

UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL
FACULTÉ DES SCIENCES
RABAT



N° d'ordre : 2715

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

Habiba BOUYARMANE

Discipline : **Chimie**

Spécialité : **Matériaux et Environnement**

Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite

Soutenue le 26 Juin 2014

Devant le jury :

Président :

Ahmed SAOIABI, Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat – Maroc

Examineurs :

Abdelouahhab ZERIOUH, Professeur à l'Ecole Royale Navale, Casablanca -Maroc

Ahmed SATRALLAH, Professeur à l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II Rabat-Maroc

Mohamed El AZZOUZI, Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat - Maroc

Abderrahman NOUNAH, Professeur à l'Ecole supérieure de Technologie de Salé - Maroc

Abdelaziz LAGHZIZIL, Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat -Maroc

Ahmed RAMI, Docteur et Responsable de la Direction de Sécurité et Environnement, Direction du
Médicament et de la Pharmacie - Rabat Maroc.

Dédicaces

A ma mère

إلى أمي الغالية

A mon père

إلى أبي العزيز

A mes sœurs et frères

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Physique Générale à la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V- Agdal à Rabat et au Laboratoire National du Contrôle des Médicaments, Direction du Médicament et de la Pharmacie Rabat. La direction de cette thèse a été assurée par Monsieur *Abdelaziz LAGHZIZIL*, professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, en collaboration avec Dr. *Ahmed Rami* de la Direction du Médicament et de la Pharmacie- Rabat.

Je tiens à remercier mes encadrants de thèse pour m'avoir confié ce sujet de thèse et m'avoir encadré durant ces années avec beaucoup de patience et de professionnalisme, dont ils ont fait preuve de multiples discussions et pour l'intérêt constant qu'ils ont manifesté pour mes recherches et leurs conseils éclairés au cours du développement de ce travail. Je tiens encore à les témoigner toute ma gratitude d'avoir suivi mes travaux de recherche et d'être parmi les membres du Jury de cette thèse.

Je souhaite aussi exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances au professeur *Ahmed SAOIABI* pour la confiance qu'il m'a accordée et l'aide nécessaire ainsi que pour ses précieux conseils et ses discussions scientifiques intéressantes dans le suivi et la réalisation de mes travaux de recherche de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur *Mohamed El AZZOUZI*, Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat d'être rapporteur et membre de jury de cette thèse.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur *Abdelouahhab ZERIOUH*, Professeur à l'Ecole Royale Navale, Casablanca, en acceptant d'être rapporteur et de faire partie du jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur *Ahmed SATRALLAH*, Professeur à l'Institut Agronomique et Vétérinaire Hasan II Rabat en tant que rapporteur de cette thèse et pour sa présence parmi les membres du jury, afin de juger le contenu de ce travail.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur *Abderrahman NOUNAH*, Professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé – Maroc d'avoir accepté de rejoindre les membres du jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs le Directeur du Médicament et de la pharmacie, le chef de la division du Laboratoire National du contrôle des médicaments pour m'avoir accueilli au LNCM pour plusieurs stages.

Mes remerciements reviennent également à Monsieur *Miloud El KARBANE* pour son assistance respective aux analyses chromatographiques HPLC et spectroscopie de masse. Ses encouragements ont été le reflet de ma persévérance et la réussite de mes recherches.

Mes remerciements vont également à Monsieur *Thibaud CORADIN*, Directeur de Recherche CNRS et directeur de recherche au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Collège de France, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour sa collaboration et l'intérêt qu'il a donné à ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du Laboratoire CPG et du département de Chimie – Rabat en particulier Drs. *Sanaa et Karima* et les autres membres de mon équipe sans oublier le personnel du Laboratoire national du Contrôle des Médicaments (LNCM), qui ont rendu mes séjours aux deux laboratoires si agréables, pleins d'encouragements et d'espoirs et de compréhension.

Je tiens à remercier les membres de l'équipe « Biologie & Matériaux » du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Collège de France, en particulier Dr. Sylvie Masse pour son aide technique à la caractérisation par RMN et la mesure de la surface spécifique des produits présentés dans ce travail.

Une grande part de mes remerciements va tout particulièrement à mes parents, à mes frères et sœurs, qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humanité et d'honnêteté avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années. J'espère que ce travail leur témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leur égard.

Enfin, merci à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Capacités d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} par les phosphates naturels.

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du phénol et ses dérivés.

Tableau I.3 : Structures du bleu de méthylène et du bleu patenté.

Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimiques de certains antibiotiques

Tableau I.5 : Stabilité des formes de l'amoxicilline selon le pH.

Tableau I.6 : Stabilité des formes de la sulfaméthoxazole selon le pH.

Tableau I.7 : Comparaison des capacités d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif et sur la bentonite.

Tableau I.8 : Dégradation photocatalytique de certaines molécules organiques par photocatalyse hétérogène

Tableau II.1 : Pertes de masses calculées à partir des courbes ATG de l'apatite convertie c-HAp et du système TiHAp.

Tableau II.2 Analyses chimiques des matériaux préparés

Tableau II.3: Caractéristiques de la porosité des surfaces des supports préparés.

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants étudiés

Tableau III.2 : Formulation des polluants organiques sélectionnés pour cette étude.

Tableau III.3: Données spectrophotométriques UV-visible des composés étudiés.

Tableau III.4 : Les conditions chromatographiques des composés étudiés

Tableau III.5 : Surface et capacité maximale d'adsorption du phénol et de la pyridine sur PN, c-HAp et p-HAp.

Tableau III.6 : Constantes cinétiques et capacités d'adsorption de la pyridine et du phénol sur les apatites étudiées par les deux modèles cinétiques.

Tableau III.7 : Corrélation entre les capacités d'adsorption ($q_{e,exp}$) du phénol et de la pyridine et la surface spécifique (S_{BET}) des adsorbants.

Tableau III.8 : Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives à l'adsorption de la pyridine et du phénol sur les trois matériaux PN, c-HAp et HAp.

Tableau III.9 : Capacités maximales d'adsorption du bleu de méthylène et du bleu patenté sur les apatites étudiées.

Tableau III.10 : Constantes cinétiques d'adsorption pour les deux modèles.

Tableau III.11 : Capacités maximales d'adsorption des médicaments étudiés sur les apatites PN, c-HAp et p- HAp

Tableau III.12 : Constantes cinétiques d'adsorption relatives aux deux modèles du pseudo premier et second ordre.

Tableau III.13 : Capacités d'adsorption maximales des médicaments étudiés sur les adsorbants.

Tableau III.14 : Constantes relatives aux modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption des substances médicamenteuses sur le phosphate naturel et les apatites synthétiques.

Tableau III.15 : Recyclage des adsorbants phosphatés suite à leur calcination à 500°C après l'adsorption des polluants étudiés ($C_0= 20$ ppm, temps = 60 min, dose= 2g/L).

Tableau IV.1: Surfaces et capacités maximales d'adsorption du BM et du BP sur les composites TiHAp étuvés à 100°C et calcinés à 500°C.

Tableau IV.2: Constantes cinétiques d'adsorption des deux colorants sur les systèmes TiHAp étuvés à 100°C selon les deux modèles proposés.

Tableau IV. 3: Constantes cinétiques d'adsorption du BM et du BP sur les composites TiHAp calcinés à 500°C selon les deux modèles proposés.

Tableau IV.4 : Capacités maximales d'adsorption du BP et du BM sur les matériaux TiHAp étuvés et calcinés à 500°C.

Tableau IV.6 : Capacités maximales d'adsorption des médicaments sur les composites TiHAp étuvés et calcinés à 500°C.

Tableau IV.7 : Constantes cinétiques d'adsorption des médicaments utilisés sur TiHAp étuvés à 100°C.

Tableau IV.8 : Constantes cinétiques d'adsorption des médicaments utilisés sur TiHAp étuvés à 500°C.

Tableau IV.9 : Données techniques de la lampe Philips HPK 125W.

Liste des figures

Figure I.1 : Formes de résonance des phénolates.

Figure I.2 : Les formes chimiques de la pyridine selon le pH de la solution.

Figure I.3: Devenir des composés pharmaceutiques dans l'environnement.

Figure I.4 : Chemins des rejets industriels des substances pharmaceutiques.

Figure I.5 : Structures chimiques des antibiotiques étudiés.

Figure I.6 : Formes chimiques de la ciprofloxacine à différentes valeurs du pH.

Figure I.7 : formes chimiques de l'ofloxacine à différentes valeurs du pH.

Figure I.8: Formes chimiques d'amoxicilline à différentes valeurs du pH.

Figure I.9: Formes chimiques de la sulfaméthoxazole selon les valeurs du pH.

Figure I.10 : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO₂: anatase (a) et rutile (b) et brookite (c).

Figure I.11 : Mécanisme de dégradation photocatalytique

Figure II.1: Protocole de synthèse des matériaux composites de TiHAp.

Figure II. 2: Thermogrammes ATG (a) /ATD (b) des matériaux TiHAp préparés à différents taux de TiO₂.

Figure II. 3: Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux préparés à différents taux de TiO₂ étuvés à 100°C.

Figure II. 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X de 40TiHAp étuvé à 100°C et calciné à 500°C et 800°C.

Figure II.5 : Diagrammes de diffraction aux RX des composites TiHAp calcinés 800°C.

Figure II. 6 : Examen par spectroscopie RMN- MAS du ³¹P à l'état solide des matériaux préparés.

Figure II. 7: Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sur les matériaux TiHAp préparés à 100°C.

Figure III.1: Cinétique d'adsorption de la pyridine et du phénol sur le phosphate naturel PN et les apatites, c-HAp et p-HAp.

Figure III.2: Courbes relatives au suivi du pH durant le processus d'adsorption de la pyridine et du phénol sur les supports.

Figure III.3: Effet du pH sur l'adsorption de la pyridine et du phénol sur PN et c-HAp (C₀=20 ppm, temps= 3 h pour le phénol et 6 h pour la pyridine, dose = 2 g/L, T= 25°C).

Figure III.4: Effet de la teneur de l'adsorbant sur l'élimination de la pyridine et du phénol par les supports PN et c-HAp.

Figure III.5 : Effet de la concentration initiale de la pyridine et du phénol sur le pouvoir d'adsorption des trois apatites PN, c-HAp et p-HAp.

Figure III.6 : Structure de Lewis et description orbitélaire de la pyridine

Figure III.7 : Complexe ionique (a) et formation des liaisons hydrogènes (b).

Figure III.8 : Cinétique d'adsorption du BM et du BP sur les apatites PN, c-HAp, et p-HAp.

Figure III.9 : Effet de la quantité de l'adsorbant utilisé sur l'adsorption du bleu de méthylène par les apatites PN et c-HAp. ($C_0=20$ ppm, temps =1h, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,6$).

Figure III.10 : Suivi de pH en fonction du temps des solutions aqueuses des apatites PN et c-HAp avec et sans BM.

Figure III.11 : Effet du pH sur l'élimination du bleu de méthylène par PN, c-HAp ($C_0=20$ ppm, temps de contact = 1 heure, dose = 1 g/L).

Figure III.12 : Effet de la concentration initiale des colorants BM et BP sur le pouvoir d'adsorption des apatites PN, c-HAp et p-HAp.

Figure III.13 : Cinétique d'adsorption des médicaments sur les apatites (a) PN et (b) c-HAp

Figure III.14 : Effet du pH sur l'élimination de la ciprofloxacine par les phosphates PN, c-HAp et p-HAp. ($C_0=20$ ppm, temps= 1 heure, dose = 2 g/L, $T= 25^\circ\text{C}$).

Figure III.15: Effet de la quantité de l'adsorbant utilisé sur l'adsorption des médicaments étudiés sur les apatites PN, c-HAp et p-HAp ($C_0=20$ ppm, temps =1 h).

Figure III.16: Effet de la concentration initiale des médicaments étudiés sur le pouvoir d'adsorption des apatites PN (a), c-HAp (b), et p-HAp (c).

Figure IV.1 : Evolution (a) des spectres UV-visible durant les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur le composite 5TiHAp et TiO_2 et (b) des chromatogrammes HPLC relatifs à la cinétique de l'adsorption du MB sur le composite 40TiHAp.

Figure IV.2 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène (BM) et du bleu patenté (BP) sur les composites TiHAp étuvés à 100°C (a et b) et calcinés 500°C (c et d).

Figure IV.3: Effet de la quantité du composite TiHAp sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les composites TiHAp comparé à l'apatite de référence c-HAp.

Figure IV.4 : Variation du pH du milieu en fonction du temps de contact BM- TiHAp.

Figure IV.5: Effet du pH sur l'élimination du bleu de méthylène par les composites TiHAp. ($C_0=20$ ppm, Temps= 1 heure, Teneur = 1 g/L, $T= 25^\circ\text{C}$).

Figure IV.6 : Effet de la concentration initiale du BM et du BP sur le pouvoir adsorbant des composites TiHAp étuvés à 100°C (a et b) et calcinés à 500°C (c).

Figure IV.7 : Coloration-décoloration de la poudre durant le processus de recyclage.

Figure IV.8 : Cinétiques d'adsorption de l'ofloxacin et de la ciprofloxacine sur les composites TiHAp étuvés à 100°C (a et b) et calcinés à 500°C (c et d) et leurs simulations par l'équation du pseudo 2^{ème} ordre (—).

Figure IV.9 : Schéma du réacteur à immersion utilisé au cours de notre étude.

Figure IV.10 : Spectre d'émission de la lampe HPK 125 W.

Figure IV.11 : Cinétiques de dégradation du bleu de méthyle (a) et du bleu patenté (b) sur différents catalyseurs TiHAp et TiO₂.

Figure IV.12 : Décoloration de la solution du BM et de la poudre 40TiHAp après sa dégradation photocatalytique.

Figure IV.13 : Chromatogrammes HPLC relatifs à la cinétique de dégradation du bleu de méthylène (a) et du bleu patenté (b) montrant les sous produits détectés.

Figure IV.14 : Effet de la concentration initiale du colorant sur la dégradation du bleu de méthylène (a) du bleu patenté (b) par le composite 40TiHAp.

Figure IV.15 : Cinétique de dégradation de la ciprofloxacine et de l'ofloxacin sur les composites TiHAp comparée à TiO₂.

Figure IV.16: Effet de la concentration initiale sur les cinétiques de dégradation de la ciprofloxacine et de l'ofloxacin sur le composite 40TiHAp.

Figure IV.17 : Evolution de la coloration des solutions de la ciprofloxacine au cours de sa photodégradation en présence de 40TiHAp.

Figure IV.18 : Chromatogrammes HPLC relatifs à l'évolution cinétique de la photodégradation de l'ofloxacin (a) et de la ciprofloxacine (b) en présence de 40TiHAp.

Figure IV.19: Recyclage de 40TiHAp et essais successifs de la photodégradation du bleu de méthylène (a), du bleu patenté (b), de la ciprofloxacine (c) et de l'ofloxacin (d).

Table de matière

Introduction générale	1
Chapitre I	
Synthèse bibliographique	
Introduction	6
I. Les métaux lourds	6
I.1. Spéciation des métaux lourds.....	6
I. 2. Efficacité d'adsorption des apatites	7
II. Les polluants organiques	9
II.1. Le phénol et ses dérivés.....	9
II.2. La pyridine.....	11
a) Comportement de la pyridine à différents pH.....	11
b) Comportement de la pyridine dans l'environnement.....	12
I.2. Les pesticides.....	12
II.3. Les colorants	13
II.3.1.Toxicité des colorants.....	14
I.3.2. Traitement	15
II-4 Les médicaments	16
II.4.1. Devenir des médicaments dans l'environnement.....	17
II.4.2 Comportement acido-basiques des médicaments choisis.....	21
a) Ciprofloxacine.....	21
b) Ofloxacine.....	22
c) Amoxicilline	23
d) Sulfaméthoxazole.....	23
III. Les techniques de traitement des eaux usées.....	24
III.1. Adsorption.....	24
a) Les argiles.....	26
i) Cas des colorants.....	26
ii) Cas des médicaments.....	26
b) Le charbon actif.....	27
c) La silice poreuse et ses dérivés.....	27
d) L'apatite.....	28

III.2 La photodégradation.....	28
III. 2.1 La photodégradation directe.....	29
III.2.2 La photodégradation indirecte.....	29
III.2.2.1 Photocatalyse homogène.....	29
III.2.2.2 Photocatalyse hétérogène.....	30
III.2.3 La photocatalyse des substances organiques nocives	33
IV.1 Les apatites et leurs applications environnementales.....	35
IV.1.1 Structure cristallographique des apatites.....	35
IV.1.2. Quelques méthodes de synthèse des apatites.....	35
IV.1.3. Propriétés d'adsorption des apatites naturelles et synthétiques.....	36
Conclusion	38

Chapitre II

Elaboration et caractérisation des matériaux composites du système TiO₂-Apatite

Introduction	40
I. Préparation des matériaux étudiés	40
I.1 Echantillonnage et caractéristique du phosphate naturel (PN).....	41
I.2 Préparation de l'apatite convertie c-HAp.....	41
I.3.Synthèse de l'hydroxyapatite poreuse p-HAp.....	41
I.4 Préparation de l'oxyde de titane TiO ₂	42
I.5. Préparation du système mixte TiHAp.....	42
II. Caractérisation des produits préparés	44
II.1. Analyse thermique (ATG/ATD).....	44
II.2 Examen par diffraction des rayons X.....	47
II. 3. Examen par spectroscopie RMN- MAS du ³¹ P à l'état solide.....	50
II.4. Analyses chimiques.....	51
II.5. Mesure de la surface spécifique par la méthode Braunauer Emmett et Teller (BET).....	52
Conclusion	54

Chapitre III

Adsorption des polluants organiques sur le phosphate naturel et modifié

Introduction.....	56
I. Matériels et méthodes.....	56
I.1 Adsorbants.....	56

I.2 Adsorbats.....	57
I.3 Protocole expérimental suivi et détermination des concentrations.....	59
1. Etude cinétique	59
2. Isothermes d'adsorption.....	60
3. Autres paramètres affectant le processus d'adsorption.....	61
I.4 Méthode d'analyse des polluants.....	62
I.4.1 Analyse par spectrophotométrie UV-visible.....	62
I.4.2. Analyse par chromatographie liquide HPLC.....	63
II. Résultats et discussions.....	64
III .1 Cas de la pyridine et du phénol.....	64
II.1.2. Comportement acido-basique de la surface des solides.....	66
a) Suivi du pH durant le processus d'adsorption.....	66
b) Influence du pH sur l'adsorption de la pyridine et du phénol.....	67
I.1.3 Influence de la teneur de l'adsorbant.....	68
II.1.4 Effet de la concentration initiale du polluant.....	70
II.1.5. Mécanisme d'adsorption de la pyridine.....	72
II.2. Cas des colorants.....	73
II.2.1 Cinétique d'adsorption.....	73
II.2.2. Influence de la dose de l'adsorbant.....	76
II.2.3. Contrôle du pH de la solution du bleu de méthylène-apatite.....	77
II.2.3.1 Suivi du pH durant le processus d'adsorption.....	77
II.2.3.2. Influence du pH sur l'adsorption.....	78
II.2.4. Effet de la concentration initiale	78
II.3. Processus d'adsorption des médicaments.....	79
II.3.1 Cinétique d'adsorption.....	79
II. 3.2 Influence du pH sur l'adsorption de la ciprofloxacine.....	81
II.3.3 Influence de la teneur de l'adsorbant.....	82
II.3.4. Effet de la concentration initiale	83
IV-Réutilisation du support apatitique.....	86
Conclusion	87

Chapitre IV
Adsorption et photodégradation des médicaments et des colorants
supportés sur les composites TiO₂-Apatite.

Introduction	90
I. Protocole d'adsorption utilisé	90
II. Adsorption des polluants étudiés sur les composites du système TiHAp	91
II.1. Cas des colorants	91
II.1.1 .Cinétique d'adsorption	91
II .1.2. Influence de la teneur de l'adsorbant.	95
II.1.3. Contrôle du pH de la solution BM-TiHAp	96
a) Suivi du pH durant le processus d'adsorption	96
b) Influence du pH sur l'adsorption	97
II.1.4. Isothermes d'adsorption du BM et du BP	97
II.1.5. Réutilisation du support	99
II.2 Cas des médicaments	100
II.2.1 Etude cinétique	100
III. Etude de la dégradation photocatalytique des colorants et des médicaments par les composites TiHAp	103
III.1 Matériels et Méthodes	103
III.2. Dégradation photocatalytique des colorants	105
III.2.1 Etude cinétique	105
III.2.2 Effet de la concentration initiale	108
III.3. Dégradation photocatalytique des médicaments	109
III.3.1 Effet de la nature du catalyseur	109
III.3.2 Effet de la concentration initiale sur l'aspect cinétique de dégradation	111
IV. Réutilisation du photocatalyseur	113
Conclusion générale et perspectives	115
Références	118

INTRODUCTION GENERALE

A l'échelle mondiale, le traitement des eaux usées constitue le premier enjeu de la santé publique. Les eaux usées sont chargées de différentes substances nocives provenant des activités industrielles, agricoles et domestiques. L'évaluation et la gestion du risque dû à la présence des substances chimiques nocives dans les écosystèmes est une approche qui nécessite l'intégration de différentes compétences dans le domaine de l'environnement. Malgré les efforts considérables investis dans le traitement des eaux usées, malheureusement on estime qu'encore à l'heure actuelle une bonne quantité des rejets liquides est acheminée vers des stations d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. Le problème de la pollution s'aggrave par l'absence d'une politique claire ou un système adéquat de traitement des effluents industriels capable de réduire la concentration des polluants rejetés dans la nature qui conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources en eau particulièrement l'eau potable qui, d'ailleurs, fait défaut dans de nombreux pays. La pollution de l'eau par les composés organiques est causée principalement par une forte industrialisation. Face à cette situation préoccupante, la majorité des travaux de recherche en sciences environnementales s'oriente vers la mise en œuvre de procédés innovants pour le traitement de ces polluants non ou peu biodégradables.

Parmi les polluants les plus répandus et les plus nocifs, on retrouve le phénol, la pyridine, les colorants et les médicaments. En effet, certains d'entre eux posent de sérieux problèmes environnementaux dont leur toxicité est liée à la présence de longues chaînes et de composés récalcitrants difficiles à biodégrader.

Comme la majorité de polluants, le phénol et la pyridine sont nocifs. Ils se trouvent dans les effluents de nombreuses unités industrielles, telles que les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, celles des résines, des cokeries, des pesticides, du textile et du papier. C'est pour cela que ces polluants sont fréquemment rencontrés dans les rivières, les eaux marines, les rejets industriels, les effluents urbains et même dans les nappes phréatiques. De même, les rejets issus de l'industrie du textile contiennent des molécules organiques récalcitrantes qui ne peuvent pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. Les colorants synthétiques, dont 15% sont constitués de colorants azotés, sont les principaux

polluants de l'eau avec le bleu de méthylène comme colorant le plus utilisé à l'échelle industrielle voire le plus rejeté dans la nature.

Par ailleurs, de récentes études ont prouvé que les stations d'épuration sont incapables d'éliminer les résidus médicamenteux, qui restent de sérieux polluants des eaux de surfaces, car les établissements de santé utilisent des quantités importantes de divers médicaments comme les analgésiques, les antipyrétiques, les antibiotiques, les antiviraux, les antifongiques, les anticancéreux etc... Par conséquent, l'existence de certains médicaments périmés ou rejetés dans la nature, peut poser de graves problèmes de santé publique et d'environnement si aucune précaution n'est prise pour arrêter ce drame. Dans un souci de respect des milieux dans lesquels ces eaux usées seront déversées, le développement des techniques efficaces pour décontaminer les sites pollués est devenu indispensable dans le cadre des exigences imposées par l'état marocain. L'une d'entre elles repose sur le processus d'adsorption qui présente de nombreux avantages en particulier sa viabilité économique par l'utilisation simple et efficace de supports poreux naturels ou synthétiques. Néanmoins, l'efficacité du processus d'adsorption dépend de nombreux paramètres en particulier la chimie de surface des matériaux préparés (porosité et composition de la surface). Ainsi, nous rappelons que l'utilisation du charbon «actif» (c'est-à-dire activé) dans les processus d'adsorption est particulièrement prometteuse grâce à la forte capacité d'adsorption de ce matériau liée essentiellement à sa grande surface spécifique plutôt qu'à ses interactions de surface avec les éléments en contact. Néanmoins, ce support reste très onéreux ce qui pèse lourdement sur le coût de l'opération du traitement des eaux usées, ceci a motivé un nombre important de chercheurs à orienter leurs travaux vers la recherche de nouveaux adsorbants comme l'apatite, qui est naturellement accessible ou facilement synthétisée. Ainsi, la conception de synthèse de nouveaux adsorbants poreux dérivés de l'apatite est parmi nos objectifs principaux en vue de les utiliser dans le domaine de l'épuration des eaux industrielles, sanitaires et de la protection de l'environnement. Dans ce cadre, comme il est décrit dans les travaux antérieurs, les phosphates naturels marocains paraissent particulièrement bien adaptés grâce à leurs excellentes propriétés d'adsorption et à la versatilité de structure, de composition et de modification de la surface.

Dans l'objectif de contribuer au développement de cet axe de recherche, la présente étude porte sur l'utilisation des matériaux photoactifs associés à des minéraux naturels dans le but d'éliminer les polluants organiques présents dans certains effluents via des processus

d'adsorption, de complexation et de dégradation. Bien que certains processus décrits dans la littérature soient efficaces en matière de réduction de ces polluants, leur coût pourrait constituer un handicap majeur aux utilisateurs. Par conséquent, le traitement des eaux contaminées par un procédé reposant sur l'utilisation des systèmes poreux élaborés à partir de phosphate naturel marocain paraît utile.

Le domaine des matériaux et nanomatériaux poreux dérivés de l'apatite est parmi les thèmes de recherche les plus étudiés. En revanche, les exigences actuelles académiques et industrielles ne sont plus limitées à l'étude des propriétés intrinsèques de l'hydroxyapatite mais plutôt à celles de matériaux associés conçus pour des caractéristiques spécifiques.

Par conséquent, nos travaux de recherche décrits dans cette thèse visent à développer de nouveaux matériaux à base d'apatite afin d'optimiser leurs interactions avec les substances organiques toxiques présentes dans des solutions aqueuses dans le but de les remédier. Une des originalités de ce travail repose sur l'utilisation de phosphates naturels marocains comme précurseurs de la phase apatitique. Notre objectif final est l'élaboration de nouveaux matériaux fonctionnels, robustes et éco-compatibles qui pourraient faire l'objet d'une valorisation industrielle à moyen terme. Le traitement des eaux usées par un procédé adéquat repose sur l'utilisation des phosphates naturels modifiés ou ses dérivés synthétiques. Aussi, la possibilité d'ajout à cette matière première d'autres oxydes métalliques photoactifs, comme TiO_2 , permet d'associer au sein du même support plusieurs fonctions responsables à l'amélioration de l'efficacité du procédé de remédiation des polluants organiques. Ensuite, nous allons essayer d'identifier les mécanismes de dégradation associés à ces composites TiO_2 -apatite et en particulier de comprendre le rôle de chacun des composants et de leur interface sur l'adsorption, la photodégradation et la rétention des sous-produits issus de cette dégradation.

En conséquence, le présent manuscrit est composé de quatre chapitres : Un aperçu bibliographique constitue le premier chapitre qui est consacré aux travaux de recherche sur la pollution de l'eau par les substances organiques toxiques et les propriétés physico-chimiques de certains adsorbants en particulier les apatites poreuses. Il présente également les réactions chimiques qui peuvent avoir lieu entre les espèces organiques et les systèmes poreux. Un rappel bibliographique détaillé sur le devenir des substances organiques dans les écosystèmes et les procédés d'élimination recommandés, en particulier par l'utilisation des apatites

poreuses est aussi évoqué. Dans le dernier volet de ce chapitre, nous rappelons les caractéristiques structurales des apatites et les différentes possibilités de substitution et leur effet sur la modification de leur surface.

Le deuxième chapitre de ce mémoire constitue la première partie expérimentale de ce travail relative à la préparation des matériaux composites du système TiO_2 -apatite comme matériaux photoactifs pour la dégradation des composés organiques. Les matériaux ainsi synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques adéquates à savoir, la diffraction des rayons X, l'analyse thermique (ATG/ATD), la RMN de ^{31}P à l'état solide, les analyses chimiques et la mesure de la surface spécifique (BET).

Nous avons ensuite cherché à déterminer le pouvoir adsorbant des apatites naturelles et synthétiques vis-à-vis de certains polluants organiques ce qui constitue le contenu du troisième chapitre de ce travail. L'étude relative à l'élimination de certains composés organiques (phénol, pyridine, bleu de méthylène, bleu patenté et quatre antibiotiques de structures variées) par le phosphate naturel (PN), l'apatite convertie (c-HAp) à partir du phosphate naturel et l'apatite synthétique (p-HAp) préparée à partir des réactifs commerciaux a été réalisée dans le but de déterminer les paramètres les plus influents de ce processus de dépollution à savoir le temps de contact, le pH, la dose de l'adsorbant et la concentration initiale du polluant.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la dégradation de deux colorants (bleu de méthyle et bleu patenté) et deux médicaments sélectionnés (ciprofloxacine et ofloxacine). Les méthodes expérimentales ayant permis à la réalisation pratique de cette étude sont présentées.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale dans laquelle nous soulignons la performance des matériaux composites préparés vis-à-vis de l'élimination de certaines substances nocives contenues dans des solutions aqueuses.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Introduction

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains composés chimiques d'origine industrielle, pharmaceutique ou agricole constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle nationale et internationale. Plusieurs types de polluants minéraux et organiques ont été discernés dans les effluents industriels [1-3], à savoir les métaux lourds, les solvants organiques, les pesticides, les colorants et les médicaments.etc

Généralement, les différents types de polluants sont mélangés et agissent les uns vis à vis des autres. En effet, un rejet n'est jamais une source unique et un égout rejette des déchets de nature différente, en plus des déjections domestiques et animales. L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que la majorité des maladies qui affectent la population mondiale découlent de la pollution de l'eau. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé. La pollution des eaux est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. La prévention repose sur les aspects réglementaires, sanitaires et technologiques. Le dernier aspect correspond à l'amélioration des procédés de dépollution que nous souhaitons développer dans nos travaux de recherche.

Dans ce chapitre, nous décrivons certaines généralités sur les polluants et les techniques de leur élimination des eaux usées, définissant plus particulièrement les phénomènes d'adsorption et de la photodégradation des composés organiques et aussi quelques généralités sur les supports utilisés au cours du traitement.

I. Les métaux lourds

I.1. Spéciation des métaux lourds

Les métaux lourds sont multiples et leur toxicité dépend du contexte dans lequel ils sont situés et leur concentration dans les milieux aquatiques. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn). Dès qu'on aborde la problématique des métaux lourds, il se présente à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses,

pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité...) au métal étudié. En effet, à côté de leurs formes minérales les plus simples, les métaux lourds peuvent être combinés à la matière organique comme le plomb tétraéthyle des essences, mais aussi sous forme de complexes comme le salicylate de plomb provenant de la complexation des cations Pb^{2+} avec les substances humiques des sols. Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité faible, doivent être prises en compte lorsqu'on étudie les conséquences néfastes des métaux lourds sur l'environnement, ceci confère à cette étude toute sa complexité. L'étude de toutes ces formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière, connue actuellement sous le thème d'étude de la spéciation des métaux lourds. Les mécanismes de l'élimination des éléments métalliques par les différents procédés sont nombreux [4]. Ils incluent la complexation, la substitution, la précipitation, l'adsorption et l'échange ionique. Ces processus peuvent avoir lieu simultanément rendant alors le mécanisme du phénomène difficile. Malgré le nombre important de travaux de recherche réalisés dans ce domaine, le progrès scientifique et technologique vise à améliorer les techniques séparatives et recherche de nouveaux systèmes poreux capables de détecter les ions métalliques. Dans ce contexte, divers adsorbants sont utilisés en vue de retenir la majorité de métaux lourds issus des milieux aqueux [4-5]. Diverses études ont montré que l'adsorption est le procédé le plus efficace pour l'élimination des métaux contenus dans les rejets liquides. Cette technique a montré une grande efficacité de rétention des polluants par des systèmes poreux (charbons, argiles, silice, phosphates, ...), mais, sa performance et son efficacité dépendent d'une façon prépondérante de la nature de l'adsorbant. En pratique, l'adsorbant le plus courant utilisé est le charbon actif, mais sa performance est limitée par le faible taux de rétention du métal et à son coût élevé. L'attention de plusieurs chercheurs a été focalisée sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants à savoir les argiles et les apatites naturelles.

I. 2. Efficacité d'adsorption des apatites

Différentes capacités d'adsorption des ions métalliques ont été reportées dans la littérature [5-10]. Elles sont souvent liées aux conditions opératoires (concentration initiale, pH, température,...) et amplement à la surface spécifique et à la composition chimique de l'adsorbant. Quelques résultats relatifs à la rétention de ces ions par les apatites naturelles sont énumérés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Capacités d'adsorption des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} par les phosphates naturels.

Minerai	Capacité d'adsorption (mg/g)			Référence
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	
Khouribga-Maroc	115,34	-	-	[5]
Melaoui (Tunisie)	12,78	10,46	8,54	[6]
Florida(USA)	28,6	23,63	17,24	[7]
Turquie	-	10,8	-	[8]
Jhabua (Inde)	47,09	48,8	43,53	[9]

Les chercheurs de notre laboratoire de Chimie Physique Générale ont aussi essayé d'améliorer l'efficacité des apatites naturelles et synthétiques vis-à-vis des ions métalliques (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} et Cr^{6+}) [10-12]. Les modifications de surface de l'apatite par le biais du greffage des composés organophosphorés ont induit d'autres interactions avec les polluants minéraux [13-14]. A partir du phosphate naturel, El Asri et coll. [15] ont fabriqué des nanoparticules de structure d'apatite utilisant des méthodes de dissolution et de précipitation. Cette étude décrit la comparaison de l'efficacité du phosphate naturel brut et modifié vis-à-vis de la rétention des métaux lourds. Notons que les phosphates modifiés présentent une bonne fixation des cations métalliques contenus dans des solutions aqueuses. L'amélioration de la capacité d'adsorption est liée à la composition chimique des groupements situés à la surface des adsorbants phosphatés. Néanmoins, la surface spécifique des supports n'est pas le seul critère à la rétention des polluants comme il a été démontré dans plusieurs travaux de recherche de notre laboratoire [13-14]. Les mécanismes associés à l'élimination des polluants minéraux sont liés à la nature de l'adsorbant et du métal, et ils sont généralement combinés de plusieurs mécanismes incluant les réactions de complexation à la surface, de l'échange ionique et de la dissolution suivie d'une précipitation. Dans certains cas, il a été montré qu'il y a un mécanisme plus favorable que les autres, ceci est lié aux sites actifs présents à la surface de l'adsorbant et à la charge du métal. Le processus d'adsorption est affecté par de nombreux paramètres à savoir le pH, la température et la force ionique de la solution contaminée.

La disponibilité et l'abondance locale de l'adsorbant sont aussi des facteurs primordiaux pour le choix d'un tel procédé. Dans un pays comme le Maroc où le phosphate

est en abondance, l'exploitation et la valorisation de ce minerai comme agent potentiel de la dépollution s'avèrent très intéressantes.

II- Les polluants organiques

Les polluants organiques sont des composés définis par les propriétés suivantes :

- *Toxicité* : ils présentent un ou plusieurs impacts nuisibles prouvés sur la santé humaine et l'environnement.
- *Persistance dans l'environnement* : ce sont des molécules qui résistent aux dégradations biologiques naturelles.
- *Bioaccumulation* : les molécules s'accumulent dans les tissus vivants et leurs concentrations augmentent le long de la chaîne alimentaire. En plus de leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, ces molécules ont tendance à se déplacer le long de très grandes distances et se déposer loin des lieux d'émission. C'est le cas par exemple des pesticides, des hydrocarbures, des colorants, des médicaments, de la pyridine, du phénol et leurs dérivés. La chimie de synthèse est capable de produire une infinité de composés exogènes au système naturel et de transformer de la matière organique qui peut conduire à des sous-produits dans le milieu naturel [16].

II.1. Le phénol et ses dérivés

Le phénol est principalement utilisé en tant qu'intermédiaire dans l'industrie des matières plastiques et pour la fabrication de produits phénoliques comme les alkyphénols, les chlorophénols et nitrophénols. Il est également utilisé dans une moindre mesure en tant que composante dans les domaines cosmétiques et de pharmacochimie. C'est un produit soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques usuels [17]. D'après les différentes valeurs de K_{oc} retrouvées dans la littérature, le phénol est moyennement mobile dans les sols ($\log K_{oc}=1,48$) et réagit avec les radicaux hydroxyles formés photochimiquement dans l'atmosphère. Le tableau I.2 donne certaines caractéristiques physico-chimiques du phénol et ses dérivés.

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du phénol et ses dérivés

Adsorbat	λ (nm)	$\log K_{oc}$	pK_a	Solubilité (g/L)
Phénol	269	1,48	9,69	66
3,4 dichlorophénol	200	-	8,63	92,56
2,5 dichlorophénol	230	-	7,51	2
2,4 dichlorophénol	-	3,08	7,90	-

Le phénol parvient dans les eaux souterraines à partir d'écoulement, des décharges publics et dans les eaux de surface à partir des unités industrielles. D'une façon générale, le phénol est beaucoup plus acide que les alcools. La charge négative dispersée dans le cycle, est mieux supportée par la structure et la stabilisation qui en résulte est à l'origine de la diminution de la basicité. On peut rendre compte de cette propriété en écrivant les formes de résonance présentées dans la figure I.1.

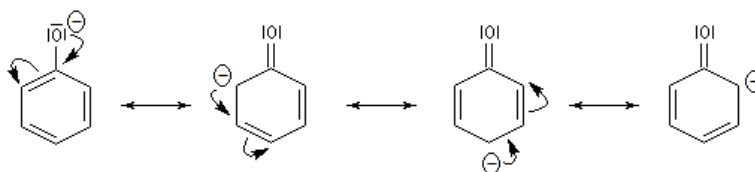


Figure I.1 : Formes de résonance des phénolates

Par conséquent, l'acidité est accrue par la présence de groupes attracteurs sur le cycle du fait que les charges négatives apparaissent sur les atomes de carbone en position ortho et para. Les phénolates peuvent jouer le rôle de ligands par leur atome d'oxygène négatif. Ils donnent des complexes de transfert de charge intensément colorés avec certains cations métalliques. L'ensemble de ces caractéristiques acido-basiques permet de définir les conditions de piégeage du phénol ou de ses dérivés par une matrice poreuse selon le processus d'adsorption ou autres techniques de leur élimination du milieu aquatique.

Différents cas d'intoxication sont rapportés lors de l'ingestion accidentelle ou intentionnelle de phénol dont les symptômes sont similaires à ceux observés lors de l'exposition par voie cutanée. Par exemple, l'ingestion de 4 g de phénol entraîne le décès en 10 minutes. Pour réduire l'impact de ces micropolluants sur l'environnement, plusieurs techniques d'oxydation et d'élimination ont été utilisées [18]. Le charbon actif est le plus

utilisé pour fixer le phénol et ses dérivés. La dégradabilité du phénol a été décrite dans un certain nombre de travaux de recherche sous des conditions très variées [19].

II.2. La pyridine

La pyridine est une substance chimique hygroscopique, incolore à légèrement jaunâtre ayant une odeur désagréable et pénétrante, habituellement détectable à des concentrations inférieures à 1 ppm. Elle est miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques. Dans des conditions normales de température et de pression, la pyridine est stable dans l'eau. Cependant, elle se décompose à température élevée avec émission de vapeurs de cyanures hautement toxiques. Elle peut réagir vivement jusqu'à l'explosion avec les oxydants forts (trioxyde de chrome ...) et les acides forts (acide sulfurique fumant, acide nitrique...). Elle est très utilisée en chimie de coordination comme ligand et en chimie organique comme réactif et/ou solvant. Les dérivés de la pyridine sont très nombreux dans les domaines de la pharmacie et de l'agrochimie. En effet, la pyridine est très utilisée comme précurseur dans la fabrication d'insecticides, d'herbicides, de médicaments, d'arômes alimentaires, de colorants, d'adhésifs, de peintures, d'explosifs et de désinfectants. C'est un composé aromatique qui possède une réactivité différente du benzène grâce à la présence du doublet de l'azote du cycle aromatique.

En effet, le doublet électronique de l'azote n'étant pas délocalisé, ce qui confère à la pyridine des propriétés légèrement basiques et son acide conjugué qui est l'ion pyridinium un $pK_a=5,23$. Sa faible basicité est en contradiction avec les propriétés du doublet électronique de l'azote qui semble bien disponible pour capter un proton.

a) Comportement de la pyridine à différents pH

La pyridine peut exister sous deux formes cationique et neutre (Figure I.2). Il ressort, des études menées dans ce cas, que la variation du pH engendre la prédominance d'une forme de la pyridine par rapport à l'autre.

