

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



Université Abderrahmane MIRA-Bejaïa
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme
De Master 2 en Génie des Procédés
Option: Génie Chimique

Thème

Fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de chitosane

Présenté par :

M^{lle} BARKOU Syla

M^{lle} ANKIK Soraya

Encadré par :

M^r H.KHIREDDINE

M^{me} L.TAKORABET

Promotion 2012-2013

Remerciement

Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour effectuer ce travail.

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier toutes celles et tous ceux qui ont participé à sa réalisation

Nous remercions M^r H. KHIREDINE de nous avoir accueillis dans son laboratoire et d'avoir accepté de diriger ce travail. Nous lui témoignons aussi notre reconnaissance, pour tous les conseils assez utiles et fructueux, qu'il nous a prodigué.

Nos vifs remerciements à M^{me} L. TAKORABET pour nous avoir guidées avec patience, pour ses précieux conseils, pour son soutien et aussi pour sa gentillesse.

Nous tenons également à remercier M^r F. REZGUI pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que M^{me} O.KAMLI et M^{me} D. SIDANE pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Sans oublier, tous les membres du Laboratoire de Génie de l'Environnement (étudiants, enseignants, chercheurs), qui n'ont pas hésité à nous prêter main.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes ingénieurs et techniciens du laboratoire de Génie des Procédés. Nous tenons à témoigner notre gratitude particulièrement à toutes ses personnes.

Dédicaces

Je dédie ce présent travail à:

Ma mère et mon père ;

Mes frères Akli, Tifane ; et la prunelle de mes yeux Aissa ;

Et à toute ma famille ;

Ma binôme Soraya et sa famille ;

Mes meilleures amies Lila, Souhila et Balina ;

Et à Tous mes amis (es) ;

A toute la promotion Génie des procédés 2013.

SYLIA

Dédicaces

Je dédie ce présent travail à :

Ma mère et mon père

Mon frère Djamel et mes deux sœurs Dihia et Sarah

Et à toute ma famille ;

Ma binôme Syla et sa famille

Tous mes amis (es)

A toute la promotion Génie Chimique 2013.

SORAYA

Liste des figures

Figure I.1 : Structure des zéolithes.....	13
Figure I.2 : structure du charbon actif.....	15
Figure II.1 : Localisation des ions OH ⁻ , F ⁻ et des lacunes au sein du réseau apatitique	19
Figure II.2 : Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite	22
Figure II.3 : Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'hydroxyapatite selon Yong	23
Figure II.4 : Spectre IR de l'hydroxyapatite	30
Figure II.5 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite	31
Figure III.1 : Structure de la chitine	41
Figure III.2 : Structure chimique d'un monomère de chitine ou de chitosane.....	42
Figure III.3 : structure chimique du chitosane.....	43
Figure III.4 : Désacétylation de la chitine.....	44
Figure IV.1 : Schéma global de l'élaboration de l'hydroxyapatite selon trois (03) voies distinctes.....	50
Figure IV.2 : Diffractogramme DRX du phosphate brut (D<125 μm)	53
Figure IV.3 : Diffractogramme DRX du phosphate brut (125<D<315 μm)	54
Figure IV.4 : Diffractogramme DRX du phosphate brut (1400<D<4000 μm)	54
Figure IV.5 : Variation du pH de dissolution(HNO ₃) en fonction du temps, pour le phosphate noir (D< 125 μm)	56
Figure IV.6 : Variation du pH de dissolution (HNO ₃) en fonction du temps, pour le phosphate noir (125<D< 315 μm)	56

Figure IV.7 : Variation de pH de dissolution(HNO_3) en fonction du temps poudre du phosphate noir ($1400 < D < 4000 \mu\text{m}$)	57
Figure IV.8: Diagramme de diffraction des rayons X pour des résidus de dissolution du phosphate noir ($D < 215$)	58
Figure IV.9: Diagramme de diffraction des rayons X pour les résidus de dissolution du phosphate noir ($125 < D < 315 \mu\text{m}$)	58
Figure IV.10: Diagramme de diffraction des rayons X pour les résidus de dissolution du phosphate noir ($1400 < D < 4000 \mu\text{m}$)	59
Figure IV.11 : Evolution du diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la température de calcination de la poudre préparée à partir du phosphate noir	62
Figure IV.12 : Spectres infrarouges d'apatite préparée à différentes températures (100°C , 200°C , 500°C et 800°C)	64
Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption et de désorption de N_2 sur l'apatite préparée à partir du phosphate naturel.....	66
Figure IV.14: Analyse thermique (ATG) de la poudre d'hydroxyapatite calcinée à 800°C ..	68
Figure IV.15: Micrographies de microscopie électronique à balayage de la poudre préparée et celle calcinée à 800°C	70
Figure IV.16: Diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite synthétique 01 à 100 et 800°C	72
Figure IV.17: Diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite synthétique 02 à 100 et 800°C	73
Figure IV.18 : Spectres infrarouges de l'hydroxyapatite synthétique 1 à 100 et 800°C	74
Figure IV.19 : Spectres infrarouges de l'hydroxyapatite synthétique 2 à 100 et 800°C	74

Figure IV.20 : Diagrammes de diffraction des RX de l'hydroxyapatite préparée et calcinée à 100°C (HAP, HAP1 et HAP2)	77
Figure IV.21 : Diagrammes de diffraction des RX de l'hydroxyapatite préparée et calcinée à 800°C (HAP, HAP1 et HAP2)	78
Figure IV.22 : Spectres d'absorption IR des poudres préparées et calcinées à 100°C (HAP, HAP1 et HAP2)	79
Figure IV.23 : Spectres d'absorption IR des poudres préparées et calcinées à 800°C (HAP, HAP1 et HAP2).....	79
Figure V.1 : Schéma global d'élaboration de l'hydroxyapatite greffée par le chitosane.....	82
Figure V.2: Spectre IR du chitosane synthétisé	86
Figure V.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités préparés en présence de chitosane à différents concentrations et calcinés à 200°C.....	89
Figures V.4: Spectres IR du Chitosane et des produits préparés à différents concentrations et calcinés à 200°C	90
Figure V.5: Diagrammes DRX de l'hydroxyapatite synthétique 1 avant et après greffage du chitosane.....	92
Figure V.6 : Spectres infrarouges de l'apatite modifiée par 10% de chitosane (HAP1/CS) et calcinée à 200°C.....	93

Liste des tableaux

Tableau I.1: les effets néfastes de quelques métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux	7
Tableau I.2: Quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	12
Tableau II.1: Exemples de substitutions dans la structure apatitique.....	19
Tableau II.2: Différents phosphates de calcium	21
Tableau II.3: liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'hydroxyapatite..	26
Tableau II.4: Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P	28
Tableau II.5: Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite	30
Tableau II.6: Distances interarticulaires et intensités des 10 principales raies DRX de l'hydroxyapatite	31
Tableau III.1 : Applications du chitosane dans différents domaines d'exploitation.....	47
Tableau IV.I : Formule chimique des phases détectée par la DRX.....	55
Tableau IV.2: Pourcentage de dissolution du phosphate noir en fonction des différentes concentrations de l'acide nitrique HNO ₃	60
Tableau IV.3 : les durées de la calcination en fonction de la température	62
Tableau IV.4 : Valeurs de la surface spécifique des apatites préparées et calcinées à partir du phosphate naturel.....	67
Tableau IV.5 : Surface spécifique des apatites préparées et calcinés à 200°C.....	75
Tableau IV.6 : Influence de la température de calcination sur l'hydroxyapatite.....	76
Tableau IV.7 : surfaces spécifiques d'hydroxyapatite naturelle et synthétique à 200°C	80
Tableau V.1 : Résultats de la méthode de titrage.....	84
Tableau V.2 : Degrés de désacétylation par plusieurs formules	86

Tableau V.3 : Quantités du chitosane utilisées au cours de la préparation des apatites greffées	88
Tableau V.4 : Surface spécifique en fonction du taux de greffage	91
Tableau V.5 : Surface spécifique en fonction du taux de greffage	94

Liste des abréviations

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes:

ATG : Analyse thermogravimétrique;

BET : Méthode Brunauer, Emmett et Teller;

Cs : Chitosane;

DA : Degré d'acétylation;

DDA : Degré de désacétylation;

DRX : Diffraction des rayons X;

HAP : Hydroxyapatite;

HAP1: Hydroxyapatite synthétique 01;

HAP2 : Hydroxyapatite synthétique 02;

PLA : Poly acide lactique;

IR-TF: Spectroscopie d'absorption infrarouge à Transformée de Fourier;

MEB : Microscopie électronique à balayage;

MM : Masse molaire;

PLGA: Poly lactide-co-glycolide;

PVA : Acide phosphonique vinyle;

SBF : Fluide corporel artificiel.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

PREMIERE PARTIE : PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : Généralités sur les déchets et les rejets industriels

I.1 Introduction	3
I.2 Généralités sur la gestion des déchets	4
I.2.1 Définition du déchet	4
I.2.2 Nature et origine des déchets	4
I.2.3 Types de déchets	4
I.3 Généralités sur les rejets industriels liquides	5
I.3.1 Les métaux lourds	5
I.3.1.1 Définition	5
I.3.1.2 La toxicité des métaux lourds	6
I.3.2 Matière organique.....	8
I.3.2.1 Composition des matières organiques.....	8
I.4 Traitement des rejets industriels	9
I.4.1 Traitements physiques	10
I.4.2 Traitements biologiques	10
I.4.3 Traitements électriques	10
I.4.4 Traitements chimiques	10
I.5 Adsorption	10
I.5.1 Définition	11
I.5.2 Types d'adsorption.....	11
I.5.2.1 Adsorption physique.....	11
I.5.2.2 Adsorption chimique	11
I.5.3 Adsorbant	12
I.5.3.1 Porosité	12
I.5.3.2 Surface spécifique	12
I.5.4 Principaux types d'adsorbants.....	13
I.5.4.1 Les argiles	13
I.5.4.2 Les zéolithes	13
I.5.4.3 Le gel de silice	14

I.5.4.4 Charbon actif	14
I.5.4.5 Les phosphates naturels et les apatites	16

CHAPITRE II : Synthèse bibliographique et caractérisations de l'hydroxyapatite

II.1 Introduction	17
II.2 Généralités sur les apatites	18
II.2.1 La substitution.....	18
II.2.2 Sources des apatites	20
II.2.2.1 Source biologique	20
II.2.2.1 Source naturelle	20
II.3 Phosphate de calcium	20
II.4 L'hydroxyapatite	22
II.4.1 Structure de l'hydroxyapatite.....	22
II.4.2 Propriétés de l'hydroxyapatite	24
II.4.2.1 Stabilité chimique	24
II.4.2.2 Stabilité thermique	24
II.4.2.3 Solubilité de l'hydroxyapatite	25
II.4.2.4 Surface de l'hydroxyapatite (groupe fonctionnels de surface)	27
II.4.3 Caractérisation de l'hydroxyapatite	29
II.4.3.1 Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite	29
II.4.3.2 Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite	31
II.5 Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite	32
II.5.1 Synthèse par voie sèche	32
II.5.2 Synthèse par voie humide	33
II.5.2.1 Voie hydrothermale	33
II.5.2.2 Méthode par précipitation	33
II.5.2.3 Voie sol-gel.....	35
II.6 Intérêt de l'hydroxyapatite	35
II.6.1 Domaine biomédical	35
II.6.2 Domaine industriel.....	35
II.6.3 Domaine environnemental	36

CHAPITRE III: Fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite

III.1 Introduction	37
III.2 Fonctionnalisation de la surface de l'apatite	38
III.3 Greffage de l'hydroxyapatite	38
III.3.1 Greffage par des ions.....	38
• Dopage par l'euporium	38
• Dopage en zinc	39
III.3.2 Greffage par des polymères	39
III.3.2.1 Le polyacide (PLA)	40
III.3.1.2 Le poly-lactide-co-glycolide (PLGA)	40
III.3.1.3 Le polymère d'acide phosphonique vinyle (PVA)	40
III.3.1.4 Le chitosane.....	40
III.4 Généralités sur le chitosane	41
III.4.1 La chitine	41
III.4.2 Le chitosane	41
III.4.2.1 Définition.....	42
III.4.2.2 Structure chimique du chitosane	42
III.4.3 Elaboration du chitosane	43
III.4.4 Caractérisation physico-chimique du chitosane.....	44
III.4.4.1 Détermination du degré de désacétylation (DDA)	44
III.4.4.2 Détermination de la masse molaire (MM)	45
III.4.4.3 La solubilité	45
III.4.4.4 La cristallinité.....	46
III.4.5 Propriétés du chitosane.....	46
III.4.6 Intérêt du chitosane	47
III.4.7 Le composite HAP/Cs.....	48

DEUXIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV : Synthèse et caractérisation des poudres d'hydroxyapatites

IV.1 Introduction	49
IV.2 Généralités sur le phosphates noirs	51
IV.2.1 Présentation des phosphates de Djebel Onk en Algérie.....	51
IV.2.2 Composition chimique du Phosphate noir de djebel Onk.....	51

IV.2.3 Composition minéral du phosphate noir de djebel Onk.....	51
IV.3. Caractérisation du phosphate noir de djebel Onk Tébessa	52
IV.3.1 Préparation des échantillons	52
IV.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X	52
IV.4. Procédure de dissolution	55
IV.4.1 Etude de la variation de pH en fonction de temps.....	55
IV.4.2 Caractérisation par DRX des résidus de la dissolution	57
IV.5. Elaboration des différentes poudres d'hydroxyapatite	60
IV.5.1 Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle	60
IV.5.1.1 Préparation de la poudre pour la caractérisation	61
IV.5.1.2 Technique de Caractérisation des poudres préparées	62
IV.5.1.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	62
IV.5.1.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	63
IV.5.1.2.3 La surface spécifique par la théorie de BET.....	65
IV.5.1.2.4 Analyses thermiques	67
IV.5.1.2.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	69
IV.5.2 Synthèse de l'hydroxyapatite synthétique	70
• Synthèse par double décomposition	70
• Synthèse par neutralisation.....	71
IV.5.2.1 Préparation des poudres pour la caractérisation	71
IV.5.2.2 Technique de caractérisation des poudres préparées	71
IV.5.2.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	72
IV.5.2.2.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.....	73
IV.5.2.2.3 La surface spécifique par la théorie de BET.....	75
IV.6 Comparaison des d'hydroxyapatites préparées	76
IV.6.1 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	77
IV.6.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier	78
IV.6.3 La surface spécifique par la théorie de BET	80

CHAPITRE V : Fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de chitosane

V.1. Introduction	81
V.2. Détermination du degré de désacétylation du chitosane	83
V.2.1 La méthode de titration potentiométrique.....	83

V.2.2 Détermination du degré de désacétylation du chitosane par la spectrométrie infrarouge (FTIR)	84
V.3 Détermination de la pureté du chitosane	86
V.4. Préparation du chitosane	87
V.5 Greffage de l'hydroxyapatite naturelle	87
V.5.1 Caractérisation des produits préparés	88
V.5.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	88
V.5.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	89
V.5.1.3 Mesure de la surface spécifique par la théorie de BET	91
V.6 Greffage de l'hydroxyapatite synthétique 1	91
V.6.1 Caractérisation des produits préparés	91
V.6.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	92
V.6.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	93
V.6.1.3 Mesure de la surface spécifique par la théorie de BET	94
Conclusion générale	95
Références Bibliographiques	98

INTRODUCTION

Introduction générale

Depuis un siècle, les sociétés humaines, prélèvent, transforment et dégradent leurs territoires, mais bien au-delà jusqu'à porté atteinte aux cycles reproduisons les conditions de vie sur terre. Notre planète est devenue une source indiscutable de déchets domestiques, industriels et agricoles courant un risque fatal à l'homme et à l'environnement.

La prise de conscience du danger que représente la pollution, est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution. L'inclusion de la variable environnement dans la définition du développement durable peut être considérée comme un des faits majeurs des réflexions.

Au cours de ces dernières années, le besoin se fait ressentir au niveau des techniques de séparation et d'immobilisation des polluants que ce soient organiques ou inorganiques. Divers procédés ont été utilisés pour l'élimination des différents polluants, citons par exemple, la précipitation chimique, l'extraction liquide-liquide, l'échange ionique et l'adsorption sur des supports synthétiques ou naturels [1].

Le phosphate naturel étant une matière première et une source abondante dans la nature qui est utilisée principalement dans la fabrication des engrais, d'acides phosphoriques...etc. La composition de ce dernier change d'un dépôt à l'autre et incorpore habituellement une grande variété de composés minerais. Le phosphate en particulier de type apatitique est étudié comme méthode de dépollution des effluents liquides, pollués par les éléments traces [2].

L'étude des apatites naturelles et synthétiques a permis d'évaluer leurs capacités d'adsorption afin d'éliminer les métaux lourds et les substances organiques, et l'utiliser en tant que matériau de revêtement des prothèses métalliques pour améliorer leur fonction et les protéger contre la corrosion. D'autres recherches ont montré l'intérêt de fixer différents types de molécules (polymère, acide, matière organique,.. etc) sur la matrice apatitique, plus particulièrement l'hydroxyapatite, afin d'améliorer leurs propriétés d'adsorption telles que la surface spécifique, la porosité et les sites actifs [3].

La découverte de la chitine et de son dérivé désacétylé, le chitosane, date du 18^{ème} siècle, mais ce n'est que dans les années 1970 que ces polymères ont suscité un réel intérêt

[4]. Etant donné ses diverses propriétés et sa capacité à se greffer, de nombreuses études sont consacrées pour le chitosane.

Parmi les apatites, notre choix s'est porté sur l'hydroxyapatite (HAP) de formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Nous avons choisi le chitosane comme dopants, afin de greffer l'hydroxyapatite et de créer de nouveaux groupements fonctionnels.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressées à l'application du phosphate naturel du minerai de Djebel Onk (Tébessa) pour la synthèse de l'hydroxyapatite et nous l'avons comparé avec des hydroxyapatites synthétisées au laboratoire à partir des produits chimiques. Suivi du greffage de l'hydroxyapatite naturelle et synthétique par le chitosane.

Ce mémoire est structuré en deux parties :

L'étude bibliographique, divisée en trois chapitres, constitue la première partie de ce manuscrit. Le premier chapitre rassemble les données essentielles sur les méthodes physicochimiques de dépollution des rejets liquides et les techniques de dépollution les moins onéreuses et adaptées à ces polluants, notamment l'adsorption. Le deuxième chapitre est consacré au rappel détaillé sur la structure des apatites, leurs méthodes de synthèse, et leurs applications. Le troisième chapitre est consacré aux différentes possibilités de modification de la surface des apatites par greffage de molécules organiques et des ions, dans notre cas nous avons réservé une attention particulière au chitosane qui a l'avantage d'être biocompatible et non toxique.

La deuxième partie de ce manuscrit, qui constitue la partie expérimentale, scindée en deux chapitres. Le chapitre IV, donne une description des méthodes d'élaboration d'une apatite naturelle et synthétique et sa caractérisation par des techniques variées.

La fonctionnalisation de la surface de l'apatite par l'addition du chitosane, fait l'objet du cinquième chapitre. Nous avons essayé de préparer de nouveaux matériaux hybrides à différents taux de greffage de chitosane. Les matériaux hybrides ainsi synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et les perspectives.

CHAPITRE I

**GENERALITES SUR LES DECHETS ET LES REJETS
INDUSTRIELS**

I.1 Introduction

Toute activité humaine et industrielle génère des déchets domestiques, industriels et agricoles, courant un risque fatal à l'homme et à l'environnement [3]. Souvent sous forme solides et liquides généralement toxiques et peuvent être à l'origine d'accidents technologiques [5]. Les recherches sur l'élaboration de nouveaux types de fertilisants écologiques et le devenir des polluants organiques et inorganiques dans l'environnement s'avèrent importants [6,7].

