كوبوليمير, مادة مركبة, المسامية, امتصاص الملوثات, الصبغة, معدن الرصاص

Résumé

Le présent travail décrit la préparation de différents matériaux CPWX (HA), HA/PAMH-y et HA-PAM-PVP-z. Ces matériaux ont été caractérisés à l'aide des techniques IRTF, DRX, UV, MEB/EDX, ATG/DSC et la BET. Les matériaux CPWX ont été obtenus par réaction de précipitation entre une source de calcium et l'acide phosphorique. Les CPWX préparés se différencient entre eux par la concentration en calcium. Les résultats obtenus montrent la formation de certaines phases secondaires dans le cas où les réactifs ne sont pas assez dispersés. Dans le cas des concentrations faibles, une HA monphasée a été formée. Par la même procédure, nous avons préparé l'HA par la voie in situ en présence de PAMH pour obtenir les composites HA/PAMH-y contenant un pourcentage « y » du polymère. Ce dernier a un effet très important sur la morphologie et les caractéristiques physico-chimiques de composite HA/PAMH-y. Le deuxième type des composites élaborés est le HA-PAM-PVP-z contenant un pourcentage « z » de l'HA. Ces derniers composites ont été obtenus par la copolymérisation radicalaire adiabatique des monomères AM et 4VP en présence de l'amorceur APS adsorbé à la surface de l'HA. Par la suite, la caractérisation de ces matériaux a été établie. L'étude de la porosité des matériaux nous a fait l'objet. Pour cela nous avons calciné les matériaux à plusieurs températures jusqu'à 800°C. La caractérisation des matériaux calcinés sert à former une structure dense d'HA dans le cas des faibles % de PAMH et une structure poreuse pour les % élevés.

Le deuxième axe de la thèse est l'élimination de trois polluants : le bleu de méthylène, le bleu de Téton et le plomb en solution aqueuse par les matériaux élaborés. L'effet des paramètres affectant la rétention telle que le temps de contact, la concentration de polluant, le pH et de la température a été déterminé. Par comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature, nous avons déduit que nos matériaux sont des très bons candidats pour l'élimination des polluants étudiés. Nous concluons également que le processus de rétention est rapide, spontané avec la possibilité d'utiliser les adsorbants pour l'élimination des colorants sur une large gamme de pH sans abaisser la capacité de rétention.

Les mots clés : Hydroxyapatite, copolymère, composite, porosité, adsorption, colorant, plomb

Abstract

The presented work describes the preparations of different materials CPWX (HA), HA/PAMH-y and HA-PAM-PAV-z. The above-mentioned materials were characterized by using FTIR, XRD, UV, SEM/EDS, TGA/DSC and BET. In order to study the formation of the Hydroxyapatite (HA), the materials CPWX has been prepared by chemical precipitation reaction. The concentration of calcium aqueous suspension was studied as variable which allowed us to conclude that secondary phases of calcium phosphate were obtained when the reagent are less dispersed. By the same method, HA/PAMH-y composites have been prepared while « y » is the weight percentage of PAMH to HA. To obtain these composites, calcium was dispersed in PAMH copolymer solution. The effect of the copolymer percentage was investigated by mean the methods of characterization mentioned above. The third class of the elaborated materials is HA-PAM-PVP-z. These composites are differed with them by the percentage of HA to PAM-PVP copolymer called « z ». The way of synthesis leads to these materials is adiabatic radical copolymerization of AM and 4-VP monomers in HA suspension. The materials were also calcined at several temperatures up to 800°C. The morphology and porosity of the calcined materials are different from the un-calcined. Moreover, we confirm by calcination that low « y » lead to obtain a dense structure. Indeed, high « y » give us to obtain porous materials.

The second part of this thesis is the use of the elaborated materials for the retention of methylene blue dye, Téton blue dye and Lead heavy metal. A detailed studied were realized by varying the parameters affect the removal as contact time, pollutants concentration, pH and temperature of the experiments. The results show that the elaborated materials are a good candidate for the uptake of the pollutants under consideration. The results confirm the rapidity and spontaneity of the retention process. In addition, the achieved adsorption capacities were very important than the capacities obtained with other adsorbents reported in the literature.

Key Words: Hydroxyapatite, copolymer, composite, porosity, adsorption, dye, Lead