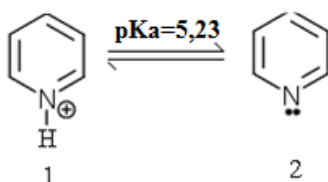


Figure I.2 : Les formes chimiques de la pyridine selon le pH de la solution.

A des valeurs de pH inférieures à $pK_a=5,23$, la forme cationique de la pyridine (Forme 1) est prédominante. Par contre à des valeurs élevées, la forme neutre de la pyridine (Forme 2) est prédominante. La pyridine est une base qui affecte le pH des milieux aquatiques et elle est très mobile dans les sols ($\log K_{oc}=1,5$). Toutes ces formes peuvent influencer l'adsorption de la pyridine sur divers supports, ce qui est l'objet de notre présente étude [20].

b) Comportement de la pyridine dans l'environnement [21-22]

La pyridine est stable dans l'eau et elle ne se subit pas d'hydrolyse. Par conséquent, ce micropolluant reste présent dans les milieux aquatiques pendant une longue période sans se dégrader. Elle est entièrement soluble dans l'eau, et forme des mélanges toxiques même lorsqu'elle est fortement diluée. Les émissions continues de la pyridine dans le milieu aquatique peuvent provoquer une métabolisation accrue de la microflore. Des concentrations de 0,5 mg/L sont suffisantes pour inhiber les processus de nitrification et d'ammonification. Les processus d'oxydation engendrés par la pyridine diminuent sensiblement à partir d'une concentration de 5 mg/L.

La pyridine peut pénétrer dans l'organisme, principalement par contact cutané ou par voie respiratoire, et plus rarement par voie orale. Les deux principaux organes cibles sont le système nerveux central et le tractus gastro-intestinal. La pyridine par contact cutané ou par projection provoque une irritation de la peau et des muqueuses, voire des brûlures. Elle a été à l'origine de quelques cas de sensibilisation cutanée du type eczéma.

I.2. Les pesticides [23]

Ce sont généralement des produits synthétiques qui sont introduits dans l'environnement pour protéger les récoltes en agriculture en luttent contre les vecteurs de maladie [24]. On les trouve dans différentes familles caractéristiques à savoir les insecticides organochlorés et organophosphorés, les herbicides du type aryloxyacides, triazine et urées substituées. Pour contribuer à minimiser les risques de ces produits phytosanitaires, des essais de la photochimie par oxydation et d'adsorption de ces molécules ont été réalisés [25-27]. En plus, leur photodégradation sur les oxydes métalliques comme le TiO_2 dépend des performances des procédés utilisés et la nature du photoactif ainsi que des conditions opératoires [28]. L'influence de la surface spécifique du support a tout particulièrement été étudiée.

II.3. Les colorants

Les activités industrielles du textile génèrent une pollution importante en eaux résiduaires qui sont très chargées en colorants synthétiques. Les colorants utilisés peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des teneurs très faibles, est très visible et esthétiquement inacceptables. La forte coloration des eaux est néfaste puisqu'elle provoque une eutrophisation des eaux et donc une asphyxie des microorganismes. De plus, la présence des colorants dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique. Ces effluents nécessitent donc un traitement préalable permettant une réduction de la charge polluante avant qu'ils soient rejetés dans le milieu naturel. Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux naturels comme les phosphates naturels, qui peuvent être une bonne alternative pour la sorption des colorants et d'autres composés organiques. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 - 750 nm). De manière générale, les colorants sont constitués d'un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc).

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels : sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. Ils restent, en revanche, très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementations plus strictes.

- Colorants synthétiques : sont fabriqués principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont classés selon leur structure chimique (bleu de méthylène, bleu de patenté, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.), et leur procédé d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, ...). Ils sont désignés selon la structure chimique du composé de base qui repose sur la nature du groupement chromophore. On distingue alors :

* Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés non-ioniques et insolubles dans l'eau.

* Les colorants anthraquinoniques sont du point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ils constituent, en effet, la classe de colorants présentant souvent la meilleure stabilité à la lumière et aux agents chimiques.

II.3.1.Toxicité des colorants

Beaucoup de travaux de recherche ont découvert les effets toxiques et/ou cancérogéniques 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 par exemple à la teneur en groupements aromatiques tels que les phtalogènes et les cyanures. 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. A titre d'exemple, le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/L et 2 mg/L respectivement [29]. Il est vendu en pharmacie, droguerie et utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré rédox : sa forme oxydée est bleu tandis que réduit il est incolore.
- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu.
- Il est utilisé pour colorer le Curaçao et certaines variétés de Gin.
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple des trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie), de préciser le trajet d'une fistule...
- Le bleu de méthylène est parfois utilisé pour apaiser les infections urinaires et il peut servir d'antiseptique en aquariophilie.

Par conséquent, les colorants occupent une place importante parmi les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries de textile, d'encre, de plastique, de cosmétique et de la tannerie. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Cependant, la complexité de ces polluants et leur couleur affectent énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués.

I.3.2. Traitement

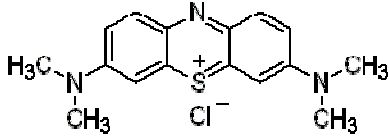
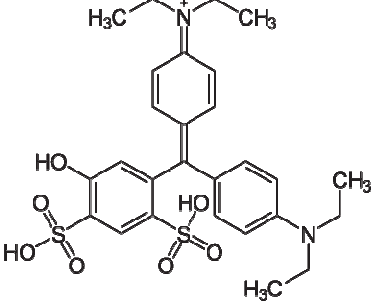
Parmi les progrès les plus récents basés sur les techniques de traitement des eaux colorées sont la photochimie, l'électrochimie et l'adsorption sur divers supports qui représentent à nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères [30]. Les essais de décoloration des eaux usées de l'industrie de textile et quelques solutions colorées ont été réalisées sur divers adsorbants en particulier le charbon actif, les argiles et les phosphates [31-34].

Néanmoins, la dépollution des eaux contaminées par les colorants est liée principalement aux caractéristiques des supports en particulier la structure et la composition chimique de l'adsorbant ainsi que sa surface spécifique [35-37]. Dans le cas des procédés de la photodégradation des colorants, l'oxyde de titane est le support le plus photoactif dans de nombreuses réactions photocatalytiques [38-40]. Néanmoins, d'autres oxydes (ZnO, Fe₂O₃, etc...) préparés dans des conditions de synthèse adéquates aboutissent à des résultats de la photocatalyse satisfaisants [41-43]. Des chercheurs ont démontré que l'addition des additifs minéraux accélère la vitesse de l'adsorption des polluants sur la surface des supports et par conséquent leur photodégradation en solution aqueuse [44]. Par conséquent, le nombre de sites actifs, la surface spécifique et la nature de la porosité jouent un rôle essentiel dans les processus d'adsorption et/ou dans des réactions photochimiques [45-52]. Cependant, si les dimensions des pores du support sont moins importantes qu'aux diamètres des adsorbats avec l'absence d'autres mécanismes de rétention, l'adsorption ne se fait pas. Pour cela, de nombreuses études s'orientent à modifier la surface d'un adsorbant ou un photoactif de telle manière à favoriser la rétention des polluants à la surface du solide. Pour qu'il y'ait une bonne adsorption, il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. C'est le cas des silices greffées ou des oxydes de titane modifiés [49-50]. Ainsi, les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration, c'est le cas de la coloration de la laine où il se produit d'abord une adsorption de la matière colorante, suivie d'une réaction chimique en surface [49].

Par ailleurs, l'étude de la rétention de certains colorants textiles en régime statique sur le phosphate naturel a été entreprise dont le pH, l'effet de la concentration initiale du colorant et la force ionique ont des effets positifs sur la rétention des colorants choisis [53].

Dans ce contexte, l'association de l'oxyde de titane avec l'apatite phosphocalcique peut constituer un support photoactif pour les processus d'adsorption et de la photodégradation des colorants. Ainsi, nous allons tester les supports préparés vis-à-vis de l'adsorption et de la dégradation du bleu de méthylène choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. A titre comparatif, l'étude de la rétention du bleu patenté est aussi réalisée. Leurs formulations sont récapitulées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Structures du bleu de méthylène et du bleu patenté.

Nom usuel	Bleu de Méthylène	Bleu patenté
Structure		
Masse Molaire (g/mol)	319,85	582,667

II-4 Les médicaments

Etant donné que les médicaments sont utilisés pour traiter certaines maladies, on ne les a rarement considérés comme des polluants pouvant être nocifs pour l'environnement surtout lorsqu'ils sont rejetés dans la nature sans aucun traitement préalable [55-56]. Actuellement, la majorité des informations met l'accent sur la toxicité aiguë des substances pharmaceutiques usées. La toxicité des médicaments a été étudiée sur des espèces végétales aquatiques dévoilant une inhibition de la photosynthèse par diminution des concentrations en chlorophylle et caroténoïdes dans les végétaux exposés à l'atorvastatine [55]. Les rejets des médicaments ont attiré l'attention des responsables de l'environnement par leurs effets néfastes sur la faune et la flore aquatiques et surtout sur les eaux de surface utilisées pour la production de l'eau potable. Certaines de ces molécules sont essentiellement rejetées par des établissements de soins (hôpitaux, cliniques). De nombreuses études scientifiques ont montré que ces substances sont retrouvées dans plusieurs sources d'eau naturelle (eaux usées, lacs, rivières, mers et même dans des eaux de boisson) [55-57]. Cette contamination préoccupe de plus en plus les communautés scientifiques et politiques. Chaque année, des tonnes de

médicaments (qui représentent plusieurs milliers de substances actives) sont consommées dans les hôpitaux et foyers. Ainsi, ces substances contaminent continuellement les eaux usées, car elles sont éliminées par les urines ou les matières fécales sous forme inchangée ou de métabolites [58-59]. Cette contamination est encore augmentée par les médicaments périmés ou usés. Les eaux usées, contaminées entre autres par des médicaments, sont traitées à travers des stations d'épurations (STEP) (Figure I.3). Dans les STEP, les substances médicamenteuses peuvent être partiellement ou entièrement dégradées, adsorbées aux particules en suspension formant les boues d'épuration ou alors peuvent passer sans modification au cours des différents traitements [60]. Lorsque les STEP sont incapables d'éliminer les dites substances, ces dernières se retrouvent dans les eaux traitées qui vont alors contaminer les eaux de surface. Il faut aussi ajouter que les eaux de ruissellement ou de drainage des champs agricoles amendés avec des boues d'épuration peuvent apporter des polluants directement dans le milieu aquatique. Par ailleurs, de nombreux médicaments utilisés en médecine vétérinaire sont aussi une source importante de pollution des écosystèmes terrestres et aquatiques. Une fois parvenues dans les eaux de surface, une dégradation de ces substances peut parfois survenir en fonction de leur sensibilité (par ex. photodégradation). De nombreux médicaments, comme des anti-inflammatoires, des antibiotiques, des bêta-bloquants, des estrogènes de synthèse, des antiépileptiques et des médicaments contre le cancer ont été détectés dans le milieu aquatique [61-62]. Ces substances actives ont été aussi détectées dans les eaux de consommation mais à de très faibles concentrations. Les données quantitatives par produit sont indispensables pour faire une évaluation globale des risques et il est anormal que seulement des rares statistiques soient disponibles. Il en existe quelques-unes pour des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire à savoir les fluoroquilonnes, les sulfonamides, les tétracyclines et les aminoglycosides [62].

II.4.1. Devenir des médicaments dans l'environnement [63-65]

Grâce aux progrès de l'analyse physico-chimique, la présence de traces de substances médicamenteuses et de leurs dérivés ou métabolites a été établie à l'échelle mondiale en particulier dans les eaux superficielles et souterraines, dans les eaux résiduaires, dans les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et dans les sols. Selon la nature des médicaments et les différentes catégories d'eau, les concentrations retrouvées varient dans une gamme allant du ng/L au µg/L dans les eaux souterraines et les eaux destinées à la consommation humaine, voire à plusieurs centaines de microgrammes par litre dans les

effluents et les eaux résiduares avec des variations spatio-temporelles dépendant des activités humaines.

Deux catégories de sources d'émission peuvent être ainsi identifiées :

i) Les sources d'émissions diffuses consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage ou aux déchets des usagers. (Figure I.3).

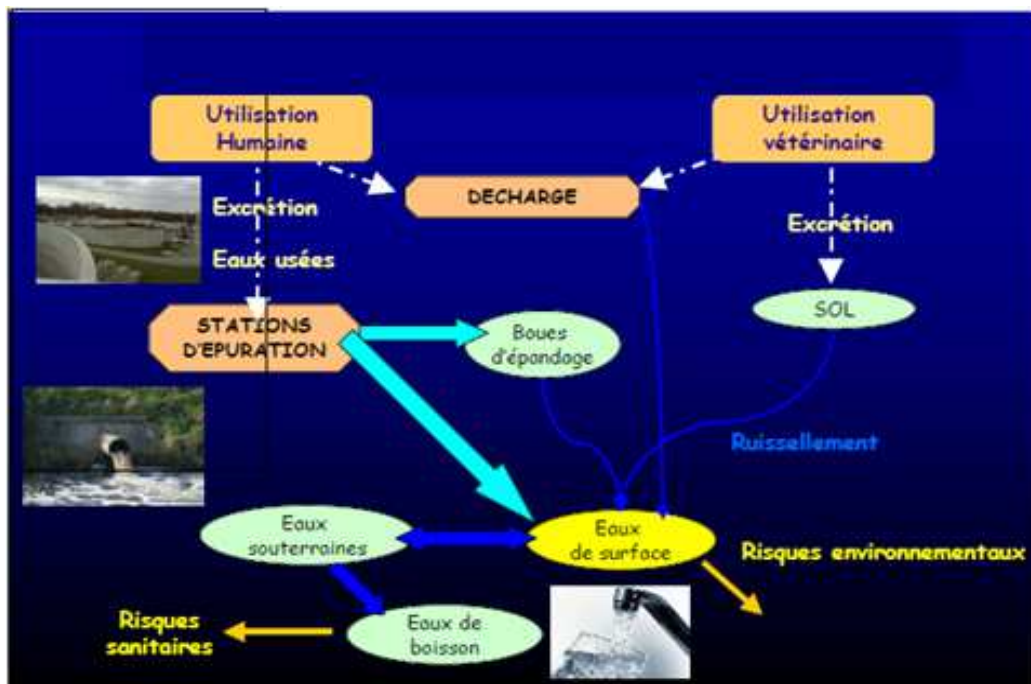


Figure I.3: Devenir des composés pharmaceutiques dans l'environnement [65].

ii) les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie chimique fine, de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels d'animaux et piscicoles ou aux épandages des boues de stations d'épuration. Les rejets des établissements de soins représentent une situation particulière en raison du nombre de malades traités, de la quantité et de la diversité des médicaments utilisés notamment des anticancéreux, des anesthésiques, des antibiotiques, des produits de diagnostic, de contraste ou des produits radioactifs figure I.4.

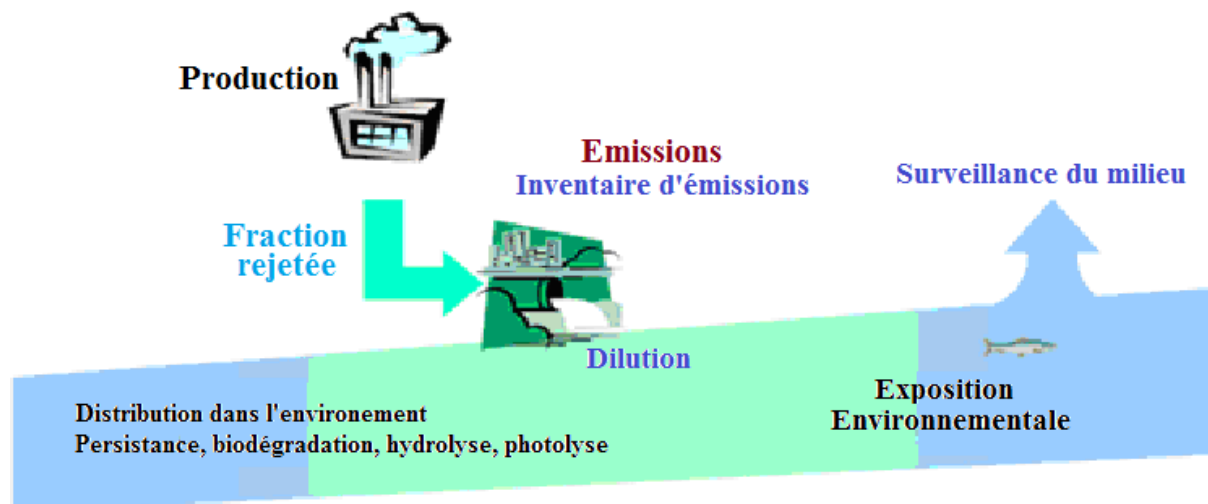


Figure I.4 : Chemins des rejets industriels des substances pharmaceutiques

Les sols peuvent être contaminés par les aliments, et les déjections des animaux traités par des médicaments vétérinaires directement dans les prairies, mais aussi par l'épandage sur les champs des boues des stations d'épuration ou des fumiers et purins produits dans les étables. Comme les urines et les fèces des animaux sont déposées directement sur les terres, de fortes concentrations locales peuvent y être observées. Selon la nature hydrophile ou hydrophobe des substances éliminées par les animaux, les pluies peuvent en entraîner et en disperser une partie vers les eaux souterraines ou les eaux de surface. Enfin, les résidus de médicaments peuvent agir sur les composants écologiques des sols, notamment sur la microflore [64]. Il est ainsi possible d'affecter directement les micro-organismes de ces sols en particulier avec les résidus d'antibiotiques.

Par ailleurs, le rejet en continu de médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique confère à ces molécules un caractère de pseudo-persistance [65]. Leur présence dans les milieux aquatiques dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydrosolubilité, de la stabilité des molécules et de leur demi-vie. Certains médicaments sont très persistants dans l'environnement, c'est le cas des antibiotiques (fluoroquinolones, macrolides, et sulfonamides) [66-69]. Göbel et col. [70] et Watkinson et col.[71] ont évalué la dégradation de 28 antibiotiques dans des stations d'épuration conventionnelles à charbon activé ainsi que des stations utilisant la microfiltration et l'osmose inverse. Les teneurs en antibiotiques sont réduites de 92 %. Ces auteurs trouvent systématiquement dans les premières la ciprofloxacine, le sulfaméthoxazole, la lyncomycine et le triméthoprim à des

teneurs de 0,05 à 0,6 µg/L, alors que dans les secondes, les teneurs en acide nalidixique, enrofloxacin, roxithromycine, norfloxacin, oleandomycine, triméthoprime, tylosine et lincomycine sont extrêmement basses (de 0,01 ng/L à 0,001 ng/L). Ce qui n'empêche pas qu'ils soient systématiquement retrouvés. Les résidus de médicaments non retenus ou non éliminés directement dans les stations d'épuration sont rejetés dans les eaux de surface par leurs effluents. Leurs concentrations sont abaissées soit par dilution ou par photodégradation, mais celle-ci est également très variable d'une molécule à l'autre comme l'ont montré Andreozzi et col. [66].

D'après les données bibliographiques préexistantes, les médicaments ayant une présence avérée dans les écosystèmes présentent un problème croissant de résistance bactérienne en particulier avec les fluoroquinolones. En Europe par exemple, on discerne de plus en plus d'*Escherichia coli* résistant à la ciprofloxacine dans le traitement des infections urinaire. D'après ces données, nous avons choisi quatre types de médicaments qui appartiennent à la classe des antibiotiques à savoir :

- i) La ciprofloxacine et l'ofloxacine, qui appartiennent à la famille des fluoroquinolones, représentent une classe importante d'antibiotiques utilisée largement pour de nombreuses affections bactériennes chez l'animal. En effet, la ciprofloxacine est par exemple utilisée pour lutter contre les infections urinaires et broncho-pulmonaires, les dysenteries sinusites et les otites.
- ii) Le sulfaméthoxazole est un antibiotique de la classe des sulfonamides. Il est utilisé largement pour de nombreuses affections bactériennes chez l'homme et chez l'animal. Il est utilisé par exemple pour lutter contre les infections urinaires, les prostatites, les sinusites, les otites, le paludisme, etc...
- iii) L'amoxicilline appartient à la famille des antibiotiques β -lactamines. Sa structure comprend un cycle β -lactame et un cycle thiazolidine, commun à l'ensemble des pénicillines. L'amoxicilline agit contre les bactéries gram-positives et gram-négatives sensibles. Ces substances sont rejetées directement dans la nature ou indirectement via les urines et les excréments.

Le tableau I.4 regroupe certaines propriétés physico-chimiques des produits pharmaceutiques à étudier par la suite. Leurs caractéristiques diffèrent d'un médicament à l'autre aussi bien en ce qui concerne leur solubilité que leur lipophilie. Leur comportement dans les écosystèmes aquatiques va donc être très variable selon l'antibiotique considéré,

surtout leur dégradabilité, leur rétention par les sédiments que leur capacité de bioaccumulation dans les organismes aquatiques ainsi que leur toxicité.

Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimiques de certains antibiotiques.

Composés	Formule brute	pK _a	log K _{ow}	Solubilité dans l'eau à 25°C (g/L)
Ciprofloxacine	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	5,46 ; 7,67	0,4	5,90-8,89
Ofloxacine	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	5,41 ; 7,08	-0,39	28,3
Sulfaméthoxazole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	2,4 ; 3,85 ; 7,04	0,89	3,9
Amoxicilline	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	5,38 ; 7,85	-	Soluble dans l'eau

Les structures des quatre antibiotiques choisis sont illustrées par la figure I.5.

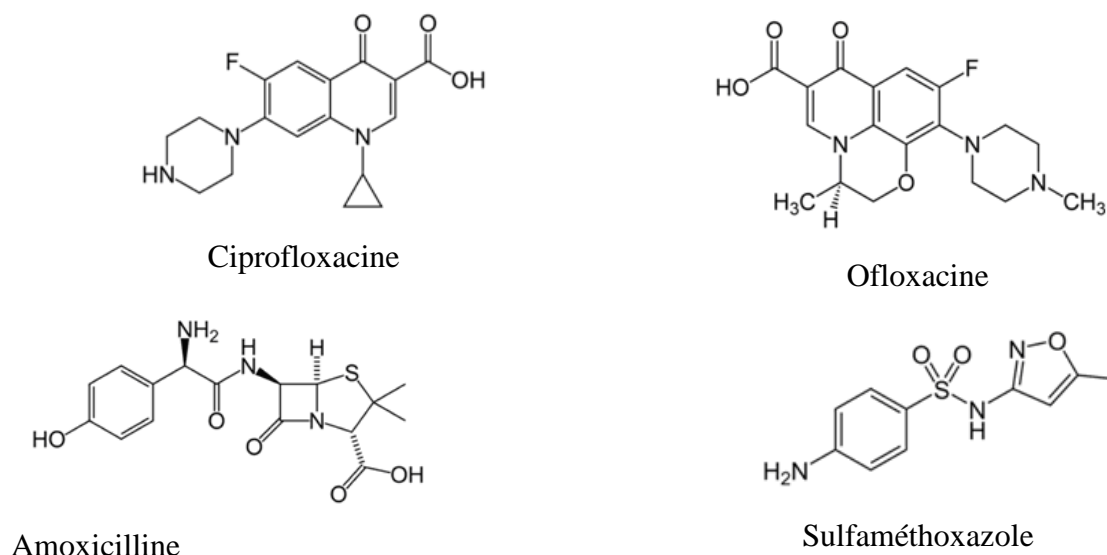


Figure I.5 : Structures chimiques des antibiotiques étudiés

II.4.2 Comportement acido-basiques des médicaments choisis

a) Ciprofloxacine

L'étude de l'effet de pH sur la ciprofloxacine montre que ce médicament peut se présenter sous quatre formes distinctes : cationique, neutre, anionique et zwitterionique. La Figure I.6 nous renseigne sur les différentes formes prédominantes de cet antibiotique en fonction du pH de la solution aqueuse [71-72].

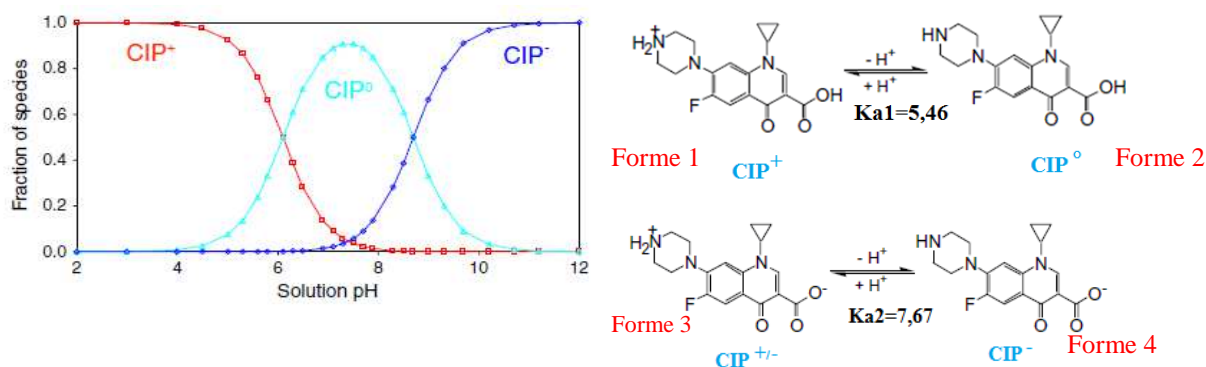


Figure I.6 : Formes chimiques de ciprofloxacin à différentes valeurs de pH.

Cette figure nous permet de constater qu'à des valeurs de $\text{pH} < \text{pKa}_1$, la forme cationique de la ciprofloxacin (Forme 1) est prédominante, tandis que celles comprises entre pKa_1 et pKa_2 ($\text{pKa}_1 < \text{pH} < \text{pKa}_2$), les formes neutre et zwitterionique sont prédominantes (Formes 2 et 3). En fin pour des valeurs de pH supérieures à pKa_2 , la forme anionique est prédominante (Forme 4).

b) Ofloxacin

Selon la valeur du pH de la solution, l'ofloxacin existe sous trois formes cationique, zwitterionique et anionique. La figure I.7 illustre les formes possibles selon le pH .

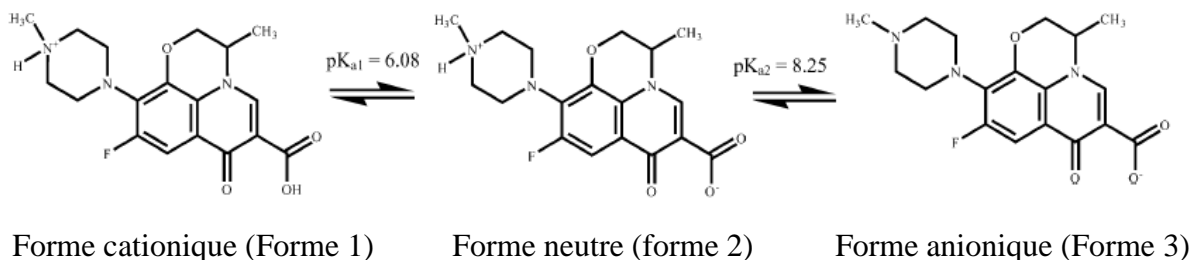


Figure I.7 : formes chimiques d'ofloxacin à différentes valeurs de pH

A des valeurs de $\text{pH} < \text{pKa}_1$, la forme cationique de l'ofloxacin (Forme 1) est prédominante alors qu'à des valeurs de pH comprises entre pKa_1 et pKa_2 ($\text{pKa}_1 < \text{pH} < \text{pKa}_2$) la forme zwitterionique de l'ofloxacin est prédominante (Forme 2) et à des valeurs de $\text{pH} > \text{pKa}_2$, la forme anionique est prédominante.

c) Amoxicilline

L'amoxicilline peut exister sous plusieurs formes cationique, zwitterionique et anionique selon la valeur de pH (Figure I.8, Tableau I.5).

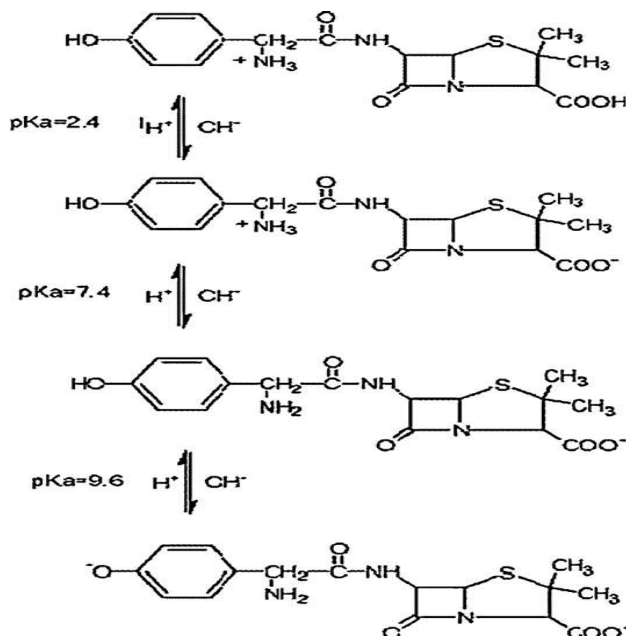


Figure I.8: Formes chimiques d'amoxicilline à différentes valeurs de pH.

Tableau I.5 : Stabilité des formes de l'amoxicilline selon le pH.

<i>pH</i>	<pK _{a1}	pK _{a1} < pH < pK _{a2}	pK _{a2} < pH < pK _{a3}	>pK _{a2}
Formes	Cationique (forme 1)	Zwitterionique (Forme 2)	Anionique (Forme 3)	Bi-anionique (Forme 4)

d) Sulfaméthoxazole

La sulfaméthoxazole existe sous trois formes cationique, neutre et anionique selon la valeur de pH (Figure I.9). Il ressort que la variation du pH engendre la prédominance d'une forme de la sulfaméthoxazole par rapport à une autre (Tableau I.6). Toutes ces formes peuvent affecter l'adsorption de ces médicaments sur divers supports qui est l'objet de notre étude.

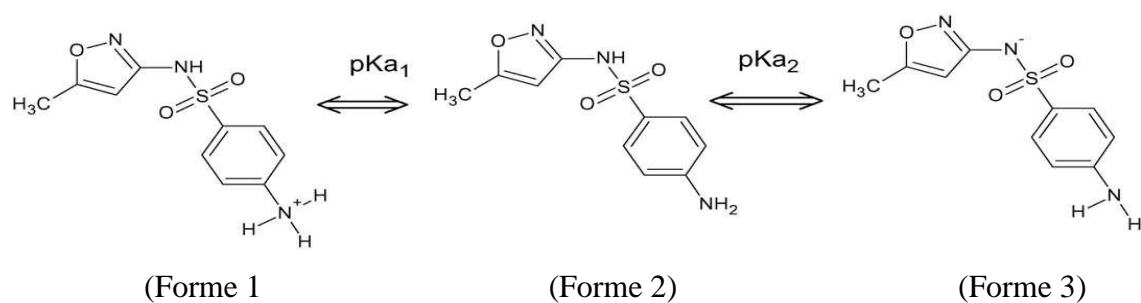


Figure I.9: formes chimiques de la sulfaméthoxazole selon les valeurs de pH

Tableau I.6 : Stabilité des formes de la sulfaméthoxazole selon le pH.

<i>pH</i>	$<pK_{a1}$	$pK_{a1} < pH < pK_{a2}$	$>pK_{a2}$
Formes	Cationique (Forme 1)	Neutre (Forme 2)	Anionique (Forme 3)

III. Les techniques de traitement des eaux usées

Le traitement des eaux usées nécessite l'application de différentes techniques qui peuvent être d'ordre mécaniques, physiques, chimiques, ou encore biologiques. Leur mise en œuvre peut être simultanée ou successives suivant les pollutions mises en jeu dans les eaux à traiter. Le but étant toujours d'assainir l'eau rejetée ou utilisée afin qu'elle soit compatible aux normes imposées par chaque pays. Différentes techniques de traitement de l'eau peuvent être appliquées selon la nature du polluant et le coût de l'opération du traitement. On cite à titre d'exemple les méthodes de la précipitation, l'extraction liquide-liquide, la coagulation et la floculation membranaire, la biodégradation, la photodégradation et l'adsorption. Dans cet aperçu bibliographique, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'adsorption et à la photodégradation que nous allons utiliser dans la présente étude.

III.1. Adsorption

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules de soluté (liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou

chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre qui correspond à la quantité adsorbée maximale. On distingue deux types d'adsorption:

- Adsorption physique appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison (inférieure à 10 kcal/mol) correspondant aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals. Dans le cas de l'adsorption gaz-solide, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface peut être recouverte de multiples couches moléculaires de l'adsorbat.

- Adsorption chimique, appelée aussi chimisorption, met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont principalement des phénomènes de protonation/déprotonation et/ou d'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée à cause du processus de solvatation. Ce type d'adsorption est un phénomène sélectif produisant une modification des propriétés de la surface de l'adsorbant via les molécules adsorbées, et est généralement irréversible.

En conséquence, l'adsorption d'une substance sur un solide est gouvernée par de multiples types d'interactions. Selon la nature de la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus courantes sont de type Van Der Waals, ioniques, covalentes, hydrogènes et par transfert de charge.

Le processus d'adsorption peut être affecté par un grand nombre de paramètres à savoir :

- *La polarité et la taille des molécules adsorbées ;
- *La nature des groupements fonctionnels ;
- *La constante d'acidité pK_a et la solubilité des molécules adsorbées ;
- *La surface spécifique et la composition chimique de l'adsorbant ;
- *La dose solide /solution, le pH et la température du milieu ;

De multiples études d'adsorption ont été réalisées sur des substances organiques nocives, notamment la pyridine, le phénol, les colorants et les médicaments (ciprofloxacine,

ofloxacin, amoxicilline et sulfaméthoxazole) sur différents supports tels que les argiles, les zéolites, le charbon actif, la silice et l'alumine [75-77]. Les résultats obtenus diffèrent d'une étude à l'autre selon la nature de l'adsorbant, son origine et les conditions d'expériences telles que le pH, la température et la porosité du support. Ainsi, dans ce qui suit, nous détaillerons en revue bibliographique une partie de ces études.

a) Les argiles

L'argile est une roche sédimentaire riche en feldspath, composée surtout de minéraux spécifiques. Elle a la propriété d'adsorber certains anions et cations via le mécanisme d'échange ionique. De nombreux travaux ont montré que les cations s'apprêtent plus que les anions à cet échange d'où la preuve de la prédominance des charges négatives sur la surface des particules argileuses. La capacité d'échange cationique dépend de la liaison adsorbat-adsorbant, de la forme de la molécule et de la surface développée. Grâce à leurs propriétés d'adsorption et leurs capacités d'échange cationique intéressante, plusieurs types d'argiles sont utilisés pour l'élimination des substances organiques nocives [73-80].

i) Cas des colorants

L'élimination des colorants organiques et en particulier le bleu de méthylène (BM) par des argiles a été étudiée par plusieurs auteurs [80]. Ils ont montré que les argiles présentent une bonne affinité d'adsorption vis-à-vis des formes hétéro-aromatiques cationiques.

ii) Cas des médicaments

Actuellement, plusieurs chercheurs s'intéressent à la pollution des eaux par des substances pharmaceutiques [81]. La sorption et la dégradation sont les principaux procédés de la réduction des teneurs en résidus de médicaments [82-85]. Pour l'adsorption, plus la molécule est hydrophobe, plus la rétention est meilleure. Zhang et Huang [85] ont étudié l'adsorption des fluoroquinolones sur la goethite, puis ils ont de même utilisé l'oxyde de manganèse comme photoactif pour dégrader ces agents antibactériens [86]. Différents paramètres physico-chimiques ont été mis en évidence pour améliorer le rendement de la réaction de dégradation à savoir le pH, la température et la concentration initiale du soluté. Autre étude consacrée à l'adsorption de la quinolone sur la montmorillonite a été réalisée par Wu et col. [87] qui ont montré que cette adsorption est instantanée avec une constante de vitesse importante. Les quantités adsorbées sont plus importantes à pH acide, où la molécule se trouve sous la forme cationique. A pH acide, la rétention se fait selon un mécanisme

d'échange protonique, par contre à pH basique la ciprofloxacine réagit avec la montmorillonite selon un processus de complexation à la surface. Néanmoins, le traitement des eaux usées par les argiles à un rôle significatif pour fixer la majorité des polluants organiques et minéraux [86-90].

b) Le charbon actif

Le charbon actif fait parti d'une gamme de solides présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante comprise entre 500 et 1500 m²/g. Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux carbonylés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc...) et aussi par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés.

Contrairement à la majorité d'adsorbants, la surface spécifique est la seule caractéristique qui permet au charbon actif d'avoir une bonne capacité de rétention des polluants organiques des études antérieures ont montré que le charbon actif sous ses diverses formes peut avoir une bonne capacité de rétention de ces substances [91-94]. Le tableau I.7 rapporte quelques résultats de la littérature sur la rétention de l'amoxicilline par le charbon actif comparé à la bentonite.

Tableau I.7 : Comparaison des capacités d'adsorption de l'amoxicilline sur le charbon actif et sur la bentonite.

	S _{BET} (m ² /g)	pH	Temps (h)	q _{max} (mg/g)
Charbon actif	1092	2,15		186,93
		4,98	0,5	221,68
		7,04		189,55
Bentonite	91	2,31		53,9
		3,85	8	49,99
		7,01		47,37

c) La silice poreuse et ses dérivés

La silice, de formule chimique SiO₂, peut provenir naturellement de l'écorce terrestre ou peut être synthétisé sous différentes formes, comme décrit dans la littérature. L'une des caractéristiques les plus importantes de la silice sa porosité. Cette dernière caractéristique a surtout lieu quand les particules discrètes formant la silice sont compactées et cimentées entre

elles, laissant des espaces vides et des interstices, appelés espaces poreux. De nombreux chercheurs ont étudié l'affinité chimique des silices modifiées vis-à-vis des substances organiques nocives telles que les médicaments, les colorants et le phénol. En effet, Goyne et col. [95] se sont intéressés à l'étude de l'adsorption d'ofloxacin par la silice et l'alumine. Ils ont montré que SiO_2 retient fortement ce médicament à pH basique (pH=8). Pour contrôler la porosité de la silice et améliorer son affinité vis-à-vis de certaines entités organiques, des modifications de sa surface ont été réalisées [95-97].

d) L'apatite

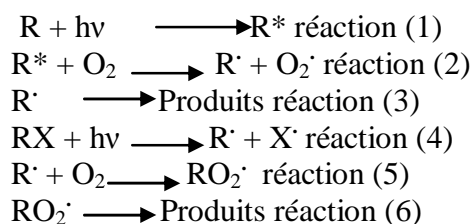
L'apatite a été largement utilisée grâce à ses propriétés d'adsorption et d'échange ionique. Elle est capable d'immobiliser différents ions métalliques tels que Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , mais peu d'études sont réalisées sur l'élimination des substances organiques nocives. HUNT et coll. [98] ont étudié l'adsorption de l'antibiotique « actinoboline » par des biocéramiques d'hydroxyapatite. Cette adsorption a probablement eu lieu par des liaisons faibles entre la partie riche en électrons de la molécule d'actinoboline et les ions Ca^{2+} de l'hydroxyapatite [99]. Ceci a été démontré par Macías et col. [100] par la formation des complexes stables entre les substances médicamenteuses et les ions métalliques Ni^{2+} et Cu^{2+} . Des études physico-chimiques ont été aussi réalisées sur les interactions entre d'autres cations polyvalents avec la ciprofloxacine et l'ofloxacin. Dans ce cas, il y a la possibilité d'avoir une forte réactivité des ions Ca^{2+} situés à la surface de l'apatite avec les substances médicamenteuses. Dans ce contexte, peu d'études ont été décrites dans la littérature surtout à applications médicales « biomatériau-antibiotique ». A notre connaissance, aucune étude approfondie sur l'élimination des substances médicamenteuses polluantes par les apatites n'a été décrite dans la littérature. Dans ce mémoire, nous allons évoquer cette thématique dans le but d'améliorer l'efficacité des apatites naturelles et synthétiques vis-à-vis des polluants organiques en contrôlant leur porosité et la composition chimique de leur surface. Des études de la photodégradation des substances organiques par les apatites modifiées seront aussi abordées dans ce mémoire. Pour cela, un rappel de cette technique de la dépollution des eaux est souhaitable.

III. 2. La photodégradation [101]

Deux types de la dégradation photolytique des composés organiques dans l'environnement sont envisagés (direct et indirect).