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains déchets solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres [8,9] ; C'est ainsi que des études scientifiques sont souvent menées concernant de nouveaux matériaux destinés à la rétention et au piégeage des métaux lourds et d'autres éléments toxiques qui contaminent le sol et l'eau.

I.2 Généralités sur la gestion des déchets

I.2.1 Définition du déchet

Le code de l'environnement définit le déchet comme : « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, ainsi que toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon» [10].

I.2.2 Nature et origine des déchets

L'industrie, plus particulièrement l'industrie agroalimentaire et papetière, est responsable globalement de la moitié des rejets ponctuels des polluants organiques dans le milieu naturel, l'autre moitié provenant des collectivités locales. L'industrie est aussi responsable d'une grande partie des rejets toxiques dans l'eau (métaux lourds,...etc.). Elle doit adapter ses outils de production pour limiter ces nuisances à un niveau acceptable [11].

Il existe différents types de déchets. Ils peuvent être distingués en fonction de leur producteur (déchets ménagers, industriels ou agricoles), en fonction de leur devenir (mise en décharge, incinération, recyclage, etc.).

I.2.2.1 Types de déchets

Les scientifiques distinguent les déchets soit par leur nature, soit par leur degré de toxicité, par leur origine ou encore par leurs états (solides, liquides ou gazeux). La composition des déchets est très variée. Il est néanmoins possible de les regrouper en trois grandes catégories [9,12] :

- ✚ les déchets agricoles (déjections animales, résidus de récoltes,...etc.) ;
- ✚ les déchets ménagers et assimilés (ordures ménagères, déchets des espaces et établissements publics, déchets artisanaux et commerciaux,...etc.) ;
- ✚ les déchets industriels classés selon leur caractère plus ou moins polluant en trois grandes catégories :
 - les déchets industriels Toxiques (dangereux) : contenant des éléments polluants en concentration plus ou moins forte, ils présentent des risques pour la santé de l'homme et de l'environnement ;
 - les déchets industriels banals : constitués de déchets non dangereux (bois, plastique, verre, etc.) ;

- les déchets industriels inertes : constitués de déchets qui ne sont pas contaminés par des substances dangereuses, ou autres éléments générateurs de nuisances, susceptibles de nuire à la santé et /ou à l'environnement.

I.3 Généralités sur les rejets industriels liquides

Ce sont des rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation. Ces eaux sont extrêmement hétérogènes. Leur quantité et leur qualité varient en fonction du procédé mis en œuvre, du domaine industriel. Elles présentent souvent un large spectre de polluants chimiques : composés à l'état solide ou dissous, matières organiques et minérales, métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, ...etc., à divers niveaux de toxicité. Cette grande diversité requiert une approche spécifique pour chaque type d'effluents [13].

Cependant les rejets les plus dangereux et les plus toxiques demeurent péniblement éliminés, on cite à titre exemple les métaux lourds et les polluants organiques.

I.3.1 Les métaux lourds

Les métaux lourds sont présents dans une multitude de déchets en proportions très variables [14], ils sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface et l'industrie chimique, utilisent des métaux lourds d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [8].

I.3.1.1 Définition

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux [15].

On appelle métal lourd, l'élément naturel (métal ou métalloïde) caractérisé par une masse volumique assez élevée, supérieure à 5 g/cm^3 , ayant un numéro atomique élevé, en générale supérieur a celui du sodium ($Z=11$), métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques. Actuellement dans la nature, 41 métaux et 5 métalloïdes sont identifiés.

Le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant. Du fait que tous les effluents industriels contiennent presque toujours des métaux toxiques, ces derniers sont des micropolluants de nature à causer des problèmes même présents sous formes de traces de l'ordre du microgramme par litre [3,8,16].

Les métaux lourds ont en commun les propriétés suivantes [17] :

- ✚ Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide,
- ✚ Aspect brillant,
- ✚ Ductilité, malléabilité,
- ✚ Bonne, voire excellente conductivité thermique et électrique.

I.3.1.2 La toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté, il y'a toute une liste de métaux à surveiller et la liste varie selon les milieux considérés. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.) [8], ou encore aux unités industrielles (traitement de surface et métallurgie, industrie chimique,...etc.), de l'activité minière et de certains usages agricoles. Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels : la nature du sol et son acidité [3].

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. Dans la majorité des cas les effets toxiques de ces métaux lourds se manifestent au niveau du système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes.

Le tableau suivant illustre quelques effets néfastes des métaux lourds, les plus toxiques sur l'homme, les animaux et les végétaux.

Tableau I.1 : les effets néfastes de quelques métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux [3,18].

Espèce	Effets écologique	Effets sur l'homme
Plomb (Pb)	-Toxicité aigue dès 0,1mg/L chez les algues et poissons. - Effet sur la reproduction des Poissons.	- Bioaccumulation. - Saturnisme (atteinte neurophysiologique, troubles rénaux et cardio-vasculaires).
Mercuré (Hg)	- Empoisonnement des Poissons.	- Trouble du système nerveux. - Troubles du sommeil. - Dépression.
Zinc (Zn)	-Toxicité aigue pour le milieu aquatique à partir de quelques mg/L. - Perturbe la croissance des Végétaux.	- Une atteinte du système nerveux. - ZnCl ₂ : irritation des muqueuses respiratoires et gastro-intestinales. - ZnO : eczémas, fièvres, lésions pulmonaires à forte dose.
Cuivre (Cu)	-Toxique à des doses inférieures à 1 mg/L. - Diminution de l'activité photosynthétique. - Altération des branchies des poissons,	- Gastro-entérites. - Cirrhose de foie. - Nécroses. - Scléroses.

La récupération de métaux toxiques à partir d'effluents industriels ou d'eaux contaminées fait appel à des techniques de plus en plus spécifiques et efficaces. Les plus communément utilisées sont [19] :

- ✚ La précipitation sous forme d'hydroxydes, de sulfures ou de carbonates ;
- ✚ L'extraction liquide – liquide ;
- ✚ La flottation ;
- ✚ La séparation membranaire ;
- ✚ L'échange d'ions ;
- ✚ La récupération électrolytique.

I.3.2 Matière organique

La matière organique est à la fois comme l'élément et le produit majeur des processus biogéochimiques. En effet, elle possède un rôle essentiel dans la disponibilité et la mobilité de nombreux constituants. De plus, elle tient un rôle primordial dans l'activité micro et macro biologique d'un milieu puisque les composés organiques dissous se décomposent sous l'action de microorganismes et constituent alors, pour l'ensemble du monde vivant, la matière première nécessaire à l'élaboration de nouveaux éléments biologiques qui seront par la suite à leur tour décomposés [20].

Les substances macromoléculaires naturelles, qui constituent la matière organique des sols, sont formées surtout au cours des processus de dégradation des matières végétales et animales par les microorganismes. Elles sont, sur le plan physico-chimique, les constituants du sol les moins connus malgré les nombreux travaux qui leur ont été consacrés [6].

Les polluants organiques sont des molécules définies par les propriétés suivantes [3] :

- ✚ Toxicité : elles 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.

La matière organique réduit les quantités d'oxygène dissoutes dans le milieu aquatique et peut conduire à l'asphyxie des organismes qui y vivent. Les rejets sont dus notamment à l'agroalimentaire, au bois/papier, au textile, à la chimie, au traitement des déchets...etc.

I.3.2.1 Composition des matières organiques

La matière organique est présente sous forme dissoute et sous forme solide. Elle est composée d'atomes de carbone associés à d'autres éléments, principalement à l'hydrogène, l'oxygène et l'azote [11].

La biodégradation et les transformations physico-chimiques que subissent les matières organiques animales et végétales dans les sols ont fait l'objet de nombreux travaux [21]. La matière organique des sols est donc composée de substances facilement dégradables tels les hydrates de carbone, protéines, lipides, cires et de substances plus au moins complexes qui

sont subdivisées en trois fractions suivant leur solubilité dans l'eau ajustée à différentes conditions acido-basique, il s'agit de [6] :

- ✚ Acide fulvique : résultant de la solubilité plus ou moins rapide, au contact de la phase minérale, des «précurseurs» originaires des litières ; Les acides phénoliques et les polymères constituent le « noyau » de la macromolécule fulvique.

- ✚ Acide humique :
 - les acides humiques «*jeunes*» : peu polymérisés et proches des acides fulviques, se résultent de la polymérisation rapide de composés hydrosolubles par oxydation enzymatique, se sont des composés qui résistent moins à la biodégradation microbienne.
 - les acides humiques «*évolués*» sont de grosses molécules, à noyau phénolique très important par rapport aux chaînes latérales. Leur liaison avec les argiles est très intime. Ces macromolécules sont résistantes à la biodégradation microbienne.

- ✚ Les humines : Il s'agit d'une forme d'humus très complexe qui est un mélange hétérogène de plusieurs formes. Cette forme d'humus non extractible est difficilement séparable de la matière organique fraîche.

I.4 Traitement des rejets industriels

L'incinération est un traitement thermique qui est le plus utilisé pour minimiser les déchets, elle offre l'avantage de réduire de façon draconienne la masse et le volume des déchets solides (70% en masse et 90% en volume). Cependant, ce procédé engendre des menaces potentielles pour l'environnement et la santé. Les incinérateurs sont en effet à l'origine de rejets potentiellement polluants de natures diverses sous forme de [9] :

- ✚ résidus solides ;
- ✚ rejets liquides liés aux procédés de traitement des fumées par voie humide ;
- ✚ émissions de fumées.

D'autres traitements appliqués aux effluents industriels sont fonction des caractéristiques de l'effluent : nature de la pollution, concentration, charge et sensibilité du milieu récepteur, on cite les catégories principales [22] :

I.4.1 Traitements physiques

Consistent en des opérations physiques ou mécanique, on cite par exemple : dégrillage (permet d'éliminer les éléments grossiers grâce à des grilles), dessablage (élimination par décantation des éléments les plus lourds), déshuilage,...etc.

I.4.2 Traitements biologiques

Procédés utilisant des organismes vivants (bactéries) pour dégrader les matières organiques. L'épuration biologique reproduit dans des réacteurs spécifiques un phénomène qui se serait déroulé naturellement dans les rivières.

I.4.3 Traitements électriques

Procédés basés sur l'utilisation de l'énergie électrique. Par exemples : électrolyse, ultrafiltration, évaporation avec pompe à chaleur ...etc.

I.4.4 Traitements chimiques

Consistent à additionner à l'effluent un réactif chimique permettant de transformer une substance défavorable en un composé inoffensif, ou de le piéger dans un composé facilement éliminable. Les réactifs utilisés sont adaptés à la nature de chaque substance toxique à neutraliser. Exemple : neutralisation, coagulation, floculation, précipitation des métaux, résines échangeuses d'ions ou encore l'adsorption...etc.

I.5 Adsorption

Les techniques de dépollution sont un problème très complexe, même si quelques unes d'entre elles ont déjà fait leur preuve, les difficultés et les inconvénients en termes de temps, de coût, de transport et d'effets secondaires...etc., rencontrés pour chaque technique ont incité à la recherche d'autres techniques plus avantageuses. Les travaux de recherche sont orientés vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins couteux et largement disponibles [3,17].

L'adsorption est une méthode efficace pour le traitement des déchets, et un procédé bien connu pour l'équilibre de séparation. Elle s'est avérée mieux que d'autres techniques pour sa flexibilité, simplicité de conception et facilité de mise en œuvre [8]. En effet la performance et l'efficacité de cette technique dépend d'une façon magistrale de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération,...etc. [7,8].

I.5.1 Définition

L'adsorption est un phénomène de surface, un processus physique ou chimique résultant d'une accumulation nette des substances à l'interface d'un solide ; qui regroupe plusieurs mécanismes tels que la complexation à la surface du solide, la diffusion et l'échange ionique, permettant à des molécules ou atomes (adsorbats) présents dans un liquide ou un gaz de se fixer à la surface d'un solide (adsorbant) [3,9,23].

I.5.2 Types d'adsorption :

Ce phénomène d'adsorption provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique conduisant à deux types d'adsorption [23] :

I.5.2.1 Adsorption physique ou physisorption

La physisorption est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide ; il peut s'agir soit de force d'attraction-répulsion dites de Van der Waals, soit des interatomiques de type liaison hydrogène. L'adsorption physique est rapide à basse température, réversible, elle n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées car les liaisons engendrées sont faiblement énergétiques, c'est une méthode non sélective.

I.5.2.1 Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est un processus impliquant entre l'adsorbat et l'adsorbant des liaisons chimiques covalentes, ioniques ou intermédiaires. Ces liaisons de courte longueur ($< 30 \text{ \AA}$), sont fortement énergétiques. L'adsorption chimique est un processus sélectif généralement irréversible produisant une modification des molécules adsorbées, elle s'observe à des hautes températures.

Le tableau I.2 comporte quelques critères de distinction entre les deux types d'adsorption définis.

Tableau I.2 : Quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [24].

Propriétés	la physisorption	la chimisorption
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Liaisons	Physiques : Van Der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, Réversible	Lente, Irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Monocouche

I.5.3 Adsorbant

I.5.3.1 Définition

En général tous les solides sont des adsorbants, mais seuls ceux qui ont une capacité d'adsorption élevé, sont intéressants pour réaliser une adsorption significative [25], ils doivent avoir une surface spécifique et une porosité importante, un prix bas, une sélectivité élevée et l'aptitude à être facilement régénérés [24].

I.5.3.2 Porosité

Les adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles poreuses inférieures à 2 nm, ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 et 50 nm et pour les pores de largeur excédant 50 nm on les appelle macropores. L'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores. Sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores.

La présence de micropores (nanopores) dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption [24,25].

I.5.3.3 Surface spécifique

L'estimation de la surface spécifique est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question. Les adsorbants industriels ont des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g [24,25].

I.5.4 Principaux types d'adsorbants

Les principaux types d'adsorbants sont :

I.5.4.1 Les argiles

Les argiles sont connues comme adsorbants de certains ions métalliques. Ils peuvent être utilisés comme adsorbants en phase aqueuse pour éliminer la matière organique. Plusieurs types d'argiles sont utilisés en particulier la bentonite et la kaolinite, grâce à leurs propriétés d'adsorption et leur capacité d'échange cationique intéressante. Par ailleurs, la capacité de rétention des argiles reste toujours moins importante comparée à d'autres adsorbants [3,24].

Néanmoins l'argile est utilisée dans d'autres domaines tels que la fabrication de tuiles et de brique dans l'industrie céramique, ou comme antiseptique, gommage et masque dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique [24].

I.5.4.2 Les zéolithes

Les zéolithes (en grec pierre qui bout) sont des aluminosilicates hydratés poreux cristallins. Il en existe deux sortes de zéolithes : les zéolithes naturelles et synthétiques.

Les zéolithes se distinguent des autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme [25]. Elles sont constituées d'un arrangement de SiO_4 et AlO_4 qui sont connectées par leurs sommets (figure I.1), une faible partie seulement de ces zéolithes existe à l'état naturel la plupart sont synthétisées [24,26].

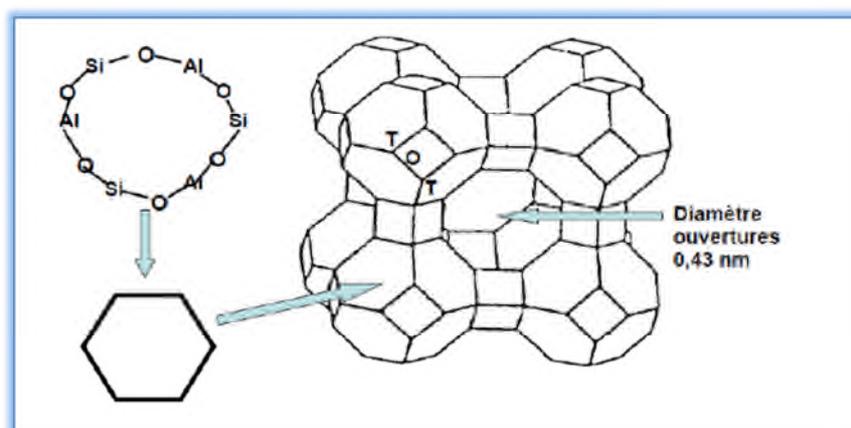


Figure I.1 : Structure des zéolithes [24].

Applications des zéolithes

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées selon leurs caractères. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles [24] :

- Leurs caractères hydrophile est employé dans le séchage des gaz ;
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation ;
- L'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau.

I.5.4.3 Le gel de silice

Le gel de silice est un hydroxyde de silicium Si(OH)_4 , préparé à partir des silicates de sodium. L'intérieur de chaque grain de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène. La présence de groupements hydroxyles confère une polarité à la surface, ce qui fait que les molécules polaires telles que l'eau, les alcools, les phénols et les amines sont adsorbés préférentiellement par rapport aux molécules non polaires.

Les grains de gel de silice sont poreux et la taille des pores dépend fortement de la méthode de préparation utilisée. La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800 m^2/g [24,27].

Application du gel de silice

Le gel de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie. Il peut également être utilisé comme desséchant. Il existe d'autres utilisations du gel de silice [24,28] :

- Il est idéal pour la déshydratation et le raffinage de la matière organique.
- Il est utilisé pour la suppression des ingrédients nocifs des huiles végétales comestibles.
- Il est approprié pour le raffinage des produits pétroliers.

I.5.4.4 Charbon actif

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée, possédant une surface spécifique très développée, et un haut degré de porosité, possédant un réseau de micropores très développés, ce qui leur

confèrent un pouvoir d'adsorption très élevé. Ce sont des carbones que l'on a activés afin d'accroître leur pouvoir adsorbant [23,24].

C'est un adsorbant non ou peu spécifique qui est actuellement l'un des plus fabriqués et des plus utilisés industriellement pour l'élimination des composés organiques et quelques métaux lourds en traces [3,24].



Figure I.2 : structure du charbon actif [23].

Propriétés physiques

Elles concernent essentiellement l'aire spécifique et la porosité. Les charbons actifs possèdent souvent une aire spécifique élevée, elle est généralement supérieure à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui implique une capacité d'adsorption importante [23], et une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres [24].

Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques, lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption [23].

Utilisation du charbon actif

Les charbons actifs sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires pour purifier les produits [23], ils sont couramment utilisés dans le traitement des eaux, par l'adsorption de certains colorants organiques des rejets liquides tels que : textiles, papier, plastique, ...etc. Il existe d'autres utilisations du charbon actif qui sont [23,24] :

- La récupération des solvants (tunnels de peinture) ou d'essence ;
- La dessiccation des gaz ou des liquides ;
- L'élimination des polyphénols et des métaux lourds.

I.5.4.5 Les phosphates naturels et les apatites

De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer le pouvoir de rétention des phosphates naturels et synthétiques vis-à-vis des métaux lourds, contenus dans les sols et les eaux. Le processus de rétention des métaux dépend largement des caractéristiques physicochimiques de ces phosphates de calcium, en particulier leur surface spécifique [15,18], qui doit être supérieure ou égale à 100 m²/g [9]. La capacité de rétention du phosphate naturel peut être améliorée par son activation, qui est basée surtout sur la modification des propriétés de sa surface par la création de sites actifs, ou l'amélioration de sa porosité. L'activation dépend de plusieurs facteurs en particulier la granulométrie du phosphate et les conditions de son traitement [3].

Dans ce but, l'attention des scientifiques est concentrée sur la famille des phosphates de calcium qui semblent être appropriés, en tant que matériaux fixateurs, comme les apatites qui ont une forte capacité d'immobiliser des ions métalliques quand ils sont mis en contact d'une solution [29].

La solution pour accomplir la haute performance à un prix bas était trouvée dans l'utilisation comme adsorbant de métaux lourds : de l'hydroxyapatite, composante inorganique importante trouvé dans le corps humain [7].