III. 2.1 La photodégradation directe

La photodégradation directe implique l'absorption des radiations UV par la molécule à détruire, qui passe ainsi par un état excité favorisant sa dégradation. La présence d'au moins un groupement chromophore est nécessaire. Dans ce cas, la transformation du composé chimique est une conséquence directe de l'absorption d'un photon. Le mécanisme de la dégradation se fait selon les étapes suivantes :



Les réactions de (1) à (6) sont initiées par l'absorption de la lumière. Les molécules absorbant l'énergie sont soit activées (R^*) (réaction (1)), soit dissociées (réaction 4). Le mécanisme induit dépend du type de substrat étudié [102]. En présence d' O_2 , la molécule excitée va produire selon sa nature un radical $R\cdot$ (réaction 2) ou $RO_2\cdot$ (réaction 5). Ce sont des espèces radicalaires qui se dissocient pour conduire aux photo-produits (réactions 3 et 6) qui peuvent être partiellement minéralisés par des réactions d'oxydation.

III.2.2 La photodégradation indirecte

La photodégradation indirecte est la dégradation influencée par la présence de certains composés qui existent généralement dans la nature appelé photo-sensibilisateurs ou espèces réactives [102]. Ils absorbent eux-mêmes la lumière et transmettent ensuite l'excédent de leur énergie à la molécule polluante. Deux types de photodégradation indirecte peuvent être envisagés :

- Photocatalyse homogène
- Photocatalyse hétérogène

III. 2.2.1 Photocatalyse homogène

La dégradation naturelle des polluants organiques dans l'environnement par photolyse est un processus très lent. Ainsi, l'utilisation des rayonnements UV et des espèces actives photo-induites est capable de générer des réactions de dégradation oxydantes efficaces et

rapides. Ces méthodes sont appelées « procédés d'oxydation avancés (AOP) ». En phase homogène, ces procédés utilisent des précurseurs de radicaux $\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}/\text{UV}$, O_3/UV . Dans certains cas des polluants organiques résistants, la combinaison des oxydants $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ catalysés par un oxyde métallique est souhaitable pour accélérer les réactions photocatalytiques. Ce qui favorise la réactivité des oxydants électrophiles vis-à-vis de certains composés organiques et par conséquent produire d'avantage des radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$. La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions du milieu réactionnel telles que la température, le pH, la concentration en oxydant et la présence de consommateurs de radicaux.

Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions: ozonation, photo-décomposition directe et décomposition radicalaire. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé reste aussi limité par la faible solubilité d' O_3 et de sa réactivité lente en présence de H_2O_2 .

L'ensemble des études réalisées sur la photodégradation montre que l'efficacité du traitement dépend de plusieurs paramètres notamment la concentration de l'oxydant et l'intensité lumineuse $h\nu$. A titre d'exemple, cette technique a été largement utilisée dans le cas de l'élimination des pesticides et des colorants des eaux usées, mais peu employée dans le cas des médicaments.

III. 2.2.2 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui fait l'objet de nombreuses études [101-103]. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Elle engendre de particules semi-conductrices (photo-catalyseurs) qui sont en contact avec un liquide ou un gaz. Lorsqu'on expose le catalyseur à la lumière UV, les électrons sont excités et permettent d'amorcer des processus tels que des réactions redox et des transformations moléculaires. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés à savoir les oxydes métalliques comme TiO_2 , ZnO , CdS et ZnS [103]. Parmi ces oxydes, l'oxyde de titane TiO_2 est le plus étudié, car il présente une bonne stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire à la dégradation d'un très grand nombre de molécules organiques les plus diverses et notamment les colorants, les pesticides et les médicaments. Ce support photoactif est utilisé soit sous forme de poudre ou en couche mince déposée sur

différents substrats [104-106]. Il a donné les meilleurs résultats lors de la photodégradation de polluants aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Sa stabilité dans différentes conditions expérimentales, son prix élevé et son caractère inoffensif sont les atouts de ce matériau.

L'oxyde de titane TiO_2 existe sous trois formes de structure cristalline selon la température de préparation : anatase (tétragonale), rutile (tétragonale) et brookite (orthorhombique) (Figure I.10), de seuls ces trois structures l'anatase et le rutile qui peuvent induire à une différence de structure électronique avec des bandes interdites (ou gaps) respectivement de 3,20 eV et 3,02 eV et des seuils d'absorption à 380 et 410 nm. Comme il est décrit dans la littérature, l'anatase est la phase la plus photoactive grâce à la grande mobilité de ses électrons, à sa plus petite constante diélectrique et à sa plus faible densité.

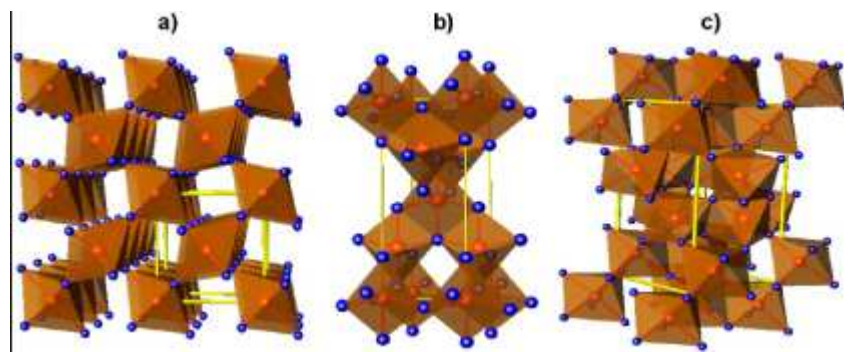


Figure I.10 : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase (a) et rutile (b) et brookite (c).

L'activité photocatalytique de TiO_2 est un processus bien connu et employé, le plus souvent, pour dégrader ou transformer des composés organiques toxiques en substances moins nuisibles pour la santé. Le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. désorption des produits ;
5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi-conducteur des types oxyde TiO_2 est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur des bandes interdites E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création dans la masse du solide, de paires électron-trous qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence (Figure I.11) [108]. Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électrons a lieu vers les molécules de caractère accepteur (A), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D) :

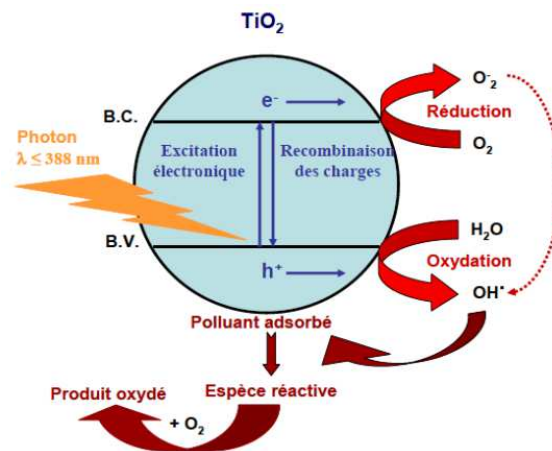
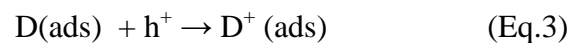
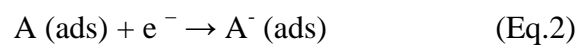
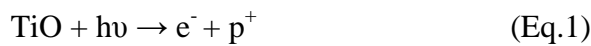
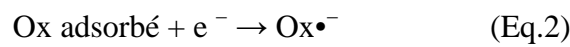
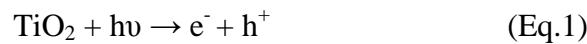


Figure I.11 : Mécanisme de dégradation photocatalytique

Chaque ion formé réagit avec OH^{\bullet} pour donner les produits intermédiaires et les produits terminaux. D'après l'équation 3, l'excitation photonique du catalyseur apparaît comme l'étape initiale de l'activation du système catalytique total. Le photon efficace doit être considéré comme un réactif et le flux photonique comme une phase particulière ou la phase électromagnétique. L'énergie photonique est adaptée à l'absorption de photons par le catalyseur et non par les réactifs. L'activation du processus passe par l'excitation du catalyseur

solide et non pas par celle des réactifs : il n'y a pas de processus photochimique dans la phase adsorbée, mais uniquement un régime de photocatalyse hétérogène.

III.2.3 La photocatalyse des substances organiques nocives

Le dioxyde de titane est considéré comme l'oxyde semi-conducteur qui présente la plus forte activité photocatalytique et le meilleur rendement quantique [109-111]. Nous rapportons brièvement ci-dessous quelques résultats des études relatives à la dégradation de quelques polluants organiques sur TiO_2 (Tableau I.8).

A notre connaissance, aucune étude sur l'élimination des composés organiques notamment les médicaments et la pyridine par le phosphate naturel et synthétique n'a été réalisé. Dans notre étude, nous limitons évidemment notre rappel bibliographique aux méthodes de synthèse des apatites et leurs propriétés d'adsorption des polluants organiques et inorganiques comparées aux autres adsorbants.

Tableau I.8 : Dégradation photocatalytique de certaines molécules organiques par photocatalyse hétérogène

polluant	Résultats et point marquants	Réf
Phénol	TiO ₂ ne favorise pas la dégradation à des concentrations supérieures à 100 ppm. Les radicaux actifs dans le mécanisme sont confirmés d'être H [•] et OH [•]	[109]
Tétracycline	Le composé est résistant à la photolyse. Photocatalyse par une suspension de 0,5 g/l de TiO ₂ montre une dégradation rapide. L'irradiation de la solution inhibe l'activité des microorganismes.	[110]
Lincomycine	La photocatalyse solaire est couplée à la séparation membranaire pour éliminer le catalyseur. La photo-oxydation suit une cinétique du pseudo-premier ordre.	[111]
Ciprofloxacine	La photodégradation de CIP en présence de TiO ₂ suit une cinétique de réaction de pseudo-premier ordre.	[112]
Bleu de méthylène, Orange de méthyle, Indigo carmine, Bleu ciel Chicago,	Le TiO ₂ immobilisé sur le verre est utilisé. Le bleu ciel Chicago est le plus résistant à la dégradation, mais l'orange de méthyle est éliminé plus rapidement.	[113]
Bleu de méthylène Rouge Réactif 195 Jaune réactif 145	La photodégradation solaire par film immobilisé de TiO ₂ suit une cinétique de réaction de pseudo-premier ordre. La vitesse de décoloration du bleu de méthylène est deux fois plus rapide que pour les Jaune réactif 145.	[114]
(Fongicides) Fenamidone	TiO ₂ déposé sur des fibres optiques est utilisé. Lente dégradation photocatalytique du fenamidone est observée. COO ⁻ et SO ₄ ²⁻ sont identifiés dans le réacteur.	[115]
Isoproturon (Herbicides)	Dégradation par Degussa-25 plus rapide que par Hombicat 100 et augmenté par addition des accepteurs d'électrons. La dégradation est lente sous illumination solaire.	[116]

IV.1 Les apatites et leurs applications environnementales

IV.1.1 Structure cristallographique des apatites

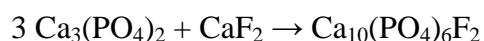
Parmi les phosphates de calcium, les apatites constituent une famille de composés isomorphes à l'hydroxyapatite phosphocalcique de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, qui cristallisent dans le système hexagonal de groupe d'espace $P_{6_3/m}$ [117]. Deux types de sites cations sont présents dans la maille de types Ca (I) et Ca (II). Quatre atomes Ca occupent la position Ca (I) en deux couches situées aux niveaux 0 et 1/2 de la maille. Les six restants occupent la position Ca (II) en deux triangles équilatéraux aux niveaux 1/4 et 3/4. Les six ions tétraédriques PO_4 constituent le squelette de la maille hexagonale. Les assemblages d'ions PO_4 sont sous la forme de nid d'abeille qui constitue l'armature du réseau et fournit une grande stabilité à la structure de l'apatite. Cet assemblage est parallèle à l'axe « c » qui conduit à des tunnels ouverts. Les deux ions OH^- se situent approximativement dans les tunnels parallèle à l'axe « c ». Ces tunnels jouent un rôle très important dans les propriétés physico-chimiques des apatites. Grâce à l'existence de ces tunnels, les apatites peuvent se comporter comme des échangeurs d'ions dans lesquels différents ions peuvent se substituer [117].

IV.1.2. Quelques méthodes de synthèse des apatites

Plusieurs grandes voies de synthèse sont utilisées pour la préparation des apatites en particulier la réaction solide - solide (voie sèche), la précipitation par voie aqueuse et le procédé sol – gel.

- Réactions en phase solide

La synthèse par réaction solide - solide consiste à chauffer un mélange de poudres, constitué d'oxydes de cations et d'anions dans un rapport molaire Me/XO_4 égal à 1,67. Ce mélange doit être parfaitement homogène pour permettre une réaction totale. La synthèse d'une fluorapatite phosphocalcique peut être effectuée, par exemple, à partir de phosphate tricalcique et de fluorure de calcium à une température de 900°C pendant plusieurs heures selon la réaction suivante :



- Réactions en phase aqueuse

Les synthèses en phase aqueuse se font selon deux procédés différents: la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation. Ces procédés sont actuellement très utilisés pour la production industrielle d'apatite.

*** La méthode par double décomposition**

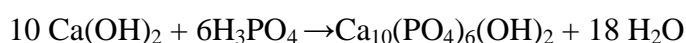
Cette méthode consiste à ajouter de façon contrôlée une solution cationique de calcium dans une solution anionique des ions PO_4^{3-} selon l'équation de la réaction suivante :



Le précipité obtenu est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes, contenant deux cations différents, avec un rapport molaire Me_1/Me_2 variables. Les cations M_1 et M_2 sont introduits simultanément dans le réacteur.

*** La méthode par neutralisation**

Consiste à neutraliser une solution de lait de chaux en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique avec peu de matériel. L'équation de la réaction pour la préparation de l'hydroxyapatite phosphocalcique est la suivante :



IV.1.3 Propriétés d'adsorption des apatites naturelles et synthétiques

Les phosphates naturels, constituent pour le Maroc une source de richesse naturelle d'une grande importance à la fois dans le domaine économique et celui de la recherche scientifique et technologique. Ils sont constitués en majeure partie d'apatites phosphocalciques dont la fluoroapatite est le principal constituant. L'exploitation de l'apatite est, aujourd'hui, en pleine expansion et connaît de nombreuses applications. Les apatites sont utilisées dans différents domaines d'application.

Les apatites possèdent des propriétés d'adsorption vis-à-vis des composés organiques (acides aminés, protéines, pesticides,...) et inorganique (métaux lourds,...). En effet, l'apatite a été largement utilisée grâce à ses propriétés d'adsorption et d'échange ionique. Elle est

capable d'immobiliser différents métaux lourds tels que les ions Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et diverses macromolécules toxiques comme les colorants, et les pesticides [118-124]. Dans le cas des ions Pb^{2+} , les apatites ont montré une grande efficacité d'adsorption aboutit à la formation d'un nouveau phosphate de plomb $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. D'autres métaux lourds tels que les ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} ont été également fixés à la surface de ces matériaux [121].

Le processus de rétention des métaux nocifs par les apatites naturelles et synthétiques fait intervenir les mécanismes suivants :

- Le processus d'échange ionique à la surface.
- La complexation des ions à la surface faisant intervenir les groupements P-OH.
- La précipitation de quelques composés amorphes métal-phosphate.

Les apatites sont aussi utilisées pour la décoloration des eaux issues des unités industrielles de textiles [53, 122]. Elles ont un important caractère de rétention vis-à-vis des colorants. En effet, l'hydroxyapatite de calcium est un composé inorganique qui a un rôle important dans la biologie et la chimie. Sa structure, sa propriété d'échange ionique, son affinité d'adsorption et ses caractéristiques permettent d'établir des liaisons avec les molécules organiques de tailles différentes qui confèrent à ce matériau d'être un support efficace pour la purification de l'eau. La recherche des matrices apatitiques capables de piéger des micropolluants s'avère alors nécessaire et attire l'intention des chercheurs de notre laboratoire. Dans ce contexte, des travaux de recherche ont été orientés à l'élaboration des supports poreux dérivés d'apatite pour la rétention des métaux lourds et des substances organiques. Récemment, Bahdod et coll. [125] ont sélectionné des apatites pour l'élimination du phénol susceptible d'être présents dans les eaux usées. A travers cette étude, ces auteurs ont pu corrélés les propriétés d'adsorption, structurales et texturales des adsorbants apatitiques. Ceci a permis d'étudier l'effet de la surface spécifique de l'adsorbant sur l'immobilisation du phénol des solutions aqueuses. Ils ont constaté que l'adsorption du phénol sur les apatites phosphocalciques sélectionnées présente une cinétique rapide et que l'apatite poreuse utilisée possède un pouvoir de rétention assez important.

Dans le même cadre du développement d'un procédé de traitement des eaux usées et de valoriser le phosphate Marocain, notre travail s'intéresse aussi à l'élimination de la pyridine par le phosphate naturel marocain et ses dérivés apatitiques synthétiques que nous

avons préparés et caractérisés. Le procédé de transformation du phosphate naturel en hydroxyapatite poreuse a été décrit par El Asri et col. [13] et repose sur une dissolution/reprécipitation en milieu aqueux. L'utilisation de ces matériaux poreux fabriqués directement à partir du phosphate naturel marocain paraît efficace à la dépollution des eaux. Aussi, la possibilité d'ajouter à cette matière première d'autres oxydes photoactifs comme l'oxyde de titane TiO_2 possédant des caractères adsorbants afin de pouvoir agir, conjointement pour améliorer l'efficacité du procédé désiré, qui permet d'associer au sein du même support plusieurs fonctions qui peuvent être mises à profit conjointement pour améliorer l'efficacité du procédé désiré.

Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis ainsi d'entreprendre une étude sur les propriétés physico-chimiques des matériaux afin de l'utiliser pour le traitement d'épuration des solutions aqueuses contaminées par des polluants organiques et inorganiques. Les apatites naturelles et synthétiques présentent des propriétés structurales, d'adsorption et d'échange ionique qui peuvent contribuer à leur valorisation. Pour ce faire, la valorisation des phosphates naturels marocains pour l'élaboration de matériaux composites TiO_2 -apatite ayant des applications environnementales réelles est au cœur de ce travail. Il s'agit désormais, dans un premier temps, plus particulièrement de maîtriser les caractéristiques des poudres préparées en vue de leur utilisation dans le domaine de l'adsorption et la photodégradation des polluants organiques. En suite l'identification des mécanismes de dégradation associés à ces composites TiO_2 -apatite et en particulier de comprendre le rôle de chacun des composants et de leur interface sur l'adsorption, la photodégradation et la rétention des produits issus de cette dégradation.

Chapitre II

Elaboration et caractérisation des matériaux composites du système TiO₂-Apatite

Introduction

Les matériaux poreux se caractérisent par la modification facile et la réactivité de leur surface vis-à-vis des substances adjacentes. Les sites actifs situés à la surface de ces systèmes présentent sans doute des activités chimiques, photochimiques, et biologiques en favorisant la rétention des molécules qui peuvent réagir ou se dégrader par la suite.

Jusqu'à présent, le dioxyde de titane semble représenter le solide photoactif le plus efficace lors de la dégradation des polluants organiques en présence de la lumière. De plus, le processus de la majorité des réactions photocatalytiques est basé sur l'adsorption des molécules à dégrader à la surface d'une matrice poreuse, qui est l'étape prépondérante précédant l'acte photocatalytique. Cette étape est le siège d'une interaction des espèces chimiques à dégrader avec le photoactif. Dans ce contexte, la fabrication des matériaux composites associant apatite-TiO₂ pour le piégeage et la dégradation de molécules organiques est parmi l'approche à explorer dans ce chapitre. Une des originalités de notre étude repose sur l'utilisation du phosphate naturel marocain comme précurseur naturel de la phase apatitique selon un procédé bien décrit dans les travaux de recherche de notre laboratoire [13-15] . Pour modifier la surface de ces systèmes photoactifs, nous avons préparé un système mixte TiO₂-apatite selon la méthode de la chimie douce afin d'obtenir des photoactifs à moindre coût.

I- Préparation des matériaux étudiés

Dans cette partie, nous décrivons la méthode de synthèse des matériaux composites du système mixte TiO₂-apatite à différents teneurs en TiO₂ (notés TiHAp). Dans un premier temps, il nous semble qu'il est très utile d'exposer le procédé d'échantillonnage du phosphate naturel (noté PN) et la préparation de l'apatite convertie à partir du PN (notée c-HAp) ainsi que l'oxyde de titane TiO₂ que nous prenons comme références. A titre comparatif, nous avons préparé une hydroxyapatite poreuse notée p-HAp à partir des réactifs commerciaux selon le mode opératoire utilisé par El Hammari et col.[126].

I.1 Echantillonnage et caractéristique du phosphate naturel (PN)

Un échantillon du phosphate naturel a subi un traitement préalable pour éliminer les impuretés associées aux minéraux phosphatés. On commence d'abord par la séparation granulométrique qui consiste en un lavage à l'eau selon la technique d'attrition suivi d'un tamisage en trois fractions, F1<100µ m, F2 comprise entre 100 et 400 µm et F3> 400 µm. Seule la fraction F2 riche en phosphate est conservée et séchée à l'étuve. Après cette opération, on procède au broyage avec tamisage qui permet de ramener la granulométrie du phosphate à une zone entre 63 et 125 µm. Cette dimension correspond à une norme couramment utilisée pour les catalyseurs. Ensuite la caractérisation physico-chimique de l'échantillon a été effectuée par différentes méthodes d'analyses qualitative et quantitative [127].

I.2 Préparation de l'apatite convertie c-HAp

Comme il était décrit dans les travaux de recherche d'El Asri et col.[128], le principe de la synthèse de c-HAp est basé sur des réactions de dissolution du phosphate naturel suivie d'une précipitation en milieu ammoniacal : une masse de 30 grammes du phosphate naturel collecté du minerai de Benguérir est introduite dans un réacteur de 2 L. La réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout de 20 mL d'une solution d'acide nitrique HNO₃ concentrée (65%) dans un volume d'eau de 500 mL. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée optimale de 3 heures à la température ambiante. Après dissolution totale du phosphate naturel à un pH optimum d'une valeur de pH=2, capable de libérer totalement les ions Ca²⁺ et l'acide phosphorique H₃PO₄, le mélange obtenu est filtré sous vide et le filtrat est neutralisé par une solution ammoniacale jusqu'au pH=10. Le précipité formé est laissé mûrir sous agitation pendant 48 heures. Ensuite, le mélange réactionnel est filtré et le précipité est dispersé dans l'eau sous ultrasons à trois reprises pour disperser les grains agglomérés. Enfin, le mélange est filtré sous vide et séché dans l'étuve à 100°C pendant 24 h.

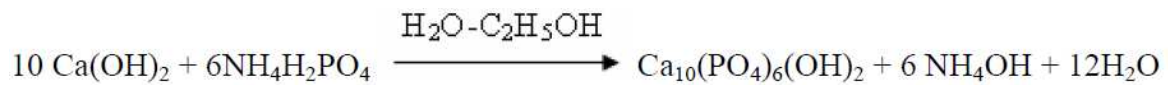
I.3. Synthèse de l'hydroxyapatite poreuse p-HAp

Comme il est décrit dans les travaux de recherche d' El Hammari et col. [126], l'hydroxyapatite poreuse (p-HAp) est préparée selon la méthode de neutralisation de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ (solution A) par le dihydrogénophosphate d'ammonium NH₄H₂PO₄ (solution B) à la température ambiante et dans un milieu eau-éthanol.

Solution A : Dans un ballon, on dissout 20 grammes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dans un volume de 200 mL d'eau distillée et 100 mL d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h30 min à la température ambiante.

Solution B : On dissout 18,6334 g de dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dans un mélange de 200 mL d'eau distillée et 100 mL d'éthanol.

Enfin, on ajoute la solution B à la solution A. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h à une température de 25°C. Les quantités des réactifs sont prises en proportions stoechiométriques selon l'équation de la réaction :



Le précipité obtenu est filtré sous vide et lavé par un mélange eau-éthanol puis par l'acétone et ensuite étuvé à 100°C pendant une nuit.

I.4 Préparation de l'oxyde de titane TiO_2

Différentes méthodes de fabrication des particules du dioxyde de titane TiO_2 ont été décrites dans la littérature [14, 129]. Généralement, le gel TiO_2 est préparé par sol-gel à partir d'un alcoxyde de titane dans un solvant organique et catalysé par un acide ou une base suivie d'une hydrolyse en présence des gouttes d'eau. Pour ramener aux conditions de synthèse du système mixte TiO_2 -apatite que nous allons décrire par la suite, une quantité suffisante d'eau est utilisée, ce qui favorise mieux le phénomène d'hydrolyse qu'à la condensation selon le procédé sol-gel. Par conséquent, nous avons précipité TiO_2 à partir du tétraisopropyl orthotitanate (TIPT) dans un mélange « 1-propanol + eau » en présence d'ammoniaque NH_4OH (25%). Après filtration du mélange réactionnel, le précipité est dispersé dans l'eau sous ultrasons. Cette dernière opération est répétée trois fois. Enfin, le gel est séché et étuvé à 100°C pendant une nuit. La forme cristalline anatase de TiO_2 dépend du traitement thermique, elle se produit entre 400 et 600°C. Dans ce travail, nous avons choisi 500°C comme température de traitement pour conserver la porosité de la matrice étudiée.

I.5. Préparation du système mixte TiHAp

Le protocole de synthèse mis en place est la combinaison des méthodes de synthèse de TiO_2 et celle de c-HAp. Différents matériaux composites du système TiO_2 -HAp ont été

préparés. En effet, après la dissolution du phosphate naturel et la récupération du filtrat contenant les précurseurs du calcium et du phosphore, une solution d'alkoxyde de titane dans l-1-propanol est ajoutée. En fixant la masse du phosphate naturel qui aboutit à la masse finale de l'apatite convertie (c-HAp), nous avons varié la quantité du précurseur de titane. Pour ce faire, une masse suffisante de PN a été utilisée afin de produire un volume du filtrat approprié qui peut être divisé en 5 solutions filles de volume de 200 mL pour préparer cinq (05) composites TiO_2 -HAp à pourcentages variables en TiO_2 . Enfin, le mélange désiré de TIPT/1-propanol est ajouté à chaque solution phosphatée de telle sorte que le pourcentage en masse ($\% = \frac{m_{\text{TiO}_2}}{m_{\text{HAp}}} \cdot 100$) dans les matériaux composites vaut 2.5 ; 5 ; 10 ; 25 et 40% dont les échantillons correspondants sont nommés respectivement à 2.5TiHAp, 5TiHAp, 10TiHAp, 25TiHAp et 40TiHAp. Le mélange réactionnel est ensuite neutralisé par une solution concentrée de NH_4OH concentré (25%) jusqu'au $\text{pH}=10$ sous agitation continue et à température ambiante. Comme nous l'avons réalisé séparément dans le cas de la préparation de TiO_2 et c-HAp, les pseudo-gels résultants sont dispersés dans l'eau sous irradiations ultrasons. Le protocole expérimental de l'élaboration des précipités TiHAp est schématisé dans la figure II.1.

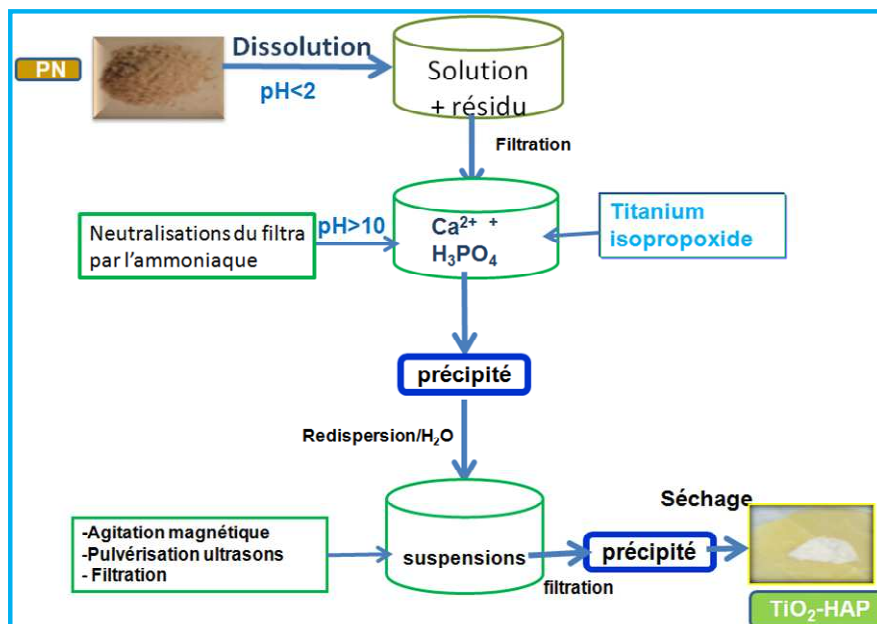


Figure II.1: Protocole de synthèse des matériaux composites de TiHAp.

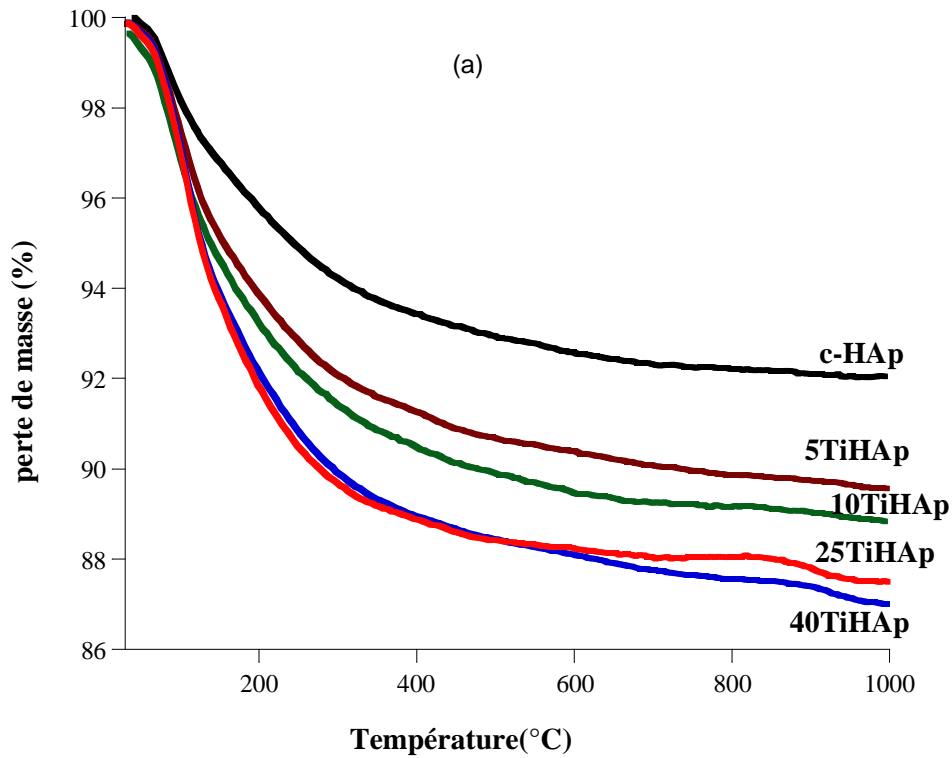
Les traitements thermiques des poudres obtenues ont été réalisés à 500°C et 800°C pour étudier leur stabilité thermique et les changements structuraux et texturaux produits au cours de ces traitements.

II. Caractérisation des produits préparés TiHAp

La caractérisation des matériaux élaborés par diverses techniques expérimentales permet de déterminer leurs propriétés structurales et texturales. Les techniques que nous avons utilisées sont l'analyse thermique (ATG/ATD), la diffraction aux rayons X (DRX), la spectroscopie de résonance magnétique du phosphore, les analyses chimiques, et enfin la mesure de la surface spécifique.

II.1. Analyse thermique (ATG/ATD)

Nous avons suivi l'analyse thermique des matériaux préparés par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD) de la température ambiante jusqu'à 1000 °C sous courant gazeux du mélange argon-air, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. La figure II.2a présente la perte de masse en fonction de la température. Nous constatons que les pertes d'eau ont lieu dès le début du chauffage à 30°C. L'eau évaporée à température ambiante est principalement de l'eau physisorbée à la surface des poudres.



(b)

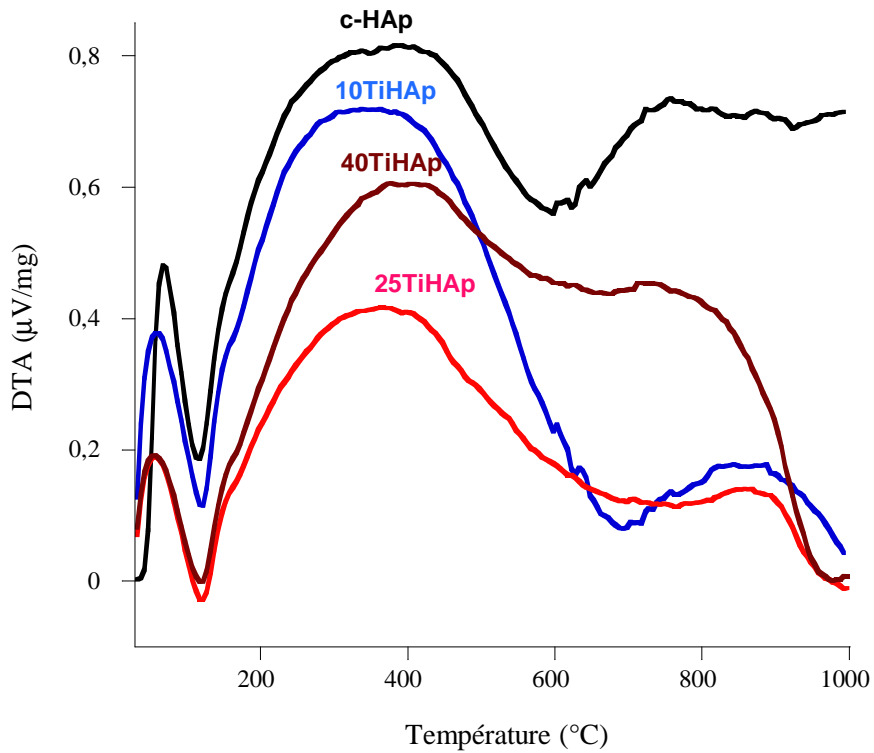


Figure II. 2 : Thermogrammes ATG (a) et ATD (b) des matériaux TiHAp préparés à différents taux de TiO_2 .

Toutes les courbes thermogravimétriques des poudres préparées présentent la même allure, et ne diffèrent que par le taux de conversion de perte de masse (Tableau II.1). La principale perte se fait entre la température ambiante et 300°C relative à l'évaporation de l'eau et certaines substances organiques volatiles en particulier les alcools utilisés dans le procédé sol-gel surtout dans le cas de la préparation de TiHAp. La seconde perte est observée au-delà de 300°C attribuée à la fois à la décomposition des carbonates et des matières organiques incorporées dans la matrice de l'apatite. Nous constatons que la perte de masse augmente avec la teneur de titane introduite sous forme d'alcoxyde de titane (Tableau II.1). Cette perte atteint la valeur de 13% pour le composé 40TiHAp, nettement supérieure à celle correspondant à la référence c-HAp (8%). Cette différence est due aux molécules organiques résiduelles ou liée aux réactifs ou solvants utilisés lors de la préparation de système mixte TiHAp. Par conséquent, la majorité des matières organiques s'est brûlée à une température inférieure à 500°C de telle sorte que l'oxyde de titane TiO_2 s'est formé à partir de cette température. Ceci est confirmé par l'analyse de diffraction aux RX.

Tableau II.1 : Pertes de masses calculées à partir des courbes ATG de l'apatite convertie c-HAp et du système TiHAp.

	Perte de masse I (25-300) (%)	Perte de masse II (300-1000) (%)	Perte de masse totale (%)
c-HAp	5,7	2,1	7,9
5TiHAp	7,8	2,5	10,3
10TiHAp	8,5	2,2	10,8
25 TiHAp	10,1	2,8	12,4
40 TiHAp	10,3	2,9	12,9

Par ailleurs, les courbes ATD (Figure II.2b) relatives aux produits TiHAp présentent divers comportements thermiques: un de nature endothermique à une température voisine de 120°C attribuable au départ de l'eau adsorbée à la surface des solides, et les autres de nature exothermique, situés au-delà de 375°C et 750°C qui sont dus à la combustion de la matière organique et à la cristallisation de l'apatite et de l'oxyde de titane TiO_2 .

II.2 Examen par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur poudre dans les conditions ambiantes de température et de pression. Le diffractomètre aux rayons X utilisé est un appareil philips PW131 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5454 \text{ \AA}$).

La figure II-3 regroupe les diffractogrammes des matériaux préparés et étuvés à 100°C à différents pourcentages en TiO_2 dans les solides. Une étude structurale de ces matériaux composites a été comparée à celle relative au phosphate naturel (PN) et à l'apatite convertie (c-HAp). Dans le cas du phosphate naturel (PN), la majorité des raies de diffraction observées est attribuée à la phase apatitique, à l'exception de certains pics supplémentaires à celle-ci, ont été décelés, attribuables aux phases de quartz- SiO_2 et à la fluorine CaF_2 [127]. Après dissolution du PN, les espèces ioniques qui vont réagir sont principalement les ions orthophosphate (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) et les ions Ca^{2+} . Les espèces ioniques précipitent sous forme d'apatite très faiblement cristallisée en présence du précurseur de Ti, tandis que celle relative au TiO_2 est amorphe. Nous notons que l'incorporation de différent taux de TiO_2 n'entraîne aucune altération de la structure apatitique.

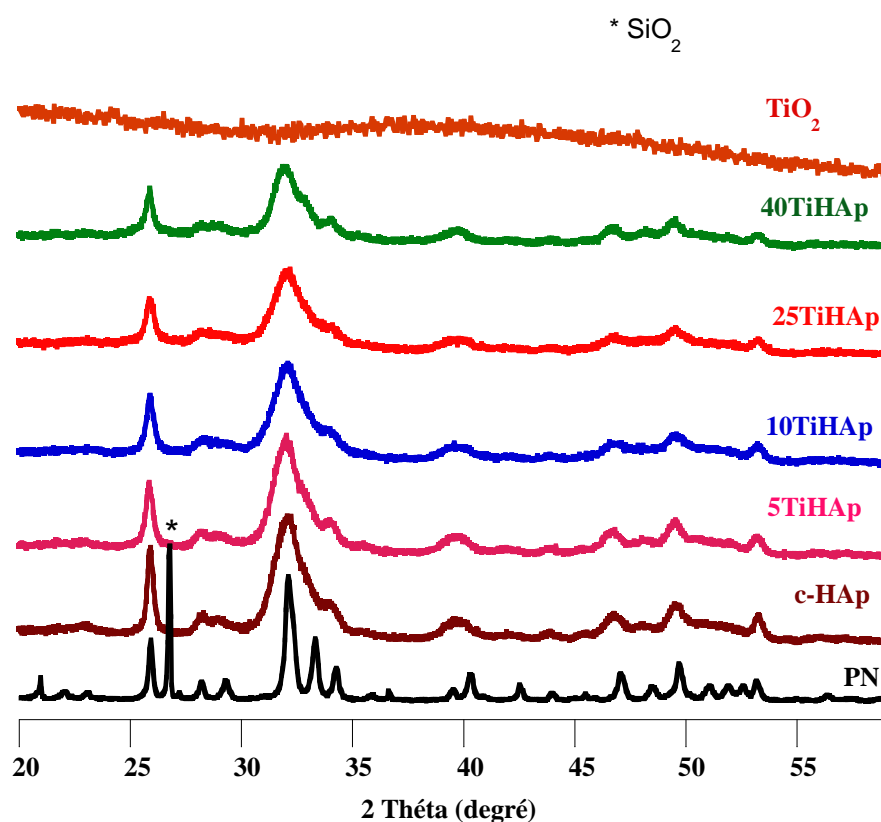


Figure II. 3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux TiHAp préparés à différents taux de TiO_2 étuvés à 100°C .

Nous constatons que la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction des matériaux du système mixte TiHAp croît avec le pourcentage en TiO₂, ce qui traduit que la taille des cristallites devient de plus en plus nanométrique.

L'évolution structurale des composites préparés en fonction de la température de calcination est aussi étudiée dans ce travail, afin de chercher la stabilité de la structure apatitique et l'identification des phases obtenues de TiO₂ au cours du traitement thermique. En effet, différentes réactions peuvent avoir lieu lors d'un traitement thermique d'un précipité à savoir la déshydratation, la transformation de phases cristallines, la dissolution et cristallisation de nouvelles phases. Rappelons que notre objectif est de cristalliser la phase anatase et/ou rutile TiO₂ associé avec la structure de l'apatite pour l'utiliser comme support photoactif qui nous servira pour la dégradation des polluants organiques. Dans ce contexte, il apparaît nécessaire de traiter thermiquement la poudre brute afin d'obtenir des nanoparticules cristallisées de TiO₂. Il faut rappeler que TiO₂ existe sous trois formes cristallines anatase, rutile et brookite. En général, l'anatase est le plus photoactif grâce à la très grande mobilité de ses électrons, à sa très petite constante diélectrique et sa très faible densité [130]. A titre d'exemple, la figure II.4 illustre l'évolution structurale du composite 40TiHAp en fonction de la température de calcination. D'après cette figure, nous enregistrons la diminution de l'intensité des raies de diffraction aux RX de la phase apatitique et l'apparition de celles relatives à la phase anatase TiO₂ à partir de la température de calcination 500°C. De même, la figure II.5 montre l'effet de la teneur en TiO₂ sur la variation structurale des composites TiHAp. A la température de calcination 800°C, la phase attribuable à TiO₂, surtout à des teneurs importantes en celui-ci, est bien cristallisée avec conservation de la structure de l'apatite. Néanmoins, aucune phase, autres de celles de l'apatite et de TiO₂, n'a été détectée à 800°C, ce qui confirme que les composites préparés sont stables à cette température de calcination.

Différents paramètres peuvent influencer les propriétés d'adsorption et photochimiques, particulièrement la morphologie des grains, la structure cristalline et la surface des matériaux photoactifs qui favorisent les interactions avec les espèces chimiques en contact [131]. Pour éviter la croissance des grains au détriment de la porosité de la surface des composites TiHAp, il est jugé utile de limiter la température de calcination des poudres à 500°C.

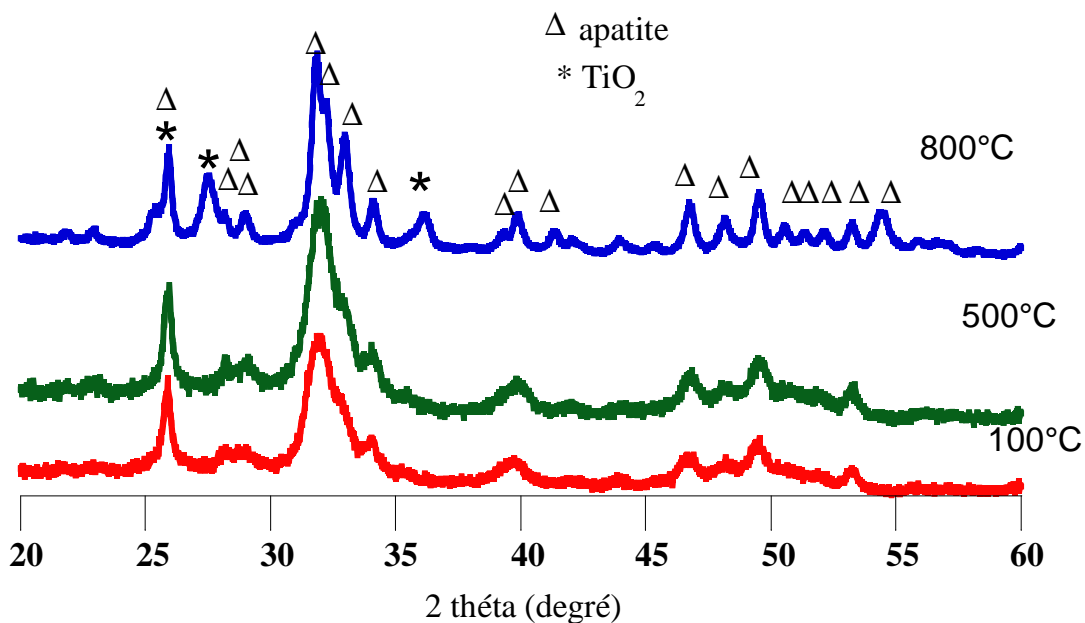


Figure II. 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X de 40TiHAp étuvé à 100°C et calciné à 500°C et 800°C.

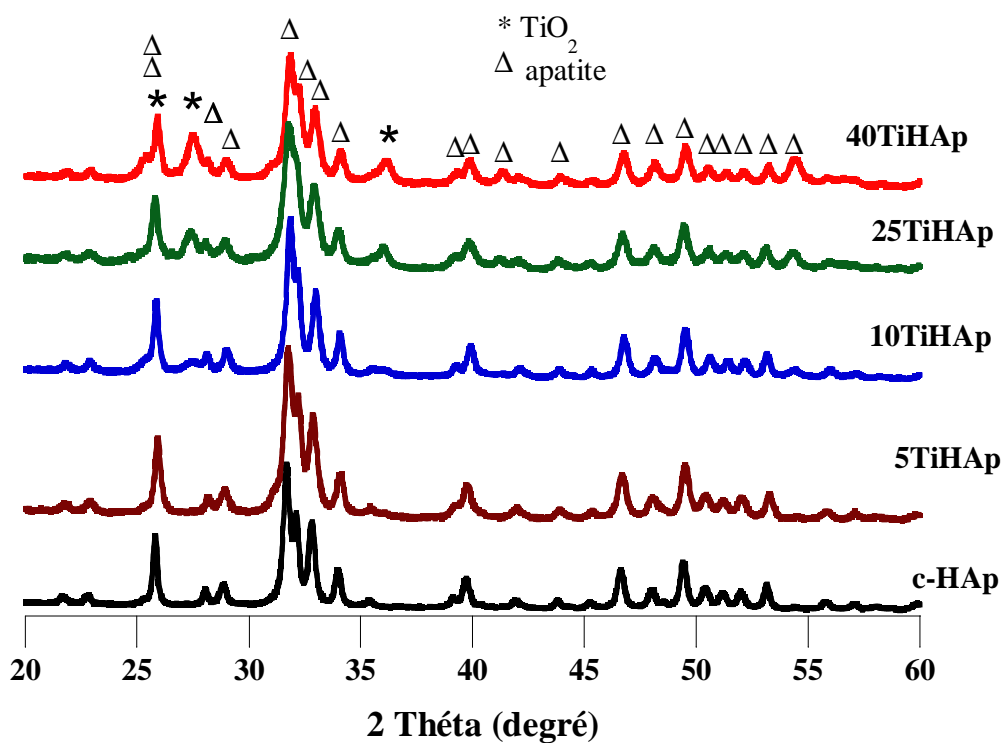


Figure II.5 : Diagrammes de diffraction aux RX des composites TiHAp calcinés à 800°C.

D'après les résultats de la DRX des différents matériaux TiHAp, l'association de TiO₂ avec l'apatite apparaît plus probablement liée à des modifications structurales de sa surface. Les modifications structurales observées découlent de l'intercalation des particules de TiO₂ dans la matrice de l'apatite. Cette incorporation ou insertion de TiO₂ favorise les liaisons entre les atomes d'oxygènes P-O et les atomes de titane associés, permettant ainsi la formation probable des phases amorphes des composées de phosphates de titane qui se décomposent pour donner l'apatite et le TiO₂. C'est pour cette raison que la phase TiO₂ cristallisée est usuellement obtenue après un traitement thermique à une température relativement haute de 400°C ou plus. Par ailleurs, les particules de TiO₂ amorphes peuvent être préformées en solution aqueuse par voie sol-gel, ce qui permet également la précipitation de TiO₂ au sein des pores de la matrice apatitique à température ambiante. Hu et coll. [132] ont préparé des gels de l'apatite phosphocalcique substituée par les cations Ti⁴⁺. Cette substitution est en principe réalisée pour inhiber la cristallisation à basse température et activer la surface du photoactif à application photocatalytique. Les tests de la photodégradation du bleu de méthylène sur ces supports ont montré que la teneur élevée en Ti substituée dans la matrice de l'apatite favorise la décomposition de cette matière organique. Dans notre cas, il est possible qu'une partie mineure en Ti puisse être incorporée dans la matrice apatitique. Cependant, d'après la présence des raies intenses de DRX de TiO₂, nous permet de conclure que le concept de la substitution est négligeable devant la formation de l'oxyde de titane associé à la matrice apatitique.

II. 3. Examen par spectroscopie RMN- MAS du ³¹P à l'état solide

Afin de dénombrer les sites du phosphore dans les structures de c-HAp et TiHAp, nous avons procédé à leur étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN-MAS du ³¹P à l'état solide. D'après les résultats de la figure II.6, nous notons la conservation du pic vers 3,00 ppm quelque soit la nature du composé préparé. En se référant à la littérature, ce pic est attribué à la résonance du phosphore inorganique habituellement détecté dans la structure apatitique [117, 128]. D'après les conditions opératoires d'analyse RMN-³¹P (spectromètre RMN 300 MHz), ce résultat montre qu'il n'y a pas de formation d'un phosphate de titane et que seules les particules de TiO₂ peuvent être dispersées dans les pores ou liées à l'apatite via les liaisons hydrogènes. De plus, nous avons constaté que le traitement thermique à 800°C du composé 40TiHAp n'affecte pas l'environnement du phosphore.

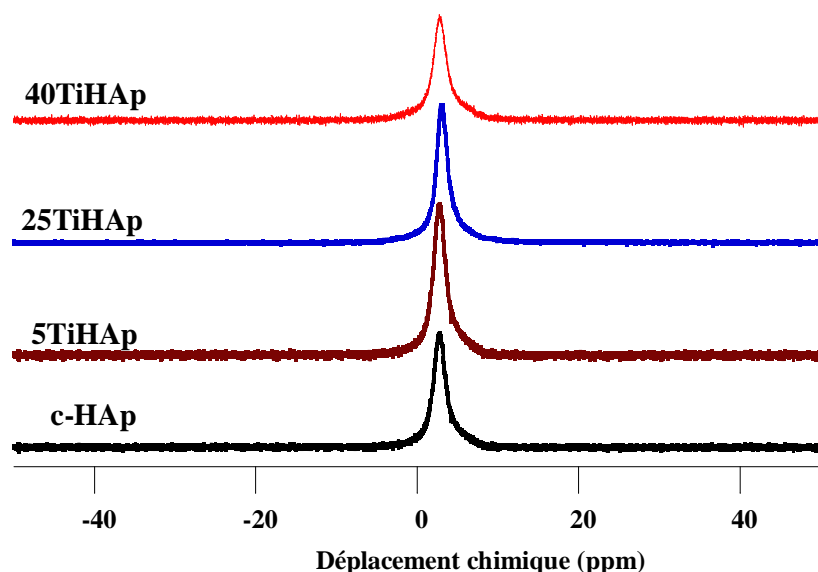


Figure II. 6 : Examen par spectroscopie RMN- MAS du ^{31}P à l'état solide des matériaux TiHAp étuvés à 100°C .

I.4. Analyses chimiques

L'analyse quantitative des éléments présents (Ca, P, Ti) dans les matériaux préparés permet de déterminer sa composition aux erreurs expérimentales près. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau II.2. Les données de ce tableau, indiquent que le rapport Ca/P diminue lorsque la teneur en Ti augmente, ce qui montre que la présence de titane dans le milieu réactionnel affecte la formation de l'apatite. Nous remarquons que les rapports massiques de Ca/P de PN et c-HAp sont proches de ceux trouvés par El Asri et col [128]. La différence trouvée est liée à l'échantillonnage de PN ou à l'effet de la sonication. La quantité en Ti présente dans les composites TiHAp est proche de celle introduite au départ.

Tableau II. 2 Analyses chimiques des matériaux préparés

	Ca (%)	P (%)	Ti(%)	Ca/P
PN	37,87	15,01	-	1,95
c-HAp	38,05	15,52	-	1,89
5TiHAp	36,51	15,6	1,44	1,81
10TiHAp	35,23	15,96	2,88	1,7
25TiHAp	34,83	16,04	7,2	1,67
40TiHAp	33,75	16,01	11,52	1,63

II.5. Mesure de la surface spécifique par la méthode Braunauer Emmett et Teller (BET)

Cette méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. La figure II.7 rassemble les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sur les matériaux préparés. Ces isothermes sont caractérisées par une augmentation progressive de la quantité d' N_2 adsorbée en fonction de la pression relative. Les isothermes ainsi obtenues sont du type IV selon la classification de l'IUPAC, caractéristique d'une adsorption dans les mésopores. Dans le cas du TiO_2 , l'hystérésis est moins nette traduisant une porosité différente de celle de HAp ou TiHAp.

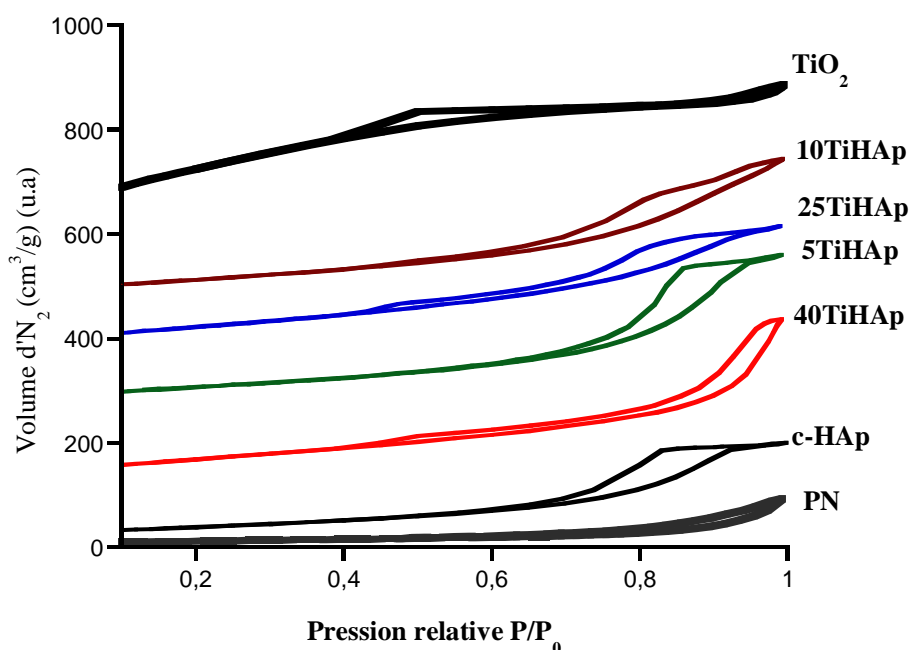


Figure II. 7 : Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sur les matériaux TiHAp préparés à 100°C.

Les surfaces spécifiques des matériaux étudiés ont été déterminées selon la méthode de BET en utilisant les données d'adsorption dans la gamme de la pression relative de (P/P_0) allant de 0,05 à 0,25. D'après les résultats du tableau II. 3, nous remarquons que les valeurs de la surface spécifique des matériaux des systèmes mixtes TiHAp sont relativement supérieures à celle de c-HAp et PN. Notons aussi qu'il y a une légère augmentation de la valeur de la surface spécifique de c-HAp dispersée sous irradiation ultrasons par rapport au produit préparé sans dispersion ($S_{BET} = 150 \text{ m}^2/\text{g}$) [128]. Ceci est lié à la taille des particules dispersées énergétiquement sous irradiation ultrasons. De plus, le traitement thermique des poudres tend à diminuer la surface spécifique comme il est décrit dans plusieurs travaux de

recherche [14, 126]. En effet, l'augmentation de la température améliore le degré de cristallinité du matériau et les particules s'agrandissent de plus en plus, ce qui limite l'existence des pores à la surface du solide en favorisant le phénomène de croissance granulaire par rapport à la nucléation. Par conséquent, les valeurs des surfaces spécifiques élevées des solides TiHAp sont dues principalement à la contribution de la porosité de TiO₂.

Nous avons aussi déterminé la distribution des pores à l'aide de la méthode BJH. Les valeurs de la taille des pores à la surface et le volume poreux des composites TiHAp comparées à celle de c-HAp et TiO₂ sont données dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Caractéristiques de la porosité des surfaces des supports préparés.

	Température (°C)	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _p (Cm ³ /g)
c-HAp	100	166	12	38,2
	500	105	11	31,2
5TiHAp	100	203	3,5 ; 9,5	46,6
	500	147	-	33,9
25TiHAp	100	262	9,3	60,1
	500	184	3,5 ; 5,6 ; 9,2	42,3
40TiHAp	100	250	8,5	57,4
	500	226	8,2	51,9
TiO ₂	100	282	3,6	93,6
	500	156	5,6	59,6

Nous constatons que la taille des pores à la surface des solides étudiés décroît avec le taux de TiO₂ associé et la température de calcination. Ce résultat montre que la présence de TiO₂ dans le mélange réactionnel empêche la croissance cristalline des grains de l'apatite. En conséquence, il nous semble que la modification de la surface de l'apatite associée à l'oxyde de titane pourrait lui offrir des propriétés d'adsorption et de photodégradation intéressantes. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par Achelhi et coll. [133] qui ont préparé des matériaux composites ZrO₂-apatite par sol-gel via l'intercalation des particules de l'hydroxyapatite dans la matrice de ZrO₂ possédant un pouvoir important de fixation des ions chromiques.

Conclusion

Le but de ce chapitre est la synthèse et la caractérisation des matériaux poreux TiHAp à partir du phosphate naturel comme précurseur des ions PO_4^{3-} et Ca^{2+} en présence d'alkoxyde de titane. L'étude de leurs propriétés structurales et texturales peuvent nous aider par la suite à évaluer leur capacité de rétention des polluants organiques et/ou leur dégradation photochimiquement dont les résultats de cette étude seront exposés dans le chapitre III et IV de ce mémoire.

Chapitre III

Adsorption des polluants organiques sur le phosphate naturel et modifié

Introduction

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. La présence de produits toxiques rejetés sous différentes formes suivant l'utilisation de l'eau au cours des processus industriels et domestiques. Parmi les rejets particulièrement polluants pour l'eau, on cite les composés organiques qui se sont accrus au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet de l'abondance des activités humaines. La présence de colorants, de médicaments et certains produits de synthèse ou solvants (la pyridine et le phénol) dans les eaux de surface complique les processus de production de l'eau potable en plus de l'accumulation de ces substances par la chaîne alimentaire.

Ainsi, les travaux réalisés dans ce chapitre ont pour but de tester trois apatites : le phosphate naturel l'apatite convertie à partir du phosphate naturel et une apatite poreuse synthétique dans le cadre d'éliminer des polluants organiques : phénol, pyridine, colorants (bleu de méthylène et bleu patenté) et médicaments (amoxicilline, ciprofloxacine, sulfaméthoxazole et ofloxacine). L'étude est suivie par l'influence des paramètres expérimentaux sur le pouvoir adsorbant des apatites étudiées vis-à-vis des polluants utilisés. Notre travail est assisté par des modélisations pour montrer l'intérêt pratique de l'utilisation des apatites dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants organiques.

I. Matériels et méthodes

I.1 Adsorbants

Le but de ce travail est la recherche des supports à base de phosphate de calcium capables de fixer les polluants organiques. Le tableau III.1 regroupe les caractéristiques physico-chimiques des adsorbants PN et c-HAp et p-HAp que nous avons préparés et caractérisés. Nous rappelons que l'apatite convertie c-HAp a été préparée à partir du phosphate naturel de Benguérir mais sans dispersion sous ultrasons, tandis que p-HAp est obtenue à partir des précurseurs commerciaux. Les propriétés d'adsorption de ces matériaux apatitiques dépendent largement de leur composition chimique, de leur surface spécifique et la nature de leur porosité.

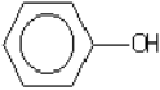
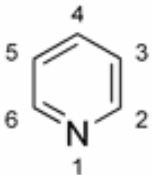
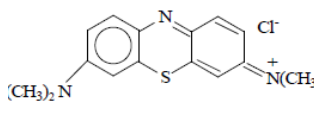
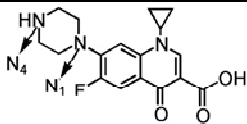
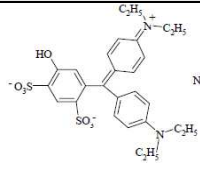
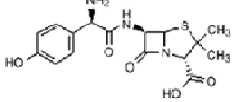
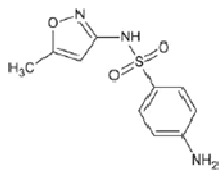
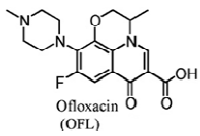
Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimies des adsorbants étudiés

	PN	c-HAp	p-HAp
Ca/P	1,97	1,95	1,61
S _{BET} (m ² /g)	20	150	235

I.2 Adsorbats

Diverses substances organiques nocives sont rejetées au cours des activités humaines. Le choix des polluants organiques étudiés dans ce travail s'est basé sur leur abondance, leur structure chimique et leur toxicité. En effet, le phénol et la pyridine sont abondamment retrouvés dans les rejets liquides puisqu'ils sont très utilisés dans le domaine de la chimie de synthèse. Par ailleurs, la présence avérée des antibiotiques (amoxicilline (noté AMO), ciprofloxacine (CIP), sulfaméthoxazole (SUL) et ofloxacine (OFL)) depuis ces dernières années dans les rejets liquides et dans les eaux de surfaces doit susciter notre intérêt car les stations d'épuration n'ont pas été conçues à l'origine pour traiter ce type de polluants. Le choix du bleu de méthylène (BM), qui est le colorant le plus utilisé dans la teinture du coton du bois et de la soie reste pour notre étude un colorant modèle d'étude, tandis que le bleu patenté (BP) possédant une formulation différente à celle du BM est sélectionné à titre comparatif. Le tableau III.2 regroupe en particulier les différentes structures des polluants choisis et leur solubilité dans l'eau.

Tableau III.2 : Formulation des polluants organiques sélectionnés pour cette étude.

Polluant organique	Structure	Solubilité dans l'eau
Phénol	 <p>Apparence : Solide pureté : 99% Masse molaire=94,11 g/mol</p>	Soluble dans l'eau
Pyridine	 <p>Apparence : liquide Pureté : 99% Masse molaire=79,09 g/mol</p>	Soluble dans l'eau
Colorants		
Bleu de méthylène	 <p>Poudre Pureté ≥98.5% M= 319,85 g/L</p>	Elevée
Bleu patenté	 <p>Poudre M= 582,67 g/mol</p>	Elevée
Médicaments		
Ciprofloxacin	 <p>Pureté : 99,2% M=331,35 g/mol</p>	5,90-8,89
Amoxicilline	 <p>Pureté=98,03% M=419,4 g/mol</p>	Très soluble dans l'eau
Sulfaméthoxazole	 <p>Pureté : 100% M=253,28 g/mol</p>	3,9 g/L
Ofloxacin	 <p>Pureté 99,8% M=361,38g/mol</p>	28,3 g/L

I.3 Protocole expérimental suivi et détermination des concentrations

L'étude de l'adsorption des polluants étudiés (phénol, pyridine, colorants, et médicaments) sur les apatites naturelle et synthétiques a été réalisée en régime statistique. L'effet de paramètres tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale et le rapport solide/liquide a été étudié. Afin d'obtenir l'optimum de chaque paramètre, on fait varier ce dernier, et laisser tous les autres constants.

I.3.1. Etude cinétique

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer le temps nécessaire à l'équilibre adsorbant-soluté qui dépend sans doute de la nature des molécules adsorbées. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant. L'étude consiste à la mise en contact, un volume de 200 mL d'une solution du polluant de 20 mg/L et 0,4 g du support que nous avons préparé et caractérisé dans le chapitre II. L'ensemble est mis sous une agitation moyenne de 300 tr/min à 20°C. Puis nous suivons la variation de la concentration de la phase liquide en fonction du temps. Pour ce faire, des prélèvements ont été effectués et filtrés ou centrifugés (dans le cas des colorants et médicaments) et le filtrat est dosé. Les quantités adsorbées (q_e) ont été calculées par différence entre les concentrations initiales (C_0) et finales (C_e) :

$$q(t) = \frac{C_0 - C_e(t)}{m} V .$$

Avec m : masse de l'adsorbat et V : le volume de soluté.

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique), nous avons examiné des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux. Plusieurs modèles sont appliqués en système batch dans le but de décrire le phénomène de transport des polluants dans les pores du solide.

Deux modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine de l'adsorption des composés organiques sur les différents solides naturels et synthétiques. Lagergren [134] a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{e,1} - q_t) \quad (\text{Eq.1})$$

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t

$q_{e,1}$: La capacité maximale d'adsorption pour une concentration initiale donnée.

L'intégration de l'équation (1) donne : $\log(q_e - q_t) = \log q_{e,1} - \frac{k_1}{2,303}t$ (Eq.2)

La représentation linéaire de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps donne une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous aide à déterminer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité d'adsorption maximale, $q_{e,1}$, pour une concentration initiale choisie pour cette étude.

Pour se rapprocher le plus possible au mécanisme réactionnel réel, Ho et Mc Kay [135] ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre 2. Ils suggèrent l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Ce modèle est décrit par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{e,2} - q_t)^2 \quad (\text{Eq.3})$$

k_2 : La constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre.

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t .

$q_{e,2}$: la capacité d'adsorption à l'équilibre

La forme linéaire de l'équation 3 s'écrit comme suit : $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,2}^2} + \frac{1}{q_{e,2}}t$ (eq.4)

Les constantes k_2 et $q_{e,2}$ sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite $t/q_t=f(t)$.

I.3.2. Isothermes d'adsorption

Afin d'obtenir les isothermes d'adsorption, nous avons mis en contact 0,2 g du support avec 100 mL de la solution à des concentrations initiales allant de 0 à 100 mg/L sauf à une indication contraire. A l'équilibre le mélange est filtré, et le filtrat recueilli est dosé. Toutes les expériences de cette étude ont été réalisées au moins deux fois pour examiner la reproductibilité des résultats avec un essai à blanc afin d'initier le protocole expérimental optimum.

Diverses équations décrites dans la littérature ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption, dont les plus classiques sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Le modèle de Langmuir décrit la plupart des réactions d'adsorption. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption. De plus, la facilité d'application de ce modèle a contribué à en faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption. Il n'est théoriquement applicable que dans le cas des sites d'adsorption localisés, homogènes et sans interactions latérales entre les particules adsorbées avec une réversibilité de la réaction adsorption-désorption. La forme linéaire de l'équation caractérisant le modèle de Langmuir est donnée par la relation suivante [136]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{\beta \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

avec C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) sont respectivement la concentration et la capacité d'adsorption à l'équilibre. q_{max} est la capacité d'adsorption maximale par unité de masse ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et β est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

Le modèle de Freundlich est souvent appliqué quand celui de Langmuir n'est pas applicable [137]. Son équation empirique est largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. La forme linéaire de l'équation de Freundlich est la suivante :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g)

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

$1/n$ et K_f sont les constantes de Freundlich caractérisant l'isotherme d'adsorption qui sont calculées à partir de la pente de la droite ($\log q_e = f(\log C_e)$) et son ordonnée à l'origine.

I.3.3. Autres paramètres affectant le processus d'adsorption

L'étude du comportement acido-basique de la surface des adsorbants en présence des polluants ou l'effet du pH des solutions contaminées sur l'efficacité adsorptive des supports nous permet de prévoir un mécanisme probable d'adsorption des espèces sur les solides. Dans ce cas, une masse de 200 mg de l'adsorbant est introduite dans un volume de 100 mL d'une

concentration de 20 ppm en polluant. De même, nous avons varié la masse de l'adsorbant dans le volume de la solution, appelé encore dose de l'adsorbant (g/L). Dans ces types d'expériences, la concentration du polluant est de 20 ppm sans aucun ajustement du pH.

I.4 Méthode d'analyse des polluants

Deux méthodes d'analyse ont été envisagées dans ce travail. Pour le phénol, la pyridine et les colorants, l'analyse quantitative est réalisée par la spectrophotométrie UV-visible. Cependant, pour les médicaments et pour un éventuel contrôle des polluants dosés par la 1^{ère} technique, nous avons opté pour la chromatographie HPLC vue sa grande précision.

I.4.1 Analyse par spectrophotométrie UV-visible

La détermination de la concentration des composés étudiés est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine UV-visible. Cette technique est une méthode de dosage directe qui nécessite la courbe d'étalonnage. Pour l'expérimenter, nous avons utilisé un spectrophotomètre thermoélectronique (Perkin Elmer Lambda 93) dont le principe repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde qui traverse l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de cuve qui mesure l'absorption du rayon incident. Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration), l'expression de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation :

$$A = Ln \frac{I}{I_0} = \varepsilon.C.L$$

Avec :

A : Absorbance

ε : Coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$) ;

L: Longueur de la cuve, dans notre cas $L = 1\text{cm}$;

C: Concentration de l'espèce à doser.

Avant d'aborder les cinétiques et les équilibres d'adsorption des molécules organiques étudiées sur le phosphate naturel PN et modifié, la première étape consiste à déterminer les propriétés spectrophotométriques de ces composés en particulier la détermination de leur longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale (Tableau III.3). Par ailleurs, nous avons vérifié que l'absorbance varie linéairement avec la concentration de chaque composé organique (courbe d'étalonnage).

Tableau III.3: Données spectrophotométriques UV-visible des composés étudiés.

	Phénol	Pyridine	BM	BP	AMO	SUL	CIP	OFL
λ_{\max} (nm)	274	256	661	438	230	244	273	295

I.4.2. Analyse par chromatographie liquide HPLC

Dans cette étude, nous avons utilisé un appareil Water E2695 couplé à détecteur waters 2998 barrette photodiode UV Array. Les conditions chromatographiques des composés étudiés sont données dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Les conditions chromatographiques des composés étudiés

Produits	Colonne	Phase mobile	Débit	Volume injecté
Ciprofloxacine	Agilent- Zorbax C18 SB (250 x 4,6mm) 5 μ m, la température de la colonne est de 40 °C	Tampon : on dissout 2,45 g de H ₃ PO ₄ concentré dans un litre d'eau distillée ajusté à pH=3 par le triméthylamine. Tampon/Acétonitrile (87 :13)	1,5 mL/min	50 μ L
Ofloxacin	GL Sciences Inc Inertsil C18(250 x 4,6mm) 5 μ m, la température de la colonne est de 45 °C	une solution composée de 4 g d'acétate d'ammonium 7 g du perchlorate de sodium dans 1,3 L d'eau ajustée à pH=2,2 avec l'acide phosphorique - 240 mL d'ACN	2 mL/min	100 μ L
Amoxicilline	Water Symmetry C18 (250 x 4,6mm) 5 μ m.	7,8g NaH ₂ PO ₄ à pH=4,4; H ₃ PO ₄ /CH ₃ OH (98:2)	1 mL/min	100 μ L
Sulfaméthoxazole	Water XTerra MS C18 (250 x 4,6mm) 5 μ m la température de la colonne est de 30 °C	13,6 g/L KH ₂ PO ₄ à pH=5,3 ; 20 g/L KOH dans CH ₃ OH (65:35)	1 mL/min	50 μ L
Bleu de méthylène	Inertsil C18 (250 x 4,6mm) 5 μ m	2g/L d'acétate de sodium, ajusté à pH=4,01 par l'acide acétique.	1 mL/min	50 μ L
Bleu patenté	Inertsil C18 (250 x 4,6mm) de grille 5 μ m	Tampon : 2g/L d'acétate de sodium, ajusté à pH=4,01 par l'acide acétique. Phase mobile : 50% de Tampon /CH ₃ OH (50 :50).	1 mL/min	50 μ L

II. Résultats et discussion

III.1 Cas de la pyridine et du phénol

Dans un premier temps, l'étude de la cinétique d'adsorption du phénol et de la pyridine nous a permis de définir le temps de contact optimal permettant d'atteindre l'efficacité maximale d'adsorption des solides étudiés sur le phosphate naturel (PN) et les apatites synthétiques (c-HAp et p-HAp). La figure III.1 montre l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. Pour la pyridine, les courbes présentent la même allure caractérisées par une rétention lente et une forte capacité d'adsorption sur toutes les apatites. Par contre dans le cas du phénol, la rétention est relativement rapide avec une faible adsorption comparée à celle de la pyridine.

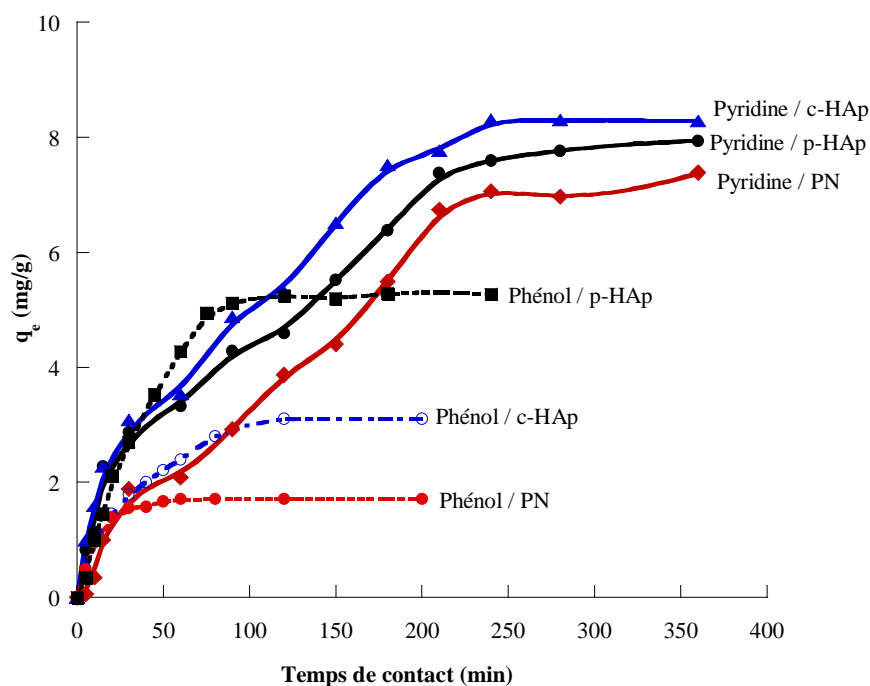


Figure III.1 : Cinétique d'adsorption de la pyridine et du phénol sur le phosphate naturel PN et les apatites, c-HAp et p-HAp.

A l'état d'équilibre, les apatites c-HAp et p-HAp fixent davantage la pyridine que le phosphate naturel PN. Cette différence est due à la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé. Le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées sur la pyridine qui est de l'ordre de 200 min, tandis que celui du phénol est entre 80-100 min. Au-delà de ce temps, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption ; et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes. Pour une concentration initiale de 20 ppm des deux micropolluants, les quantités adsorbées maximales sur les trois apatites sont données dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Surfaces et capacités d'adsorption maximales du phénol et de la pyridine sur PN, c-HAp et p-HAp.

		PN	c-HAp	p-HAp
$q_{\max, \text{exp}}$ (mg/g)	Pyridine	7.76	8,20	8,0
	phénol	1,71	3,1	5,25
S_{BET} (m ² /g)		20	150	235

Pour chaque système pyridine-apatite et phénol-apatite, nous avons calculé les constantes de vitesse pour le pseudo-premier et pseudo-second ordre à partir des droites obtenues. D'après les résultats indiqués sur le tableau III.6, nous remarquons que le modèle du pseudo premier ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de la pyridine et du phénol sur les différents phosphates et qui représente un bon coefficient de corrélation R^2 (proche de 1). Les valeurs des paramètres qui découlent de ces deux modèles cinétiques sont rassemblées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Constantes cinétiques et capacités d'adsorption de la pyridine et du phénol sur les apatites étudiées par les deux modèles cinétiques.

	Modèle	Paramètres	PN	c-HAp	p-HAp
Pyridine	Pseudo 1 ^{er} ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,005	0,011	0,007
		$q_{e,1}$ (mg.g ⁻¹)	8,70	8,30	8,90
		R^2	0,991	0,989	0,987
	Pseudo 2 ^{er} ordre	k_2 (min ⁻¹)	0,002	0,004	0,004
		$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	6,70	7,01	6,19
		R^2	0,953	0,965	0,988
Phénol	Pseudo 1 ^{er} ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,080	0,028	0,027
		$q_{e,1}$ (mg.g ⁻¹)	1,70	3,10	5,50
		R^2	0,993	0,998	0,999
	Pseudo 2 ^{er} ordre	k_2 (min ⁻¹)	0,088	0,093	0,011
		$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	1,80	3,60	7,65
		R^2	0,998	0,995	0,956

D'après les valeurs des coefficients R^2 et des quantités d'adsorption maximales $q_{e,1}$ et $q_{e,2}$, nous constatons globalement que le modèle du pseudo premier ordre est très proche à celle déterminée expérimentalement pour une concentration initiale de 20 ppm en pyridine et en phénol. Ce qui justifie encore que les cinétiques d'adsorption de la pyridine et du phénol par les supports PN, c-HAp et p-HAp sont de pseudo premier ordre.

II.1.2. Comportement acido-basique de la surface des solides

a) Suivi du pH durant le processus d'adsorption

La cinétique de la variation du pH lors de l'adsorption de la pyridine et du phénol à une concentration initiale de 20 mg/L par PN, c-HAp et p-HAp est illustrée par la figure III.2.

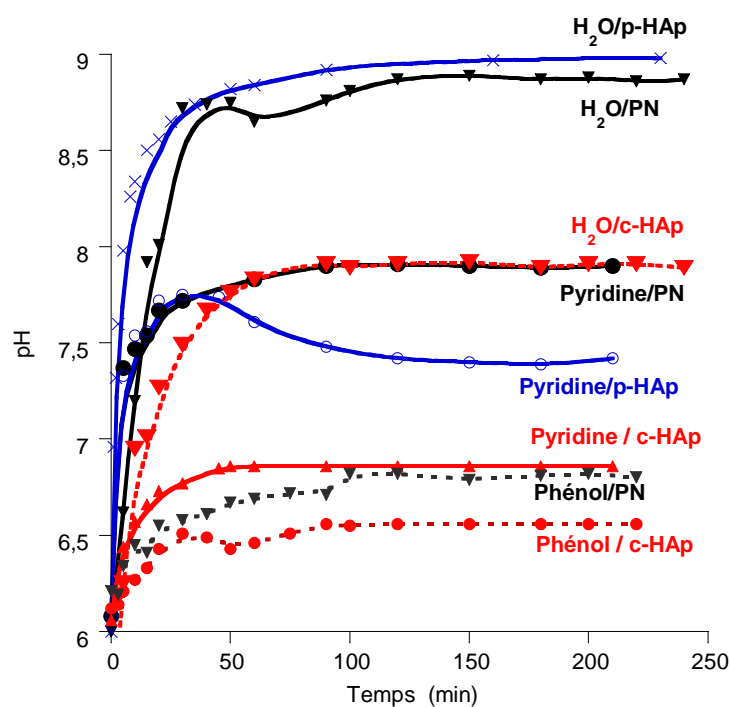


Figure III.2 : Courbes relatives au suivi du pH durant le processus d'adsorption de la pyridine et du phénol sur les supports

Dans le cas du phosphate naturel PN, nous avons suivi le pH de la solution avec et sans pyridine. D'après la figure III.2, une diminution du pH d'une valeur de 8,87 à 7,38 a été observée lorsqu'il y a contact pyridine/PN. Ceci est expliqué par la libération des protons H^+ qui vont neutraliser les entités basiques libérées en absence de la pyridine (système H_2O/PN). A l'état d'équilibre, nous constatons que la solution pyridine/c-HAp est plus acide que celle de pyridine/PN. Ceci est lié au comportement acido-basique de la surface de chaque adsorbant

sachant que la nature des groupements situés à la surface de chaque support n'est pas pareille. De plus, le phosphate naturel contient des carbonates et d'autres espèces qui peuvent être libérées dans l'eau pour rendre la solution basique. En présence de la pyridine, la formation de l'ion pyridinium bloque la libération des espèces basiques situées à la surface du PN, c'est pour cela que nous avons observé une réduction en pH de la solution pyridine/PN. Dans le cas du système pyridine/c-HAp, nous observons une diminution du pH du mélange moins importante que celle observée dans le premier cas. Ceci est lié à la composition chimique de l'adsorbant (présence ou non des carbonates).

b) Influence du pH sur l'adsorption de la pyridine et du phénol

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption de la pyridine et du phénol sur les adsorbants PN et c-HAp, nous avons mené une série d'expériences en utilisant des solutions de la pyridine et du phénol à la concentration constante de 20 ppm pour un domaine du pH variant entre 2 et 11. Le choix de cette gamme de pH est basé sur la possibilité de trouver les différentes formes chimiques présentes de la pyridine et du phénol en fonction du pH. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.3.