CHAPITRE II

**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ET CARACTERISATION DE
L'HYDROXYAPATITE**

II.1 Introduction

Les phosphates de calcium évoluent en milieu naturel vers la structure apatitique. L'apatite est donc le minéral phosphaté le plus abondant sur terre et se forme dans un grand nombre d'environnement [30].

Par ailleurs dans les milieux vivants, les phosphates de calcium apatitiques jouent un rôle crucial dans les processus biologiques. Ils constituent la phase minérale des tissus calcifiés (os et dents) et contribuent par conséquent aux fonctions vitales de l'organisme [31].

Les phosphates de calcium, et plus particulièrement l'hydroxyapatite, sont étudiés pour piéger et stocker les métaux lourds contenus dans les déchets solides ou les effluents liquides. Ces minéraux présentent, en effet, de nombreuses propriétés ayant un intérêt particulier pour ces applications [32].

II.2 Généralités sur les apatites

L'apatite est un nom générique désignant des phosphates de chaux naturels, ce sont des minéraux accessoires des roches éruptives et métamorphiques, fréquents en outre dans les gîtes phosphatés sédimentaires [33]. Le terme, créé en 1808 par Werner, vient du grec 'apataein' qui veut dire tromper. En effet, on peut confondre une apatite avec des pierres précieuses telles que la tourmaline, l'aigue-marine ou l'améthyste [34]. Elle se présente généralement sous forme de prismes hexagonaux de taille et couleurs variables : jaune, bleu-vert, violet, rose ou beige dans les milieux naturels [33]. L'apatite est la forme la plus stable et la plus insoluble de tous les phosphates de calcium, c'est d'ailleurs celle qui subsiste dans la nature que ce soit dans les phosphates sédimentaire ou biologique (os et dents). Les apatites sont avérées intéressantes du fait de leur capacité élevée d'échange à la fois d'anions (fluorures, carbonates...) et de cations divalents [16].

Les apatites sont des composées isomorphes constituent une famille de minéraux définie par la formule chimique suivante $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ cristallisent dans le système hexagonal (groupe spatial $P6_3/m$) [35,36] :

- ✚ **Me** peut être un cation généralement bivalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ...) pouvant être remplacé par des cations monovalents (Na^+ , K^+ , Rb^+ ...) ou des cations tétravalent (U^{4+} , Pu^{4+} , Th^{4+} ...).
- ✚ **XO₄** est un tétraèdre anionique souvent trivalent telle que (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ...) pouvant être substitué par un groupement tétravalent (SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-} ...) voir bivalent (SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...).
- ✚ **Y** est un site occupé par un anion souvent monovalent (OH^- , Cl^- , F^- ...) parfois bivalent (O^{2-} , CO_3^{2-} , ...).

II.2.1 La substitution

Les substitutions les plus courantes concernent le carbonate, le fluorure et le chlorure qui substitue des groupes hydroxyles [37]. Le réseau apatitique est très flexible, il peut admettre à la fois des substitutions anioniques et cationiques [1].

Ainsi une des principales caractéristiques de la structure apatitique est d'admettre un grand nombre de substitutions qui laissent inchangée la structure cristallographique [31,38]. A l'échelle atomique, que ce soit par la création de lacunes et / ou pour des raisons

d'encombrement stérique, les substitutions ioniques modifient les paramètres de la maille de la structure apatitique. A plus grande échelle, les substitutions engendrent, de manière générale, une baisse de cristallinité, une diminution de la stabilité thermique, ainsi qu'une augmentation de la solubilité [1].

Tableau II.1 : Exemples de substitutions dans la structure apatitique [31].

Me			XO ₄			Y		
Ca ²⁺	Sr ²⁺	Cd ²⁺	PO ₄ ³⁻	SiO ₄ ³⁻	AsO ₄ ³⁻	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻
Mg ²⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	SO ₄ ³⁻	MnO ₄ ³⁻	VO ₄ ³⁻	Br ⁻	I ⁻	□
Cu ²⁺	Zn ²⁺	□	CrO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	S ²⁻	O ²⁻	CO ₃ ²⁻
Na ⁺	K ⁺	U ⁴⁺	SiO ₄ ⁴⁻					

□ : Lacune

Ces différentes substitutions sont souvent couplées pour conserver l'électroneutralité de la structure apatitique. Elles peuvent entraîner une variation des paramètres de maille car les ions substitués sont rarement de taille identique [6].

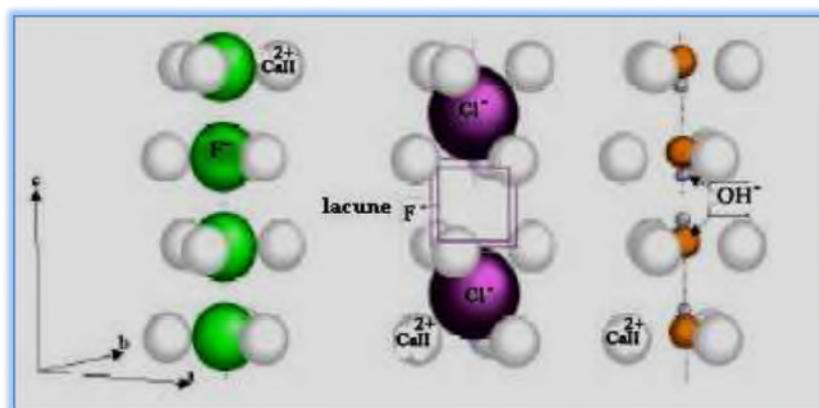


Figure II.1 : Localisation des ions OH⁻, F⁻ et des lacunes au sein du réseau apatitique [3].

II.2.2 Sources des apatites

Il existe deux types de source d'apatites : l'une biologique et l'autre obtenu par des dépôts minéraux [39].

II.2.2.1 Source biologique

Les tissus osseux naturels sont assimilables à un matériau « composite » constitué de fibre organique, inscrite dans une matrice minérale qui a été identifiée comme étant un phosphate de calcium apatitique poly-substitué [39].

La répartition massique des deux phases dans le tissu est variable, suivant la partie de corps considérée et a ainsi amené à distinguer deux types de tissus osseux : l'os et la dent [40].

- ✚ **L'os naturel** : la composition massique moyenne de l'os naturel est la suivante :
60% de phase minérale, 15% de phase organique et 25% d'eau.
- ✚ **La dent** : elle se compose en masse de 75% de phase minérale, 20% de phase organique et 5% d'eau, c'est le deuxième tissu le plus dur de l'organisme.

II.2.2.2 Source naturelle

L'apatite naturelle se rencontre surtout dans les dépôts secondaires et dans les roches métamorphiques (roches sédimentaires et magmatique) [39].

Les apatites sont des minéraux secondaires qui existent à l'état naturel, mais leur concentration n'est pas suffisante pour une exploitation industrielle. Afin de répondre au besoin industriel, différents précurseurs ont été utilisés à savoir les nitrates de calcium, les carbonates de calcium, la chaux et les produits à base de phosphore. La cherté de ces produits a poussé les chercheurs à trouver des alternatifs naturels tels que les coquilles des œufs, les coquillages, le corail comme source de calcium [33].

II.3 Phosphates de calcium

La plupart des études menées sur les apatites ont porté leur plus grand intérêt aux phosphates de calcium, en raison notamment de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline, permettant diverses substitutions de cations et/ou d'anions. En effet, les phosphates de calcium ont souvent une forte capacité d'immobiliser des ions, quand elles sont mises en contact de solutions aqueuses [24]. Ils forment une famille de composés

chimiques de structures et de compositions variables, ils peuvent apparaître sous différentes formes : hydratés, hydroxydes ou anhydres [1].

Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico - chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, de la structure cristallographique et de la surface spécifique. Ainsi, en fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphate de calcium [41]. Voir le tableau II.2.

Tableau II.2 : Différents phosphates de calcium [16].

Orthophosphates de calcium	Formule chimique	Abréviation	Ca/P
Phosphate monocalcique			
anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	0,50
Monohydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	MPCM	0,50
Phosphate dicalcique			
anhydre	CaHPO_4	DCPA	1,00
dihydraté	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1,00
Phosphate octocalcique			
Triclinique	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	OCPt	1,33
Apatitique	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{OH})_{0,5}$	OCPa	1,33
Amorphe	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$	OCPam	1,33
Phosphate tricalcique			
α ou β	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP(α, β)	1,50
Apatitique	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	TCPa	1,50
Amorphe	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$	ACP	1,50
Hydroxyapatite Stœchiométrique			
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1,67
Non-stœchiométrique			
	$\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$	PCA	
Phosphate tétracalcique			
	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

II.4 L'hydroxyapatite

Une des formes les plus répandues du phosphate de calcium est l'hydroxyapatite, de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [31]. C'est un matériau idéal pour des endiguements à long terme [24].

La composition chimique de l'HAP est déterminée par le rapport atomique Ca/P pour une hydroxyapatite stœchiométrique [43]. La formule de l'HAP est très largement modulée par des substitutions ou des lacunes, des défauts peuvent également exister, résultant en une hydroxyapatite déficitaire [37].

Cette possibilité de substitution, en particulier par les lacunes, permet l'existence d'hydroxyapatite non-stœchiométriques qui se traduit par [29] :

- ✚ la présence de lacunes en site cationique et OH^- ;
- ✚ un état de cristallinité d'autant plus médiocre que l'hydroxyapatite est éloigné de la stœchiométrie ;
- ✚ une solubilité de plus en plus grande lorsqu'on s'éloigne de la stœchiométrie.

II.4.1 Structure de l'hydroxyapatite

La forme apatitique la plus connue est la fluoroapatite de forme idéale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$; Lorsque les ions fluor sont substitués par des ions OH^- dans la fluoroapatite, on obtient l'hydroxyapatite [30,35], dont la maille cristalline contient un motif $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [43].

L'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal, groupe spatial $\text{P6}_3/\text{m}$, qui résulte d'un empilement de groupements PO_4 , qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe (c) dans lesquels se localisent les ions Ca^{2+} représenté dans la figure II.2 [32].

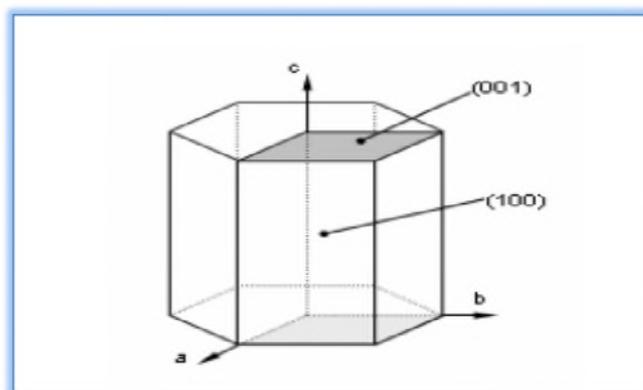


Figure II.2 : Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite [32].

La dimension de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite est :

$$a = b = 9,432 \text{ \AA} ; \quad c = 6,881 \text{ \AA} \quad \beta = 120^\circ$$

La cristallinité décrit l'organisation du cristal, qui est à la fois affectée par sa taille et sa pureté [37]. La maille cristalline de l'hydroxyapatite est représentée sur la figure II.3.

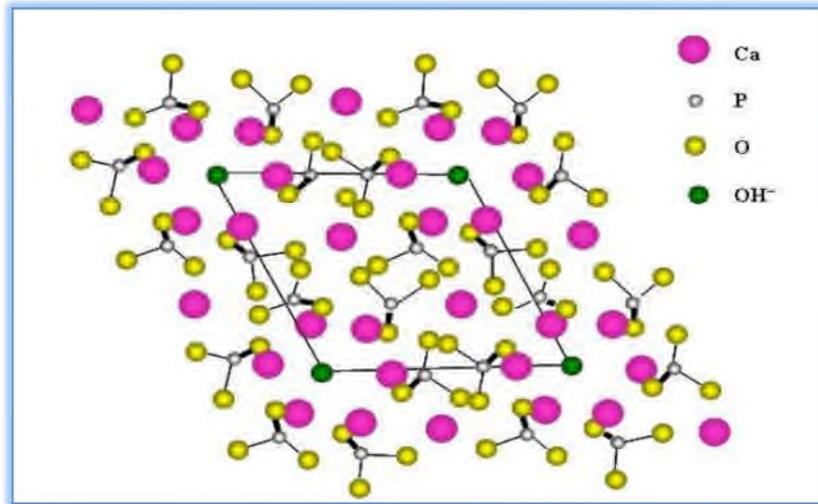


Figure II.3 : Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'hydroxyapatite selon Yong [31].

Dans le premier tunnel, 4 ions calcium Ca(I) se positionnent à $z=0$ et $\frac{1}{2}$. Ces cations Ca(I) sont entourés de 9 atomes d'oxygène qui forment un tunnel de diamètre de 2,5 Å environ. Le second type de tunnel, d'un diamètre de 3 à 4,5 Å contient les 6 autres cations Ca(II) qui se localisent à $z = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ en formant 2 triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Les ions OH⁻ se logent le long de cet axe. La coordination des ions Ca(II) est égale à 7. En tenant compte des sites cristallographiques du calcium, on peut donc représenter l'HAP par la formule suivante [43] :



II.4.2 Propriétés de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite, de rapport calcium/phosphore (Ca/P) compris entre 1.5 et 1.667, présente d'importantes propriétés d'adsorption en surface (notamment l'eau) qui sont liées à la présence et à l'échange en surface d'ions hydroxyles et ortho-phosphates. L'hydroxyapatite appartient à la famille des ortho-phosphates calciques [44] ; Elle présente des propriétés remarquables ayant un gain dans le domaine de rétention des métaux lourds et autres domaines d'application [40].

Les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration. Leurs caractéristiques physico-chimiques déterminantes sont en particulier leur surface spécifique et leur composition chimique [3].

Parmi les facteurs qui influent sur la stabilité des apatites, nous citons en particulier la température, la pression et la composition chimique [1].

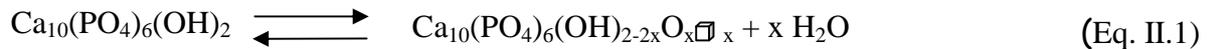
II.4.2.1 Stabilité chimique

L'hydroxyapatite possède une stabilité chimique très importante, en milieux de pH neutres et basiques, qui est liée à sa faible solubilité rétrograde : elle diminue quand la température augmente [45] ; et aux groupes fonctionnels de sa surface. Ces deux derniers sont considérés comme les principaux facteurs de rétention des métaux lourds [32]. De plus, le réseau apatitique se restaure naturellement par accumulation d'énergie [45].

II.4.2.2 Stabilité thermique

La stabilité thermique des apatites dépend fortement de leur composition, de l'environnement et de la température de frittage [44]. Elles sont thermodynamiquement très stables [36]. En raison de sa structure stable, l'HAP ne se décompose, en absence de l'eau, qu'à des températures très élevées, Le comportement des phosphates de calcium à haute température dépend notamment du rapport molaire Ca/P, telle que la calcination d'une hydroxyapatite à des températures élevés dont le rapport Ca/P est supérieure à 1,67 conduit à une hydroxyapatite stœchiométrique [24].

La déstabilisation de l'hydroxyapatite débute par sa déshydroxylation en Oxyhydroxyapatite à partir de 850°C sous air ($P_{H_2O} < 3,5$ kPa), selon la réaction :



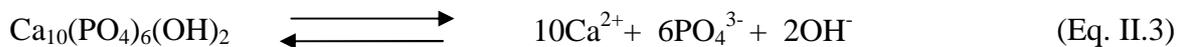
Dès que la température de décomposition est atteinte, soit environ 1400°C, l'Oxyhydroxyapatite se dissocie en TCPM et en TCP α , qui est une variété allotropique du TCP stable au dessus de 1180°C, selon la réaction [32] :



\Box : lacune

II.4.2.3 Solubilité de l'hydroxyapatite

L'équilibre de solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation K_{SP} , appelée produit de solubilité, défini comme suit :

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

Où les parenthèses représentent l'activité chimique de l'espèce considérée (assimilée à la concentration dans le cas de solutions diluées) [9,32].

A 25°C, Elliott [46], a déterminé un produit de solubilité de $6,62 \cdot 10^{-126}$ (à force ionique nulle). D'autres valeurs sont reportées dans la littérature et elles restent toutes dans le même ordre de grandeur et mettent en avant la très faible solubilité de l'HAP dans l'eau. L'hydroxyapatite phosphocalcique est le composé le plus insoluble, et le plus stable du système $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Cette propriété explique le fait que la plupart des phosphates de calcium de rapport atomique Ca/P inférieur à 1,66 évolue en solution aqueuse et dans des conditions de température et de pH bien définies vers l'hydroxyapatite [9].

L'équilibre de solubilité est contrôlé par l'équilibre thermodynamique de dissolution précipitation mais également par les équilibres acido-basiques des ions phosphates et calcium, et par l'équilibre inter facial d'adsorption-désorption. En effet l'hydroxyapatite placée au contact d'une solution aqueuse est capable de libérer et de fixer des quantités non négligeables de Ca et P avant d'atteindre l'équilibre de dissolution-précipitation [32,39]. Il a été montré que ces ions contrôlent en partie la réalisation de l'équilibre de dissolution, et sont à l'origine des dissolutions observées par certains auteurs [32].

La solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque le pH augmente. Il est de même pour la température, la solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque la température de précipitation augmente ($K_{SP}=2,2.10^{-117}$ à 25°C, $K_{SP}=5,5.10^{-118}$ à 37°C) [47].

Le tableau ci-dessous rassemble quelques valeurs de produit de solubilité proposées dans la littérature. Ces constantes varient selon les conditions d'étude, la méthode de préparation de la poudre et sa cristallinité.

Tableau II.3 : liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'hydroxyapatite.

K_{sp}	Température (°C)	Référence
$6,62.10^{-126}$	25	[46]
$2,2.10^{-117}$	25	[48]
$5,5.10^{-118}$	37	
$2,15.10^{-137}$	25	[49]
$2,70.10^{-152}$	37	
$1,76.10^{-152}$	52	
$1,45. 10^{-115}$	37	[50]

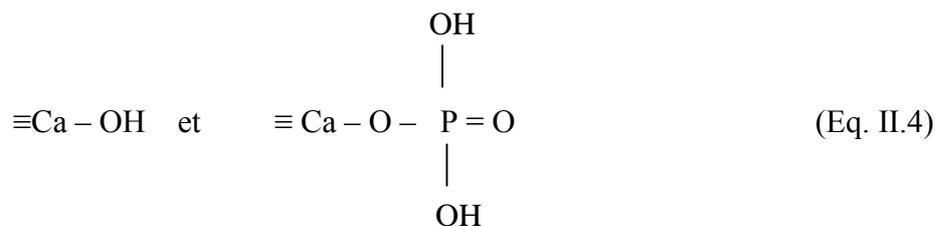
II.4.2.4 Surface de l'hydroxyapatite (groupes fonctionnels de surface)

La réactivité chimique des minéraux est liée aux propriétés de leur surface [32], telle que plus la surface spécifique est grande, plus les poudres peuvent être considérées comme réactives [9]. Le réseau cristallin est cassé à la surface des minéraux, laissant les atomes de la surface insaturés du point de vue de leur coordination. En milieu aqueux, la tendance à satisfaire la coordinance de ces ions est le moteur de la chimio-sorption de l'eau qui entraîne sa dissociation et sa combinaison, laissant apparaître les groupes fonctionnels de surface [32].

On retrouve dans les publications dans la littérature des surfaces spécifiques très variées. En générale, HAP est utilisée sous forme cristalline, les poudres synthétiques sont par conséquent calcinées à différentes températures pour augmenter leur cristallinité et éliminer les impuretés. Cette calcination engendre une diminution de la surface spécifique [9]. Les particules du matériau s'agrandissent de plus en plus, ce qui limite l'existence de pores à la surface du solide en favorisant le phénomène de croissance granulaire par rapport à la nucléation [1].