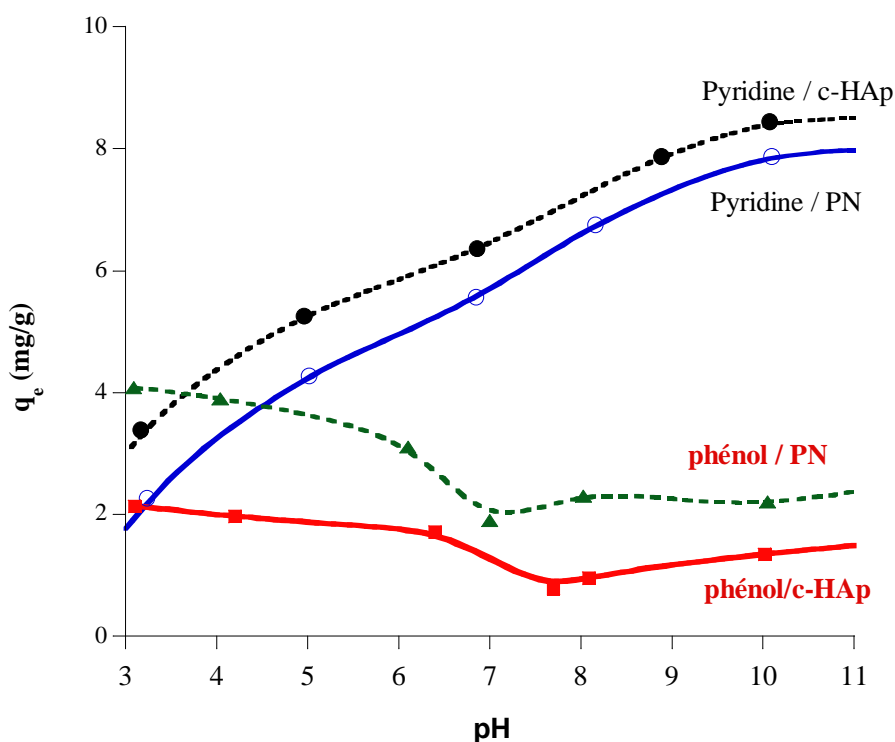
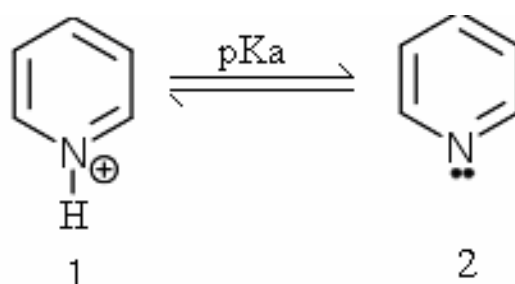


Figure III.3 : Effet du pH sur l'adsorption de la pyridine et du phénol sur PN et c-HAp ($C_0=20$ ppm, temps= 3 heures pour le phénol et 6 h pour la pyridine, dose = 2 g/L, $T= 25^\circ\text{C}$).

D'après la figure III.3, nous remarquons que la quantité de la pyridine retenue par PN et c-HAp croît régulièrement en fonction du pH. Par contre dans le cas du phénol, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH jusqu'à des valeurs de 7,6 et de 6,8 respectivement pour PN et c-HAp. Au-delà de ces valeurs, la capacité d'adsorption augmente légèrement.

En conséquence, le passage d'un pH acide vers un pH basique favorise la rétention de la pyridine par les deux supports. Ceci est lié à la conversion de la forme cationique de la pyridine (Forme1) vers sa forme neutre (Forme 2) comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre I. Par conséquent, le mécanisme de l'adsorption peut être favorisé par la complexation des ions Ca^{2+} situés à la surface de l'apatite avec le doublet libre de l'azote du cycle aromatique de la pyridine lorsqu'elle est neutre.



A des valeurs de pH élevées, l'adsorption devient lente. Ceci est lié à la saturation de la surface pour une concentration d'adsorbant de 2 g/L avec une concentration initiale de la pyridine de 20 mg/L. Nous notons que le taux d'élimination est proche de 100% pour une concentration initiale de 20 ppm. Rappelons que cette concentration en pyridine est très supérieure à celle retrouvée dans la majorité des eaux usées, ce qui nous permet d'approuver l'efficacité de la méthode de la dépollution utilisée.

II.1.3 Influence de la teneur de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la masse de PN et de c-HAp variant de 0,5 à 12 g/L dans le cas de la pyridine à pH initiale de 6,5 et de 2 à 10 g/L dans le cas du phénol à $\text{pH}_0 = 6$, a été réalisée pour une concentration initiale de 20 ppm. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.4.

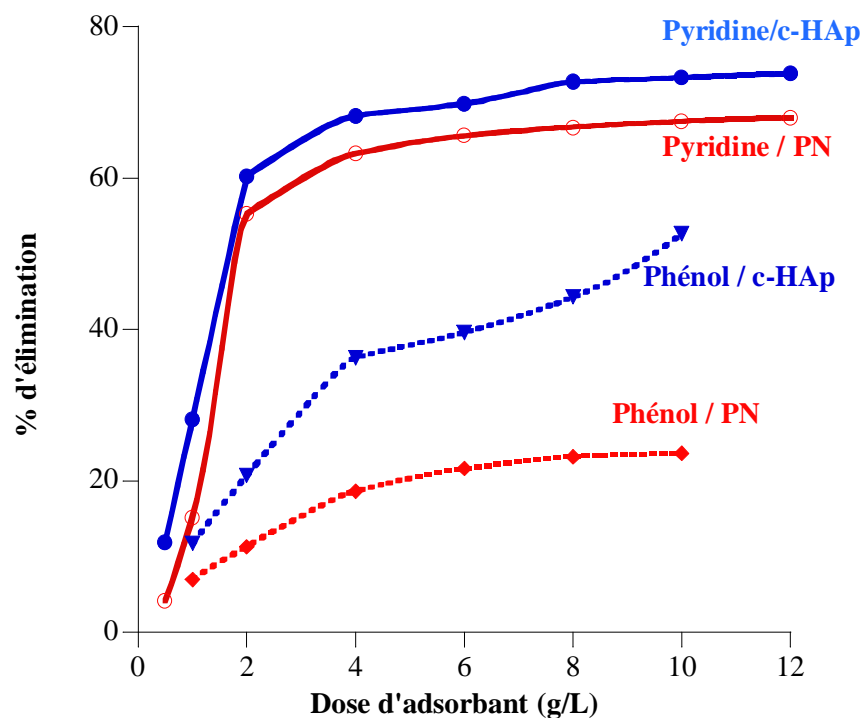


Figure III .4: Effet de la teneur de l'adsorbant sur l'élimination de la pyridine et du phénol par les supports PN et c-HAp.

D'après les résultats de la figure III.4, le pourcentage d'élimination de la pyridine par PN et c-HAp croît rapidement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à la valeur de 2 g/L. Au-delà de cette valeur, l'augmentation de la teneur de l'adsorbant affecte légèrement l'adsorption de la pyridine, ceci s'explique par le fait que le système atteint son état d'équilibre à cette dose pour une concentration initiale de la pyridine de 20 ppm. Le palier obtenu à partir de 2 g/L correspond au maximum d'adsorption qui est de l'ordre de 74% pour c-HAp et de 68 % pour PN. Par contre, dans le cas du phénol, le pourcentage d'élimination par les deux apatites est moins important et la vitesse de fixation est relativement lente avec un pseudo-palier obtenu vers une dose de 4 g/L. Ceci s'explique par la formulation du polluant et la nature de son interaction avec les supports étudiés. Ce résultat est en bon accord avec ceux de l'étude cinétique que nous avons réalisée précédemment. Dans la suite de ce travail, nous optimisons les valeurs de la dose de l'adsorbant dans un volume de la solution contaminée à la valeur de 2 g/L pour les deux micropolluants.

II.1.4 Effet de la concentration initiale du polluant

Selon les conditions expérimentales indiquées précédemment, la figure III.5 donne les isothermes d'adsorption de la pyridine et du phénol sur les matrices phosphatées étudiées.

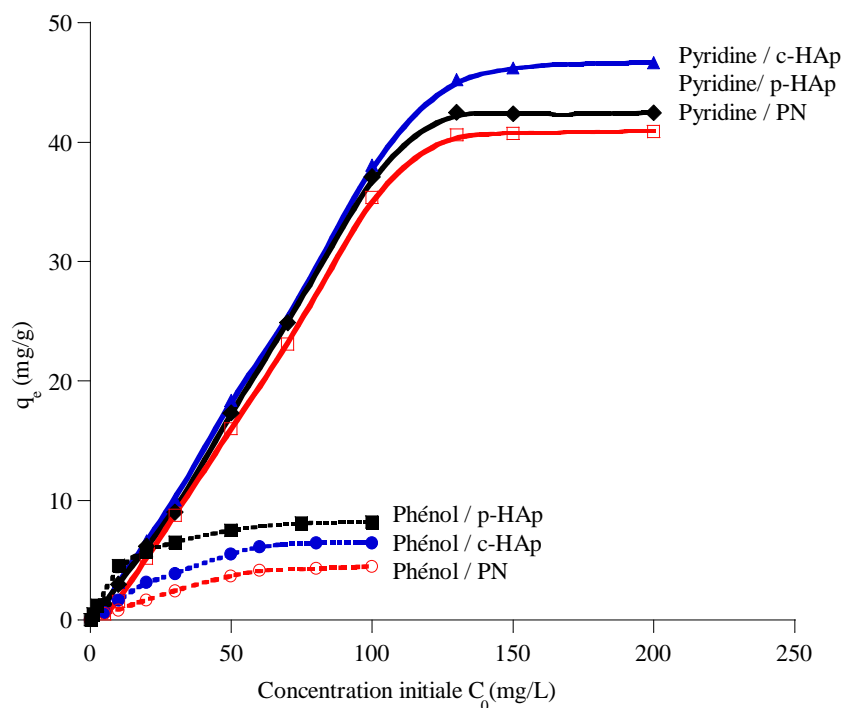


Figure III.5 : Effet de la concentration initiale de la pyridine et du phénol sur le pouvoir d'adsorption des trois apatites PN, c-HAp et p-HAp.

Les courbes d'isothermes d'adsorption montrent une variation de la capacité d'adsorption de la pyridine et du phénol selon la nature de la matrice adsorbante. Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale en pyridine et en phénol jusqu'à la saturation. L'étude comparative de ces isothermes montre que le pouvoir adsorbant des trois matrices pour la pyridine est beaucoup plus important que celui du phénol. Les capacités d'adsorption expérimentales des différents matériaux étudiés sont regroupées dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Corrélation entre les capacités d'adsorption ($q_{e,exp}$) du phénol et de la pyridine et la surface spécifique (S_{BET}) des adsorbants.

		PN	c-HAp	p-HAp
$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pyridine	40,2	46,8	42,5
	phénol	3,9	6,50	8,2
S_{BET} (m ² /g)		20	150	235

L'analyse de ces résultats montre que la surface spécifique de l'adsorbant n'est pas le seul paramètre à évoquer lors de l'élimination de la pyridine des solutions aqueuses. En effet, le phosphate naturel est un système complexe et contient de nombreuses impuretés organiques et inorganiques qui peuvent être des sites actifs pour fixer la pyridine. Par conséquent, la composition chimique de la surface de l'adsorbant est le principal paramètre déterminant le processus d'adsorption de la pyridine. Pour le phénol, la surface spécifique est considéré le seul paramètre qui intervient pour expliquer l'adsorption de ce produit sur les matrices apatitiques.

La dernière étape est l'étude des isothermes qui consiste à modéliser le processus d'adsorption de la pyridine et du phénol sur les trois supports utilisés. Les constantes caractéristiques de ces modèles (Langmuir et Freundlich) sont regroupées dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives à l'adsorption de la pyridine et du phénol par les trois matériaux PN, c-HAp et HAp.

	Model	Constantes	PN	c-HAp	p-HAp
Pyridine	Langmuir	q_{\max}	40,2	46,8	43,9
		β	0,253	0,199	0,309
		R^2	0,998	0,999	0,997
	Freundlich	K_f	8,48	3,15	9,2
		$1/n$	0,14	0,54	0,34
		R^2	0,989	0,979	0,994
Phénol	Langmuir	q_{\max}	4,90	6,80	8,269
		β	0,110	0,250	0,027
		R^2	0,997	0,998	0,998
	Freundlich	K_f	1,482	25,64	3,548
		$1/n$	0,723	0,695	0,13
		R^2	0,987	0,995	0,989

En se basent sur les valeurs des paramètres caractéristiques aux deux modèles, nous pouvons conclure que le processus d'adsorption de la pyridine et du phénol sur les trois

supports d'apatite suit les deux modèles. En effet, les valeurs théoriques de q_m sont proches de celles des capacités d'adsorption expérimentales et les valeurs $1/n$ sont comprises entre 0 et 1, pour la pyridine et inférieur à 1 dans le cas de phénol qui devait être proche de 1 si le modèle de Freundlich est appliqué. La validation du modèle de Freundlich peut être confirmée par l'inexistence de la forme « L » des allures des courbes de la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale, caractéristique de l'application du modèle de Langmuir.

II.1.5. Mécanisme d'adsorption de la pyridine

La pyridine est une molécule dans laquelle l'atome d'azote est en état d'hybridation sp^2 (Figure III.6). L'aromaticité du cycle de la pyridine est assurée par les 5 électrons π portés sur les cinq atomes de carbone et un électron sur l'atome de l'azote en plus de 2 électrons n apportés par l'atome d'azote. Ces 6 électrons π forment un nuage électronique délocalisé sur le cycle de la molécule. Il reste sur l'atome d'azote un doublet non liant n qui n'intervient pas dans la délocalisation électronique. La dite configuration électronique permet à la pyridine de se complexer sur une surface chargée positivement du faite de la présence du doublet localisé sur l'atome d'azote.

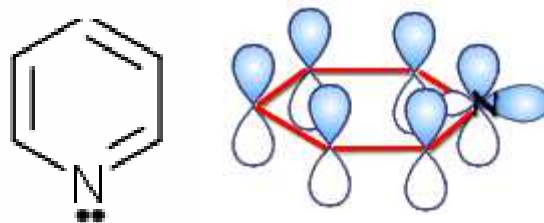


Figure III.6 : Structure de Lewis et description orbitélaire de la pyridine

D'après ces données sur la pyridine et les résultats obtenus relatifs aux propriétés de son adsorption sur les apatites PN, c-HAp et p-HAp, il est clair que la rétention de ce micropolluant dépend de la charge de la surface de l'adsorbant et non pas de sa porosité. Les mécanismes d'adsorption de la pyridine sur la surface de l'apatite peuvent être prédits par une complexion comme le montre le schéma donné par la figure II.7 :

- Une complexation entre des ions Ca^{2+} de l'apatite et le doublet libre n de l'azote de la pyridine. Ce mécanisme est prioritaire
- La formation d'une liaison d'hydrogène entre les ions hydroxyles OH de l'apatite et l'hétéroatome du cycle de la pyridine (azote N).

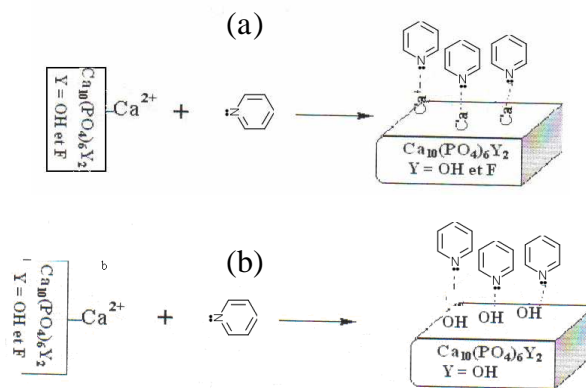


Figure III.7 : Complexe ionique (a) et formation des liaisons hydrogènes (b).

Les résultats obtenus au cours de cette étude relative à l'adsorption de la pyridine sur les apatites PN, c-HAp et p-HAp permettent de conclure que le phosphate naturel PN a un pouvoir de rétention assez important vis-à-vis de la pyridine, sachant que ce phosphate est très abondant et moins coûteux que l'hydroxyapatite synthétique p-HAp.

II.2. Cas des colorants

II-2-1 Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène et du bleu patenté sur le phosphate naturel et les apatites synthétiques c-HAp et p-HAp implique, de toute évidence, la détermination du temps de contact, qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat. La figure III.8 montre que la vitesse d'adsorption est très rapide et le temps d'équilibre varie entre 6 et 15 min selon le type du colorant et la composition chimique de l'adsorbant.

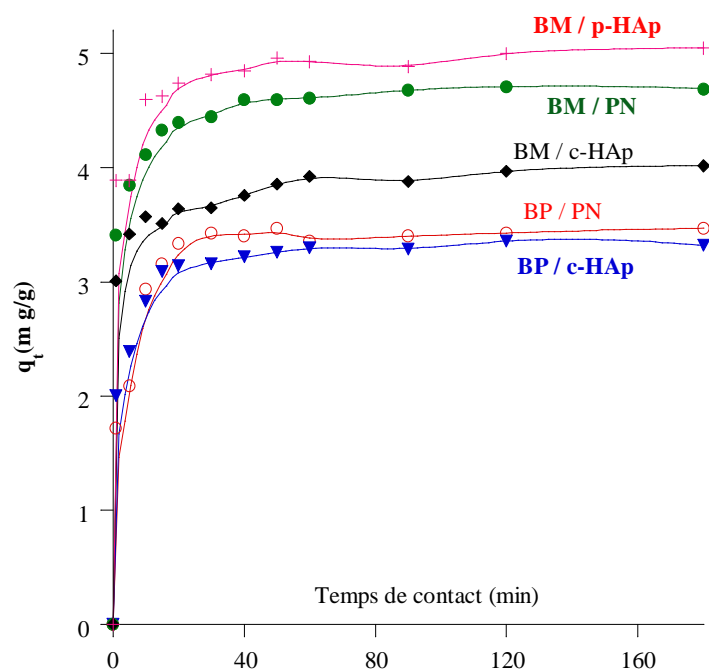


Figure III.8 : Cinétique d'adsorption du BM et du BP sur les apatites PN, c-HAp, et p-HAp.

Nous notons aussi que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène est plus grande que celle du bleu patenté. Cette différence est due à la nature des interactions de chaque colorant avec les particules de PN, c-HAp et p-HAp. Aussi, les courbes présentent la même allure et caractérisées par une forte adsorption du bleu de méthylène sur p-HAp qui est de l'ordre de 5,04 mg/g légèrement supérieure à celles obtenues pour PN (4,60 mg/g) et c-HAp (4,01 mg/g) pour une concentration initiale de 20 ppm (Tableau III.9). Le pouvoir de rétention élevé de l'apatite p-HAp est lié à sa grande surface spécifique (235 m²/g), tandis que celui du PN est dû à la présence de certaines impuretés possédant des fonctions qui peuvent être des sites actifs dans sa matrice et favorisent la fixation de ces colorants. Nous constatons que la rétention du BP est moins importante que celle de BM ; ceci est lié à la formulation du BP en particulier l'existence des groupements alkyles hydrophobes qui bloquent la fixation de ce colorant à la surface du support étudié. Par contre dans le cas du BM à pH basique, l'existence des doublets électroniques situés sur l'azote et le soufre favorise sa complexation via les charges positives (Ca²⁺) situées à la surface de l'apatite.

Tableau III.9 : Capacités maximales d'adsorption du bleu de méthylène et du bleu patenté sur les apatites étudiées.

		PN	c-HAp	p-HAp
$q_{\max, \text{exp}}$ (mg/g)	BM	4,6	4,01	5,04
	BP	3,43	3,32	-
S_{BET} (m ² /g)		20	166	235

Les constantes de vitesse d'adsorption du bleu de méthylène et du bleu patenté sur les trois supports ont été déterminées en utilisant les modèles cinétiques décrits précédemment (pseudo premier ordre, pseudo seconde ordre). Elles sont rassemblées dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Constantes cinétiques d'adsorption pour les deux modèles.

		Constantes	PN	c-HAp	p-HAp
BM	Pseudo 1 ^{er} ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,037	0,055	0,030
		$q_{e,1}$ (mg.g ⁻¹)	0,89	0,84	0,88
		R^2	0,9402	0,8302	0,8369
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	k_2 (min ⁻¹)	0,196	0,149	0,176
		$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	4,72	4,02	5,04
		R^2	0,99995	0,99979	0,9999
BP	Pseudo 1 ^{er} ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,034	0,043	-
		$q_{e,1}$ (mg.g ⁻¹)	0,66	0,93	-
		R^2	0,7554	0,8819	-
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	k_2 (min ⁻¹)	0,216	0,236	-
		$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	3,48	3,35	-
		R^2	0,9998	0,9991	-

En se basant sur la linéarité des points expérimentaux et par conséquent sur le coefficient de corrélation (R^2), le modèle du 2^{ème} ordre est le plus proche pour caractériser les cinétiques de cette adsorption. D'après les valeurs des capacités maximale d'adsorption $q_{e,1}$ et $q_{e,2}$ calculées respectivement à partir du pseudo 1^{er} et 2^{ème} ordre, nous constatons que les valeurs $q_{e,2}$ sont proches de celles déterminées expérimentalement, ce qui démontre aussi que le modèle du pseudo 2^{ème} ordre décrit bien la cinétique de la réaction d'adsorption de ces colorants sur les adsorbants utilisés.

II .2.2. Influence de la dose de l'adsorbant

Comme nous l'avons réalisé dans nos précédentes expériences, nous avons varié la dose de l'adsorbant de 0,5 à 2 g/L pour déterminer la quantité optimale qu'elle faut utiliser dans un volume de la solution contaminée de concentration de 20 ppm à pH pris initialement sans aucun ajustement. Au cours de notre étude, nous nous sommes limités à l'utilisation de PN et de c-HAp par l'élimination du BM car la capacité d'adsorption de la troisième apatite p-HAp est identique à celle de c-HAp dont sa préparation n'est pas coûteuse puisqu'elle est synthétisée à partir du phosphate naturel. Les résultats obtenus au cours de cette étude sont illustrés par la figure III.9.

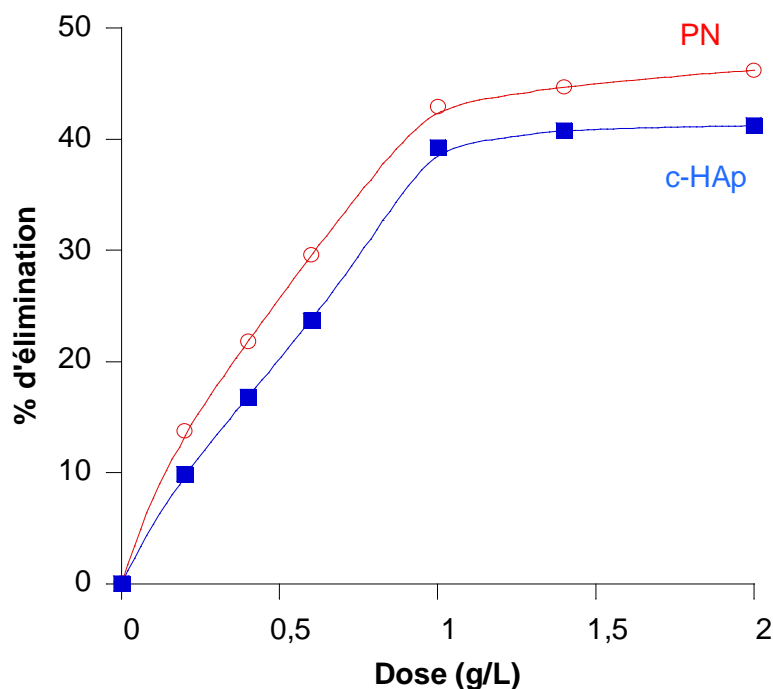


Figure III.9 : Effet de la quantité de l'adsorbant utilisé sur l'adsorption du bleu de méthylène par les apatites PN et c-HAp. ($C_0=20$ ppm, temps =1 h, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,6$).

D'après les résultats de la figure III.9, le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène par PN et c-HAp croît progressivement avec la masse de l'adsorbant jusqu'à la valeur de 1 g/L. Au-delà de cette valeur, l'augmentation de la teneur de l'adsorbant a une influence moins intense sur la fixation du BM, ce qui indique qu'à cette valeur le système a atteint son équilibre en présence de 20 ppm de la concentration initiale du BM. Pour cela, nous avons pris la valeur de 1 g/L comme dose optimale de l'adsorbant dans une solution contaminée pour l'adsorption des colorants sur les apatites naturelle et modifiées.

II.2.3. Contrôle du pH de la solution du bleu de méthylène-apatite

II.2.3.1 Suivi du pH durant le processus d'adsorption

Le suivi du pH du mélange apatite-eau donne une première indication sur la nature acido-basique des espèces présentes à la surface des solides, dont la figure III.10 reporte la cinétique de la variation du pH durant le processus d'adsorption de BM sur les apatites.

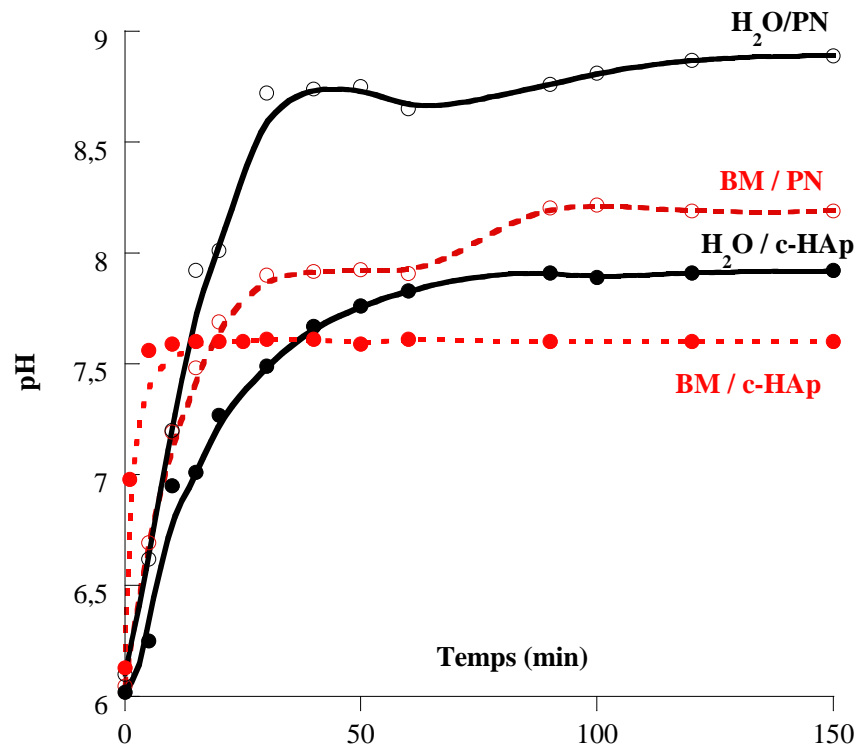


Figure III.10 : Suivi de pH en fonction du temps des solutions aqueuses des apatites PN et c-HAp avec et sans BM.

A partir des données de cette figure III.10, nous constatons que le pH du mélange augmente progressivement en fonction du temps jusqu'à l'équilibre puis demeure stable à une valeur qui dépend de la nature de la solution. Dans le cas du système BM-apatite (apatite= PN ou c-HAp), la valeur du pH final a été diminuée par rapport à celle du mélange « eau-apatite » qui varie à son tour selon la nature de l'apatite (naturelle ou modifiée). Comme nous l'avons décrit auparavant ou cité dans divers travaux de recherche surtout dans le cas de l'adsorption des métaux lourds [6-7,11], la variation du pH observée est liée à l'échange protonique entre le soluté et l'adsorbant.

II.2.3.2. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les rejets liquides et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. De plus, la technique du traitement à adopter dépend fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible. D'après la figure III.11, nous remarquons que la quantité retenue du bleu de méthylène par PN et c-HAp croît régulièrement en fonction du pH et elle est accentuée à partir de pH = 6. Dans ce cas, il est souhaitable de traiter l'eau polluée à pH relativement basique.

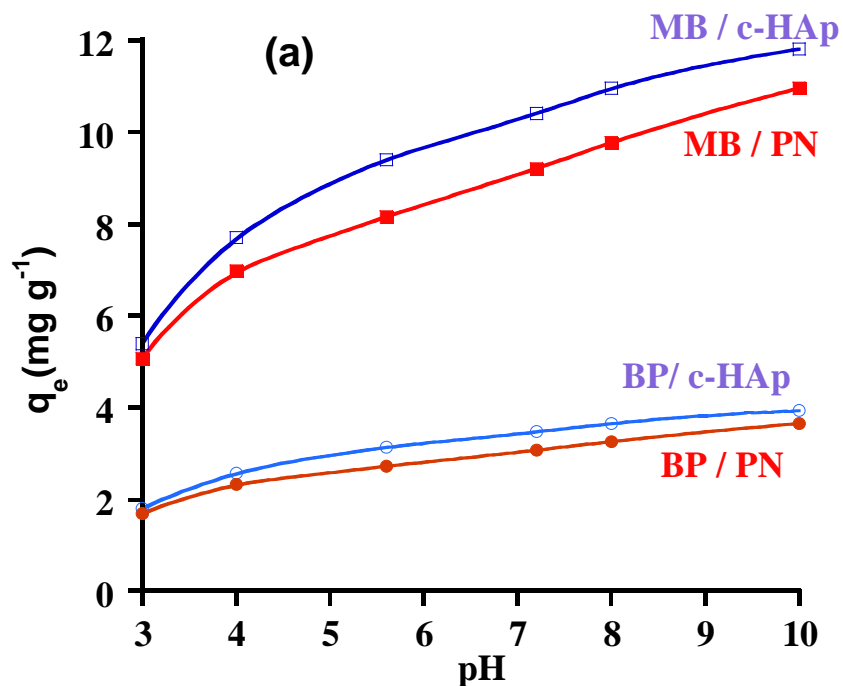


Figure III.11 : Effet du pH sur l'élimination du bleu de méthylène et du bleu patenté par PN, c-HAp ($C_0=20$ ppm, temps de contact = 1 heure, dose= 1 g/L).

II.2.4. Effet de la concentration initiale

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et du bleu patenté sur le phosphate naturel PN et les apatites synthétiques c-HAp et p-HAp, nous avons entrepris l'étude des isothermes d'adsorption en faisant varier la concentration initiale de la solution des colorants BM et BP mise en contact avec une masse d'adsorbant de 100 mg dans un volume de 100 mL de la solution (dose =1 g/L). Pendant un temps de contact d'une heure et le pH pris initialement à la valeur de 5.6, la figure III.12 donne l'évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction de sa concentration initiale.

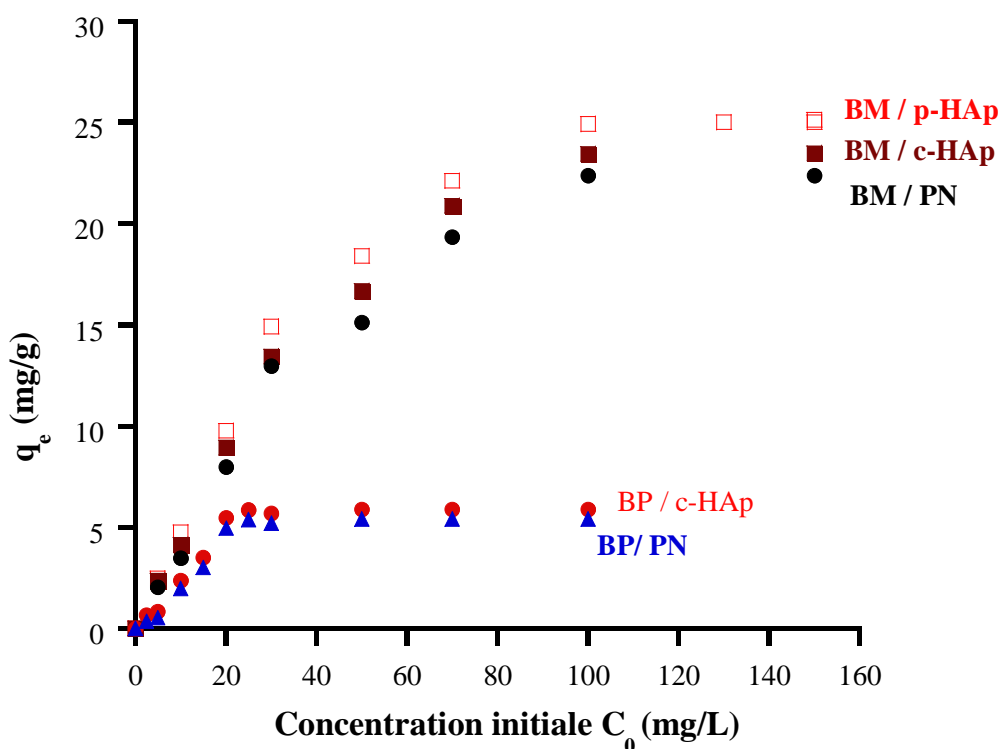


Figure III.12 : Effet de la concentration initiale des colorants BM et BP sur le pouvoir d'adsorption des apatites PN, c-HAp et p-HAp.

Les courbes d'isothermes d'adsorption montrent une variation de la capacité d'adsorption du BM est plus marquée que celle du BP (4 fois de moins), selon la nature de la matrice adsorbante. Les capacités d'adsorption maximales du BM sur les trois adsorbants sont voisines (22,5 mg/g pour PN, 24 mg/g pour c-HAp et 25,1 mg/g pour p-HAp). Nous remarquons que cette variation varie légèrement avec la nature de l'apatite. La différence non significative entre les capacités d'adsorption relatives aux trois adsorbants montre que le phosphate naturel de Benguérir peut être un agent de dépollution des colorants avec un coût moins bas.

II.3. Processus d'adsorption des médicaments

II.3.1 Cinétique d'adsorption

Cette étude nous permet de déterminer le temps d'équilibre nécessaire au processus d'adsorption des médicaments sur les phosphates naturel PN et modifié c-HAp qui nous aidera par la suite de réaliser les expériences des isothermes d'adsorption pour chaque médicament. Nous reportons les résultats typiques de cette étude sur la figure III.13.

Cette étude nous montre que la cinétique d'adsorption pour les quatre médicaments sur les apatites est très rapide (de l'ordre de 5 min) à l'exception de l'amoxicilline (AMO) dont le temps à l'équilibre est de l'ordre de 2 heures. Pour une concentration initiale de 20 ppm de chaque médicament étudié, les quantités maximales adsorbées sur les différents supports utilisés sont rassemblées dans le tableau III.11.

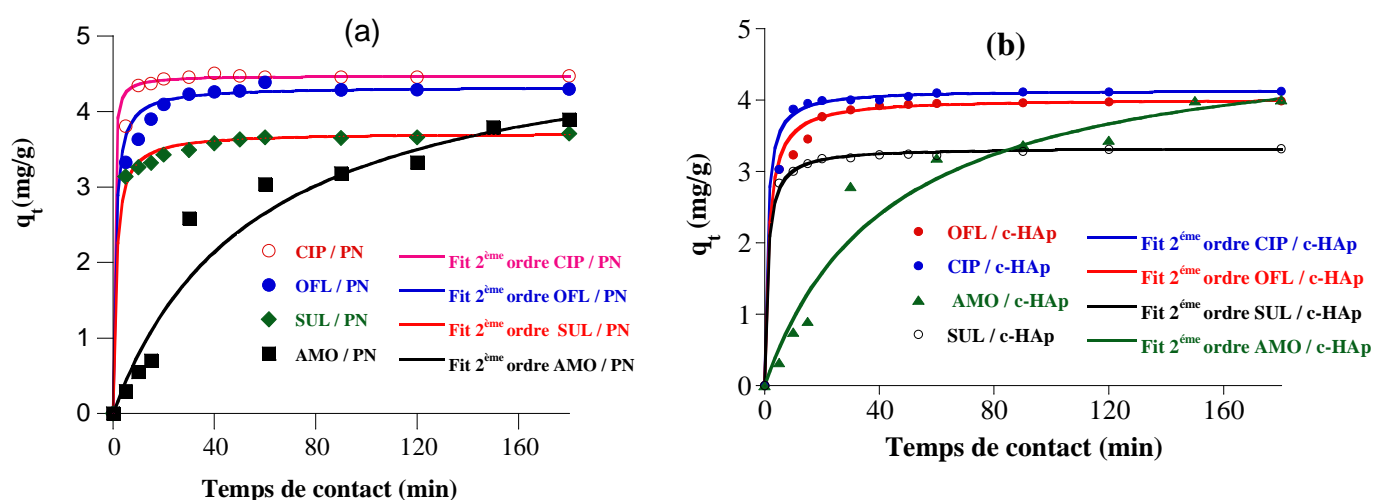


Figure III.13 : Cinétique d'adsorption des médicaments sur les apatites (a) PN et (b) c-HAp

Tableau III.11 : Capacités d'adsorption maximales des médicaments étudiés sur les apatites PN, c-HAp et p- HAp.

		PN	c-HAp	p-HAp
$q_{\max, \text{exp}}$ (mg/g)	CIP	4,5	4,0	4,7
	AMO	4,0	4,2	4,7
	SUL	3,7	3,4	3,9
	OFL	4,3	4,0	4,4
S_{BET} (m ² /g)		20	166	235

Nous avons tenté d'appliquer les modèles cinétiques du pseudo 1^{er} et 2^{ème} ordre. Comme le montrent les résultats de simulation présentés sur la figure III.13 et les constantes cinétiques rassemblées dans le tableau III.12, les courbes obtenues avec le modèle du second ordre reproduisent bien les données expérimentales d'adsorption des médicaments CIP, AMO, SUL et OFL sur le phosphate naturel PN et les apatites synthétiques c-HAp et p-HAp avec un coefficient de corrélation R^2 qui tend généralement vers l'unité.

Tableau III.12 : Constantes cinétiques d'adsorption relatives aux deux modèles du pseudo premier et second ordre.

	Model	Paramètres	CIP	OFL	SUL	AMO
PN	Pseudo 1 ^{er} ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,172	0,06	0,05	0,02
		$q_{e,1}$ (mg.g ⁻¹)	1,75	1,10	1,20	3,81
		R ²	0,922	0,909	0,922	0,998
	Pseudo 2 ^{eme} ordre	k_2 (min ⁻¹)	0,47	0,26	0,20	0,004
		$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	4,47	4,32	3,72	5,60
		R ²	0,9999	0,9999	0,9999	0,9442
c-HAp	Pseudo first ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,06	0,07	0,06	0,02
		$q_{e,1}$ (mg.g ⁻¹)	2,5	2,48	2,63	3,6
		R ²	0,8960	0,9612	0,8380	0,981
	Pseudo second ordre	k_2 (min ⁻¹)	0,272	0,180	0,29	0,004
		$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	4,20	4,02	3,33	4,98
		R ²	0,9999	0,9999	0,9999	0,9520
p-HAp	Pseudo 1 ^{er} ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,163	0,138	0,035	0,015
		$q_{e,1}$ (mg.g ⁻¹)	1,86	2,44	1,52	3,90
		R ²	0,9238	0,9574	0,9420	0,9355
	Pseudo 2 ^{eme} ordre	k_2 (min ⁻¹)	0,681	0,319	0,211	0,005
		$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	4,58	4,49	3,91	5,15
		R ²	0,9999	0,9999	0,9999	0,9640

II. 3.2 Influence du pH sur l'adsorption de la ciprofloxacine

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption de la ciprofloxacine sur PN, c-HAp et p-HAp a été menée en utilisant des solutions de la ciprofloxacine à la concentration initiale de 20 ppm mise en contact avec 2 g/L de l'adsorbant à des pH variables entre 2 et 12. Les résultats obtenus après l'équilibre sont présentés sur la figure III.14.

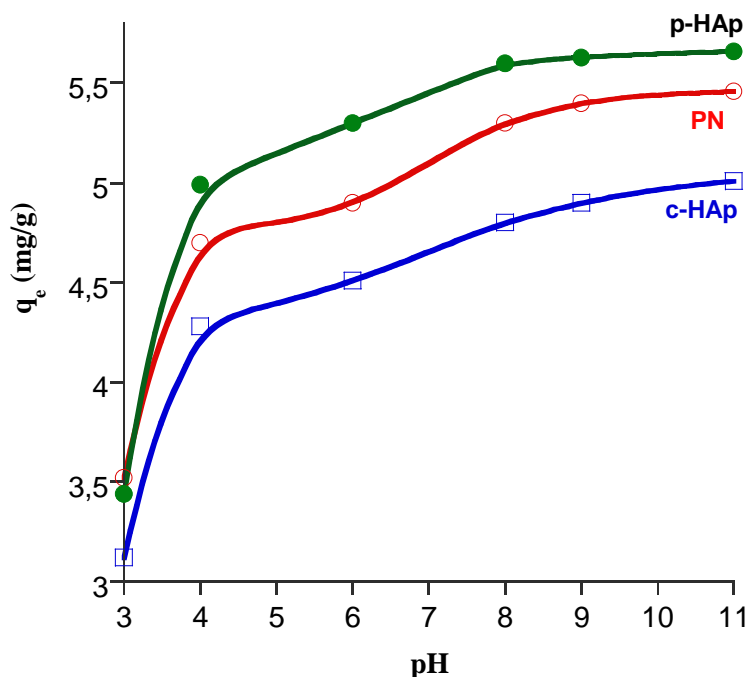


Figure III.14 : Effet du pH sur l'élimination de ciprofloxacin par les phosphates PN, c-HAp et p-HAp. ($C_0=20$ ppm, temps= 1 heure, dose = 2 g/L, $T= 25^\circ\text{C}$).

L'analyse de ces résultats montre que la quantité de la ciprofloxacin adsorbée sur PN, c-HAp et p-HAp augmente rapidement jusqu'à la valeur de $\text{pH}=4$ puis elle se ralentit au-delà de cette valeur, dont le taux d'élimination dépasse 56% dans le cas de p-HAp.