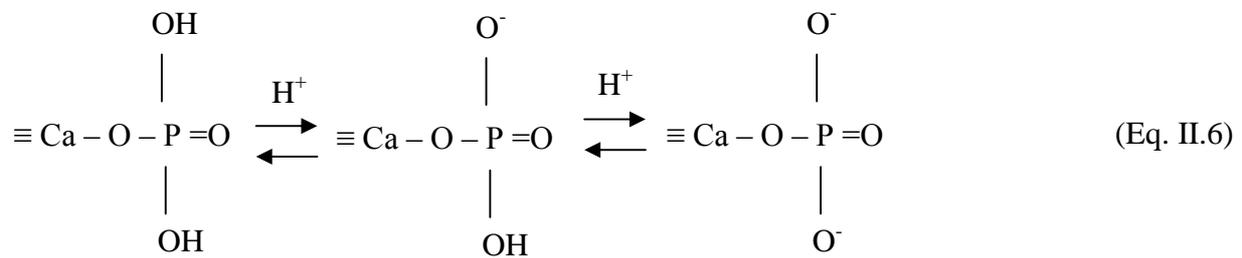
L'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de natures différentes : des groupements fonctionnels phosphate et des groupements fonctionnels hydroxyle.

La surface de l'hydroxyapatite a des propriétés amphotères et porte les sites suivants [32] :



Ces derniers sont susceptibles d'adsorber ou de libérer des ions hydrogène selon les réactions [32] :





Raynaud et ses collègues [51], ont effectué des synthèses de Ca-HAP avec différents rapports atomiques Ca/P finaux, par précipitation à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Ils ont constaté que la surface spécifique diminue avec l'augmentation du rapport Ca/P des poudres. Cette évolution est associée à la température de synthèse. En élevant cette dernière le rapport Ca/P final augmente. Les données obtenues sont consignées dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P [40].

Ca/P (rapport atomique)	Surface spécifique (m^2/g)	Composition à 1000°C (% massique)
1,511 ± 0,001	60 ± 1	93 % β-TCP6 + 7 % Ca-HA
1,535 ± 0,004	47 ± 0,5	78 % β-TCP6 + 22 % Ca-HA
1,631 ± 0,004	68 ± 1,5	20 % β-TCP6 + 80 % Ca-HA
1,643 ± 0,003	62 ± 1,5	13 % β-TCP6 + 87 % Ca-HA
1,655 ± 0,002	62 ± 1,5	6,5 % β-TCP6 + 93,5 % Ca-HA
1,663 ± 0,001	59 ± 1,5	2 % β-TCP6 + 98 % Ca-HA
1,667 ± 0,005	58 ± 1,5	> 99,5 % Ca-HA
1,71 ± 0,01	55 ± 1	98,5 % Ca-HA + 1,5 % CaO

II.4.3 Caractérisation de l'hydroxyapatite

Le rapport (Ca/P) final des poudres, c'est-à-dire leur stœchiométrie, peut-être évaluée de façon relativement simple par le biais de leur stabilité thermique. En effet, lors d'un traitement thermique supérieur à 800°C de nouvelles phases peuvent apparaître fonction du rapport (Ca/P) final [32].

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Ces techniques incluent [9] :

- ✚ Le dosage des ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^- par absorption (flamme et four), spectroscopie UV-visible,...
- ✚ L'analyse Thermogravimétrique (pouvant être couplée à la mesure du flux de chaleur c'est-à-dire la calorimétrie) pour évaluer la stabilité thermique des poudres, la quantité et la nature des sous produits contenus dans les poudres.
- ✚ La résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton ^1H et notamment ^{31}P .
- ✚ La microscopie électronique à balayage (MEB) pour visualiser la morphologie des cristaux.
- ✚ Mesure de la surface spécifique et les isothermes par le biais du BET.

Les deux principales méthodes courantes sont : Les spectres infrarouge par transformée de fourrier (IRTF) et les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) sont principalement utilisés afin de valider la présence de l'hydroxyapatite [32].

II.4.3.1 Spectre infra rouge de l'hydroxyapatite

Le spectre IR d'une poudre d'hydroxyapatite commerciale préparée par la méthode de précipitation en solution aqueuse, montre des bandes caractéristiques des groupements (OH^-) et (PO_4^{3-}) [9]. Ce spectre est représenté sur la figure II.4. Les bandes ainsi que leur intensité sont regroupées dans le tableau II.5.

La figure II.4 suivante représente le spectre IR de l'hydroxyapatite de référence.

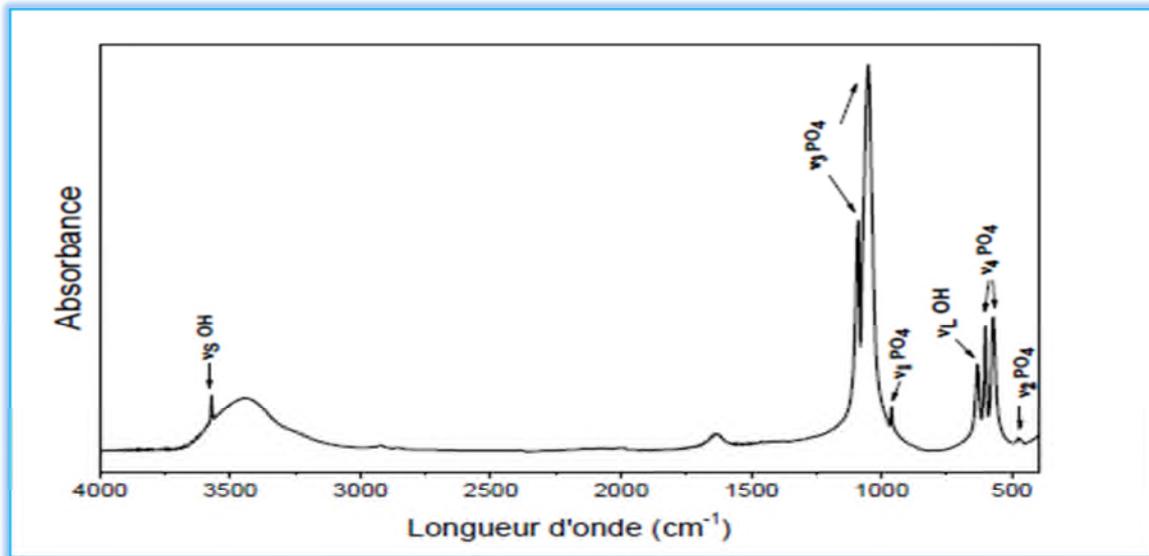


Figure II.4 : Spectre IR de l'hydroxyapatite [43].

Tableau II.5 : Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite [43].

Position des bandes (cm ⁻¹)	Intensité	Attributions
470	Faible	(ν ₂) PO ₄ ³⁻
572 602	Moyenne	(ν ₄) PO ₄ ³⁻
963	Forte	(ν ₁) PO ₄ ³⁻
1052 1092	Très Forte	(ν ₃) PO ₄ ³⁻
632	Moyenne	(ν _L) OH ⁻
3573	Moyenne	(ν _S) OH ⁻

II.4.3.2 Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite

Le diffractogramme DRX d'une hydroxyapatite commerciale préparée par la méthode de précipitation en solution aqueuse est reporté sur la figure II.5 (unités d'intensité arbitraires). L'indexation des raies ainsi que leur intensité sont regroupées dans le tableau II.6 [32].

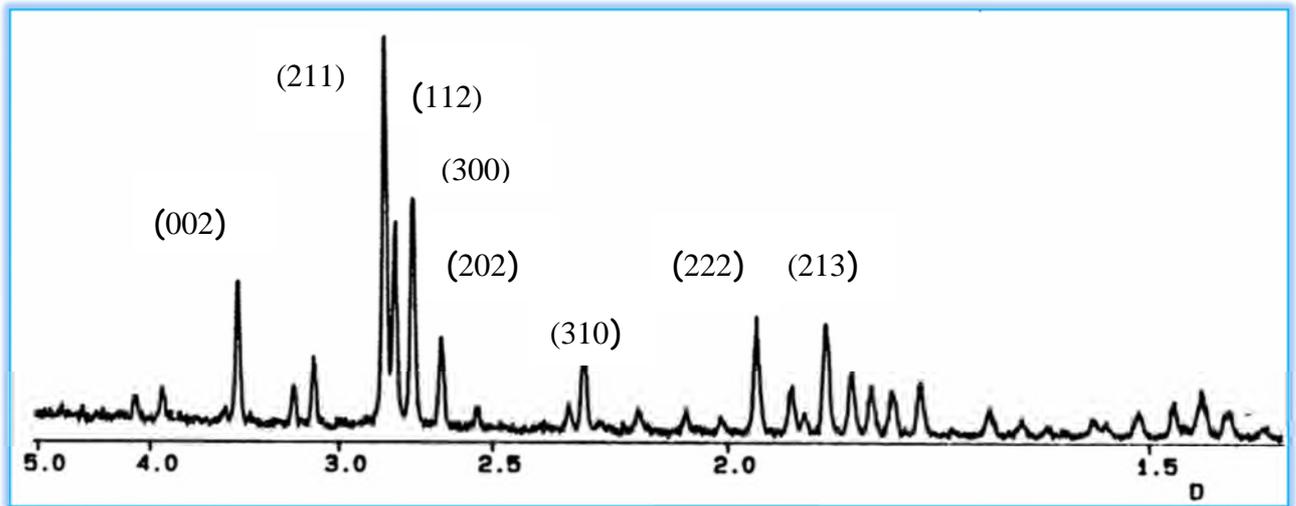


Figure II.5 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite [32].

Tableau II.6: Distances interarticulaires et intensités des 10 principales raies DRX de l'hydroxyapatite [32].

D Théorique (Å°)	I/I ₀	h k l
3,44	40	002
2,81	100	211
2,78	60	112
2,72	60	300
2,63	25	202
2,26	20	310
1,94	30	222
1,84	40	213

II.5 Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

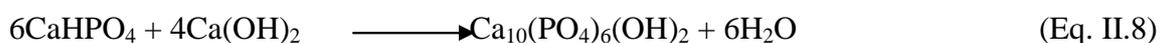
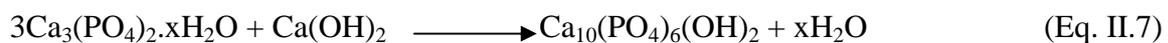
La synthèse de l'hydroxyapatite est en général effectuée par précipitation en conditions basiques puis frittage à une température excédant les 1000°C.

Plusieurs grandes voies de synthèse sont utilisées pour la préparation des apatites, nous pouvons citer : la voie sèche, la voie aqueuse, la réaction en sels fondus, le procédé sol – gel et la voie des ciments [16]. La voie aqueuse (humide) est caractérisée par l'emploi des solvants alors que la voie sèche (solide-solide) n'emploie que le traitement thermique des poudres. La pureté, la morphologie et le degré de cristallinité des produits obtenus diffèrent selon la méthode employée et les conditions expérimentales imposées [3].

II.5.1 Synthèse par voie sèche

Classiquement, les apatites phosphatées sont obtenues par voie sèche à des températures comprises entre 700 et 1000°C. Par cette voie, les méthodes de préparation font généralement appel au chauffage [16].

La synthèse par réaction solide-solide consiste à chauffer un mélange réactionnel, constitué de divers sels de cations et d'anions dans un rapport Me/XO₄ égal à 1,67. Ce mélange doit être parfaitement homogène pour permettre une réaction totale. Dans la littérature [41], il existe différents protocoles expérimentaux employant différents couples de réactifs. Les principaux protocoles des réactions mises en jeu sont :



Ces méthodes permettent d'obtenir des produits de grande pureté, elles ne sont envisageables que dans le cas d'une production de produits à haute valeur ajoutée, tels que les biomatériaux utilisés pour les prothèses à cause de leur coût énergétique qui reste très élevé.

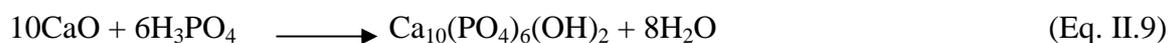
II.5.2 Synthèse par voie humide

La synthèse des apatites par voie humide (aqueuse) est la méthode la plus utilisée ; Cette voie de synthèse regroupe plusieurs méthodes, nous citons les plus répandues : la méthode de l'hydrothermale, de la précipitation et du sol –gel [3].

II.5.2.1 Voie hydrothermale

Le principe de la synthèse hydrothermale consiste à chauffer au dessus de 100°C un mélange de réactifs en solution sous pression suffisamment haute (>1atm) de telle sorte à permettre une élévation de la température tous en empêchant l'eau de s'évaporer. Cette méthode conduit a l'obtention de poudres d'HAP fines, homogènes et bien cristallisées [24].

Cette technique permet la synthèse des poudres d'hydroxyapatite avec la cristallinité et la morphologie désirées. Les réactifs utilisés sont variés, nous citons à titre d'exemple les couples (CaO, H₃PO₄) et (Ca(OH)₂, CaHPO₄, 2H₂O) qui se font selon les réactions suivantes [3] :



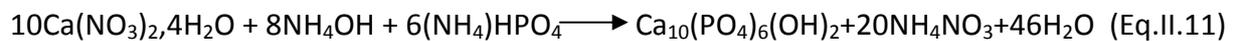
Le coût énergétique très élevé de cette méthode dans un système fermé reste l'handicape limitant son application industrielle [3].

II.5.2.2 Méthode de précipitation

La précipitation est la technique de synthèse de l'HAP la plus utilisée, certainement grâce aux faibles coûts engendrés. Il existe deux approches de synthèse : la précipitation par double décomposition et par neutralisation de l'acide orthophosphorique [9].

✚ Voie par double décomposition

La méthode par double décomposition consiste à ajouter de façon contrôlée une solution d'un sel cationique des ions Ca^{2+} dans une solution des ions PO_4^{3-} à une température de 80°C . Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me1/Me2. Les sels des deux cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport atomique Me1/Me2 désiré. L'étude bibliographique révèle une variété de réactifs de sels de calcium et de phosphore employés par cette méthode. La préparation la plus courante est celle décrite par la réaction suivante [3] :

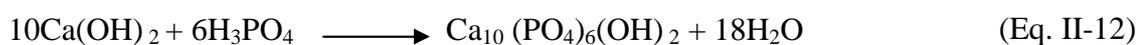


La plupart des études citées dans la littérature ne s'intéressent pas seulement à l'emploi des réactifs mais aussi aux divers paramètres influençant la synthèse, nous citons en particulier [3]:

- Le temps de la réaction de précipitation et de la maturation.
- La température de la réaction de synthèse.
- Le pH du milieu réactionnel.
- Le type d'agitation (mécanique ou magnétique).
- Le rapport atomique Ca/P.
- La vitesse d'ajout des réactifs

✚ Voie par neutralisation

Elle consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique [16]. La réaction mise en jeu est la suivante [40] :



II.5.2.3 Voie sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique appropriée pour synthétiser des poudres de grande pureté grâce au contrôle précis des paramètres du procès. Les particules primaires ainsi obtenues sont caractérisées par des nano-dimensions. De plus, la forte réactivité de la poudre sol-gel autorise une réduction de la température du procédé, et empêche les phénomènes de dégradation lors du frittage. La majeure limitation de ce procédé réside dans la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le coût élevé des réactifs [9,39].

II.6 Intérêt de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite joue un rôle important dans divers domaines :

II.6.1 Domaine biomédical

En raison de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité, l'hydroxyapatite est largement utilisée dans le domaine médical et dentaire [52], de la reconstitution osseuse [53]. Elle est utilisée dans le recouvrement des parties métalliques des prothèses de hanches ou de genoux. Elle peut être utilisée sous forme de granules ou de pièces macroporeuses pour le comblement en chirurgie réparatrice. Elle est aussi utilisée comme substituts osseux, système de libération de principes actifs, céramiques et ciments [31].

L'avantage principal de l'hydroxyapatite est de créer de fortes liaisons chimiques avec l'os, étant donnée sa composition très proche de celle des tissus calcifiés [44].

II.6.2 Domaine industriel

L'hydroxyapatite est utilisée comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, ainsi que dans l'industrie des sucres. L'hydroxyapatite synthétique est également utilisée couramment comme phase stationnaire, dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que les vitamines (vitamine D₃) et les protéines [53].

II.6.3 Domaine environnemental

Les apatites sont utilisées comme additifs pour le traitement des sols pollués, et comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières, construites pour le confinement des déchets radioactifs. La structure cristalline de l'hydroxyapatite offre la possibilité d'échanger les ions Ca^{2+} avec d'autres cations en solution. De nombreuses études ont été menées sur la fixation d'ions de métaux lourds sur l'HAP en solution aqueuse ou dans les sols contaminés. L'HAP est utilisée pour l'élimination de métaux lourds, elle permet d'atteindre de grandes capacités de sorption [52].

CHAPITRE III

**FONCTIONNALISATION DE LA SURFACE DE
L'HYDROXYAPATITE**

III.1 Introduction

L'hydroxyapatite n'est pas seulement une composante principale de tissus durs, tels que les os et les dents, mais aussi une matière demandée en tant que biocéramique, adsorbant et catalyseur. La structure de surface et les propriétés de l'HAP sont fondamentalement importantes dans des champs médicaux, la modification de la surface de l'HAP est une technique disponible pour développer les catalyseurs et adsorbants avec les fonctions originales. Des chercheurs ont constaté que le calcium de l'HAP peut être échangé avec différents ions métalliques dans les milieux aqueux [54].

De part leurs propriétés de fixation et de rétention des éléments chimiques, l'utilisation des apatites est envisagée soit en tant que matrice de confinement, soit en tant que matériaux dopants des barrières ouvragées [55].

III.2 Fonctionnalisation de la surface de l'apatite

Les récents progrès scientifiques en nanotechnologie ont montré l'intérêt qu'apportent les nanoparticules par leurs propriétés physico-chimiques. Cette section est relative à une étude bibliographique des procédés permettant la modification des surfaces des apatites. La majorité des matériaux apatitiques greffés sont destinés à des applications médicales (prothèses, implants) afin de résoudre les dérèglements de l'activité ostéoclastique à l'origine de nombreuses pathologies osseuses [3].

La modification de surfaces est une voie efficace pour obtenir un matériel ayant des propriétés spécifiques [56].

La fonctionnalisation de la surface d'une hydroxyapatite est réalisée selon des procédés en phase liquide. Partons d'une surface bien structurée, les molécules sont greffées directement et d'une manière covalente sur la matrice apatitique. Ce greffage doit être homogène et préserve la structure apatitique [3].

Plusieurs études ont porté sur la modification de la surface de l'hydroxyapatite par des molécules organiques phosphatées [1]. Des études ont montré la possibilité de greffer un polymère organique à la surface de l'hydroxyapatite par précipitation [3].

III.3 Greffage de l'hydroxyapatite

III.3.1 Greffage par des ions

Dopage par l'euporium

L.V. Constantin [7] et ses collègues, ont réalisé le dopage de l'HAP par l'euporium. Les analyses de DRX préliminaires ont montré que Eu^{3+} a été greffé avec succès dans HAP, et nulle autre phase cristalline n'a été découverte à côté de la phase hydroxyapatite. Les échantillons Eu/HAP préparés conservent leur homogénéité régulière, et les résultats préliminaires des analyses dévoilent que l'hydroxyapatite pourrait être utilisé dans le champ d'environnement, en raison des propriétés physico-chimiques spécifiques qui permettent de fixer l' Eu^{3+} dans sa structure sans changement important de la structure.

Les propriétés des hydroxyapatite peuvent être améliorées en dopant les HAP avec des ions présent naturellement dans l'os tels que le zinc, le strontium ou encore le magnésium.