II.3. 3 Influence de la teneur de l'adsorbant

L'examen de l'influence de la dose de l'adsorbant dans la solution sur la capacité d'adsorption des quatre médicaments a conduit à faire varier la teneur de l'adsorbant dans un volume constant tout en conservant la concentration initiale des quatre médicaments. La figure III.15 représente les résultats obtenus au cours de ces expériences. Nous constatons que les pourcentages d'élimination des quatre médicaments dans la solution augmentent à mesure que la masse du support augmente jusqu'à la valeur de 1 g/L. Au-delà de 1g/L, l'augmentation de la teneur de l'adsorbant n'influence plus sur l'adsorption des ces médicaments, ceci s'explique par le fait que le système atteint son équilibre à cette quantité de l'adsorbant et avec la concentration initiale des médicaments (20 ppm). Le palier est obtenu à partir de 1 g/L.

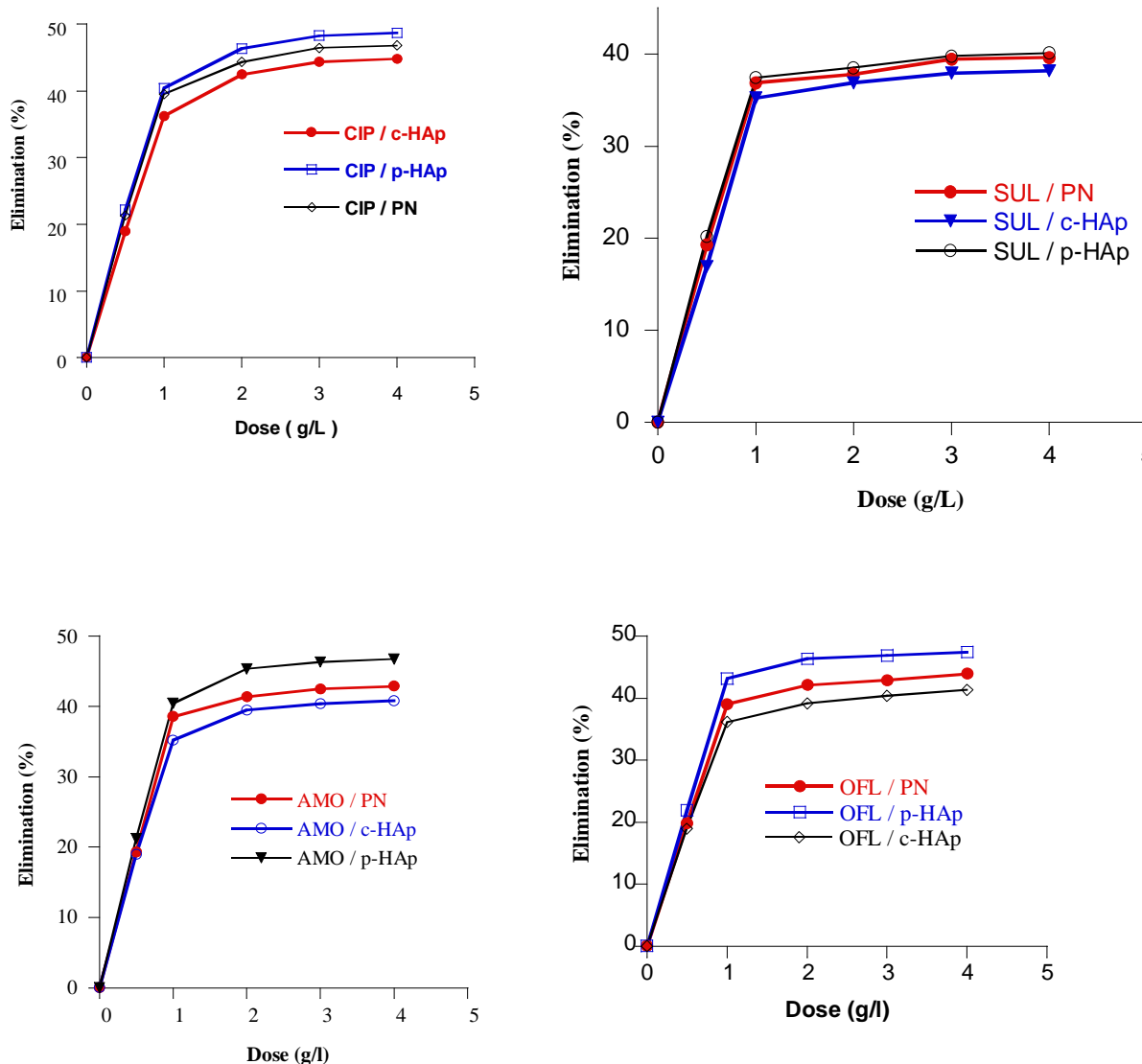


Figure III.15: Effet de la quantité de l'adsorbant utilisé sur l'adsorption des médicaments étudiés sur les apatites PN, c-HAp et p-HAp ($C_0=20$ ppm, temps =1h).

II.3.4. Effet de la concentration initiale

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations initiales des médicaments étudiés pour une dose d'adsorbant de 1 g/L. Le temps de contact choisi est d'une heure à 25°C et à pH pris initialement sans ajustement. La figure III.16 donne les isothermes d'adsorptions des quatre médicaments étudiés sur les matrices phosphatées. D'après la classification de Giles, les isothermes sont de type L (classe Langmuir). La forme d'isothermes indique que l'adsorption s'effectue selon un processus de "mouillage" du

système mésoporeux et de surface externe en relation avec les propriétés de surface des solides étudiés.

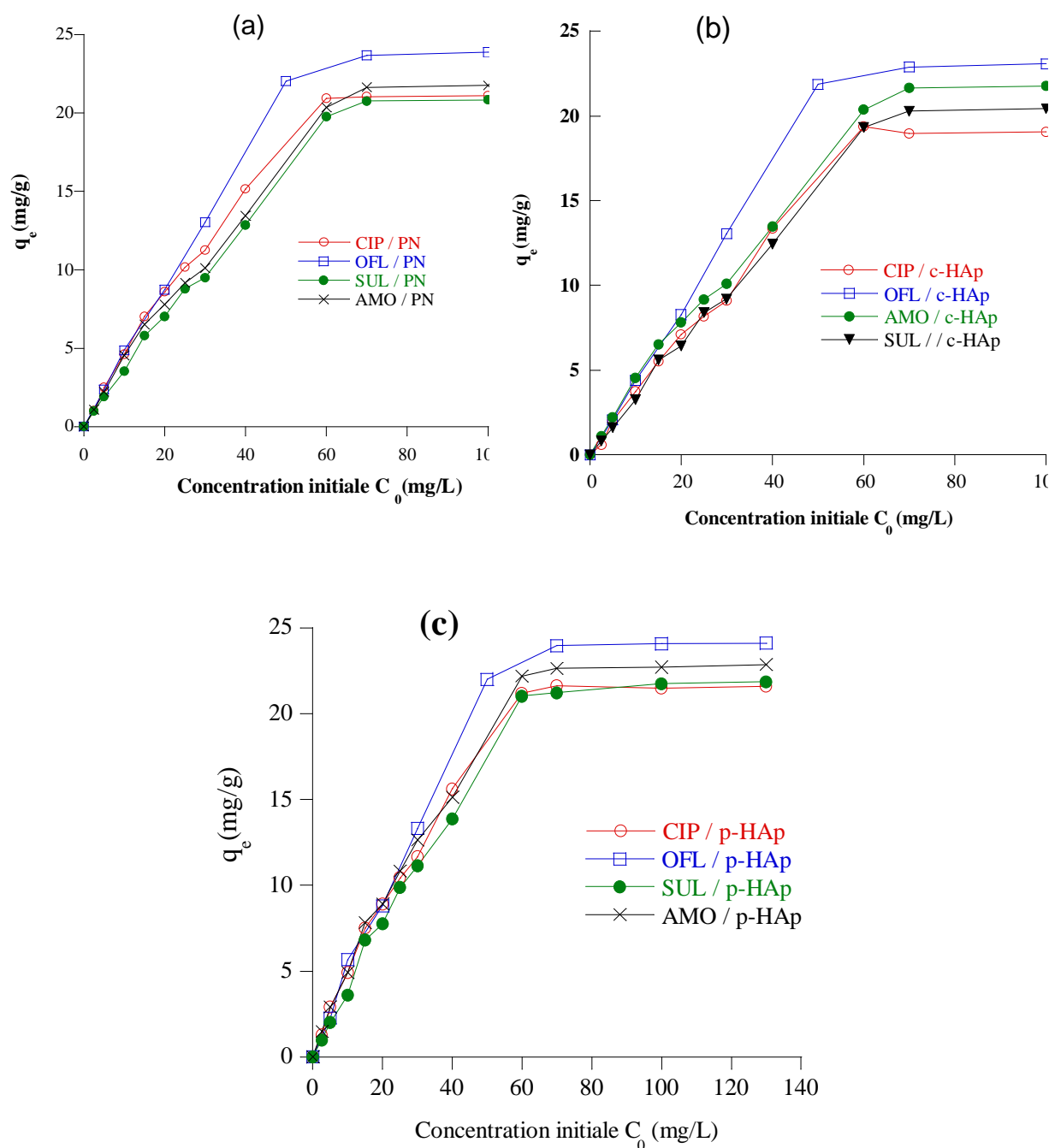


Figure III.16: Effet de la concentration initiale des médicaments étudiés sur le pouvoir d'adsorption des apatites PN (a), c-HAp (b), et p-HAp (c),

Les courbes d'isothermes d'adsorption montrent une variation plus au moins marquée de la capacité d'adsorption des quatre médicaments étudiés sur les adsorbants PN, c-HAp et p-HAp, selon le type de médicaments et la matrice adsorbante. Nous remarquons aussi que la

capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale des médicaments choisis. L'étude comparative de ces isothermes montre que le pouvoir adsorbant de la matrice p-HAp sur les quatre médicaments est légèrement supérieur à ceux des autres adsorbants, et la capacité d'adsorption de l'ofloxacine sur les trois matériaux est plus importante que celles des autres médicaments. Les capacités d'adsorption expérimentales des différents matériaux sont regroupées dans le tableau III.13.

Tableau III.13 : Capacités d'adsorption maximales des médicaments étudiés sur les adsorbants.

		PN	c-HAp	p-HAp
$q_{\max, \text{exp}}$ (mg/g)	CIP	21,10	19,01	21,59
	OFL	24,00	23,07	24,08
	SUL	20,80	20,07	21,78
	AMO	22,00	22,0	22,62

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de la capacité d'adsorption des médicaments étudiés par les différents adsorbants selon le modèle de Langmuir et de Freundlich donnent des droites dont leurs constantes sont regroupées dans le tableau III.14. En se basant sur le coefficient de corrélation (R^2) des droites obtenues par ces modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption des médicaments par les trois supports apatitiques.

Tableau III.14 : Constantes relatives aux modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption des substances médicamenteuses sur le phosphate naturel PN et l'apatite convertie c-HAp.

Support	Modèle	Paramètres	CIP	OFL	SUL	AMO
PN	Langmuir	q_m	22,2	24,4	25,0	23,3
		β	0,32	0,73	0,08	0,39
		R^2	0,9970	0,9995	0,982	0,994
	Freundlich	$1/n$	0,49	0,44	0,75	0,48
		$\text{Log } K_f$	0,96	0,85	0,25	0,70
		R^2	0,978	0,958	0,993	0,975
c-HAp	Langmuir	q_m	20,80	24,40	25,67	23,8
		β	0,14	0,25	0,006	0,016
		R^2	0,990	0,994	0,956	0,991
	Freundlich	$1/n$	0,59	0,72	0,90	0,45
		$\text{Log } K_f$	0,51	0,54	0,13	0,54
		R^2	0,969	0,9915	0,9030	0,969

IV-Réutilisation du support apatitique

Dans le but de s'assurer que le support apatitique garde son propriété d'adsorption durant le processus d'adsorption et la possibilité de sa réutilisation, des essais successifs de l'adsorption du bleu de méthylène et des médicaments (ciprofloxacine, amoxicilline, sulfaméthoxazole, ofloxacine) ont été réalisés sur les mêmes adsorbants calcinés à 500°C pendant 3 heures après l'adsorption de 20 mg/L de chaque soluté. Le tableau III.15 montre que le support apatitique peut être réutilisé plusieurs fois sans perdre son efficacité.

Tableau III.15 : Recyclage des adsorbants phosphatés suite à leur calcination à 500°C après l'adsorption des polluants étudiés ($C_0= 20$ ppm, temps= 60 min, dose= 2 g/L).

Polluant	Support	Capacité d'adsorption (mg/g)	1 ^{er} cycle (mg/g)	2 ^{ème} cycle (mg/g)
Ciprofloxacine	PN	4,43	4,35	4,31
	c-HAp	4,14	4,07	4,01
Ofloxacin	PN	4,29	4,12	4,10
	c-HAp	3,98	3,65	3,35
Amoxicilline	PN	4,04	3,98	4,93
	c-HAp	4,13	4,03	4,01
Sulfaméthoxazole	PN	3,82	3,79	3,72
	c-HAp	3,70	3,68	3,64
Bleu de méthylène	PN	4,86	4,78	4,74
	c-HAp	4,34	4,27	4,24

La différence de capacité au cours du 1^{er} cycle de régénération des supports pré-adsorbés est due à la diminution de la surface spécifique de ces matériaux suite au traitement thermique effectué. Par contre, une très légère variation de la capacité d'adsorption du polluant a été obtenue après le 2^{ème} cycle de la régénération des adsorbants étudiés. Par conséquent, la procédure de la régénération des apatites est simple et facile à réaliser, ce qui constitue un des avantages de ce type d'adsorbants, qui leur confère la possibilité de sa réutilisation pour plusieurs fois.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les méthodologies et les conditions opératoires du procédé d'adsorption de certaines substances organiques nocives sur les apatites naturelles et synthétiques pour définir les paramètres affectant ce processus d'adsorption. L'adsorption des polluants organiques dans le phosphate naturel et les apatites synthétique est importante et dépend de plusieurs facteurs à savoir : Le temps de contact soluté-apatite, la concentration initiale de polluant organique ajoutée, la quantité et le type d'adsorbant ainsi que le pH de la solution. La rétention est complète pour des faibles concentrations de polluant. Le taux adsorbé de la pyridine, du phénol, des colorants et des médicaments augmente avec la concentration initiale de ces polluants. Cette évolution permet

de savoir jusqu'à quelle concentration le polluant peut être adsorbé d'une façon maximale par les apatites en particulier dans le phosphate naturel, un adsorbant le plus abondant et le moins couteux.

Chapitre IV

**Adsorption et photodégradation des médicaments et des colorants
supportés sur les composites TiO₂-Apatite.**

Introduction

L'étude de l'adsorption des substances à dégrader à la surface du catalyseur est une étape nécessaire pour conditionner la vitesse initiale de la photocatalyse. Dans une première étape, nous avons suivi l'étude de l'adsorption en milieu dispersé sur les divers matériaux sélectionnés du système TiHAp dans le but d'une part de caractériser les capacités d'adsorption et les états d'équilibre des polluants organiques entre le solide et la solution et, d'autre part, d'évaluer les cinétiques de déplacement de ces équilibres. Dans la deuxième étape, ce processus d'adsorption sera complété par la photodégradation de certaines molécules organiques sur les dits composites.

Quatre polluants modèles ont été sélectionnés à cause de leur représentativité d'une large gamme de molécules organiques rencontrées sur les sites pollués des zones industrielles. Au cours de cette étude, nous avons sélectionné deux colorants (bleu de méthylène et bleu patenté) et deux médicaments (ciprofloxacine, ofloxacine) dont les propriétés physiques et chimiques sont indiquées dans le chapitre III.

I. Protocole d'adsorption utilisé

Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre III de ce mémoire, l'adsorption des polluants organiques sur les apatites fait intervenir un grand nombre de facteurs qui peuvent agir séparément ou simultanément. La complexité et la diversité des mécanismes d'adsorption en rendent l'étude difficile. Les approches suivies consistent à réaliser des mélanges d'adsorbants TiHAp et des solutions des colorants et médicaments en proportions variables dans des systèmes parfaitement agités dit tests « en batch ». La méthode du processus d'adsorption est bien décrite auparavant à indication contraire. Pour les études cinétiques d'adsorption des polluants étudiés, des prélèvements sont effectués au cours du temps afin de suivre l'évolution de la concentration du polluant en solution. Un volume de suspension de 1 mL est prélevé à l'aide d'une seringue en verre puis centrifugé pour séparer les phases liquide et solide.

Par ailleurs, les essais visant l'établissement des isothermes à l'équilibre ont été réalisés avec une dose d'adsorbant dans la phase liquide de 1 g/L. Le temps du contact entre la phase solide et le polluant en solution aqueuse dépend de la durée nécessaire pour l'obtention de l'équilibre et qui est généralement une heure selon les études cinétiques. Le pH de la solution

contaminée est initialement pris sans aucun ajustement. Pour chaque concentration initiale en polluant et chaque adsorbant, les essais sont réalisés au moins deux fois pour question de la reproductibilité des résultats. Les dosages des composés organiques résiduels en solution ont été effectués par spectroscopie UV-visible et chromatographie liquide HPLC.

II. Adsorption des polluants étudiés sur les composites du système TiHAp

II.1. Cas des colorants

II.1.1. Cinétique d'adsorption

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des colorants. Les études cinétiques ont été réalisées à pH initial de la solution des composés étudiés pour une concentration initiale de 20 mg/L, avec une masse d'adsorbant de 400 mg/L dans un volume de 200 mL. A des intervalles réguliers de temps, on effectue des prélèvements. Une fois séparé par centrifugation, l'échantillon est analysé par spectrophotomètre UV-visible et par chromatographie HPLC pour contrôle. A titre indicatif, la figure IV.1 donne quelques spectres obtenus par spectroscopie UV-visible et chromatographie HPLC.

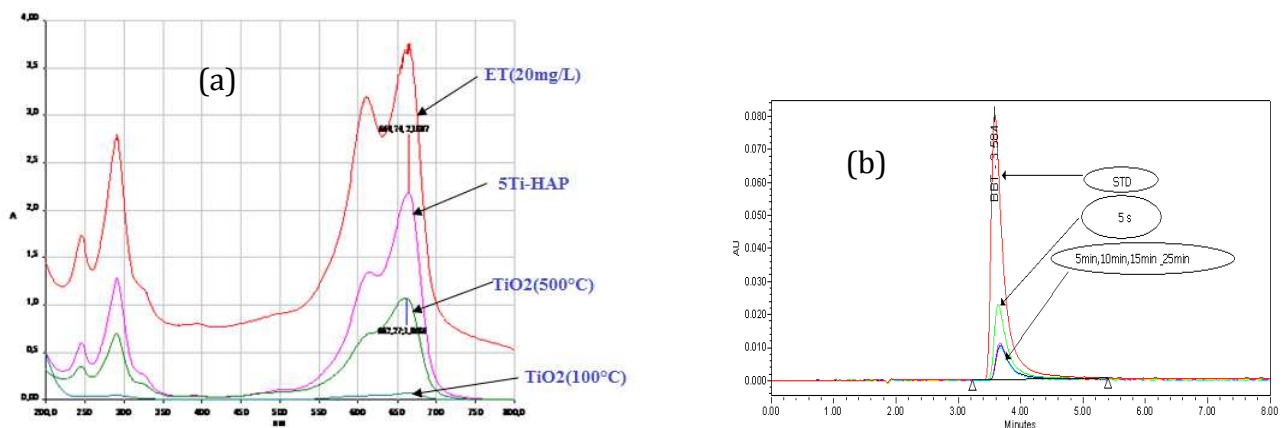


Figure IV.1 : Evolution (a) des spectres UV-visible durant les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur le composite 5TiHAp et TiO₂ et (b) des chromatogrammes HPLC relatifs à la cinétique de l'adsorption du MB sur le composite 40TiHAp.

Les résultats de la cinétique d'adsorption du BM et du BP sur les différents adsorbants étudiés sont regroupés sur la figure IV.2, qui montre que les différentes courbes présentent presque la même allure avec une vitesse d'adsorption très rapide pour tous les systèmes étudiés, mais elles diffèrent que par la valeur de leur capacité d'adsorption. Le temps

nécessaire pour atteindre l'équilibre est de l'ordre de 5 min pour le BM et 10 min pour BP. Dans les deux cas, ce temps indique que l'équilibre d'adsorption est atteint après une courte durée lors d'une étude de la photodégradation de ces substances colorées. Il est donc impératif de laisser l'agitation du mélange au moins pendant ce temps avant de procéder sous irradiation UV de ce mélange.

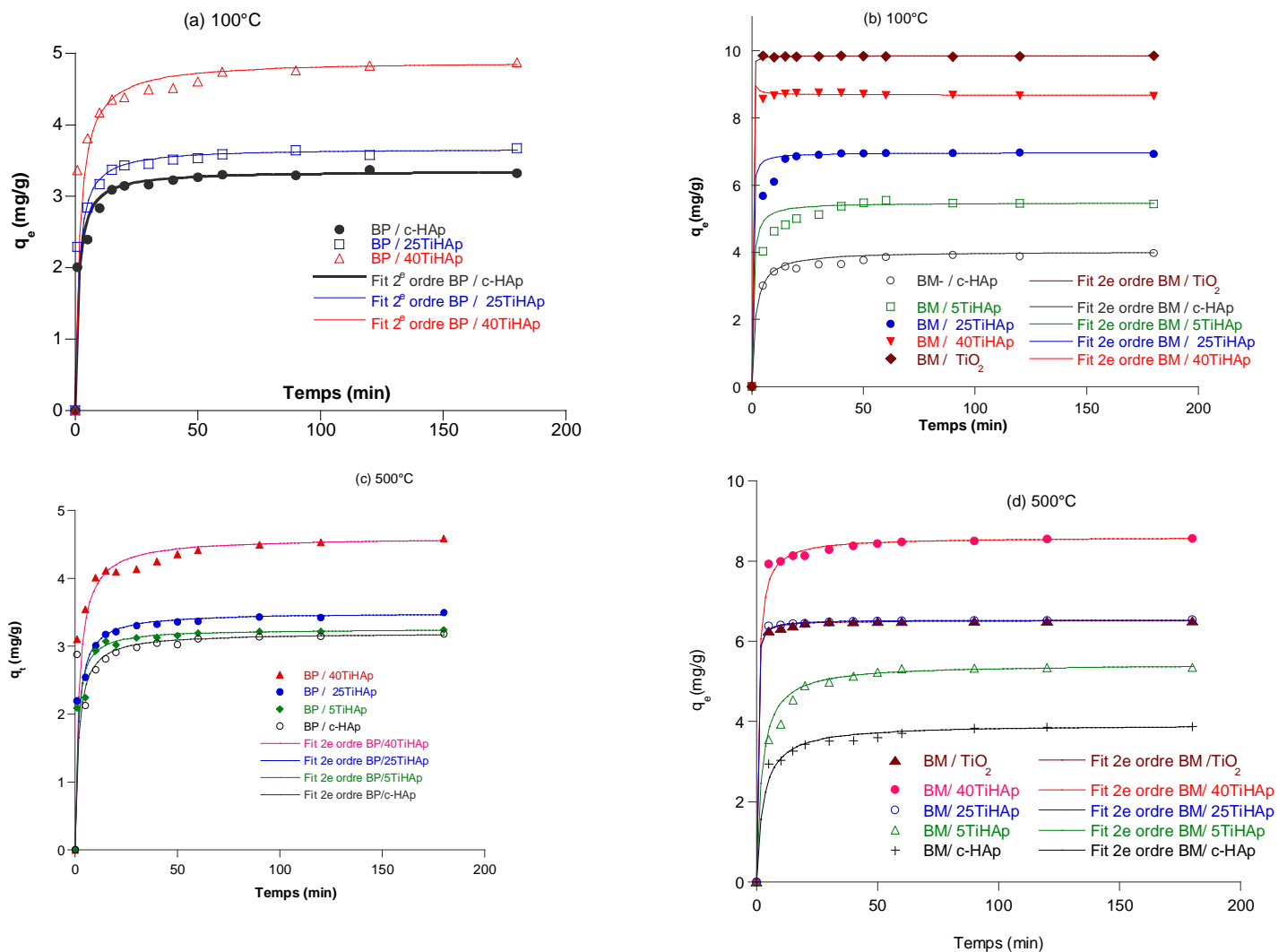


Figure IV.2 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène (BM) et du bleu patenté (BP) sur les composites TiHAp étuvés à 100°C (a et b) et calcinés 500°C (c et d).

Les courbes de la figure IV.2 montrent que, dans les mêmes conditions opératoires, les colorants BM et BP ne présentent pas les mêmes affinités chimiques vis-à-vis de la surface des composites TiHAp. A l'équilibre, la quantité du bleu de méthylène adsorbée est plus importante que celle du bleu patenté. Cette différence est due probablement à la nature des groupements

fonctionnels de chaque molécule colorante. On note que la quantité de BM adsorbé sur les composites TiHAp augmente avec le pourcentage de TiO₂ dans ce système TiHAp pour atteindre une valeur maximale de 8,5 mg/g dans le cas de BM/40TiHAp avec un pourcentage d'élimination qui dépasse 85%. Notons aussi que le traitement des composites TiHAp à la température de 500°C n'affecte pas leurs propriétés d'adsorption, comparées à celles de leurs homologues étuvés à 100°C. Par contre, la capacité d'adsorption du catalyseur TiO₂ étuvé est grande par rapport à celle de TiO₂ calciné à 500°C (Figure IV. 2). Cette différence est due probablement à la surface spécifique de TiO₂ et la structure cristalline avant et après sa calcination à cette température. Par contre, dans le cas du bleu patenté, l'augmentation de la teneur en TiO₂ dans les composites TiHAp n'a pas d'influence significative sur la capacité d'adsorption de ce colorant, qui est presque la même pour les matériaux étuvés et calcinés à 500°C. Le tableau IV.1 rassemble les capacités d'adsorption maximales des deux colorants sur les différents composites TiHAp étudiés.

Tableau IV.1: Surfaces et capacités maximales d'adsorption du BM et du BP sur les composites TiHAp étuvés à 100°C et calcinés à 500°C.

			c-HAp	5TiHAp	25TiHAp	40TiHAp	TiO ₂
q _{e,exp} (mg/g)	BM	100°C	4,01	5,43	6,94	8,68	9,84
		500°C	3,87	5,35	6,53	8,56	6,51
	BP	100°C	3,32	-	3,5	4,86	-
		500°C	3,32	-	3,57	4,86	-
S _{BET} (m ² /g)	100°C		166	203	262	250	282
	500°C		105	147	184	226	156

Les constantes de vitesse relatives à l'adsorption du bleu de méthylène et du bleu patenté sur les différents matériaux TiHAp étuvés et calcinés ont été déterminées graphiquement en utilisant les modèles cinétiques du pseudo 1^{er} ordre et du 2^{ème} ordre (Tableaux IV.2 et IV.3). Les résultats de ces tableaux et sur la base des valeurs des coefficients de corrélation R² des deux modèles cinétiques proposés, le modèle du deuxième ordre est le plus adéquat pour décrire les cinétiques d'adsorption du BM et du BP sur les composites TiHAp. Les valeurs q_{e,2} calculées par ce modèle sont proches de celles déterminées expérimentalement. De même, les constantes de vitesse k₂ relatives à ce modèle augmentent avec la teneur en TiO₂ associé à l'apatite surtout dans le cas de l'adsorption de BM. Ceci montre que la fixation des molécules organiques par la surface poreuse de l'apatite

est favorisée à la fois par la porosité et la composition chimique de leur surface par la présence de sites actifs capables de réagir avec les polluants proches.

Tableau IV.2: Constantes cinétiques d'adsorption des deux colorants sur les systèmes TiHAp étuvés à 100°C selon les deux modèles proposés.

Colorant	Modèle	Paramètre	40TiHAp	25TiHAp	5TiHAp	c-HAp
BM	Pseudo 1 ^{er} ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,024	0,028	0,028	0,022
		$q_{e,1}$ (mg.g ⁻¹)	0,096	0,29	0,63	0,95
		R ²	0,3679	0,6990	0,7387	0,7777
	Pseudo 2 ^e ordre	k_2 (min ⁻¹)	2,14	0,710	0,319	0,120
		$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	8,67	6,95	5,47	5,12
		R ²	0,9999	0,9999	0,9999	0,9997
BP	Pseudo 1 ^{er} ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,037	0,076		0,043
		$q_{e,1}$ (mg.g ⁻¹)	1,40	1,21	-	0,93
		R ²	0,94553	0,9286		0,8819
	Pseudo 2 ^e ordre	k_2 (min ⁻¹)	0,112	0,203		0,236
		$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	4,89	3,67	-	3,35
		R ²	0,9998	0,9998		0,9991

Tableau IV. 3: Constantes cinétiques d'adsorption du BM et du BP sur les composites TiHAp calcinés à 500°C selon les deux modèles proposés

	Modèle	Paramètre	40TiHAp	25TiHAp	5TiHAp	c-HAp	TiO ₂
BP	Pseudo 1 ^{er} ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,031	0,028	0,016	0,030	-
		$q_{e,1}$ (mg.g ⁻¹)	1,230	1,245	1,59	1,439	
		R ²	0,9242	0,85651	0,8095	0,8756	
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	k_2 (min ⁻¹)	0,260	0,185	0,115	0,118	-
		$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	4,59	3,49	3,25	3,19	
		R ²	0,9998	0,9998	0,9999	0,9998	
BM	Pseudo 1 ^{er} ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,045	0,060	0,053	0,074	0,047
		$q_{e,1}$ (mg.g ⁻¹)	1,28	2,49	4,17	5,07	3,40
		R ²	0,86446	0,8478	0,8839	0,8530	0,81919
	Pseudo 2 ^{ème} ordre	k_2 (min ⁻¹)	0,773	0,153	0,08453	0,0920	0,768
		$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	8,59	6,53	5,43	3,92	6,51
		R ²	0,9999	1	0,99985	0,9997	1

II .1.2. Influence de la teneur de l'adsorbant

Au cours de cette étude, nous avons varié la masse de chaque composite afin de voir l'effet de variation de 0,5 à 2 g/L sur la rétention du BM à pH=5,6 a été réalisée et les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.3.

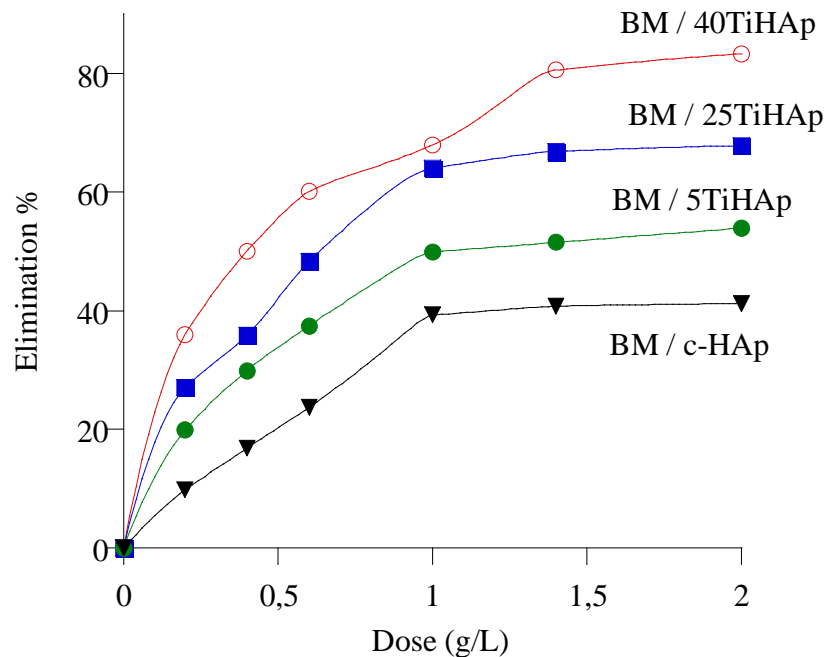


Figure IV.3: Effet de la quantité du composite TiHAp sur l'adsorption de bleu du méthylène sur les composites TiHAp comparé à l'apatite de référence c-HAp.

D'après les résultats de cette étude présentée sur la figure IV.3, le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène par TiHAp croît rapidement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à la valeur de 1 g/L. Au-delà de 1 g/L, l'augmentation de la teneur de l'adsorbant n'influe plus sur l'adsorption de BM, ceci s'explique par le fait que le système atteint son équilibre à cette quantité de l'adsorbant pour une concentration initiale de 20 ppm. Le palier obtenu à partir de 1 g/L correspond au maximum d'adsorption qui est de 40% dans le cas c-HAp et il est augmenté en fonction du pourcentage en TiO₂ introduit dans le composite pour atteindre une valeur maximale de 83% en présence de 40TiHAp. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans le cas de l'adsorption du BM sur le phosphate naturel et les apatites synthétiques décrits dans le chapitre III. Par la suite, nous avons choisi la dose d'adsorbant optimale de 1 g/L pour nos prochaines expériences d'adsorption.

II.1.3. Contrôle du pH de la solution BM-TiHAp

a) Suivi du pH durant le processus d'adsorption

La mesure du pH de la solution en présence des matériaux TiHAp durant le processus d'adsorption donne une première indication sur le comportement acido-basique des espèces présentes à la surface de ces composites. La variation du pH du milieu en fonction du temps pour les composites 25TiHAp et 40TiHAp, comparée à celle de c-HAp, est reportée dans la figure IV.4.

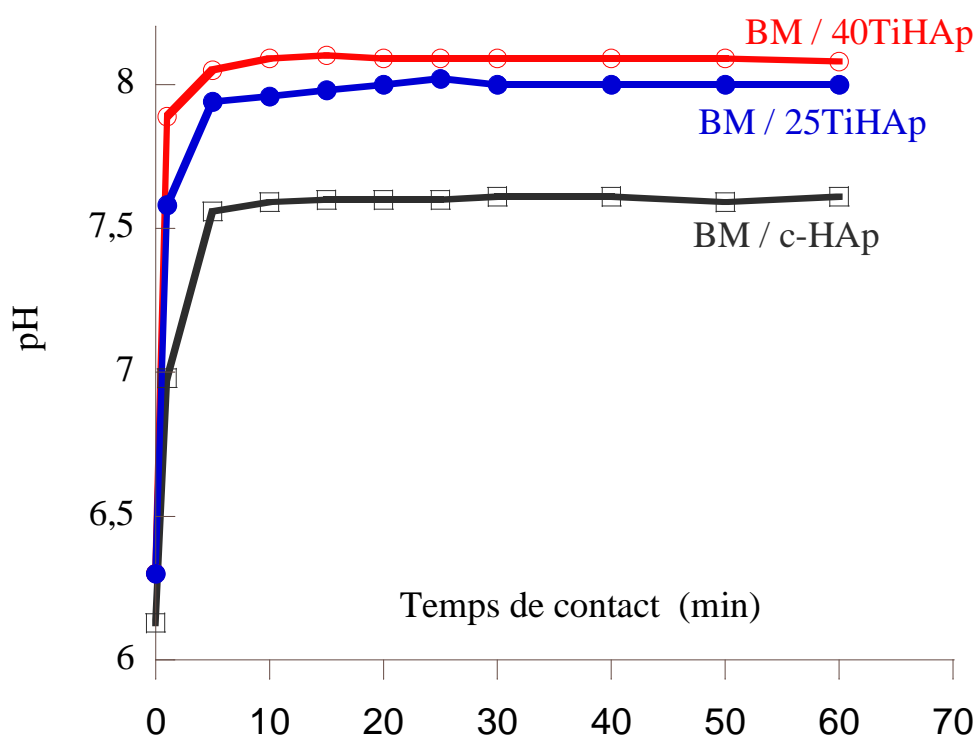


Figure IV.4 : Variation du pH du milieu en fonction du temps de contact BM- TiHAp.

A partir de cette figure, nous constatons que le pH de la solution augmente progressivement en fonction du temps d'un pH=6,3 jusqu'à pH d'équilibre qui varie selon la nature du composite utilisé. A titre d'exemple, dans le cas du système BM/40TiHAp, le pH passe d'une valeur initiale de 6,3 à pH d'équilibre de 8,1; nettement supérieure à pH=7,6 pour le système de référence BM/c-HAp. Nous notons aussi que le pH des suspensions TiHAp dans l'eau (sans BM) augmente aussi avec le pourcentage de TiO₂ et il est supérieur à celui de c-HAp mais d'une manière moins importante que pour le mélange BM/40TiHAp. Ceci est peut être lié au phénomène de mouillage de la surface du composite qui est capable de fixer les protons via un mécanisme d'échange protonique. Ces résultats relatifs à cette variation du

pH confirment donc qu'il y a un changement du comportement acido-basique durant le processus d'adsorption du BM sur les composites TiHAp et selon la teneur en TiO_2 dans ceux-ci.

b) Influence du pH sur l'adsorption

Dans cette étude, nous avons suivi l'effet du pH des solutions préalablement ajustées sur l'adsorption du bleu de méthylène avec une concentration initiale de 20 mg/L et une dose d'adsorbant de 1 g/L. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure IV.5 qui indique que la quantité du bleu de méthylène retenue par les composites TiHAp croît régulièrement sans cesse en fonction du pH et le taux d'élimination dépasse 95% dans le cas de 40TiHAp comparé à 50% pour c-HAp.

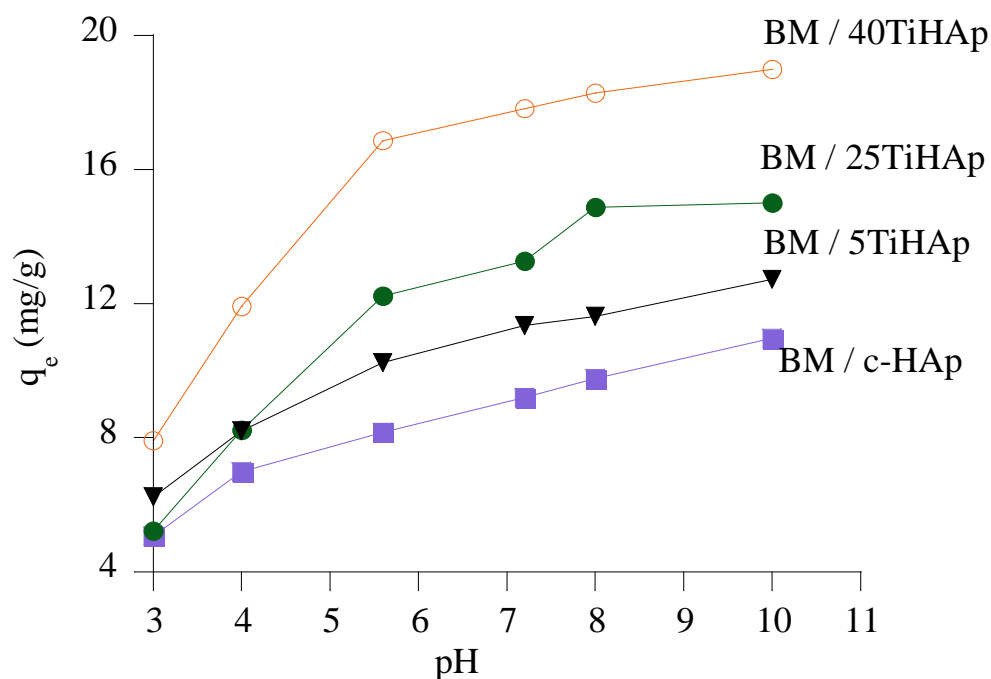


Figure IV.5: Effet du pH sur l'élimination du bleu de méthylène par les composites TiHAp. ($C_0=20$ ppm, Temps= 1 heure, dose = 1 g/L, $T= 25^\circ\text{C}$).

II.1.4. Isothermes d'adsorption du BM et du BP

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude cinétique, nous avons entrepris l'étude des isothermes d'adsorption en faisant varier la concentration initiale du colorant dans la solution mise en contact avec une masse d'adsorbant de 0,1 g dans un volume de 100 mL de solution (dose = 1 g/L) pendant un temps de contact d'une heure. La figure IV.6 donne

l'évolution de la quantité des colorants BM et BP adsorbés en fonction de leur concentration initiale sur les composites TiHAp étuvés à 100°C et calcinés à 500°C.