Dopage en zinc

Le dopage en zinc apporte des propriétés intéressantes : il modifie les processus de dissolution/précipitation et accélère la dégradation de l'hydroxyapatite. Au niveau cellulaire il inhibe les fonctions osteoclastiques en favorisant la formation osseuse. Le zinc semble donc apporter des bénéfices comparés à l'utilisation d'une hydroxyapatite non-dopée. Cependant, une trop forte concentration en zinc peut entraîner une diminution de la solubilité de l'apatite [55].

III.3.2 Greffage des polymères

Un certain nombre de composites hydroxyapatite-polymère ont été créés pour compenser la faiblesse mécanique de l'HAP [57].

Les composites HAP /polymères présentent une excellente activité biologique en raison de la teneur en HAP dans le composite, et peut être adapté à répondre aux exigences de souplesse et de ténacité pour les substituts osseux.

Les propriétés physiques et mécaniques des composites HAP / polymères sont influencées non seulement par la structure du polymère, la taille des particules et la fraction volumique de l'HAP, mais aussi par adhésion interfaciale entre le remplissage de l'HAP et la matrice du polymère. L'adhésion est généralement faible en raison d'importantes différences chimiques entre l'HAP et les polymères [57].

Il ya plusieurs polymères disponibles dans la nature qui peuvent être utilisé comme liant pour l'HAP, on cite comme exemples [58] : les polyesters synthétiques biodégradables tels que poly (acide lactique) (PLA) et poly (lactide-co-glycolide) (PLGA) [59], le polymère acide phosphonique vinyle (PVA), le chitosane ...etc.

III.3.2.1 Le polymère PLA

Parmi les nombreux polymères étudiés jusqu'ici, les polylactides (PLA) se sont avérés être les polyesters biodégradables, les plus attrayants avec une haute résistance mécanique [59]. PLA peut être décomposé en métabolites non-toxique par les organismes. Cependant, les gammes de son application sont limitées du à son hydrophobicité et à la difficulté de contrôler le taux d'hydrolyse [61].

Récemment, le composite HAP/PLA a été étudié par beaucoup de scientifiques, comme la particule HAP peut renforcer le matériel et diminuer le taux de dégradation de PLA. Cependant, il a été démontré que l'HAP manque d'adhésion avec la matrice du PLA. Par conséquent, une amélioration de l'adhésion entre les particules et la matrice est devenue la technique clé dans la préparation du composites HAP/PLA [61].

III.3.2.2 Le polymère PLGA

Le copolymère PLGA est l'une des matrices les plus potentiels et souvent utilisés comme matériau de construction pour ingénierie tissulaire. Il est utilisé dans la réparation osseuse. Les applications ont montré qu'il peut-être biocompatible, non-toxique et non inflammatoire [59].

Il est conclu par L.V. Constantin [7], que le composite HAP/PLGA à exposé la capacité de minéralisation ostéogènes, et de biodégradation dans les implants intramusculaires et de remplacement pour l'os.

III.3.2.3 Le polymère d'acide phosphonique vinyle (PVA)

L'acide phosphonique vinyle (PVA) est un composé organique. Il est très connu par son pouvoir complexant des métaux.

Le composite HAP/PVA à été étudiée par plusieurs scientifiques. L'action de l'PVA a été bien remarquée par l'amélioration de la surface spécifique [3]. Basé sur la capacité d'échanger des ions phosphonates avec les cristaux HAP, tout polymère contenant un certain nombre d'acide phosphonique devrait avoir une plus grande affinité pour les particules HAP [62].

III.3.2.4 Le chitosane

Le chitosane (Cs) est un polymère naturel biodégradable, substitué de la chitine. De nombreuses études on été effectuées pour améliorer les propriétés du composite HAP/Cs [60]. Nous allons aborder le chitosane dans ce qui suit.

III.4 Généralités sur le chitosane

III.4.1 La chitine

La chitine est le polysaccharide le plus abondant dans la biomasse après la cellulose, elle se trouve en énorme quantité dans l'environnement [63]. Elle est présente dans la plupart des familles des espèces vivantes, et constitue le polymère de structure des cuticules ou exosquelettes des arthropodes (crustacés, insectes, arachnides), de l'endosquelette des céphalopodes (calamars, seiches). Elle est également présente dans les parois cellulaires et la matrice extracellulaire de la plupart des champignons, de certaines levures et algues ; Il s'agit d'un copolymère linéaire constitué d'unités D-glucosamine et *N*-acétyl-D-glucosamine reliées par une liaison glycosidique [64,65].

La chitine, dont la structure chimique est représentée sur la figure III.1, contient un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [66]. Elle est insoluble en milieu aqueux et dans les solvants organiques usuels [64].

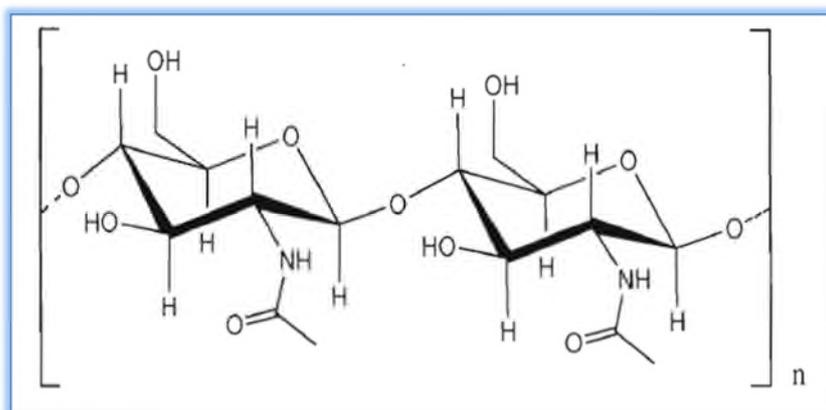


Figure III.1: Structure de la chitine [66].

La chitine se dissout difficilement dans les solvants et pratiquement insoluble dans l'eau, on ne peut l'utiliser que sous forme de chitosane [65,67].

III.4.2 Le chitosane

Le chitosane, dérivé de la chitine, est un polymère biocompatible naturel d'origine marine qui est soluble dans des solutions acides [68]. Contrairement à la chitine, le chitosane se trouve plus rarement dans la nature : il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes et chez quelques insectes [69]. Les propriétés

associées à la chitine et au chitosane sont connues depuis bien longtemps. En effet, le chitosane a été découvert au XIX^e siècle par des chercheurs français alors que de la chitine était chauffée à l'intérieure d'une base très forte. Le dérivé ainsi obtenu constituait en un polymère possédant une charge positive, propriété permettant au chitosane de se greffer à d'autres composés. Depuis ce temps, les propriétés du chitosane se sont faites de plus en plus nombreuses [63].

III.4.2.1 Définition

Le chitosane est une fibre d'origine animale, un copolymère linéaire flexible de 2-acétamido-2-déoxy- β -D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy- β -D-glucopyranose liés en β . C'est un polysaccharide tel la cellulose. Cette macromolécule est obtenue par N-déacétylation de la chitine [70].

Le chitosane est un composé de nature non toxique. Il possède d'excellentes propriétés. Il est soluble dans la plupart des solvants organiques (acide lactique, acétique, ...etc.) et se précipite à pH >7. C'est un polymère linéaire de poids moléculaire variant de 50,000 à 2,000,000. Toutefois, son poids moléculaire peut dépendre de la sévérité du traitement alcalin lors de l'étape de désacétylation [71].

Nous appelons chitosane tout copolymère dont le degré d'acétylation (DA) est inférieur à 60 % comme c'est l'usage dans la littérature relative à ce biopolymère. Le DA qui représente le pourcentage d'unités N-acetyl-D-glucosamine. Il n'existe cependant pas de valeur précise du DA proposant une limite entre les termes chitine et chitosane [72].

III.4.2.2 Structure chimique du chitosane

La chitine et le chitosane possèdent la même structure chimique décrite dans la figure III.2 et ne se différencient que par la fraction molaire des motifs acétylés le long de la chaîne polymère, appelée degrés d'acétylation (DA) [64].

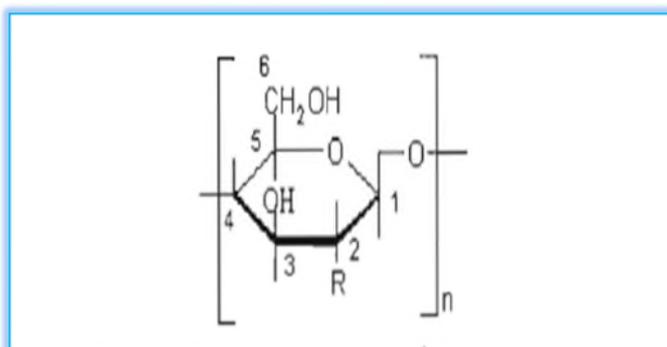


Figure III.2 : Structure chimique d'un monomère de chitine ou de chitosane [64].

Le chitosane dont la formule chimique est $(C_6H_{11}NO_4)_N$ [73], possède généralement, trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone C(2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C(3) et le carbone C(6). La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés mécaniques et biologiques [74].

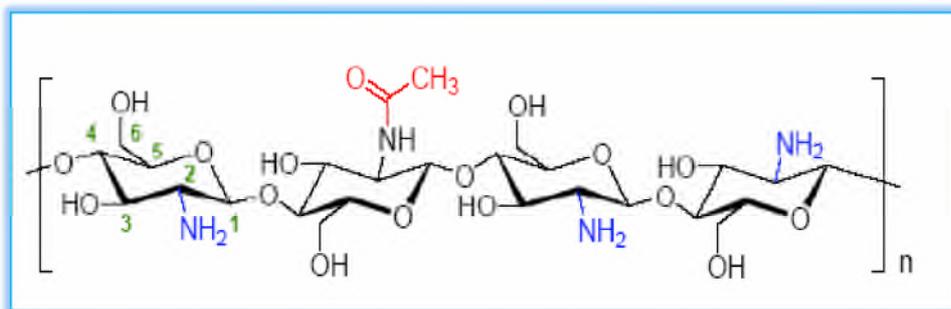


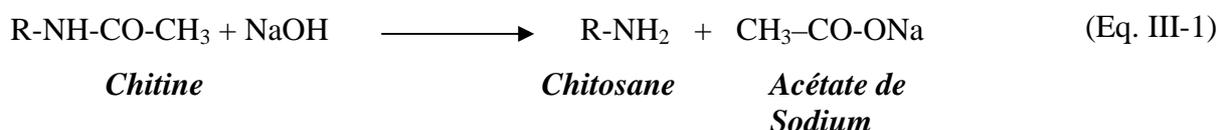
Figure III.3 : structure chimique du chitosane [74].

III.4.3 Elaboration du chitosane

Le chitosane commercialisé provient essentiellement de la désacétylation alcaline de la chitine [69], et ne diffère de celle-ci que par les groupes amines sur la chaîne moléculaire. Cette différence a un effet important sur les propriétés de ce matériau [67,75].

Le procédé de la désacétylation de la chitine représenté dans la figure III.4, consiste à substituer le groupement acétyle par un atome d'hydrogène en milieu alcalin fort, donne du chitosane comme résidu. Si l'étape de désacétylation est répétée plus d'une fois, le DDA peut atteindre les 95-96%. Si une désacétylation complète est obtenue après plusieurs étapes du processus, la longueur des chaînes devient relativement petite à la fin du traitement. Pour éviter ce problème, l'utilisation du thiophenolate de sodium a été proposée. Ce dernier joue un rôle de catalyseur de la réaction tout en protégeant les chaînes du polymère de la dégradation [65,69].

Le chitosane peut être dépolymérisé stoechiométriquement par réaction avec l'acide nitrique, l'équation suivante montre la réaction de désacétylation de la chitine [76]:



Cette étape est répétée deux fois, pour une durée de 3 heures chacune est à une température de 100°C, et ce, dans le but d'augmenter le degré de désacétylation [76].

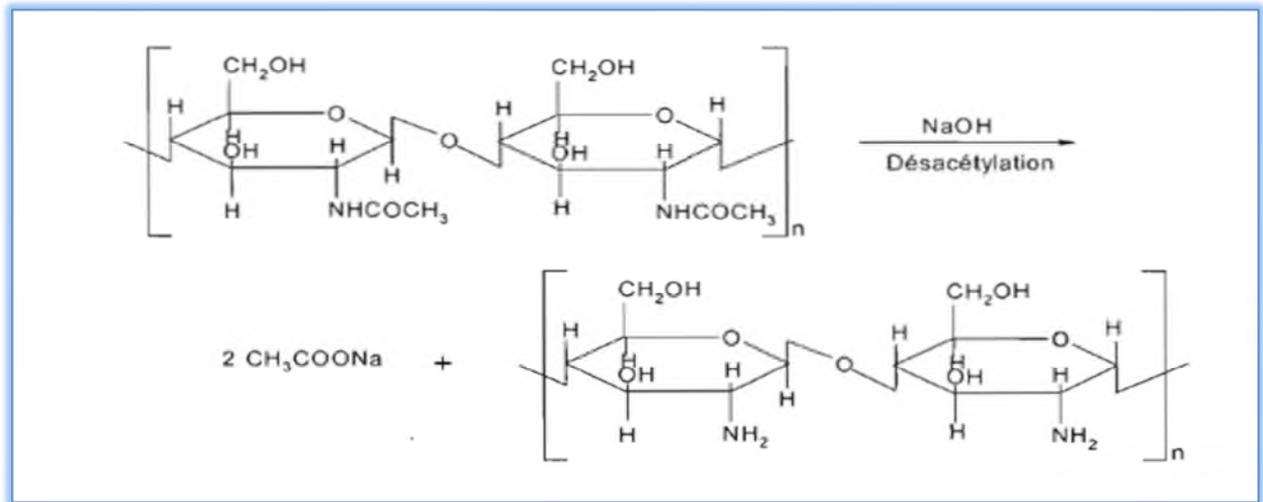


Figure III.4 : Désacétylation de la chitine [76].

III.4.4 Caractérisation physico-chimique du chitosane

Le chitosane est un biopolymère linéaire polycationique, possédant un poids moléculaire élevé et une certaine solubilité dans l'acide acétique. Sa charge positive partielle, due à la prolongation des groupements amines en solution, lui confère ainsi d'intéressantes propriétés en termes d'adsorption de composés organiques [76]. Il importe aussi de souligner qu'il présente, vis-à-vis d'une grande variété de colorants, des capacités d'adsorption souvent supérieures à celles des charbons actifs commerciaux [69].

Le chitosane peut être caractérisé par [77]:

- 📌 La matière première dont il est issu ;
- 📌 Son degré d'acétylation ;
- 📌 Son poids moléculaire ou sa viscosité ;
- 📌 Sa pureté.

III.4.4.1 Détermination du degré de désacétylation (DDA)

Le degré de désacétylation représente la proportion d'unités amine-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques. Le paramètre DDA est extrêmement important car il influe directement sur le comportement de ce polymère en solution, à savoir [78] :

- ✚ La solubilité du chitosane ;
- ✚ La flexibilité des chaînes macromoléculaires ;
- ✚ La conformation du polymère ;
- ✚ La viscosité des solutions.

De nombreuses techniques permettent la caractérisation du DDA du chitosane comme la spectrophotométrie IR, la RMN du proton (^1H) liquide, de l'azote (^{15}N) et du carbone (^{13}C) [80]. Le dosage conductimétrique et le titrage potentiométrique sont des méthodes sûres et justes pour déterminer le DDA ; Ce sont aussi des méthodes simples et peu coûteuses comparées aux autres méthodes d'analyse. Elles consistent à solubiliser du chitosane dans un excès d'acide chlorhydrique et ensuite dosé par une solution d'hydroxyde de sodium [65,73].

III.4.4.2 Détermination de la masse molaire (MM)

Deux techniques sont principalement employées pour déterminer la MM du chitosane: la viscosimétrie et la chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière [72].

La plus employée est la viscosimétrie. Elle nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink afin de déterminer la viscosité [74].

$$\eta = K M^a$$

η : la viscosité intrinsèque.

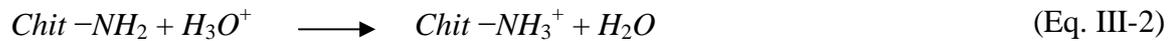
M : le poids moléculaire moyen du polymère.

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

III.4.4.3 La solubilité

Le chitosane est soluble dans les acides faiblement dilués (comme l'acide acétique, lactique, citrique,...) à des pH < 6,0 formant des sels. La solubilité du chitosane varie en fonction de son DDA et la méthode de la désacétylation mise en œuvre. La distribution des groupes N- acétyl sur la chaîne polymérique peut contrôler aussi la solubilité des solutions données [74].

La solubilité du chitosane dépend de son DA cependant l'équilibre entre les fonctions amines du chitosane et les ions hydroniums est alors établi [72,78]:



III.4.4.4 La cristallinité

La cristallinité de la chitine et du chitosane est un paramètre important. Elle contrôle un certain nombre de propriétés de gonflement dans l'eau et les propriétés diffusionnelles. Les chaînes de polymères peuvent être agencées de différentes manières suivant l'origine du matériau [78].

III.4.5 Propriétés du chitosane

Le chitosane possède de nombreuses propriétés qui le rendent intéressant pour des applications dans plusieurs domaines. Les principales propriétés chimiques et biologiques du chitosane sont résumées selon les points suivants [65,72].

✚ Principales propriétés chimiques du chitosane :

- Polyamine cationique ;
- Densité de charge élevée à $\text{pH} < 6,5$;
- Adhère à des surfaces chargées négativement;
- Large intervalle de masse moléculaire;
- Peut former des solutions de différentes viscosités;
- Chélate certains métaux de transition;
- Contient des groupements réactifs d'amines et d'hydroxydes.

✚ Principales propriétés biologiques du chitosane :

- Polymère d'origine naturelle;
- Biodégradable;
- Non toxique;
- Hémostatique;
- Anti cancérogène.

III.4.6 Intérêt du chitosane

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études pour en développer ne cessent de se multiplier à cause de ses propriétés physico-chimiques et biologiques, de plus, son coût de fabrication est peu élevé [69].

Le chitosane joue un rôle important dans divers domaines comme les industries d'alimentations, de textiles, et de produits de beauté en plus des applications environnementales et biomédicales [74].

Tableau III.1 : Quelques applications du chitosane dans différents domaines d'exploitation [66,74,78].

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

III.4.7 Le composite HAP / chitosane

Le composite hydroxyapatite / chitosane est un matériau biopolymère unique qui a été exploré récemment pour diverses applications biomédicales. Le composite est biodégradable et biocompatible [79].

Des travaux antérieurs ont démontré que les composites de HAP/chitosane ont une grande résistance mécanique, lorsque des conditions de traitement sont optimisées [80], ainsi l'incorporation de HAP dans le chitosane a été réalisée pour améliorer sa résistance mécanique et augmenter l'ostéoconductivité (régénération de l'os) [61].

Récemment, le composite HAP /chitosane a attiré une attention considérable en tant que substitut osseux dans les tissus. Une autre étude de l'adsorption des protéines sur le composite HAP /chitosane sera cruciale pour éclairer le mécanisme y compris la biocompatibilité HAP /chitosane et la croissance osseuse chez le corps humain [81]. Il a été aussi prouvé que les composites HAP/Cs peuvent améliorer l'efficacité régénératrice des tissus [60], Cheng et ses collègues [82], ont démontré que le composite HAP/CS était rugueux et microporeux et qu'il est convenable pour la croissance de cellules dans une solution SBF.

CHAPITRE IV

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POUDRES
D'HYDROXYAPATITES**

IV.1 Introduction

Notre travail porte sur la synthèse de l'hydroxyapatite par différents précurseurs et méthodes. Nous allons procéder à une caractérisation des poudres préparées par les différentes méthodes d'analyses disponibles au laboratoire, suivi d'une discussion sur les résultats obtenus.

Le schéma suivant décrit brièvement le déroulement de ce chapitre.

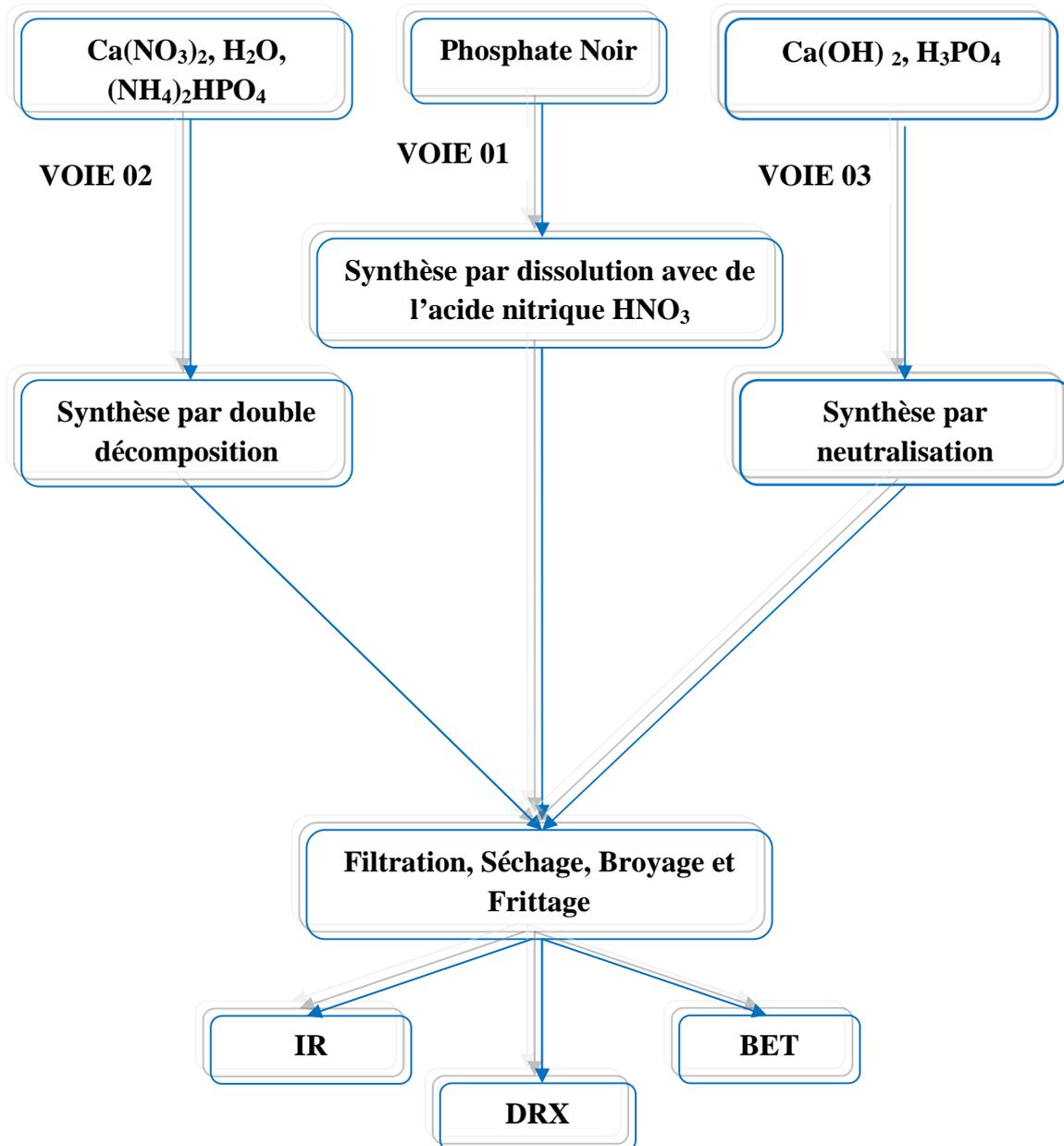


Figure IV.1 : Schéma global de l'élaboration de l'hydroxyapatite selon trois (03) voies distinctes.

IV.2. Généralités sur le phosphate noir

Différents minerais sont extraits et traités par l'industrie minière, parmi ces minerais nous trouvons les phosphates, qui, selon l'origine géologique, se répartissent en deux groupes principaux: les phosphates sédimentaires et les phosphates magmatiques ou ignés. Les phosphates sédimentaires tiennent leur source de l'accumulation des ossements d'espèces marines il y a des millions d'années, ce sont les plus importants en nombre et en volume. Ils fournissent plus de 85 % de la production mondiale et se répartissent dans plusieurs parties du monde et se présentent avec des propriétés chimiques et physiques très variées [2,40,83].

Les phosphates naturels constituent une source de matière première absolument indispensable pour l'humanité. Ils sont utilisés dans différents domaines notamment dans l'industrie des engrais et la fabrication de l'acide phosphorique, dans l'industrie de la peinture, des traitements des eaux ainsi que dans la pharmacie et d'autres domaines [20,84].

Dans notre cas ; le précurseur naturel utilisé pour l'élaboration de l'hydroxyapatite naturelle est le phosphate noir de Djebel Onk (Tebessa) en Algérie, nous allons le présenter de manière brève dans ce qui suit.

IV.2.1. Présentation des phosphates de Djebel Onk en Algérie

La région de Djebel Onk est située au sud est de l'Algérie, à 100 km au sud de la wilaya de Tébessa. Le gisement de Djemi Djema est situé à 5 km au Sud Ouest de la ville de Bir El Ater (Tébessa), la géométrie du gisement est plus favorable pour l'exploitation puisque la couche de phosphate est de 25 à 28 m d'épaisseur n'est recouverte de 30 à 40 m de stérile [20].

IV.2.2. Composition chimique du Phosphate noir de djebel Onk

L'analyse chimique du phosphate noir de Djebel Onk (Djemi-Djama) effectuée par N. Benabdeslam [20], montre la présence des composants suivants : Na_2O , K_2O , P_2O_5 , MgO , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 .

IV.2.3. Composition minérale du phosphate noir de djebel Onk

Le phosphate noir est surtout composé de Carbonate, d'hydroxyapatite, fluoroapatite, carbonate fluoroapatite et dolomite. On distingue aussi des minéraux secondaires tels que le quartz, la calcite, les argiles, la fluorine, le feldspath (microcrine) et l'hématite [85].

IV.3. Caractérisation du phosphate noir de djebel Onk Tébessa

Avant d'entamer la préparation de l'hydroxyapatite naturelle à partir du phosphate noir de ce gisement, une caractérisation de ce minerai est jugée utile pour déterminer ses caractéristiques minéralogiques et chimiques. La technique de caractérisation utilisée est la diffraction des RX (DRX).

IV.3.1. Préparation des échantillons

Afin de pouvoir utiliser le phosphate noir dans notre synthèse, nous nous sommes d'abord occupées de la répartition selon la taille de ses grains. L'homogénéité, sa granulométrie et sa composition doivent être bien maîtrisées.

Les grains du phosphate noir ont subi un classement dimensionnel par tamisage. Ce dernier repose sur le principe de la méthode classique de séparation en fractions granulaires à l'aide d'un vibro-tamis d'amplitude 50 pendant 10 min sur une série de 4 tamis, donnant lieu à 5 tranches granulométriques limitée chacune par les dimensions, des ouvertures de mailles de tamis successifs. Lorsque l'opération de tamisage est terminée, on récupère chaque fond de tamis (refus) et on le pèse. Ces derniers représentent la série de classes granulométriques de nos échantillons.

IV.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

a. *Technique et principe de la DRX*

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines X à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque Expert prof panalytical type MPD / système vertical θ/θ . Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques [86,87]. Elle permet d'expliquer la complexité des solides, en approfondissant la notion du corps solide par l'analyse de ses détails, et d'exploiter les défauts de réseaux [87]. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ donnée et les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace du réseau cristallin observé.

Les rayons X de longueur d'onde λ peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle θ [9].

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

Avec :

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

λ : longueur d'onde du rayon X ;

d : distance entre plans réticulaires ;

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

L'identification de ces spectres a été faite par rapport à ceux effectués par N. Benabdeslam [20].

b. Résultats et interprétations

Une étude minéralogique du minerai est effectuée par diffraction des rayons X (DRX), selon les tailles des grains. Notre choix s'est porté sur trois fractions : $D < 125 \mu\text{m}$, $125 < D < 315 \mu\text{m}$ et $1400 < D < 4000 \mu\text{m}$. On s'est basé sur des analyses minéralogiques de ces argiles effectuées par N. Benabdeslam [20].

Les diffractogrammes RX obtenus dans les trois cas sont rapportés respectivement par les figures IV.2, IV.3 et IV.4:

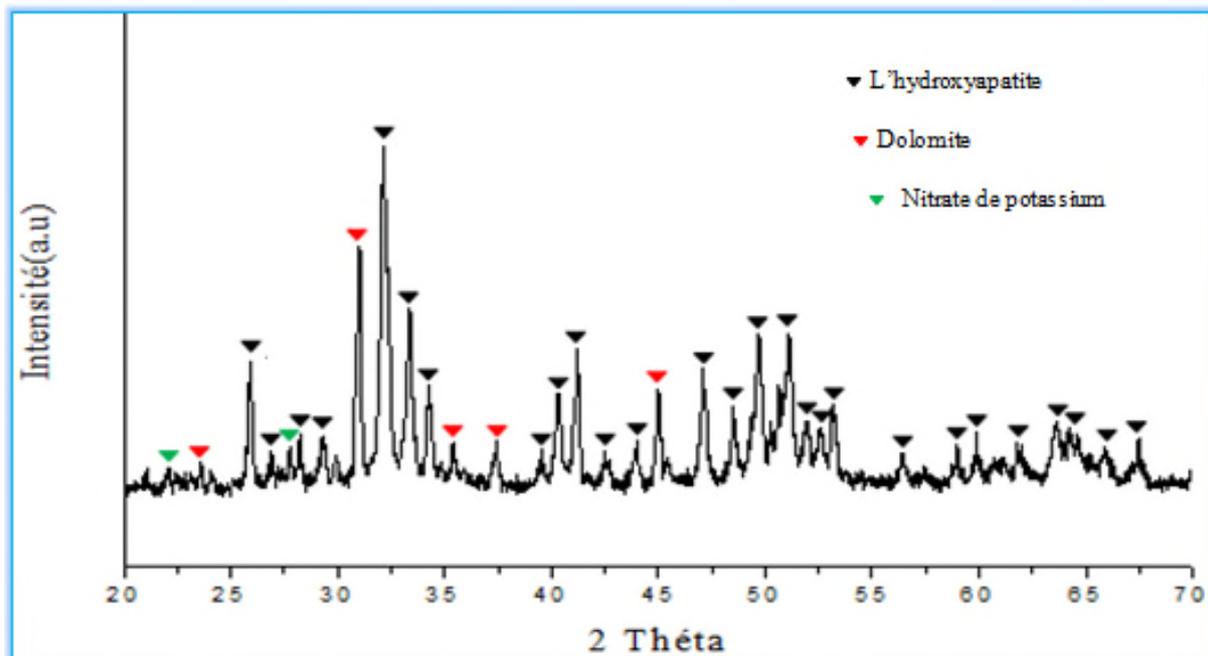


Figure IV.2: Diffractogramme DRX du phosphate brut ($D < 125 \mu\text{m}$).

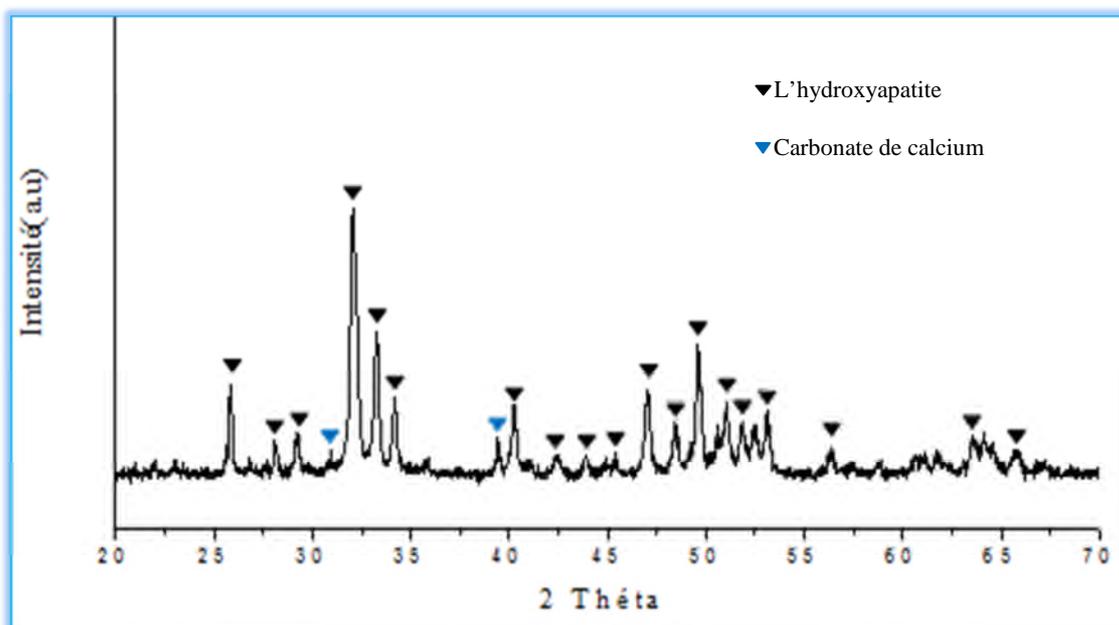


Figure IV.3: Diffractogramme DRX du phosphate brut ($125 < D < 315 \mu\text{m}$).

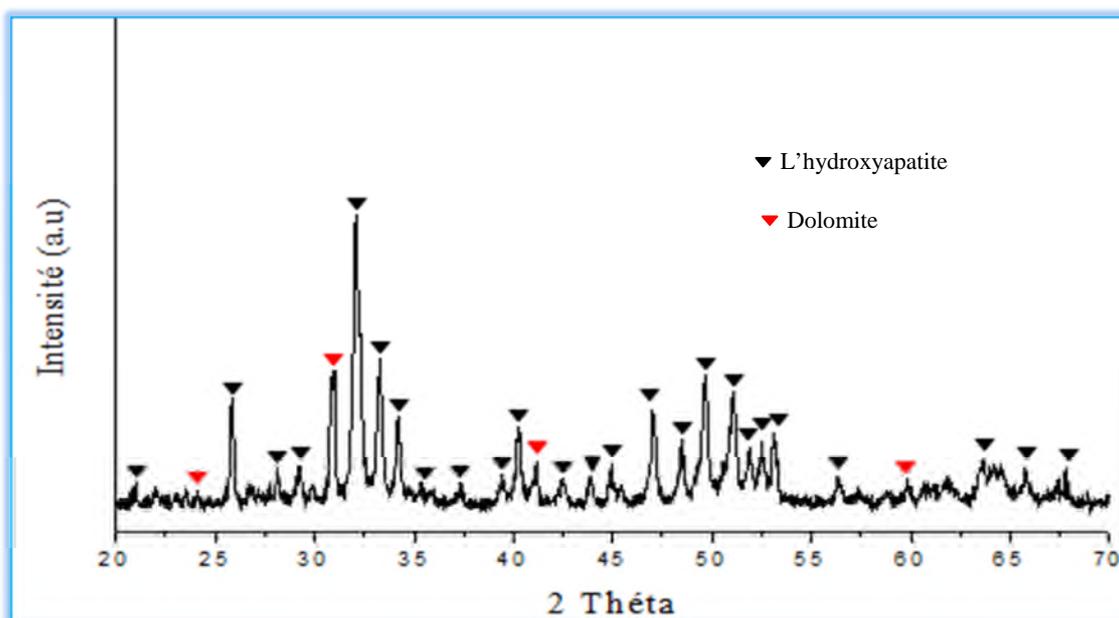


Figure IV.4: Diffractogramme DRX du phosphate brut ($1400 < D < 4000 \mu\text{m}$).

Principalement la majorité des raies de diffraction observées sont attribuées à la phase apatitique. On observe aussi d'autres phases secondaires qui sont attribuées à la calcite, nitrite de potassium, carbonate de calcium et la dolomite.

D'après ces résultats, les phases minérales apatitiques recherchées (hydroxyapatite) se concentrent plus dans la fraction intermédiaire $125 < D < 315 \mu\text{m}$, maille de libération des particules phosphatées, celles-ci sont faibles dans les deux autres fractions qui sont de

granulométrie $D < 125 \mu\text{m}$ et $1400 < D < 4000 \mu\text{m}$. Nous notons aussi une bonne résolution des pics de diffraction des RX, ce qui traduit une bonne cristallinité du phosphate noir.

Dans le tableau IV.1 illustre la formule chimique de chaque élément observé lors des analyses de diffraction.

Tableau IV.1 : la formule chimique de chaque phase détecté dans les spectres DRX.

Les phases	Formules chimiques
Calcite	CaCO_3
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Nitrate de potassium	KNO_3
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{HPO}_4)_6\text{OH}_2$

IV.4. Procédure de dissolution

IV.4.1. Etude de la variation de pH en fonction du temps

a. Mode opératoire

Une étude sur la variation du pH de dissolution en fonction du temps est réalisée. Des échantillons de 5g du phosphate noir de granulométrie différentes ($D < 125$, $125 < D < 315$ et $1400 < D < 4000 \mu\text{m}$) ont été dissous dans 100 ml de solution aqueuse d'acide nitrique (HNO_3) à différentes concentrations (0,01 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2M). L'ensemble matériau-solution est laissé sous agitation continue pendant 2h avec une vitesse de 300tr/min à température ambiante. Le suivi du pH est réalisé à l'aide d'un pH mètre (Denver pH).

b. Résultats et interprétations

Nous représentons respectivement l'évolution de pH en fonction du temps pour les trois diamètres sur les figures IV.5, IV.6 et IV.7 ci-dessous :

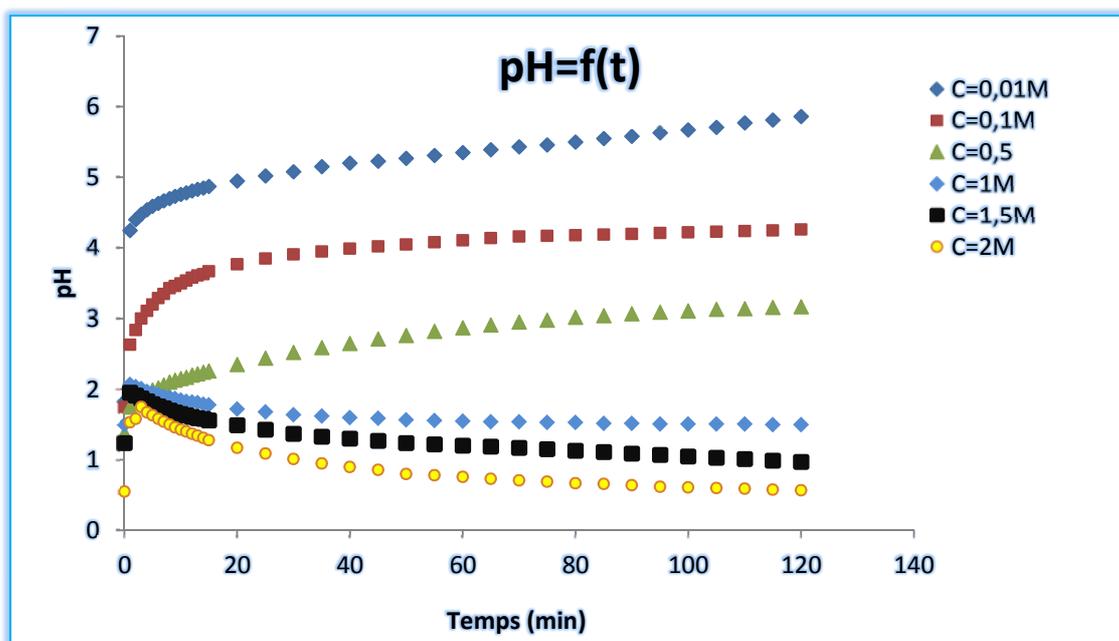


Figure IV.5 : Variation du pH de dissolution (HNO_3) en fonction du temps, pour le phosphate noir ($D < 125 \mu\text{m}$).