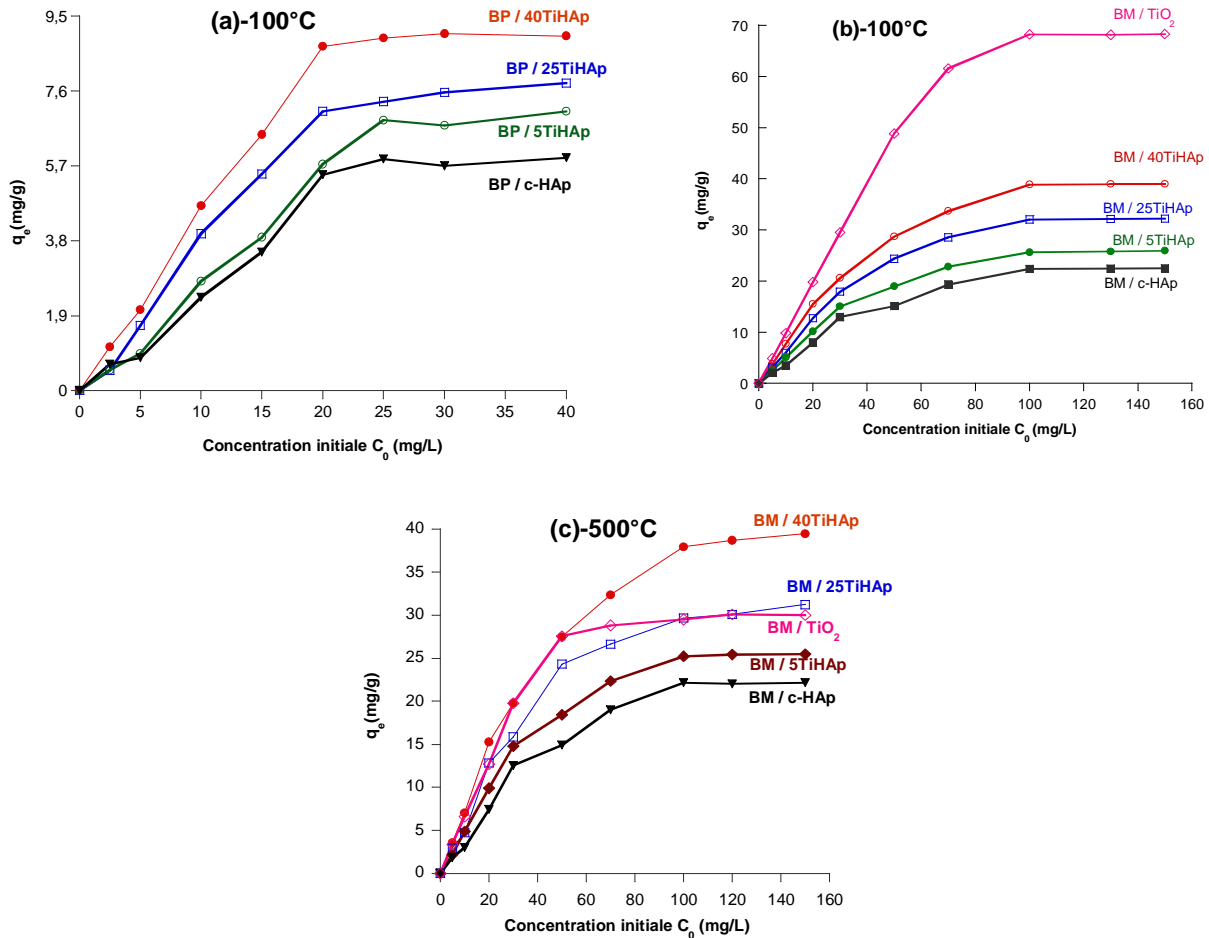


Figure IV.6 : Effet de la concentration initiale du BM et du BP sur le pouvoir adsorbant des composites TiHAp étuvés à 100°C (a et b) et calcinés à 500°C (c).

Les courbes des isothermes d'adsorption montrent une variation de la capacité d'adsorption de deux colorants selon la nature de la matrice absorbante. Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale jusqu'à la saturation ; elle accroît aussi avec le pourcentage en TiO₂ associé à la matrice apatitique, mais d'avantage par le bleu de méthylène que le bleu patenté. L'étude comparative de ces isothermes montre que le pouvoir adsorbant des supports vis-à-vis du bleu de méthylène est plus important que pour le bleu patenté. Ceci est lié certainement à la nature des fonctions caractéristiques de chaque colorant. Nous remarquons aussi que le pouvoir adsorbant des

produits TiHAp étuvés ou calcinés vis-à-vis du BM est presque similaire comme nous avons déjà noté précédemment dans la partie relative à l'étude cinétique. Les capacités d'adsorption expérimentales des différents matériaux étuvés et calcinés sont regroupées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Capacités maximales d'adsorption du BP et du BM sur les matériaux TiHAp étuvés et calcinés à 500°C.

			c-HAp	5TiHAp	25TiHAp	40TiHAp	TiO ₂
q _{e,exp} (mg/g)	BM	100°C	22,87	25,82	32,14	38,92	68,21
		500°C	21,97	25,35	31,21	38,53	30,32
	BP	100°C	5,89	6,88	7,77	9,89	-
S _{BET} (m ² /g) des matériaux étuvés			166	203	203	262	282

D'après ces résultats relatifs à l'adsorption du bleu du méthylène pris comme modèle pour certains colorants sur le système TiHAp, le composite 40TiHAp calciné à 500°C est caractérisé par une forte capacité d'adsorption comparée à celle de TiO₂ traité à la même température. Par contre, la rétention du bleu patenté est très limitée, ce qui nous permettra de chercher une autre technique alternative du traitement du BP à savoir la méthode de la dégradation photocatalytique que nous allons aborder par la suite.

II.1.5. Réutilisation du support

Dans le but de s'assurer que les supports TiHAp conservent leurs propriétés d'adsorption après leur recyclage, des essais successifs de l'adsorption du bleu de méthylène ont été réalisés sur les adsorbants recyclés suite à une calcination à 500°C pendant 3 heures pour brûler la matière organique adsorbée à la surface du support (Figure IV.7). Pour ce faire, une concentration initiale du BM a été prise en gardant les conditions opératoires citées précédemment dans ce mémoire.

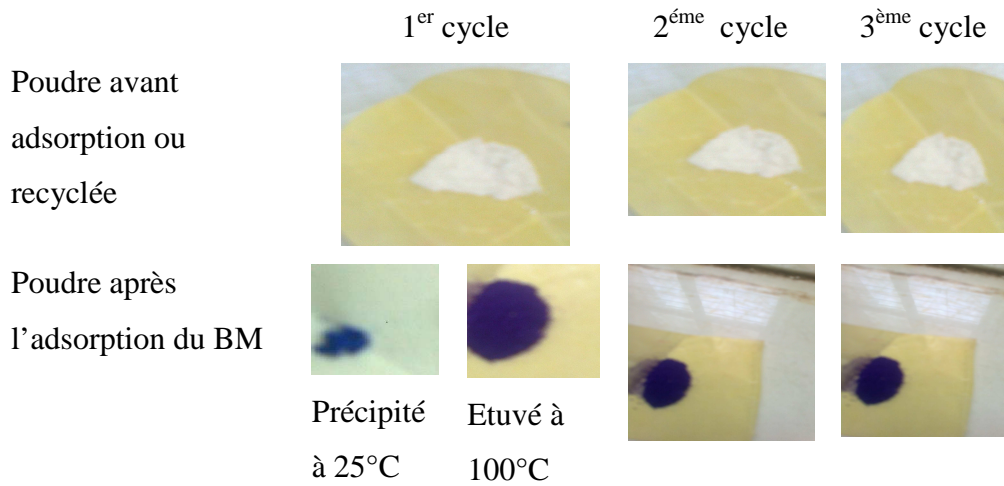


Figure IV.7 : Coloration-décoloration de la poudre durant le processus de recyclage.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.5 et montrent que les capacités d'adsorption des composites TiHAp avant et après leur recyclage sont similaires, ce qui nous permet de conclure que ces adsorbants peuvent être réutilisés plusieurs fois sans que leur efficacité de rétention soit affectée.

Tableau IV.5 : Recyclage des adsorbants phosphatés suite à leur calcination à 500°C après l'adsorption de bleu de méthylène ($C_0 = 20$ ppm, temps = 60 min, $m_{ads} = 2$ g/L).

Poudre	q_e (mg/g)	1 ^{er} cycle (mg/g)	2 ^{ème} cycle (mg/g)
c-HAp	4,343	4,278	4,246
25TiHAp	6,8350	6,799	6,756
40TiHAp	8,391	8,364	8,358

II.2 Cas des médicaments

Pour l'adsorption des médicaments sur les composites du système TiHAp étuvés et calcinés à 500°C, nous avons choisi seulement deux médicaments (ciprofloxacine et ofloxacine), que nous voulons dégrader par la suite. Nous rappelons aussi que la nomination OFL de l'ofloxacine représente en réalité le mélange racémique (R (50%), S (50%)) de ce médicament.

II.2-1 Etude cinétique

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant les isothermes ainsi que sa nature. Cette étude nous permet de déterminer le temps d'équilibre nécessaire au processus

d'adsorption des deux médicaments sur les composites TiHAp étuvés à 100°C et calcinés à 500°C. Les résultats de cette adsorption sont recoupsés sur la figure IV.8.

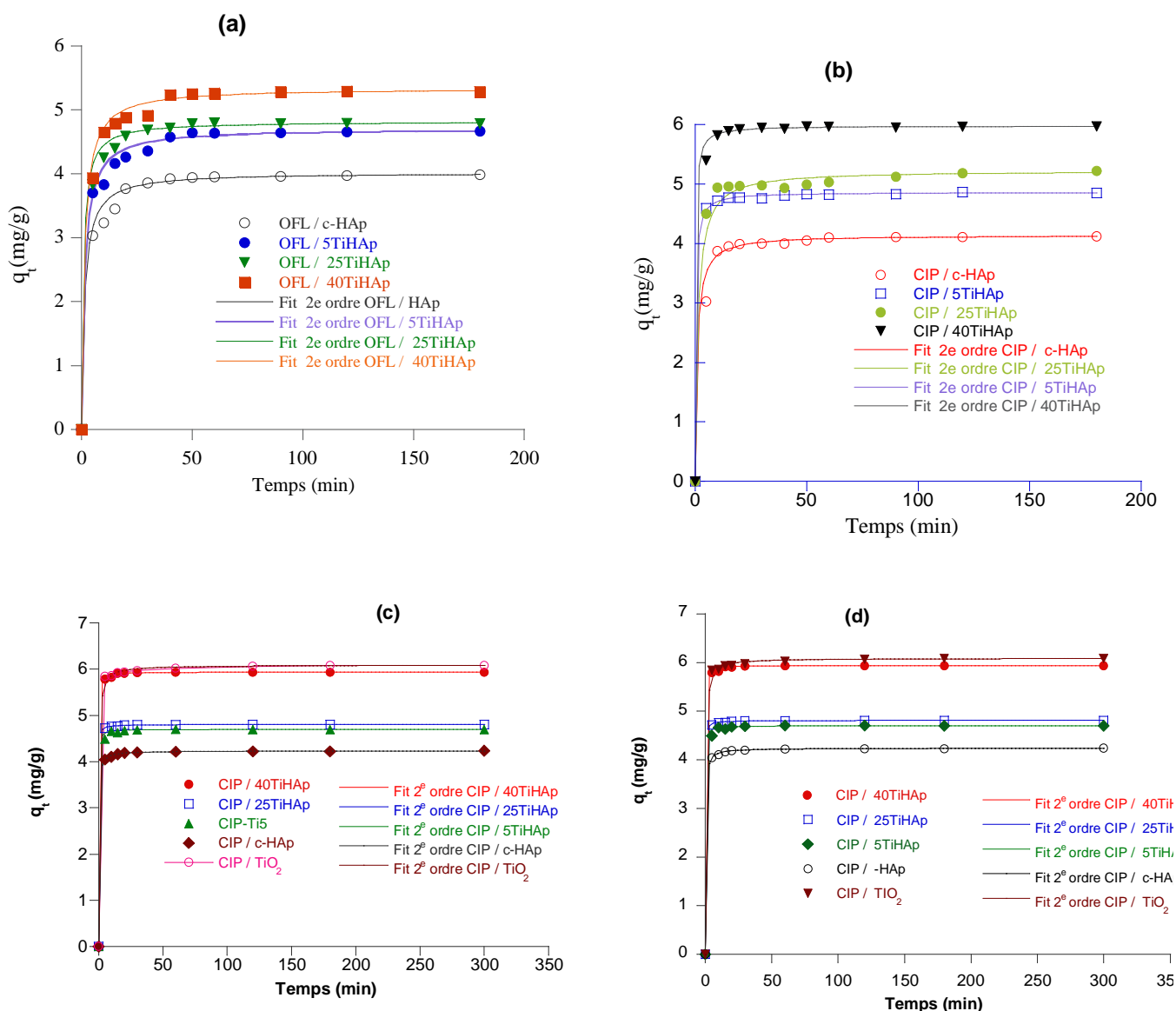


Figure IV.8 : Cinétiques d'adsorption de l'ofloxacin et de la ciprofloxacine sur les composites TiHAp étuvés à 100°C (a et b) et calcinés à 500°C (c et d) et leurs simulations par l'équation du pseudo 2^{ème} ordre (—).

Les résultats obtenus de la figure IV.8 relatifs à l'adsorption des molécules médicamenteuses sur les composites étudiés indiquent que la cinétique d'adsorption est très rapide (environ 10 min). Nous notons aussi que la capacité d'adsorption augmente régulièrement en fonction du pourcentage de TiO₂ introduit dans le système TiHAp (Tableau

IV.6). Il est remarqué que des résultats obtenus sont similaires aussi bien pour les adsorbants étuvés à 100°C que calcinés à 500°C.

Tableau IV.6 : Capacités d'adsorption maximales des médicaments sur les composites TiHAp étuvés et calcinés à 500°C.

			c-HAp	5TiHAp	25TiHAp	40TiHAp
$q_{e,exp}$ (mg/g)	Ciprofloxacin	100°C	4,1	4,8	5,2	6,0
		500°C	4,2	4,6	4,8	6,0
	Ofloxacin	100°C	4,0	4,6	4,8	5,3
		500°C	3,7	4,4	4,6	5,3
S_{BET} (m ² /g)	100°C		166	203	262	282
	500°C		105	147	184	226

Les constantes de vitesse d'adsorption obtenues à partir du modèle du pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre sont données dans les tableaux IV.7 et IV.8. D'après ces résultats, la cinétique d'adsorption des médicaments sur les composites TiHAp étuvés et calcinés à 500°C suit le modèle cinétique d'ordre 2. Les constantes de vitesse k_2 calculées à partir du 2^{ème} ordre varie avec la teneur en TiO₂ dans le composite et sa surface spécifique, ce qui accélère le processus d'adsorption par l'existence de sites actifs à la surface du composite.

Tableau IV.7 : Constantes cinétiques d'adsorption des médicaments utilisés sur les composites TiHAp étuvés à 100°C.

Médicament	Constantes	c-HAp	5TiHAp	25TiHAp	40TiHAp
CIP	k_2 (min ⁻¹)	0,27	0,15	0,62	0,72
	$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	4,20	4,85	5,22	5,97
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999
OFL	k_2 (min ⁻¹)	0,18	0,14	0,25	0,14
	$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	4,00	4,70	4,81	5,34
	R^2	0,9999	0,9999	0,9999	0,9990

Tableau IV.8 : Constantes cinétiques d'adsorption des médicaments utilisés sur les composites TiHAp calcinés à 500°C.

	Modèle	Paramètre	c-HAp	5TiHAp	25TiHAp	40TiHAp
CIP	Pseudo	k_2 (min ⁻¹)	0,98	1,13	2,60	2,86
	second ordre	$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	4,23	4,69	4,80	7,88
		R ²	0,9999	0,9999	1	0,9998
OFL	Pseudo	k_2 (min ⁻¹)	0,085	0,130	0,213	0,240
	second ordre	$q_{e,2}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	3,78	4,54	4,61	5,18
		R ²	0,999	0,9995	0,9999	0,9999

En conséquence, l'étude comparative de l'adsorption des colorants et des médicaments sur les composites TiHAp a été réalisée en régime statique. Les résultats expérimentaux montrent que le taux de décoloration augmente avec la surface spécifique du composite. La décoloration totale des solutions de bleu de méthylène est obtenue par l'utilisation du composite 40TiHAp, alors que la solution du bleu patenté ne se décolore pas totalement. Cependant, la masse du composite nécessaire pour la décoloration des mêmes solutions est de 1 g/L et les deux colorants (BM et BP) s'adsorbent mieux en milieu basique. Enfin, le composite 40TiHAp s'est avéré comme un solide qui a une bonne affinité vis-à-vis des colorants utilisés.

De même, le processus d'adsorption de certains antibiotiques sur les composites TiHAp a montré une bonne efficacité surtout aucun travail, à présent, n'a été décrit dans la littérature. Par conséquent, les composites du système TiHAp peuvent être des agents de dépollution de ce genre de substances contenues dans les effluents industriels.

III. Etude de la dégradation photocatalytique des colorants et des médicaments par les composites TiHAp

III.1. Matériels et Méthodes

Il existe plusieurs réacteurs qui sont utilisés dans les études photochimiques, mais les plus utilisés sont ceux à lampes HPK. Deux types de filtre sont généralement utilisés selon l'expérience. Un filtre en quartz qui laisse passer toutes les longueurs d'ondes émises par la source lumineuse avec un coût onéreux, un filtre en pyrex qui ne laisse passer que certaines longueurs d'ondes. Dans ce travail, nous avons utilisé un réacteur en pyrex dans lequel est placée une lampe à vapeur de mercure haute pression HPK, qui est contenue dans une

enveloppe en pyrex à double paroi permettant son refroidissement par circulation de l'eau (Figure IV.9). Une protection du réacteur par le papier aluminium est nécessaire pour la sécurité de l'opérateur d'une part et pour une bonne obscurité d'autre part.

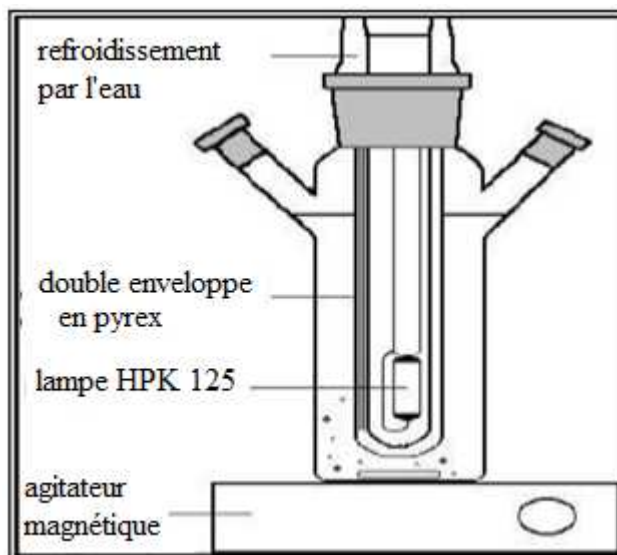


Figure IV.9 : Schéma du réacteur utilisé dans notre étude

Les tests de dégradation photocatalytique nécessitent une lampe UV et un système de réfrigération qui permet d'éviter la surchauffe de la lampe. Les lampes utilisées ont, en général, un spectre d'émission soit de type simulant la lumière du soleil, soit centré à 365 nm. La lampe UV sélectionnée est une lampe Philips HPK 125W dont le spectre d'émission est présenté sur la figure IV.10.

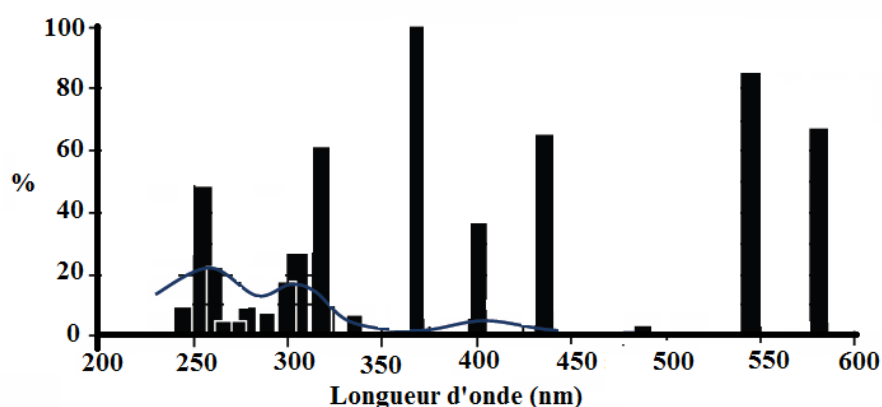


Figure IV.10 : Spectre d'émission de la lampe HPK 125 W.

Le spectre d'émission de la lampe HPK 125W présente un maximum d'énergie à 365 nm et des radiations secondaires de 200 à 600. La lampe UV Philips HPK 125W est un brûleur en quartz à vapeur de mercure à très haute pression.

Pour chaque soluté, nous avons analysé deux types d'échantillons soumis à un rayonnement ultraviolet : l'un sans catalyseur et l'autre avec support photoactif. En absence du catalyseur, aucune réduction de la concentration initiale des polluants en fonction du temps n'est observée, traduisant ainsi l'absence des réactions photochimiques. Par contre, en présence des supports une dégradation considérable des polluants est observée.

III.2. Dégradation photocatalytique des colorants

III.2.1 Etude cinétique

L'étude cinétique des réactions photocatalytiques des polluants ainsi choisis sur les composites TiHAp calcinés à 500°C a été réalisée avec une concentration de 20 mg/L du polluant en présence de 2 g/L du catalyseur soumis à des irradiations UV. Néanmoins avant d'irradier les solutions à dégrader, nous avons laissé la solution en contact du catalyseur sous agitation continue pendant 10 min, temps nécessaire à la rétention des molécules organiques par le catalyseur comme nous avons démontré antérieurement. En suite, des prélèvements effectués à différents intervalles de temps, centrifugés et analysés par spectrophotométrie UV-visible et chromatographie HPLC.

Les résultats obtenus de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène et du bleu patenté à la concentration initiale de 20 mg/L sur différents catalyseurs de TiHAp sont rassemblés sur la figure IV.11.

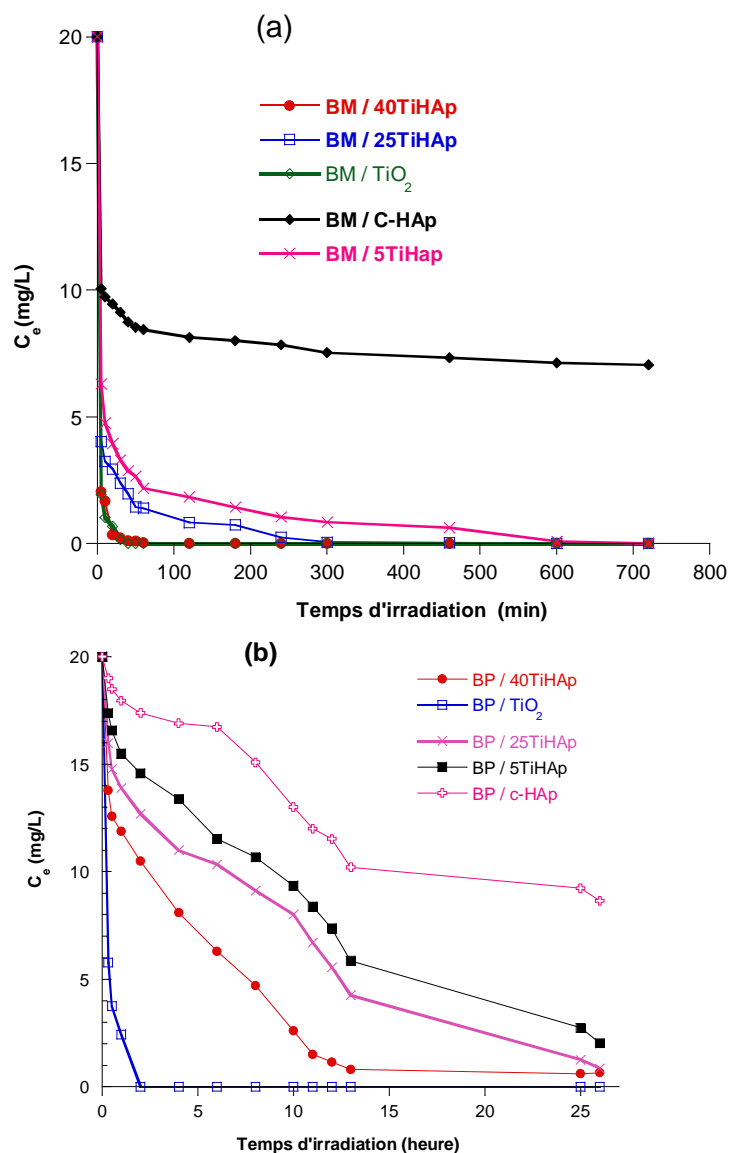


Figure IV.11 : Cinétiques de dégradation du bleu de méthyle (a) et du bleu patenté (b) sur différents catalyseurs TiHAp et TiO₂.

Sous les rayonnements UV issus de la lampe et en présence du catalyseur, la totalité des colorants a été éliminée des solutions contaminées. Cependant, la vitesse de dégradation dépend du type du colorant et de la nature du catalyseur. Dans le cas du bleu de méthylène, la dégradation est très rapide surtout lorsque la teneur en TiO₂ dans le composite est importante. Par contre, la cinétique de dégradation du bleu patenté est très lente et le temps d'irradiation atteint jusqu'à 13 heures pour l'utilisation de 40TiHAp, et qu'il devient aussi amplement lent quand le pourcentage du TiO₂ dans le composite TiHAp est faible.

Contrairement au processus d'adsorption avant 10 min, toutes les poudres des catalyseurs TiHAp après dégradation des molécules du BM deviennent blanches (Figure IV.12), ce qui indique que le bleu de méthylène s'adsorbe à la surface des catalyseurs puis s'est dégradé. Ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées (OH^\bullet, h^+) dans la solution aqueuse irradiée et présence du catalyseur.

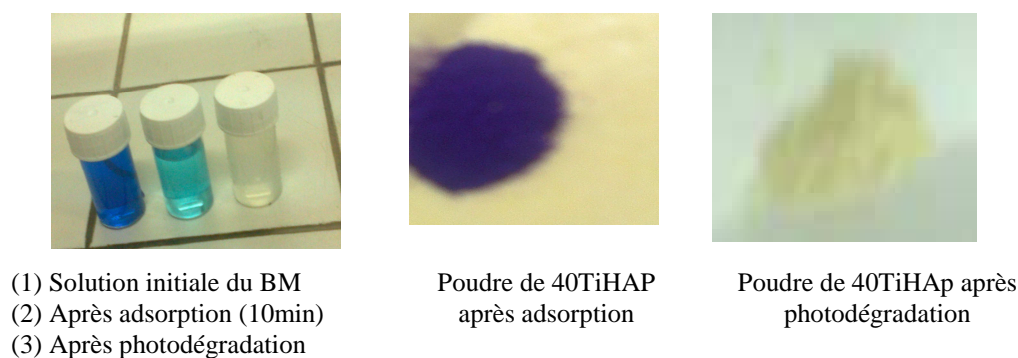


Figure IV.12 : Décoloration de la solution du BM et de la poudre 40TiHAp après sa dégradation photocatalytique.

L'analyse par chromatographie HPLC des solutions après la photodégradation en fonction du temps des deux colorants BM et BP sur les supports TiHAp montre l'apparition de certains produits intermédiaires surtout dans le cas du bleu patenté. Par contre, aucun composé intermédiaire n'a été détecté dans le deuxième colorant (BM) (Figure IV.13). Dans ce cas, il y a deux possibilités à envisager : (i) les sous-produits sont fixés par le catalyseur à surface poreuse surtout l'apatite est un bon adsorbant comme il était démontré auparavant ou (ii) les produits dégradés ne sont pas détectables par chromatographie HPLC, et peuvent être dissimulés dans la phase mobile. L'analyse chimique élémentaire des poudres pourra nous renseigner sur la teneur du carbone provenant des molécules organiques adsorbées sur la matrice apatitique, en plus d'autres techniques seront utiles dans cette étude qui seront parmi les perspectives de ce travail. Sous les conditions expérimentales que nous avons imposées, le bleu patenté présente un temps de rétention égale à 7,85 min. Par contre, nous avons détecté d'autres produits à des temps de rétention vers 2,5 min ; 3,7 ; 4,6 et 6,09 min dont le pic le plus intense est situé à ce dernier temps (Figure IV.13). En se référant à la littérature [137], d'autres produits intermédiaires ont été détectés selon les conditions opératoires utilisées. Dans notre cas, les sous-produits non détectés peuvent être piégés dans la matrice poreuse de l'apatite qui est parmi les objectifs de notre étude.

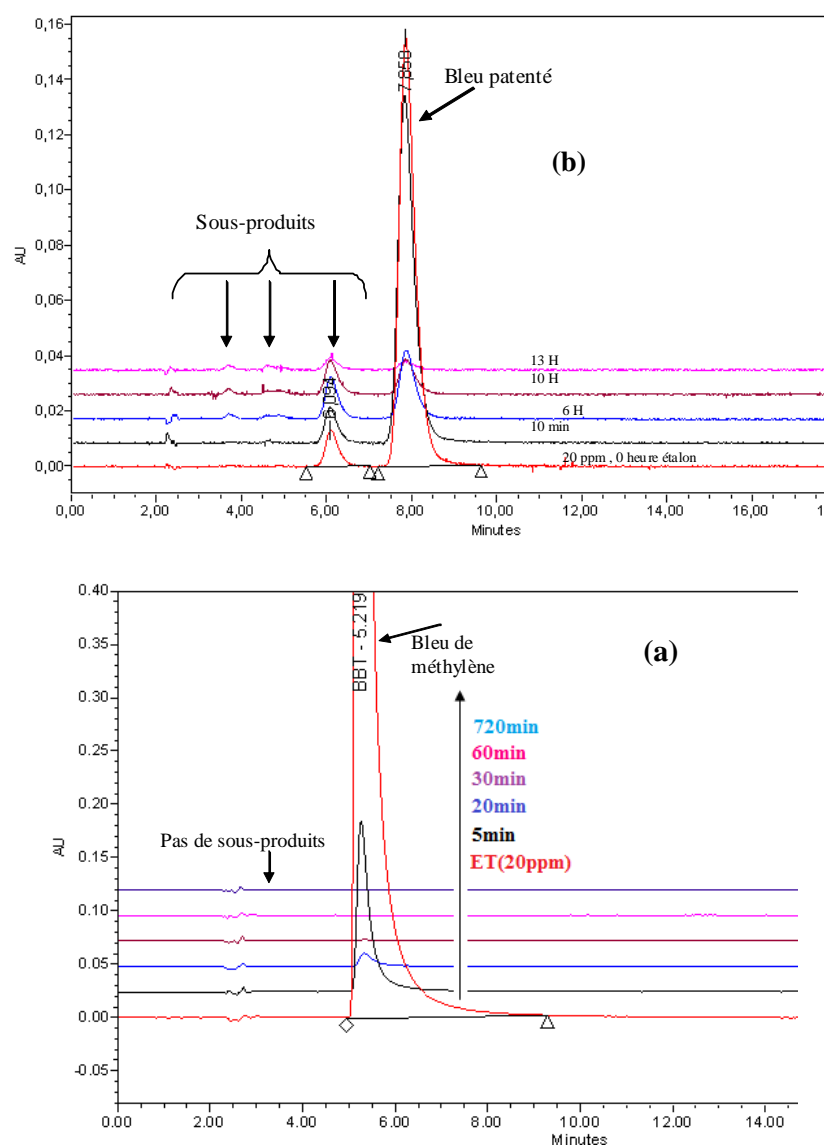


Figure IV.13 : Chromatogrammes HPLC relatifs à la cinétique de dégradation du bleu de méthylène (a) et du bleu patenté (b) montrant les sous produits détectés.

III.2.2 Effet de la concentration initiale

L'étude cinétique de la réaction photocatalytique du bleu de méthylène et du bleu patenté en fonction de la concentration initiale a été réalisée en variant les concentrations initiales de 5 mg/L à 30 mg/L, dont les résultats obtenus sont illustrés par la figure IV.14.

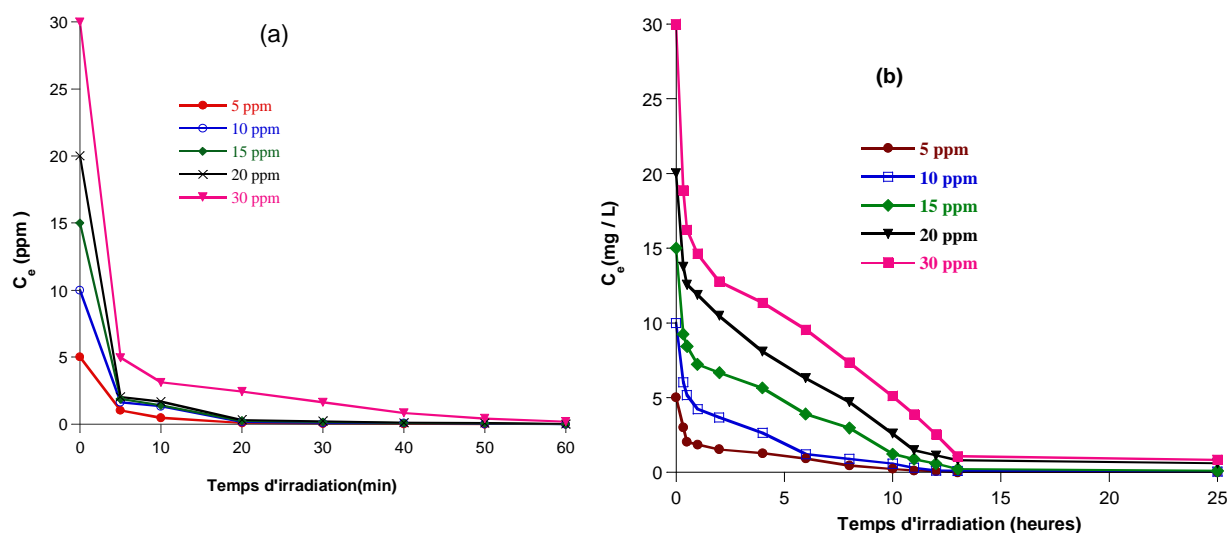


Figure IV.14 : Effet de la concentration initiale du colorant sur la dégradation du bleu de méthylène (a) du bleu patenté (b) par le composite 40TiHAp.

Nous constatons que la dégradation du bleu de méthylène et du bleu patenté en présence de 40TiHAp dépend de la concentration initiale de ces colorants : plus la concentration initiale est importante, plus le temps nécessaire de la décoloration est long surtout dans le cas du bleu patenté comme nous l’avons signalé auparavant.

Par ailleurs, la réactivité catalytique de TiO_2 est fréquemment observée dans le cas de la dégradation des colorants. Après la génération des paires (e^-/h^+) par absorption des photons sur le TiO_2 et l’excitation sous les rayonnements UV des molécules du colorant conduit, en générale, à la production des sous-produits. Dans notre étude, ces métabolites sont fixés par la surface poreuse d’apatite comme le montre les spectres de chromatographie HPLC surtout dans le cas du bleu de méthylène.

III.3. Dégradation photocatalytique des médicaments

III.3.1 Effet de la nature du catalyseur

Dans les mêmes conditions opératoires et on ne varie que la nature du catalyseur avec la teneur en TiO_2 dans le composite, une étude cinétique de dégradation est effectuée. La figure IV.15 donne les résultats obtenus.

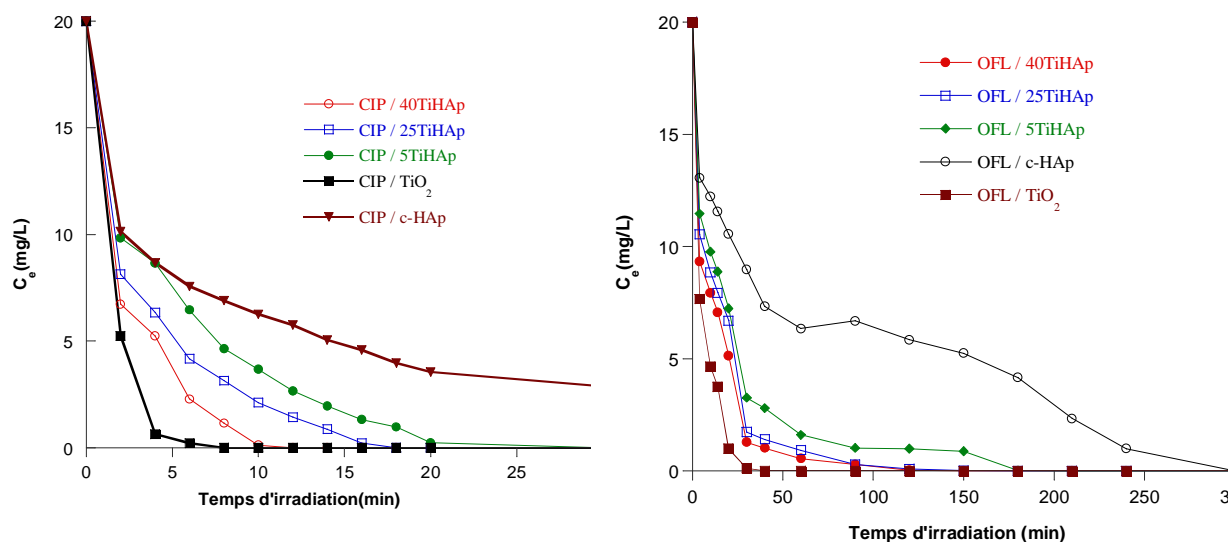


Figure IV.15 : Cinétique de dégradation de la ciprofloxacine et de l’ofloxacine sur les composites TiHAp comparée à TiO_2 .

Nous constatons que l’efficacité de dégradation s’améliore avec le pourcentage en TiO_2 associé à l’apatite. Le temps nécessaire à la dégradation totale de la ciprofloxacine est très court qui est de l’ordre de 10 min pour le cas de 40TiHAp et devient relativement long quand le pourcentage en TiO_2 dans le composite diminue. Par contre, dans le cas de l’ofloxacine, ce temps est prolongé à 90 min (cas de 40TiHAp). D’après ces résultats, le composite 40TiHAp acquérait une bonne efficacité de dégradation photocatalytique vis-à-vis des médicaments (CIP et OFL), sachant que le temps de dégradation est presque identique à celui réalisé en présence du catalyseur TiO_2 . Lorsque le pourcentage en TiO_2 augmente dans le composite, les électrons sont injectés avec une grande efficacité du transfert des électrons vers la bande de conduction de TiO_2 . Ils contribuent aussi à l’augmentation des radicaux et l’accumulation des électrons sur la bande de conduction de TiO_2 . Ceci conduit à la formation des radicaux hydroxyle (OH^\bullet) qui sont utiles à la dégradation du médicament pour former des sous produits instables qui réagissent de même avec les ions hydroxyles ou interagissent efficacement avec les espèces oxydantes OH^\bullet ou $\text{O}_2^{\bullet-}$ pour donner les produits intermédiaires qui sont par la suite fixés par la surface poreuse du composite 40TiHAp comme le montre l’analyse par chromatographie HPLC via l’absence des sous-produits. Par conséquent, le composite 40TiHAp peut substituer le photocatalyseur TiO_2 dans diverses réactions photocatalytiques.

III.3.2 Effet de la concentration initiale sur l'aspect cinétique de dégradation

L'étude cinétique de la photodégradation de la ciprofloxacine et de l'ofloxacine en fonction de la concentration initiale de ces médicaments a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en médicament de 5 à 100 mg/L. La figure IV.16 rapportent les cinétiques de dégradation de chaque médicament supporté sur divers composites du système TiHAp.

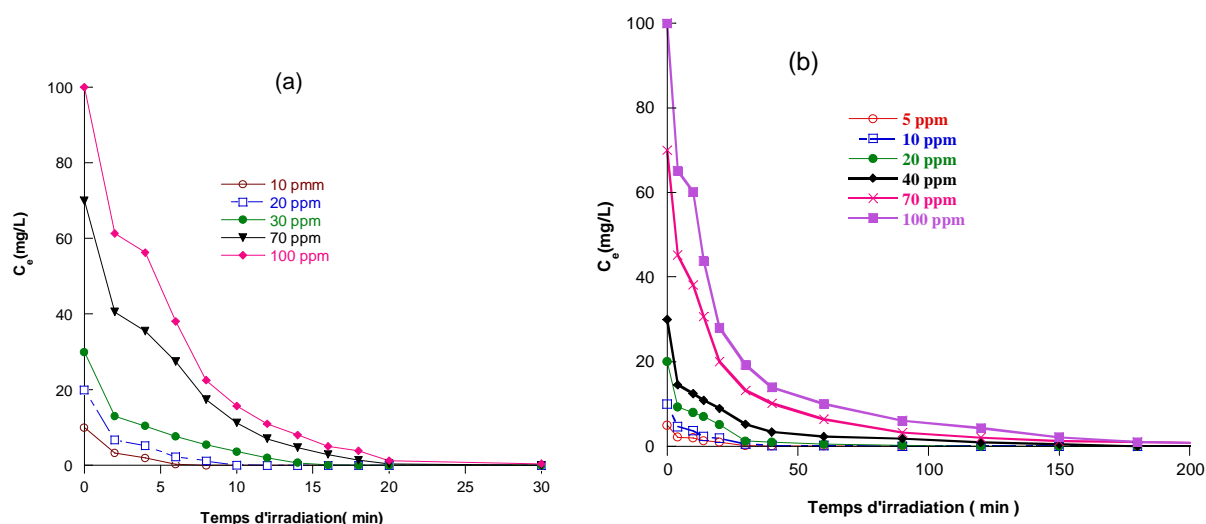


Figure IV.16: Effet de la concentration initiale sur les cinétiques de dégradation de la ciprofloxacine et de l'ofloxacine sur le composite 40TiHAp.