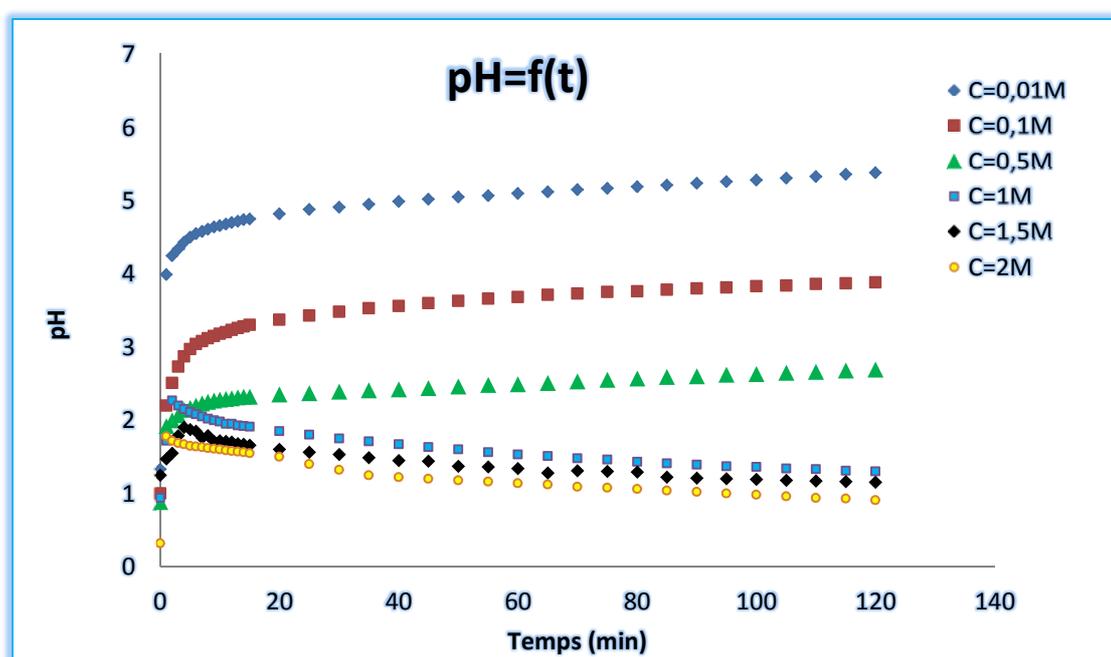


Figure IV.6 : Variation du pH de dissolution (HNO_3) en fonction du temps, pour le phosphate noir ($125 < D < 315 \mu\text{m}$).

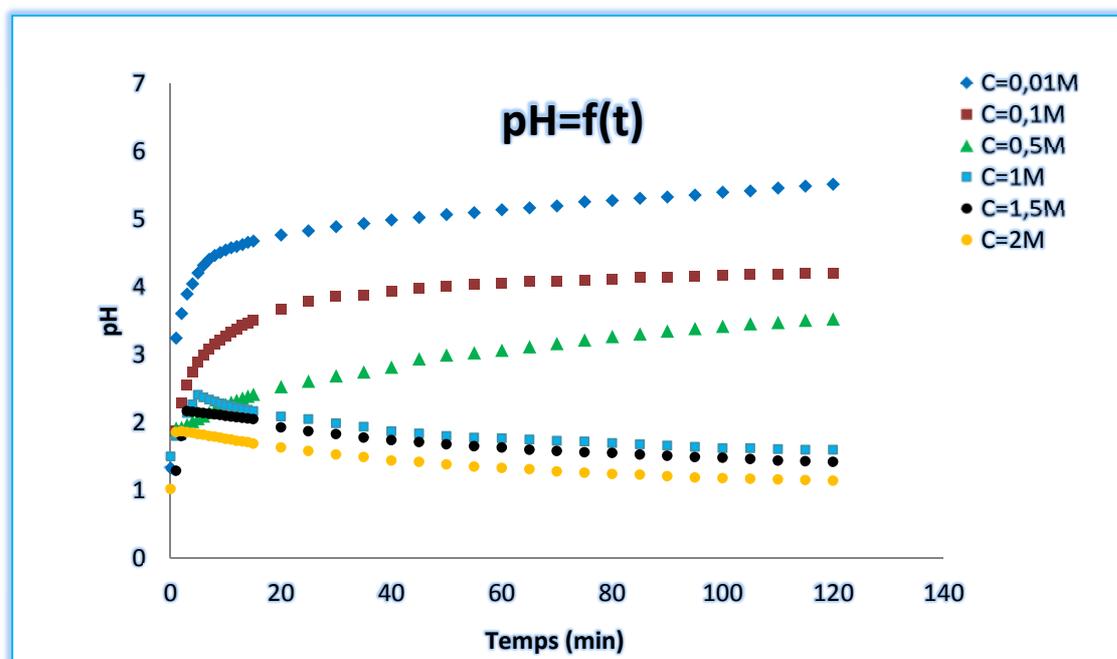


Figure IV.7 : Variation de pH de dissolution(HNO_3) en fonction du temps poudre du phosphate noir ($1400 < D < 4000 \mu\text{m}$).

Nous observons, sur les figures précédentes :

Pour les faibles concentrations (0,01 ; 0,1 et 0,5M) une augmentation rapide du pH pendant les cinq premières minutes, liée à la dissolution des phosphates noirs ceci est certainement dû à la libération d' OH^- des espèces Ca^{2+} et PO_4^{3-} ou des espèces basique (carbonates, oxydes...etc.), puis nous remarquons une stabilité formant un palier.

Pour les fortes concentrations (1; 1,5 et 2M) deux étapes de l'évolution de pH sont observées:

- Augmentation rapide du pH pendant les trois premières minutes, probablement liée à la dissolution brusque de phosphate.
- Suivi d'une diminution lente de pH qui peut être associée à la formation progressive des ions H_2PO_4^- .

IV.4.2. Caractérisation par DRX des résidus de la dissolution

Après filtration, les résidus de la dissolution obtenus à différentes concentrations pour les trois (03) diamètres ont été séchés à température de 100°C . Une caractérisation par l'analyse de diffraction des rayons X a été faite afin d'obtenir les diagrammes de diffraction représentés dans les figures IV.8, IV.9 et IV.10 ci-dessous :

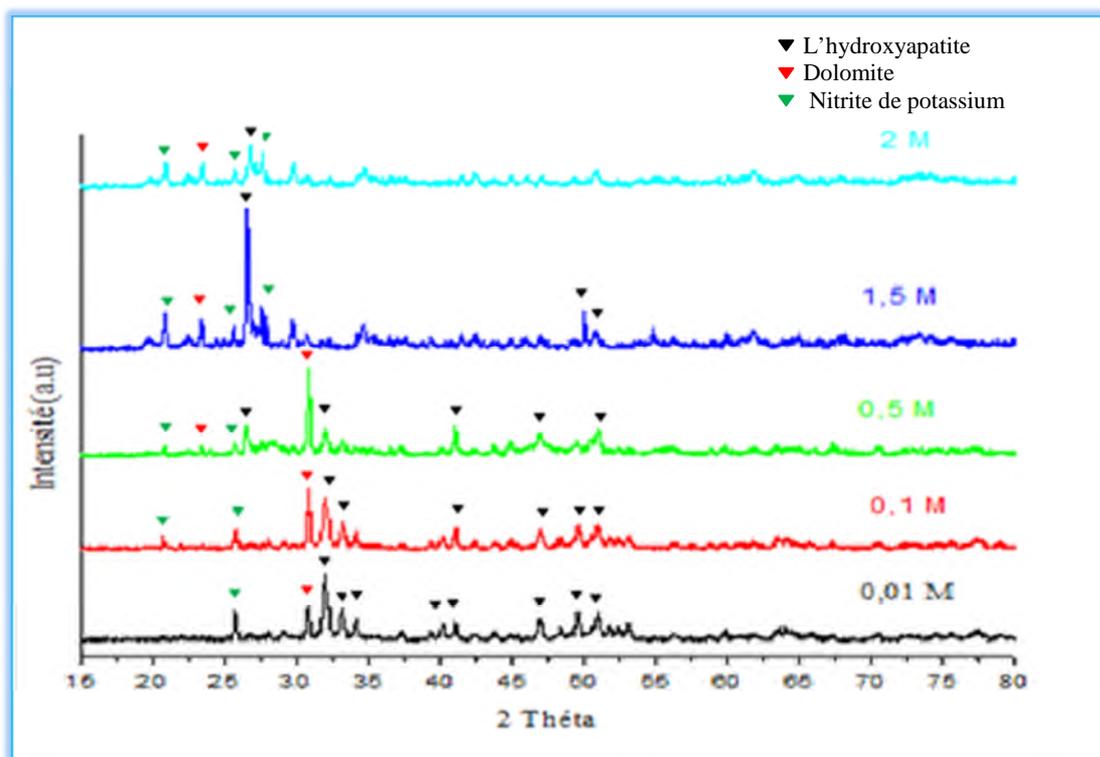


Figure IV.8: Diagramme de diffraction des rayons X pour des résidus de dissolution du phosphate noir ($D < 215$).

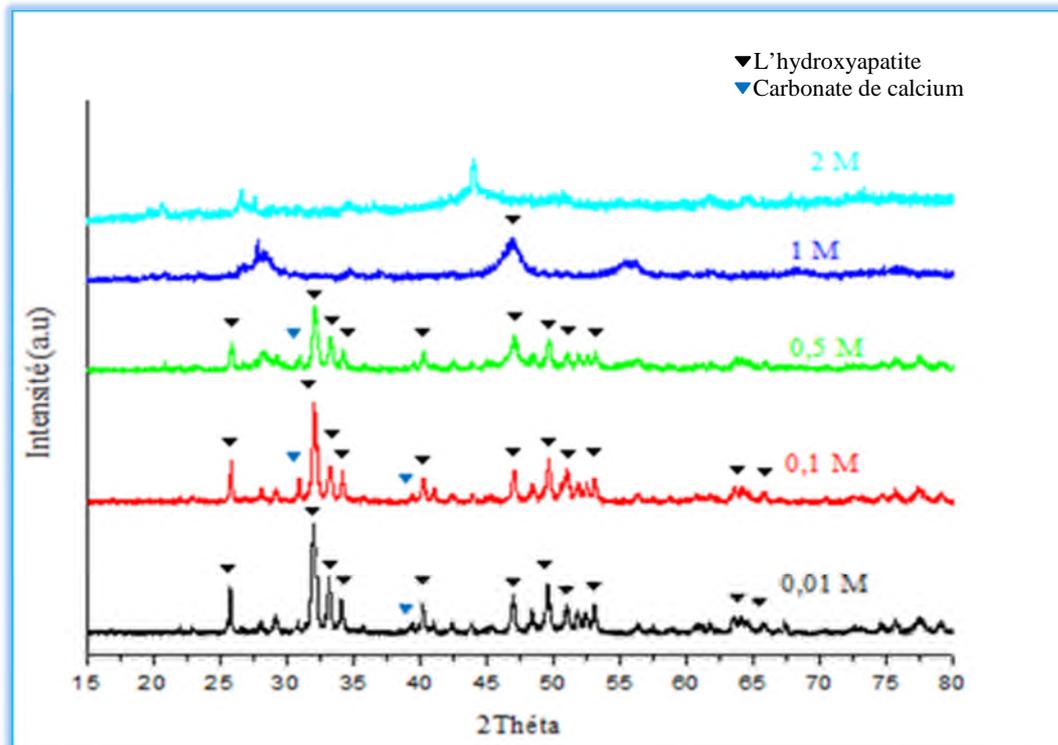


Figure IV.9: Diagramme de diffraction des rayons X pour les résidus de dissolution du phosphate noir ($125 < D < 315$ μm).

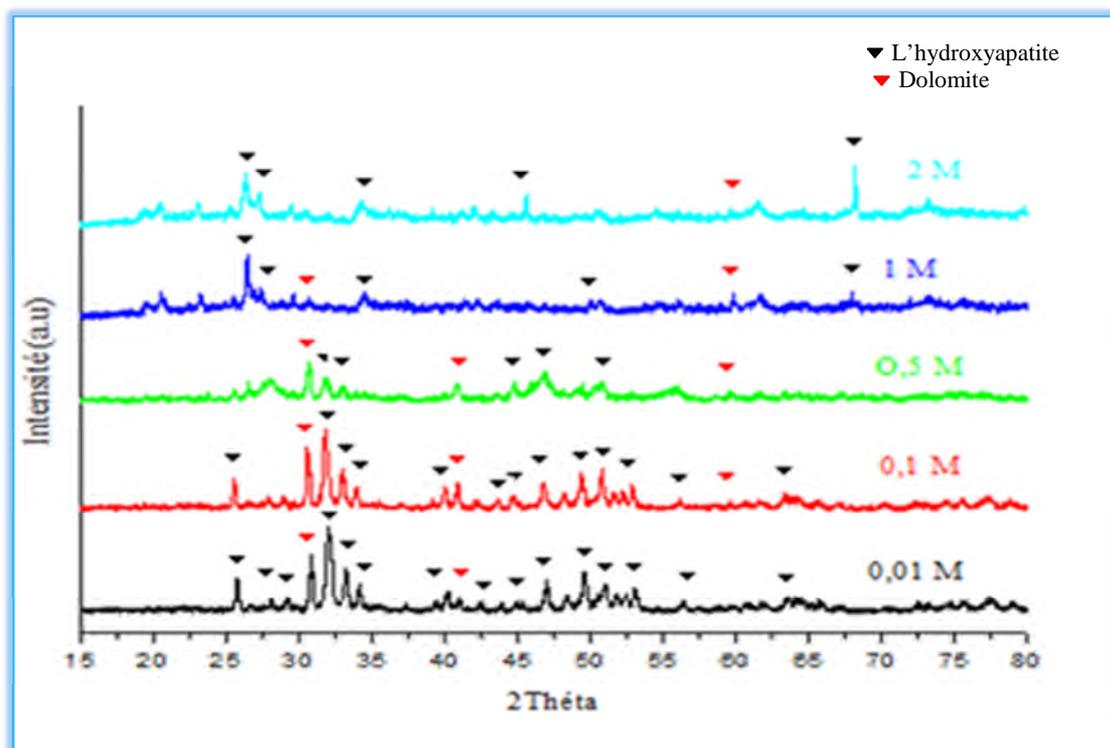


Figure IV.10: Diagramme de diffraction des rayons X pour les résidus de dissolution du phosphate noir ($1400 < D < 4000 \mu\text{m}$).

Nous observons sur les figures IV.8, IV.9 et IV.10 que pour les faibles concentrations (0,01 ; 0,1 et 0,5M) que les pics représentatifs de l'hydroxyapatite apparaissent dans les diagrammes ce qui est dû à la faible dissolution du phosphate noir dans l'acide nitrique HNO_3 .

Par contre, pour des concentrations fortes (1 ; 1,5 et 2M), nous détectons un nombre réduit des pics représentatifs de l'hydroxyapatite ce qui nous laisse supposer qu'il y'a eu une dissolution considérable. Pour ce qui concerne les diagrammes DRX du phosphate noir de granulométrie comprise entre 125 et 315 μm (figure IV.9), la composition de notre échantillon est quasi indécélable, en raison de la disparition des pics représentatifs de l'hydroxyapatite ce qui se traduit par une dissolution presque complète du produit désiré (hydroxyapatite).

Pour appuyer nos suppositions, nous avons calculé le pourcentage de dissolution de nos échantillons de formule suivante :

$$\text{Pourcentage \%} = \frac{\text{Masse du phosphate noir} - \text{Masse du résidu}}{\text{Masse du phosphate noir}} * 100$$

Le tableau IV.2 illustre le pourcentage de dissolution du phosphate noir, en fonction des différentes concentrations de l'acide nitrique HNO₃.

Le tableau IV.2: Pourcentage de dissolution du phosphate noir en fonction des différentes concentrations de l'acide nitrique HNO₃.

Les concentrations (M)	Le pourcentage de dissolution %		
	D (µm) <125	125<D (µm) <315	1400< D (µm) <4000
0,01	5,832	4,408	3,368
0,1	16,566	11,428	12,702
0,5	54,696	47,666	41,528
1	63,23	58,96	61,84
1,5	74,396	77,706	62,212
2	53,58	62	65,828

Nous constatons que pour de faibles concentrations (0,01 ; 0,1 et 0,5), le phosphate noir ne réagit pratiquement pas avec l'acide nitrique, cependant nous remarquons que le pourcentage de dissolution augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide nitrique HNO₃, et qu'il atteint une valeur maximale de 77,706% pour l'échantillon de granulométrie comprise entre 125 et 315 µm avec une concentration de 1,5M.

IV.5. Elaboration des différentes poudres d'hydroxyapatite

Nous avons procédé à la préparation des poudres d'hydroxyapatite naturelle et synthétique en utilisant différents précurseurs :

- Une poudre naturelle préparée à partir du phosphate noir de djebel Onk.
- Deux poudres synthétisées à partir de [Ca(NO₃)₂, (NH₄)₂ HPO₄, 4H₂O] et [Ca(OH)₂, H₃PO₄].

IV.5.1. Synthèse de l'hydroxyapatite naturelle

Les méthodes de synthèse de poudres d'HAP sont nombreuses et variées. Nous avons préparé notre poudre qui est basée sur le principe de la réaction de dissolution du phosphate

naturel dans l'acide nitrique (HNO_3) pour libérer particulièrement les ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} . Le solide est ensuite obtenu par précipitation de l'hydroxyapatite à l'aide d'une solution ammoniacale (NH_4OH à 25%).

Une masse de 30 g du phosphate naturel de djebel Onk Tébessa de granulométrie ($125 < D < 315 \mu\text{m}$) est introduite dans un réacteur batch de 1 L. La réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout d'un volume de 500 ml d'une solution d'acide nitrique HNO_3 à 1,5M. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée optimale de 2 heures à la température ambiante (22°C).

Après dissolution totale du phosphate naturel brut, le mélange obtenu est filtré. Le filtrat obtenu est ensuite neutralisé par un volume d'ammoniaque concentrée (25%) de telle sorte à obtenir une valeur de pH comprise entre 10 et 11 pour éviter la formation des phosphates acides. Le précipité formé est laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures. Après agitation le précipité est filtré, lavé à l'eau distillée puis séché à l'étuve à 100°C pendant 24 heures.

Nous notons que le rendement de la production de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel de Djebel Onk est de 80,66%, sachant qu'il contient des impuretés insolubles dans les conditions du pH et de la température utilisés.

$$\text{Rendement} = \frac{\text{Masse du phosphate naturel}}{\text{Masse du précipité étuvé}} * 100$$

IV.5.1.1. Préparation de la poudre pour la caractérisation

Après séchage, la poudre est dissociée par broyage à sec dans un mortier en agate, afin de réduire les erreurs liées à la présence de quantités non négligeables d'eau adsorbée et de résidus de synthèse et obtenir une granulométrie inférieure à 0.355 mm.

Nous avons également calciné cette poudre à des températures différentes en fonction du temps : 200, 500 et 800°C avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ à l'air ambiant dans un four, à fin d'étudier l'effet de celle ci sur les propriétés physico-chimiques de ces poudres.

Le tableau IV.3 : les durées de la calcination en fonction de la température.