Lorsqu'on irradie la solution, les deux médicaments sont totalement éliminés pour les différentes concentrations. Le temps nécessaire pour l'élimination totale de ces médicaments croît avec la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale du médicament est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition n'est long et la ciprofloxacine se dégrade plus vite (10 min) que l'ofloxacine (90 min). Nous rappelons que la quantité en médicament dans les eaux usées est faible et elle n'atteint pas les concentrations choisies dans cette étude. Cependant, l'eau rejetée peut contenir plusieurs médicaments, mais avec un taux faible (de $\mu\text{g/L}$ à mg/L). Par conséquent, le processus d'adsorption couplée à la photodégradation nous ramène d'une part à dégrader les médicaments et d'autre part à fixer les sous produits qui peuvent être toxiques. Par ailleurs, l'analyse de la toxicité des solutions finales après photodégradation catalysée par les composites TiHAp sera programmée dans les perspectives de ce travail.

Au début d'irradiation UV avec une concentration de 20 ppm de la solution de ciprofloxacine, l'apparition d'une légère coloration jaunâtre des solutions irradiées avec des temps très courts (de 1 min à 8 min) et sa disparition au-delà de 10 min, peut nous renseigner sur la production des molécules intermédiaires et/ou des formes excitées de la ciprofloxacine (Figure IV.17).



Figure IV.17 : Evolution de la coloration des solutions de la ciprofloxacine au cours de sa photodégradation en présence de 40TiHAp.

L'analyse par chromatographie HPLC des solutions de la ciprofloxacine pour des temps d'irradiation courts montre l'existence des produits intermédiaires qui disparaissent rapidement à la fin de la réaction de dégradation photocatalytique (Figure IV.18), tandis que certains persistent dans le cas de la solution de l'ofloxacine jusqu'à une durée de 90 min.

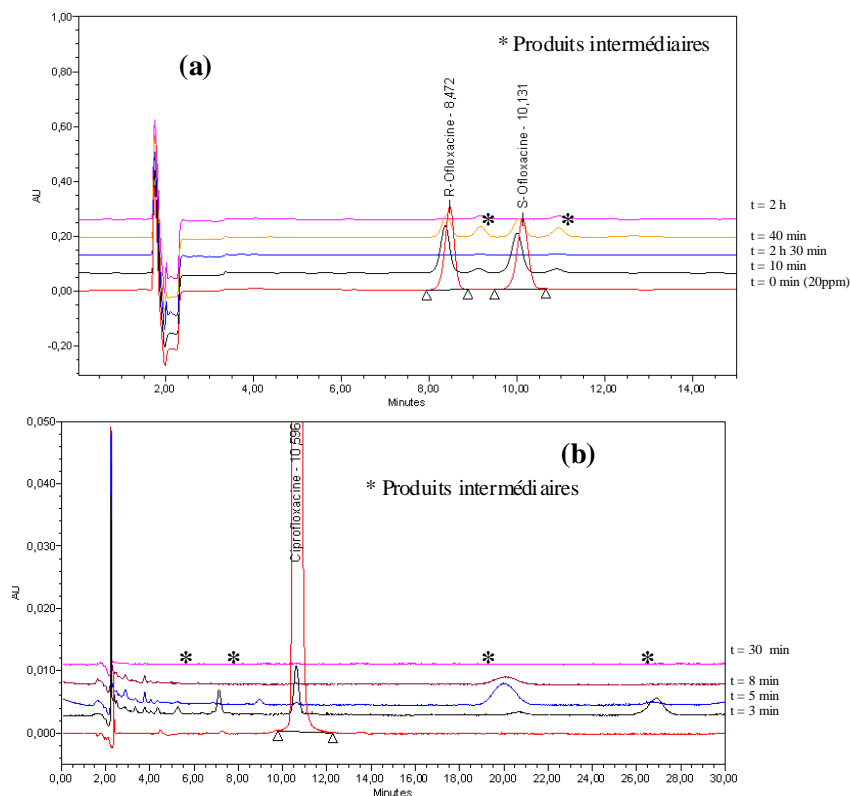


Figure IV.18 : Chromatogrammes HPLC relatifs à l'évolution cinétique de la photodégradation de l'ofloxacin (a) et de la ciprofloxacin (b) en présence de 40TiHAp.

IV. Réutilisation du photocatalyseur

La régénération du catalyseur a été réalisée par un traitement thermique à la température de 500°C pour le but d'assurer que le catalyseur garde son activité photocatalytique. Au cours des tests de dégradation photocatalytique des colorants et des médicaments sélectionnés, les catalyseurs régénérés sont réutilisés pour trois cycles ($C_0=20$ ppm, dose=2 g/L). Les résultats obtenus sont illustrés par la figure IV.19.

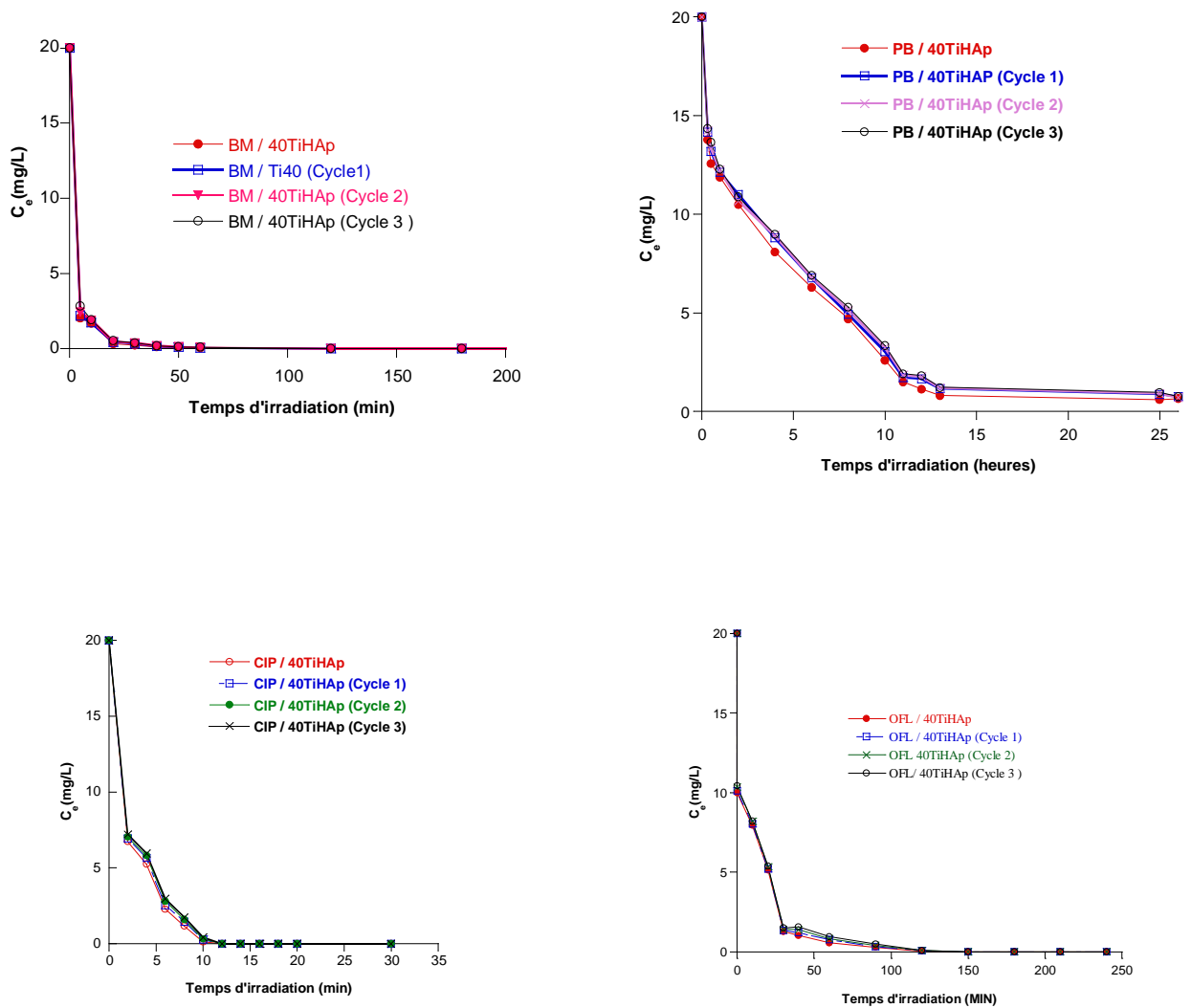


Figure IV.19: Recyclage de 40TiHAp et essais successifs de la photodégradation du bleu de méthylène (a), du bleu patenté (b), de la ciprofloxacine (c) et de l'ofloxacine (d).

La figure IV.19 montre que le catalyseur 40TiHAp peut être réutilisé plusieurs fois sans perdre son efficacité, c'est l'avantage de ce type de matériau du fait que le recyclage permet de réduire le coût et d'éviter la pollution de l'environnement.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail de recherche est la préparation de supports dérivés d'apatite et d'oxyde de titane en vue de les tester comme dépolluants des eaux chargées en composés organiques nocifs. Ainsi, nous avons synthétisé simultanément l'apatite convertie poreuse à partir du phosphate naturel marocain et une hydroxyapatite synthétique à partir des réactifs commerciaux qui nous a servie comme matériau de comparaison. De même, nous avons associé à l'apatite convertie l'oxyde de titane comme agent photoactif capable de dégrader les polluants organiques et fixer les sous produits dégradés sur la structure poreuse de l'apatite associée.

Différentes techniques d'analyses et de caractérisations ont été utilisées pour identifier les phases cristallines et les propriétés structurales et texturales des matériaux préparés à savoir la diffraction des RX, la spectroscopie RMN à l'état solide, l'analyse thermique ATG/ATD, les analyses chimique et la mesure de la surface spécifique. Les résultats obtenus montrent que les matériaux préparés et étuvés à 100°C ont une structure apatitique mal cristallisée avec une phase amorphe de TiO_2 dans le cas des composites du système TiHAp. Néanmoins, l'apparition des phases cristallines de TiO_2 à la température de 500°C rend les supports photoactifs.

L'association TiO_2 -apatite entraîne l'amélioration des surfaces spécifiques des matériaux préparés selon la teneur en TiO_2 . Nous avons remarqué aussi que ces supports photoactifs conservent une part de leur porosité lorsqu'ils sont traités thermiquement à 500°C, ce qui est très bénéfique pour une étude de l'adsorption couplée à la photodégradation des molécules organiques sous les radiations UV.

Les résultats de l'adsorption de la pyridine et du phénol sur le phosphate naturel et les apatites synthétiques c-HAp et p-HAp montrent que l'équilibre est lentement atteint surtout dans le cas de la pyridine, mais il est rapidement atteint pour les colorants et les médicaments étudiés. Le processus d'adsorption a été réalisé en bath à la température ambiante. Nous avons remarqué que le pH et la quantité d'adsorbant ont une influence significative sur la rétention des micropolluants. L'effet du temps de contact « adsorbant-adsorbat » et de la concentration initiale du polluant a été aussi examiné.

L'étude de la cinétique de rétention des composés organiques sur les apatites montre que ce processus est généralement conforme à une cinétique du pseudo second ordre. Ceci est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondants à chaque composé où cette cinétique est contrôlée par la nature du polluant.

Les résultats des isothermes d'adsorption indiquent que la pyridine est mieux fixée par tous les supports utilisés que le phénol, tandis que le bleu de méthylène est mieux retenu que le bleu de patenté. Ceci revient à la nature de la structure de chaque composé en particulier à l'existence des fonctions chimiques capables d'être complexées à la surface des trois apatites que se soit naturelle (PN), modifiée (c-HAp) ou synthétique (p-HAp).

En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des modèles de Langmuir et Freundlich les plus utilisés, nous avons conclu que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption de la pyridine, du phénol et des médicaments par les supports testés. Nous avons conclu aussi que le phosphate naturel possède une bonne affinité vis-à-vis des produits pharmaceutiques. Cette étude a tout d'abord confirmé l'efficacité des apatites naturelles ou synthétiques pour éliminer les substances organiques en particulier les médicaments contenus dans des solutions synthétiques polluées. Les résultats prometteurs du phénomène d'adsorption des composés organiques par le phosphate naturel et les apatites que nous avons synthétisées et caractérisées, nous permettent de penser que ces supports pourraient être de bons agents de dépollution des eaux.

L'étude relative à la photodégradation des colorants et médicaments supportés sur les composites TiHAp calcinés à 500°C a été aussi entreprise dans ce travail après avoir étudié leur processus d'adsorption. Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation photocatalytique en présence et en absence des photocatalyseurs TiHAp. Sous irradiation UV et en l'absence de TiO_2 , aucune diminution de la quantité initiale introduite en colorant et médicament n'est observée. Par contre, en présence simultanée du photoactif TiHAp et des radiations UV, nous notons une disparition totale des espèces organiques étudiées après un temps d'irradiation convenable qui dépend de la nature de la molécule à dégrader et du pourcentage en TiO_2 dans le composite TiHAp. Les particules de TiHAp sont à l'origine de cette activation et qui vont absorber les radiations UV pour donner naissance à des espèces

très réactives qui conduiront à la dégradation de la matière organique contenue dans la solution. Par conséquent, les photocatalyseurs TiHAp calcinés à 500°C possèdent une meilleure activité photocatalytique pour la dégradation des polluants organiques étudiés surtout sur le support 40TiHAp. La dégradation photocatalytique des colorants ou des médicaments est corrélée à l'adsorption de ces espèces sur les catalyseurs TiHAp qui possède un bon pouvoir d'adsorption. L'ensemble de ces résultats, montre que la photocatalyse hétérogène est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux des rejets des unités industrielles pharmaceutiques et de textile.

En parallèle, l'extension de ces approches composites devrait être étendue à d'autres applications. Certains paramètres physico-chimiques n'ont pas pu être explorés faute de temps et/ou d'équipement. Cette complémentarité sera effectuée dans les futurs travaux, pour mettre en valeur les résultats de cette thèse. Par conséquent, ce travail ouvrira de nouvelles pistes pour enrichir la chimie de synthèse et les propriétés de surface des composites TiO₂-apatite pour mieux les valoriser dans d'autres applications.

Références

- [1] M. Bhatia, D. Goyal, Analyzing remediation potential of wastewater through wetland plants, A review, *Environmental Progress and Sustainable Energy* 33 (1 2014), 9-27.
- [2] X. Yu, J .Zuo, X .Tang, R. Li, Z .Li, F. Zhang, Toxicity evaluation of pharmaceutical wastewaters using the alga *Scenedesmus obliquus* and the bacterium *Vibrio fischeri*, *Hazardous Materials* 266 (2014) 68-74.
- [3] A. Abdel-Aty, M. El-Dib, M. Badawy, Toxicity of pesticide industrial wastewater to the green alga *Scenedesmus obliquus*, *Pakistan Journal of Biological Sciences* 9 (2006) 563-567.
- [4] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites ,*Water Research* 18 (1984) 1501-1507.
- [5] M. Mouflih, A. Aklil, S. Sebti, Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate, *J. Hazard. Mater.B* 119 (2005) 183-188.
- [6] Z. Elouear, J. Bouzid, N. Boujelben, M. Feki, F. Jamoussi, A. Montiel, Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials* 156 (2007) 412-420.
- [7] C. Xinde, Q. Ma Lena, R. Rhue Dean, S. Appel Chip, Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock, *Environmental Pollution* 131 (2004) 435-444.
- [8] M. Sarioglu, O. May, Y. Cebeci, Removal of copper from aqueous solutions by phosphate rock, *Desalination* 181 (2005) 303-311.
- [9] M. Prasad, H. y. Xu, S. Saxena, Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 221–229.

- [10] S. Saoiabi, K. Achelhi, S. Masse, A. Saoiabi, A. Laghzizil, T. Coradin. Organo-apatites for lead removal from aqueous solutions: A comparison between carboxylic acid and aminophosphonate surface modification, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 419 (2013) 180-185.
- [11] S. Saoiabi, S. El Asri, A. Laghzizil, A. Saoiabi, J.L. Ackerman, T. Coradin Lead and zinc removal from aqueous solutions by aminotriphosphonate-modified converted natural phosphates, *Chemical Engineering Journal* 211–212 (2012) 233-239.
- [12] K. Achelhi, S. Masse, G. Laurent, C. Roux, A. Laghzizil, A. Saoiabi, and T. Coradin Ultrasound-Assisted Synthesis of Mesoporous Zirconia-Hydroxyapatite Nanocomposites and Their Dual Surface Affinity for $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Ions, *Langmuir* 27 (2011) 15176-84.
- [13] S. El Asri, Thèse (2009), Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Université Mohammed V-Agdal Rabat Maroc
- [14] S. Saoiabi Thèse (2011), Matériaux fonctionnels à base de phosphate de calcium à applications environnementales, Université Mohammed V-Agdal Rabat,
- [15] S. El Asri, A. Laghzizil, A. Saoiabi, A. Alaoui, K. El Abassi, R. M'hamdi, T. Coradin, A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 35 (2009) 73-78.
- [16] E. Zawlotzki guivarch, Thèse (2004), Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton", Université de Marne-La-Vallée France
- [17] X. Zhao, G. Lu, G. Millar, A. Whittaker, H. Zhu, *Phys. B. Chem.* 101 (1997) 6225-6531.
- [18] Z. Rawajfih, N. Najwa, Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactantmodified bentonite, *J. Colloid and Interface Science* 298 (2006) 39-49.

- [20] S.Hadj, N. Bouhelassa, M. Bekkouche, A. Boultif, Study of photocatalytic degradation of phenol, *Desalination* 166 (2004)347-354.
- [21] H. Bouyarmane, S.El Asri, A.Rami, C. Roux, M. A. Mahly, A.Saoiabi, T.Coradin, A. Laghzizil, Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatites as low cost sorbents: influence of porosity and surface interactions, *Journal of Hazardous Materials*,181 (2010) 736-741.
- [22] D. Lataye, I. Mishra, I. Mall, Adsorption of 2-picoline onto bagasse fly ash from aqueous solution, *Chemicals, J. Am. Water works. Assoc.* 55 (1963) 913 - 916.
- [23] K. Padolev, S. Mudlair, R. Pandey, Heterocyclic nitrogenous pollutants in the in the environment and their treatment options, *Bioresource Technology* 99 (2008) 4029-4043.
- [24] L. Weiping, A.Pusino, F. Zhuo, C. Gessa, Adsorption of herbicide triclopyr on homoionic clays, *Journal of Environmental Sciences (China)* (1995) 385-390.
- [25] T. homas B. Gaines, Acute toxicity of pesticides, *Toxicology and Applied Pharmacology* 14 (1969) 515-534.
- [26] G. Xu, F. Zheng, R. Guo, The effects of different adsorbents from orange peel on the pesticide furadan, *Advanced Materials Research* 881-883 (2014) 584-588.
- [27] B. Paul, W. Martens, R. Frost, Immobilised anatase on clay mineral particles as a photocatalyst for herbicides degradation, *Applied Clay Science* 57(2012) 49-54.
- [28] W. Chu, C. Wong, Study of herbicide alachlor removal in a photocatalytic process through the examination of the reaction mechanism, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 5027-5031.
- [29] J. Garcia, K. Takashima, Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155 (2003) 215-222.

- [30] D. Dumitriu, A.R. Bally, C. Ballif, P.E. Schmid, R. Sanjines, F. Lévy, V.I. Parvulescu, *Appl Catal. B : Environ.* 25 (2000) 83-92.
- [31] Z. Boubberka, S. Kacha, M. Kameche, S. ELMaleh, Z. Derriche, Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays. *J. Hazard. Mater* 119 (2005) 117-124.
- [34] P.P.C Faria., J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.* 38 (2004) 2043-2052.
- [35] V.Gomez, M.S. Larrechi, M.P. Callao, Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon, *Chemosphere* 69 (2007) 1151-1158.
- [36] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review *Environment International* 30 (2004) 953–97
- [37] S. Kacha., Z. Derriche, S. EL Maleh, Equilibrium and kinetics of color removal from dye solutions with bentonite and polyaluminum hydroxide. *Water Environ. Res.* 75 (2003) 15-20.
- [38] V.Gupta, K. Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313-2342.
- [39] P. K. Baskaran, B.R. Venkatraman, S. Arivoli, Adsorption of malachite green dye by acid activated carbon - Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *E-Journal of Chemistry* 8 (2011) 9-18.
- [40] W.Z. Tang, Z. Zhang, H. Au, M.O. Quintana, et D.F. Torres. TiO₂/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions. *Environ. Technol.* 18 (1997) 1-12.
- [41] Y. Wang, Solar photocatalytic Degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension *Wat. Res* 34 (2000) 990-994.
- [42] S. Zheng, Q. Huang, J. Zhou, et B. Wang, A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution. *J. Photochem. And Photobio. A : Chemistry* 108 (1997) 235-238.

- [43] N. Deng, F.Luo, F.Wu, M. Xiao, et X. Wu, Discoloration of aqueous reactive dye solutions in UV/Fe^o system, *Wat. Res* 34 (2000) 2408-2411.
- [44] I.T Peternel, K. Natalija, M. L. Ana, M.K. Hrvoje, Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution, *J. Hazardous Materials* 148 (2007) 477-484.
- [45] R.A. Figueroa, A.A. Mackay, Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils, *Environmental Science and Technology* 39 (17) (2005) 6664-6671.
- [46] Y. AL-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, et M.N. Ahmad, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Wat. Res* 34 (2000) 927-935.
- [47] I. Arslan, A.I. Balcioglu, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: A comparative study. *Dyes and pigments* 43(1999) 95-108.
- [48] H. Chun, et Y. Wang, Decolorisation and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater, *Chemosphere* 39 (1999) 2107-2115.
- [49] P. V. Messina Pablo, C. Schulz, Adsorption of reactive dyes on titania–silica mesoporous materials Paula Available online, *J. Colloid and Interface Science* 299 (2006) 305–320.
- [50] H.Chun, Y. Wang, H. Tang Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalytic of azo dyes, *Applied catalysis B : Environmental* 30 (2001) 277-285.
- [51] S.J. ALLEN, Q. GAN, R. MATTHEWS et P.A. JOHNSON, Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *J. Colloid Interface Sci.* 286 (2005)101-109.
- [52] N. Barka, S. Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Ait-Ichou, Photocatalytic degradation of patent blue V by supported TiO₂: Kinetics, mineralization, and reaction pathway *Chemical Engineering Communications* 198 (2011) 1233-1243.

- [53] Z. Rais, A. Kherbeche , M. Hadji, A. Chagroune, Elimination des colorants textiles par les apatites mal cristallisée, *ann. Chim. Sci. Mat* 26 (2001) 345- 351.
- [54] A.M. Christensen, F. Ingerslev, A. Baun, Ecotoxicity of mixtures of antibiotics used in aquacultures, *Environ Toxicol Chem* 25 (2006) 2208- 2215.
- [55] M. Cleuvers, Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects, *Toxicol Lett* 142 (2003)185-194.
- [56] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals , *Aquatic Toxicology* 76 (2006) 122-159.
- [57] Z. Aksu et O. Tunc, Application of biosorption for Penicilline G removal: comparison with actived carbon, *Process Biochem* 40 (2005) 831-847.
- [58] M. Castegnaro , S. Hansel, Les médicaments anticancéreux dans les effluents hospitaliers et domestiques, *Environ Risques Santé* 5 (2006) 266-274.
- [59] M. Crane, C.Was, T. Boucard, Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals, *Sci Total Environ* 367 (2006) 23-41.
- [60] R. Andreozzi, R. Marotta, N.Paxéus, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere* 50 (2003) 1319-1330.
- [61] T.A. Ternes , M.Meisenheimer, D.McDowell, F. Sacher, H.-J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, (...), N. Zulei-Seibert, Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environmental Science and Technology* 36 (2002) 3855-3863.
- [62] D. Bendz, NA. Paxéus, TR. Ginn, FJ. Loge Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden, *J Hazard Mater* , 122 (2005) 195-204.

- [63] J.P. Bound, N. Voulvoulis, Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom, *Environ Health Perspect* 113 (2005) 1705-1711.
- [64] S.A.E. Kools, A.B.A.Boxall, J.F.Moltmann, G. Bryning, J.Koschorreck, T. Knacker, A ranking of European veterinary medicines based on environmental, risks (Review) *Integrated Environmental Assessment and Management* 4 (2008) 399-408.
- [65] H. Fenet, E. Gomez, M. Leclerc, C. Casellas, Devenir des médicaments dans l'environnement, *Environ Risques Santé* 5 (2006) 243-247.
- [66] A. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas,. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere* 50 (2003) 1319-1330.
- [67] H. Fenet, E. Gomez, M. Leclerc, C. Casellas, Fate of drugs in the environment, Devenir des médicaments dans l'environnement, *Environnement, Risques et Sante* 5 (2006) 243-247.
- [68] K. Kümmerer, A. Al-Ahmad, V. Mersch-Sundermann, Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere* 40 (2000) 701-710.
- [69] A.C. Alder, C.S. Mc Ardell, E.M. Golet, S. Ibric, E. Molnar, N.S. Nipales, W. Giger, Occurrence and fate of fluoroquinolone, macrolide, and sulfonamide antibiotics during wastewater treatment and in ambient waters in Switzerland, *ACS Symposium Series*, 791 (2001) 56-69.
- [70] A. Göbel, C.S. Mc Ardell, B. Joss, H. Siegrist, W. Giger, Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies, *Sci Total Environ* 372 (2007) 361-371.
- [71] A.J. Watkinson, E.J. Murby, S.D. Costanzo, Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling, *Water Res* 41 (2007) 4164-4176.

- [72] D.Vasudevan, G.L. Bruland, B.S.Torrance, V.G. Upchurch, A.A.MacKay, pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption, *Geoderma*, 151 (2009) (3-4) 68-76.
- [73] C.-J. Wang, Li.Z. Jiang, W.-T. Jean, J.-S. Liu, C.-C. Cation exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 309-314.
- [74] Q.Wu, Z. Li, H. Hong, K.Yin, L.Tie, Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite, *Applied Clay Science* 50 (2010) 204-211.
- [75] B. Prithivi, N. M. Hackett, R. G. Hart, E.M. Lignowski., Imazaquin herbicide. In: *The imidazolinones herbicides* D.L. Shaner ET S.L. O'connor (eds), CRC B Raton, FL, 211, 1991.
- [76] M. M. Loux, R. A. Liebl and F. W. Slife. Adsorption of imazaquin and imazethapyr on soils, sediments and selected adsorbents, *J.Weed Sci.* 37 (1989) 712-718.
- [77] Z. Huichun, H. Ching-Hua, Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite, *Chemosphere* 66 (2007) 1502–1512.
- [78] E.Srasra, F.Bergaya, H. Van Damme, N.K. Ariguib, Surface properties of an activated bentonite - Decolorisation of rape-seed oils, *Applied Clay Science* 4 (1989) 411-421.
- [79] A.H. Gemeay, A.S. El-Sherbiny, A.B. Zaki, Adsorption and kinetic studies of the intercalation of some organic compounds onto Na⁺-montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 245 (2002) 116-125.
- [80] S. Guiza, M. Bagane, A.H. Al-Soudani, H.B. Amore, Adsorption of basic dyes onto natural clay, *Adsorption Science and Technology* 22 (2004) 245-256.
- [81] B. D'Abrosca, A. Fiorentino, A. Izzo, G. Cefarelli, MT. Pascarella, P. Uzzo, P. Monaco, Phytotoxicity evaluation of five pharmaceutical pollutants detected in surface water on

germination and growth of cultivated and spontaneous plants, *J Environ Sci Health* 43 (2008) 285-294.

[82] A. Al-Ahmad, F.D. Dashner, K. Kümmerer, Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria, *Arch Environ Contam Toxicol*, 37(1999) 158-163.

[83] Q.Wu, Li, Z. Hong, H, Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite, *Applied Clay Science* 74 (2013) 66-73.

[84] J. Gao, J.A. Pedersen, Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals, *Environmental Science and Technology* 39 (24) (2005) 9509-9516.

[85] H. Zhang, C.-H. Huang, Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite, *Chemosphere* 66 (2007) 1502-1512.

[86] H. Zhang, W-R. hen, C.-H. Huang, kinetic modeling of oxidation of antibacterial agents by manganese oxide, *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 5548-5554.

[87] Q.Wu, Z. Li, H. Hong, Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite, *Applied Clay Science* 74 (2013) 66-73.

[88] R.A. Figueroa, A. Leonard, A.A. Mackay, Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays, *Environmental Science and Technology* 38 (2004) 476-483.

[89] A.J. Carrasquillo, G.L. Bruland, A.A. Mackay, D. Vasudevan, Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: Influence of compound structure, *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 7634-7642.

[90] A.B. Boxall, P. Blackwell, R. Cavallo, P. Kay, J. Tolls, The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems, *Toxicol. Lett.* 131 (2002) 19-28.

[91] M.Dai, Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon, *Journal of Colloid and Interface Science* 198 (1998) 6-10.

[92] A.M. Youssef, T.M. Ghazy, T. El-Nabarawy, Moisture sorption by modified-activated carbons, *Carbon* 20 (1982) 113-116.

[93] O.P. Mahajan, A. Youssef, J. Walker, Surface-treated activated carbon for removal of ammonia from water, *Separat. Sci.* 13 (1978) 487-500.

[94] Th. El-Nabarawy, N.Sh.Petro, S. Abdel-Aziz, Adsorption Characteristics of Coal-based Activated Carbons. II. Adsorption of Water Vapour, Pyridine and Benzene, *Adsorption Science and Technology* 15 (1997) 47-57.

[95] K.W. Goyne, J. Chorover, J.D. Kubicki, A.R. Zimmerman, S.L. Brantley, Sorption of the antibiotic ofloxacin to mesoporous and nonporous alumina and silica, *Journal of Colloid and Interface Science* 283 (2005) 160-170.

[96] K.W. Goyne, A.R. Zimmerman, B.L. Newalkar, S. Komarneni, S.L. Brantley, J. Chorover, Surface charge of variable porosity Al_2O_3 and SiO_2 adsorbents, *Journal of Porous Materials* 9 (2002) 243-256.

[97] K.W. Goyne, J. Chorover, A.R. Zimmerman, S. Komarneni, S.L. Brantley, Influence of mesoporosity on the sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto alumina and silica *Journal of Colloid and Interface Science* 272 (2004) 10-20.

[98] D. E. Hunt, J. K. HUNT, Adsorption of the antibiotic actinobolin by hydroxyapatite *Arch Oral Biol.* 25 (1980) 43-434.

[99] W. Tang, J. Zhaa, B. Sha, H. Liu, Adsorption and drug release based on β -cyclodextrin-grafted, hydroxyapatite composite, *Journal of Applied Polymer Science* 127 (2013) 2803-2808.

[100] B. Macías, M.V. Villa, I. Rubio, A. Castiñeiras, J. Borrás, Complexes of Ni(II) and Cu(II) with ofloxacin: Crystal structure of a new Cu(II) ofloxacin complex, *Journal of Inorganic Biochemistry* 84 (2001) 163-170.

- [101] M. EL Azzouzi. Persistence, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de doctorat d'état.(1999), Université Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc.
- [102] P.M. Badot, G. Crini. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés Membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Université Franche - Comté. 2007, 339.
- [103] Y.Yoshida, E. Sato, R. Moroi, Photodegradation products of levofloxacin in aqueous solution *Arzneimittel-Forschung/Drug, Research* 43 (1993) 601-606.
- [104] C. Karunakaran, P. Anilkumar, Semiconductor-catalyzed solar photooxidation of iodide ion, *J. Molecular Catal. A: Chem.* 265 (2007) 153-158.
- [105] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 157 (2003) 47-53.
- [106] F. Sunada, A. Heller, Effects of water, salt water, and silicone overcoating of the TiO₂ photocatalyst on the rates and products of photocatalytic oxidation of liquid 3-octanol and 3-octanone *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 282-286.
- [107] N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, Influence of carbon black as an adsorbent used in TiO₂ photocatalyst films on photodegradation behaviors of propyzamide, *J. Catal.* 177 (1998) 240-246.
- [108] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115.
- [109] E. Pelizzetti, C. Minero, Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles *Electrochimica acta* 38 (1993) 47-55.
- [110] C. Reyes, J. Fernández, J. Freer, M.A.Mondaca, C. Zaror, S. Malato, H.D. Mansilla, J., Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis, *Journal of Photochemistry_and_Photobiology A: Chemistry* 184 (2006) 141-146.

- [111] S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone, Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions: V. Photomineralization of lactam ring-pendant polyvinylpyrrolidone at titania/water interfaces, *J. Photochem. A. Photobiol.* 138 (2001) 69-77.
- [112] Tias Paul, Michael C. Dodd, Timothy J. I activity, Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity, *Water Research* 44 (2010) 3121 – 3132.
- [113] L.K. Zainal, M.Z. Hui, Y.H. Hussein, A.H. Taufiq-Yap, Abdullah, I. Ramli, Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps, *J. Hazard. Mater. B* 125 (2005) 113-120.
- [114] W.S. Kuo, P.H. Ho, Solar photocatalytic decolorization of dyes in solution with TiO₂ film, *Dyes Pigments* 71 (2006) 212-217.
- [115] A. Danion, J. Disdier, C. Guillard, O. Paissé, N. Jaffrezic-Renault, Photocatalytic degradation of imidazolinone fungicide in TiO₂-coated optical fiber reactor *Appl. Catal. B: Environ* 62 (2006) 274-281.
- [116] M.M. Haque, M. Muneer, Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide, *J. Environ. Managenent.* 69 (2003) 169-176.
- [117] J.C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier, Amsterdam (1994).
- [118] A. Aklil, M. Mouflih, S. Sebti, Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 112 (2004) 183-190.
- [119] Z. Raïs, A.Kherbeche, M. Hadji, A.Chaqroune, Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite, *Ann. Chim. Sci. Mat* 26 (2001) 345- 351.

[120] A. Laghzizil, M. Mekkaoui, M. Ferhat, P. Barboux, Sorption of tribenuron-methyl onto apatite minerals *Toxicological and Environmental Chemistry* 81 (2001) 9-11.

[121] Y. Xu, F.W. Schwartz, S.J. Traina, Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1472- 480.

[122] N. Barka, A. Nounah, A. Assabbane, Y. Ait Ichou, L'adsorption des colorants textiles sur l'hydroxyapatite mal cristallisée, *COVAPHOS II* 4 (2006).

[123] Z. Elouear, J. Bouzid, N. Boujelben, M. Feki, F. Jamoussi, A. Montiel, Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials*, 156 (2007) 412-420.

[124] W. Zheng, X.M. Li, Q. Yang, G.-M Zeng, X. Shen, Y. Zhang, J. Liu, Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2004) 534-539.

[125] A. Bahdod, S. El Asri, A. Saoiabi, T. Coradin, A. Laghzizil, Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties, *Water Res.* 43 (2009) 313-318.

[126] L El Hammari, H. Merroun, T. Coradin, S. Cassaignon, A. Laghzizil, A Saoiabi Mesoporous hydroxyapatites prepared in ethanol-water media: Structure and surface properties, *Materials Chemistry and Physics* 104 (2007) 448-45.

[127] S. El Asri, A. Laghzizil, A. Alaoui, A. Saoiabi, R. M'Hamdi, K. EL Abbassi and A.Hakam, Structure and thermal behaviours of Moroccan phosphate rock, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 95 (2009)11-15.

[128] S. El Asri, A. Laghzizil, A. Saoiabi, A. Alaoui, K. El Abassi, R. M'hamdi, T. Coradin, A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 35 (2009) 73-78.

- [129] N. Barka, S. Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Ait-Ichou, Photocatalytic degradation of patent blue V by supported TiO₂: Kinetics, mineralization, and reaction pathway, *Chemical Engineering Communications* 198 (2011) 1233-1243.
- [130] K.E. Karakitsou, X.E. Verykios, Influence of catalyst parameters and operational variables on the photocatalytic cleavage of water, *Journal of Catalysis* 134(1992) 629-634.
- [131] Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissiere, S. Illia, C. Sanchez, Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO₂ films: Effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 77-82.
- [132] A. Hu, M. Li, C. Chang, D. Mao, Preparation and characterization of a titanium-substituted hydroxyapatite photocatalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 267 (2007) 79–85
- [133] K. Achelhi, Thèse (2012), Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux, Université Mohammed V-Agdal Rabat Maroc.
- [134] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Der Sogenannten adsorption geloster stoffe Kungliga Svenska Vetenska psalka de Miens Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [135] Y.S. Ho, G. Mc Kay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem* 34 (1999) 451–459.
- [136] I. Langmuir, The adsorption of gasses on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1916) 1361-1368.
- [137] H. M. F. Freundlich, Uber die adsorption in losungen, *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385-470.
- [138] N. Barka, Thèse (2008), L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Faculté des Sciences d'Agadir-Maroc.

Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite

Résumé

Cette étude porte sur l'adsorption et la photodégradation des substances organiques nocives en solution par le phosphate naturel marocain et des matériaux composites du système mixte TiO₂-apatite. L'association de TiO₂ à l'apatite permet de contrôler la porosité et la composition chimique de la surface des matériaux préparés et de conférer à ces matériaux un caractère photoactif vis-à-vis de la dégradation des polluants organiques. Après la préparation et la caractérisation des apatites associées à TiO₂, le processus d'adsorption a été réalisé en bath à la température ambiante. Les divers paramètres qui affectent le processus d'adsorption de la pyridine, du phénol, du bleu de méthylène, du bleu patenté et de certains antibiotiques (amoxicilline, ciprofloxacine, sulfaméthoxazole et ofloxacine) ont été déterminés dans ce travail. Dans les conditions opératoires choisies au cours de cette étude, nous avons pu mettre en oeuvre une bonne affinité chimique du phosphate naturel marocain et ses dérivés de structure apatitique vis-à-vis de certains polluants organiques sélectionnés. De cette étude, nous avons pu conclure que la plus grande capacité d'adsorption et de dégradation est celle du composite 40TiHAp quelque soit la nature des molécules organiques adjacentes. Une corrélation entre les propriétés de surface, d'adsorption et de photodégradation de ces matériaux est établie.

Mots clés : Phosphate naturel, apatites, polluants organiques, adsorption, photodégradation

Study of adsorption and photodégradation processes of organic pollutants supported on TiO₂-Apatite composites

Summary

This work is dedicated to the adsorption and photodegradation of harmful organic substances by calcium phosphate-based materials. A natural Moroccan phosphate and novel photoactive TiO₂-hydroxyapatite composites were evaluated. The different parameters that affect the sorption of pyridine, phenol, methylene blue, patent blue and four antibiotics (amoxicillin, ciprofloxacin, ofloxacin and sulfamethoxazol) were studied. Specific operating conditions were identified where the natural Moroccan phosphate and its derivative apatite had high surface affinity for selected organic pollutants. Association of nanoscale TiO₂ with hydroxyapatite could enhance the sorption properties of the materials and confers them interesting photodegradation properties (40TiHAp). A correlation between the surface properties, the sorption behavior and the photodegradation capacity of these composites could be established.

Keywords: Natural phosphate, apatites, organic pollutants, adsorption, photodegradation

DOCTORAT

Discipline : **Chimie**

Spécialité : **Matériaux et Environnement**

(CEDESTR): **Centre d'Etudes Doctorales en Sciences et Technologies de Rabat**

Titre : Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite.

PRENOM ET NOM : **Habiba BOUYARMANE**

SPECIALITE : **Matériaux et Environnement**

Résumé

Cette étude porte sur l'adsorption et la photodégradation des substances organiques nocives en solution par le phosphate naturel marocain et des matériaux composites du système mixte TiO₂-apatite. L'association de TiO₂ à l'apatite permet de contrôler la porosité et la composition chimique de la surface des matériaux préparés et de conférer à ces matériaux un caractère photoactif vis-à-vis de la dégradation des polluants organiques. Après la préparation et la caractérisation des apatites associées à TiO₂, le processus d'adsorption a été réalisé en bath à la température ambiante. Les divers paramètres qui affectent le processus d'adsorption de la pyridine, du phénol, du bleu de méthylène, du bleu patenté et de certains antibiotiques (amoxicilline, ciprofloxacine, sulfaméthoxazole et ofloxacine) ont été déterminés dans ce travail. Dans les conditions opératoires choisies au cours de cette étude, nous avons pu mettre en oeuvre une bonne affinité chimique du phosphate naturel marocain et ses dérivés de structure apatitique vis-à-vis de certains polluants organiques sélectionnés. De cette étude, nous avons pu conclure que la plus grande capacité d'adsorption et de dégradation est celle du composite 40TiHAp quelque soit la nature des molécules organiques adjacentes. Une corrélation entre les propriétés de surface, d'adsorption et de photodégradation de ces matériaux est établie.

Mots clés : Phosphate naturel, apatites, polluants organiques, adsorption, photodégradation