Température (°C)	Temps de calcination (h)
200	10
500	4
800	2

IV.5.1.2. Techniques de caractérisations des poudres d'hydroxyapatite

Les poudres préparées sont caractérisées en utilisant différentes techniques d'analyses telles que la DRX, la spectroscopie IR, la thermogravimétrie (ATG) et le microscope électronique à balayage (MEB). Ces techniques nous renseignent sur les caractéristiques structurales, chimiques, morphologiques et physico- chimiques de chacune des poudres préparées.

IV.5.1.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Résultats et interprétations

Les diagrammes de l'analyse par diffraction des rayons X de la poudre préparée à 100°C et des poudres calcinées à différentes températures (200°C, 500°C et 800°C) sont représentés sur la figure IV.11.

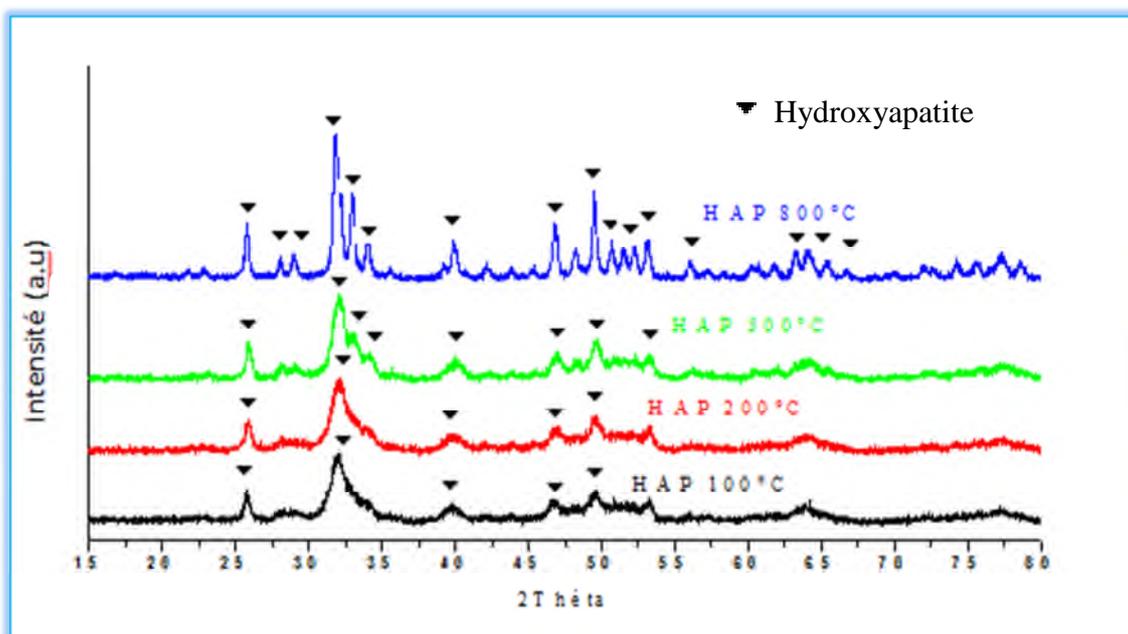


Figure IV.11 : Evolution du diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la température de calcination de la poudre préparée à partir du phosphate noir.

En comparant ces diagrammes avec celui de la littérature (figure II.5) pour l'HAP pure, nous remarquons que tous les pics inscrits dans le diagramme de l'hydroxyapatite pure sont présents dans les diagrammes des poudres étudiées ce qui implique qu'il s'agit bien de la structure d'hydroxyapatite.

Le traitement thermique des poudres à différentes températures conduit à des apatites bien cristallisées. En augmentant la température de calcination, les raies de diffraction s'affinent et deviennent de plus en plus résolues et intenses. L'analyse indique que la cristallinité de l'apatite n'est nette qu'à la température de 800 °C.

IV.5.1.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

a) Technique de caractérisation

La spectroscopie Infrarouge est l'une des méthodes d'analyse les plus utilisées pour caractériser un échantillon, plus précisément, elle permet d'identifier les fonctions superficielles du matériau et de connaître les différents groupements fonctionnels présents dans une molécule. Cette technique d'analyse est basée sur l'étude de l'absorption des radiations électromagnétiques par l'échantillon. Il est à noter que l'infrarouge est une méthode spectroscopique non destructive de l'échantillon analysé [42,87].

Nous préparons le mélange de poudre à analyser en le broyant finement avec du KBr (2 mg de la poudre avec 300 mg de KBr) dans un mortier en agate. La pastille est préparée en comprimant le mélange dans une matrice en acier.

Les spectres IRTF sont enregistrés dans l'intervalle du nombre d'onde compris entre (400-4000 cm^{-1}) à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF (Shimadzu-8300) piloté par un micro ordinateur.

L'identification de ces spectres a été faite par rapport à ceux effectués par S. Meski [39].

b) Résultats et interprétations

La figure IV.12 regroupe les spectres IR de l'hydroxyapatite calcinée à différentes températures (100, 200, 500 et 800°C) la superposition de ces spectres montre l'évolution de l'hydroxyapatite en fonction de la température.

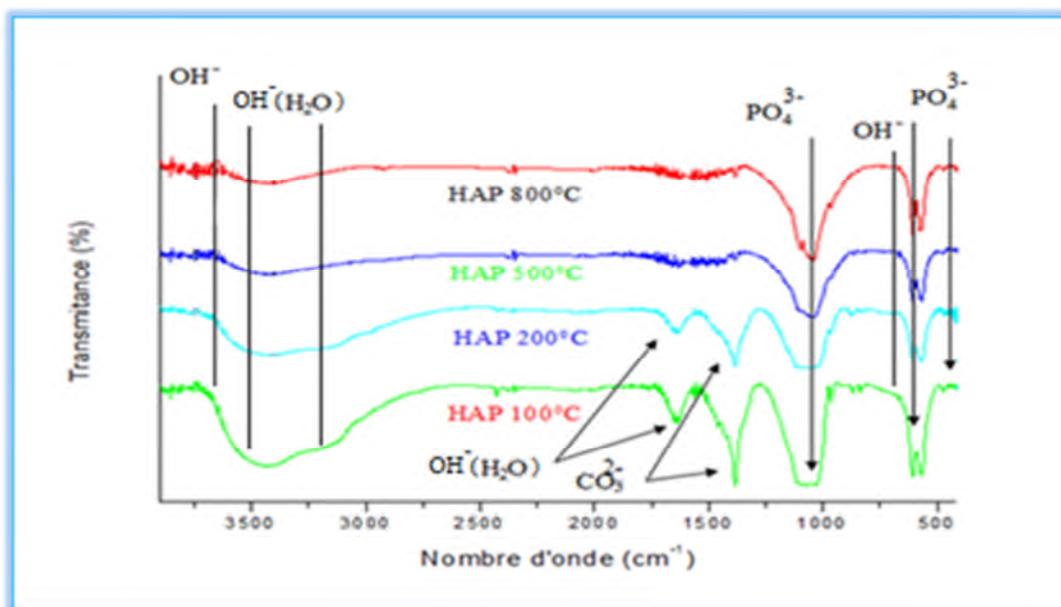


Figure IV.12 : Spectres infrarouges d'apatite préparée à différentes températures (100, 200, 500 et 800°C).

Nous constatons que, les spectres IR présentent les mêmes bandes d'adsorption que celles décrites dans la littérature avec de légères déformations. Les bandes dans les domaines 570 et 608 cm^{-1} correspondent au mode $\nu_4\text{PO}_4$. La bande entre 1110-1025 cm^{-1} est attribuée à $\nu_3\text{PO}_4$. La bande de faible intensité à 470 cm^{-1} correspond au mode $\nu_2\text{PO}_4$ des groupements phosphate de l'apatite. En outre, nous observons une large bande entre 3200 et 3600 cm^{-1} et une autre de faible intensité à 1640 cm^{-1} , caractéristiques des fréquences de vibration des OH⁻ de la molécule d'eau. Et aussi une bande à 1380 cm^{-1} caractéristique des fréquences de vibration des ions carbonates CO_3^{2-} .

Par ailleurs, les bandes d'absorption caractéristiques aux fréquences de vibration des ions OH⁻ du réseau apatitique sont situées à 3570 et 660 cm^{-1} .

Une bonne résolution de ces bandes a été observée pour une température de calcination de 500 et 800 °C. En effet, le spectre infrarouge enregistré après la calcination, montre que les bandes représentant les carbonates disparaissent, ceci est dû à la décomposition des ions carbonates sous forme de gaz carbonique. On remarque aussi que les bandes d'absorption dues aux groupements OH⁻ apparaissent mieux, cela se traduit par l'élimination de l'eau adsorbée. Et on trouve les bandes caractéristiques de l'hydroxyapatite à 1095, 1047, 570 et 967 cm^{-1} .

IV.5.1.2.3 La surface spécifique par la théorie de BET

a. Technique de caractérisation

La surface développée par unité de masse du solide, qui tient compte de toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire, est l'une des caractérisations les plus importantes de ses propriétés physico-chimiques. La mesure de la surface spécifique des apatites préparées a été réalisée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) avec un Quantachrome Nova 1000 qui utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz d'azote à 77,3 K. Elle repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche monomoléculaire à la surface du solide. La connaissance du volume de ce gaz fixé, nous permet de déterminer la surface recouverte et donc l'aire spécifique du matériau étudié. L'échantillon à analyser doit être évacué de toutes molécules d'eau ou de CO₂, qui peuvent être déposées sur la surface de l'échantillon. Pour ce faire, nous procédons à un dégazage de l'échantillon sous vide (à pression réduite < 10⁻⁴ Torr) et à une température de 200°C (en prenant soin de respecter les propriétés physiques de l'échantillon). La masse de l'échantillon dégazé est notée afin d'en tenir compte lors du calcul final de la surface spécifique [3].

L'isotherme d'adsorption est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption (l'azote) dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que le gaz adsorbé et le gaz restant soient en équilibre. L'allure de ces isothermes nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. Selon la classification établie par l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée), il existe six types d'isothermes d'adsorption [88].

c. Résultats et interprétations

L'allure de l'isotherme d'adsorption physique est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales des matériaux étudiés.

La figure IV.13 illustre l'isotherme d'adsorption et de désorption de N₂ à 77,3 K sur la surface de l'apatite préparée.

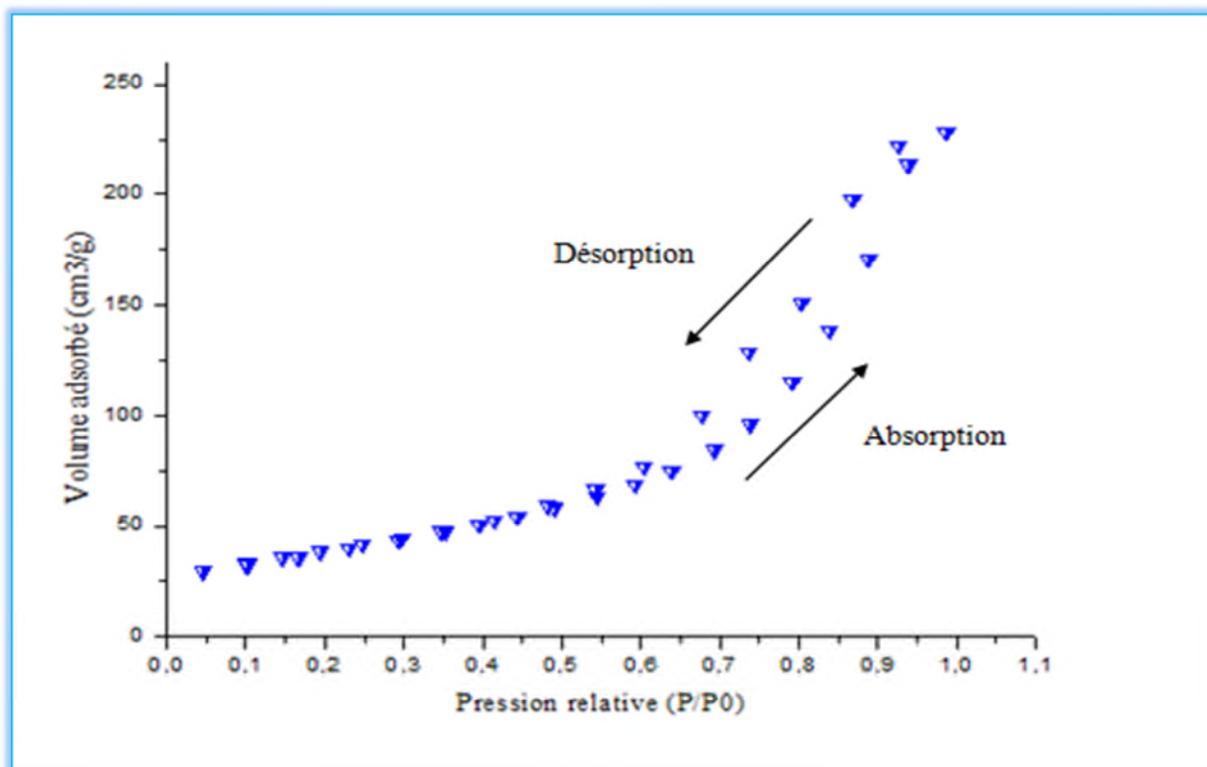


Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption et de désorption de N_2 sur l'apatite préparée à partir du phosphate naturel.

L'isotherme d'adsorption obtenu dans notre cas est de types IV selon la classification IUPAC, se type d'isotherme est caractérisé par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative pour des valeurs de (P/P_0) inférieures à 0,5. Pour des pressions relativement élevées, l'isotherme est caractérisée par un palier de saturation, caractéristique des adsorbants mésoporeux (le rayon des pores est compris entre 200 et 500 Å) dans lesquels il y a une condensation capillaire. Le processus de désorption dans ce cas n'est pas réversible ce qui est caractérisé par une hystérésis de désorption par rapport à l'adsorption.

Les surfaces spécifiques des apatites ont été mesurées selon la méthode de BET, en utilisant des données d'adsorption dans la gamme de la pression relative de (P/P_0) allant de 0,05 à 0,4.

La surface spécifique du matériau étudié, déterminée par la méthode de BET, est de l'ordre de $137.655 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le tableau IV.4 regroupe les valeurs des surfaces spécifiques des matériaux apatitiques préparés et calcinés à différentes températures.

Tableau IV.4 : Valeurs de la surface spécifique des apatites préparées et calcinées à partir du phosphate naturel.

Température (°C)	Surface spécifique (m ² /g)
100	137.655
200	115.021
500	82.345

D'après les résultats du tableau IV.3, nous remarquons que le traitement thermique d'une apatite préparée à 25 °C à différentes températures, réduit la surface spécifique. Cette dernière diminue lorsque la température de calcination augmente. En effet, le processus de calcination fait grossir les grains, et permet la cristallisation du solide, ce qui crée un ordre dans la structure apatitique suivi de la diminution du nombre de pores provoqués par la croissance cristalline des particules.

IV.5.1.2.4 Analyses thermiques

Afin de suivre les différentes transformations subies par notre poudre au cours de la calcination, une analyse thermogravimétrie (ATG) a été effectuée.

a. Technique de caractérisation

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Pour comprendre le comportement d'une hydroxyapatite et pour la caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres.

La thermobalance (Setaram TG-DTA92) mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé ainsi que les pertes ou gains de masse associés à des phénomènes thermiques pour un échantillon soumis à un traitement thermique (chauffe ou refroidissement).

L'analyse thermique simultanée mesure à la fois les flux de chaleur et la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée. Le solide à analyser est placé dans le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1000°C suivant une rampe de 10 °C/min. Cette

technique permet de détecter les phénomènes thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10 °C [87].

b. Résultats et interprétations

Les différents résultats d'analyses thermogravimétriques (ATG) de la poudre d'hydroxyapatite sont représentés par la courbe suivante :

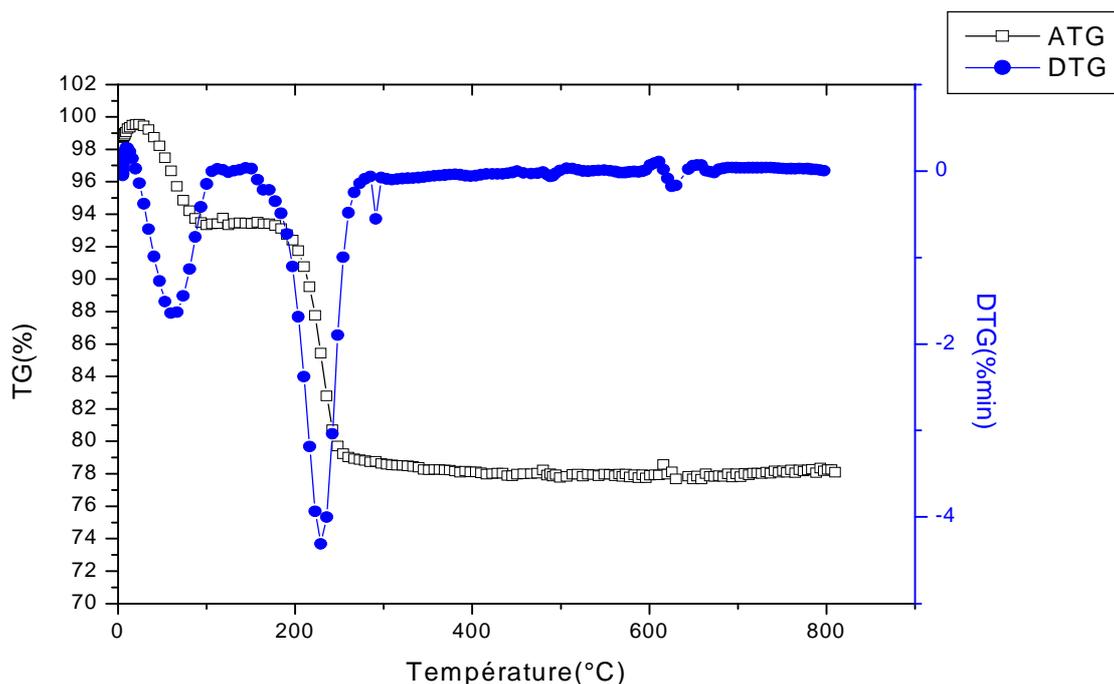


Figure IV.14: Analyse thermique (ATG) de la poudre d'hydroxyapatite calcinée à 800°C.

D'après la figure IV.14, nous observons que la poudre d'hydroxyapatite présente deux pertes de masse, la première est estimée à 7% entre 40°C et 100°C, qui correspond à la déshydratation de l'hydroxyapatite (départ de l'eau contenue dans les pores). Cette perte est accompagnée par des pics qui apparaissent à la température de 70°C. La deuxième perte de masse 15% est enregistrée au-delà de 190 et 250°C qui correspond à l'eau chimisorbée. Cette perte est accompagnée par un pic qui apparaît à la température de 230°C. Pour les températures supérieures à 250°C, la masse de HAP calcinée se stabilise, ce qui signifie que toutes les matières organiques ou bien d'autres matières volatiles sont éliminées déjà avant cette température.

IV.5.1.2.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

a) Technique de caractérisation

La morphologie de nos échantillons a été analysée par microscope électronique à balayage (MEB) de type FEI Quanta 200 équipé d'une énergie dispersive X-ray(EDX). La microscopie électronique à balayage repose sur le principe de l'émission d'un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des photons. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface et de la microstructure d'un échantillon. Ainsi un faisceau d'électrons primaires frappe la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière observée comme son relief ainsi que son homogénéité chimique.

Couplée à la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie de dispersion d'énergie est une méthode qui permet d'accéder à la composition chimique du matériau étudié. Cette analyse qui utilise les électrons rétrodiffusés est moins précise que l'analyse élémentaire cependant, elle a l'avantage d'être très rapide [39].

b) Résultats et interprétations

Une étude structurale des poudres étudiées a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

Les résultats de l'analyse sont représentés dans la figure IV .15 ci-dessous sous formes de micrographies :

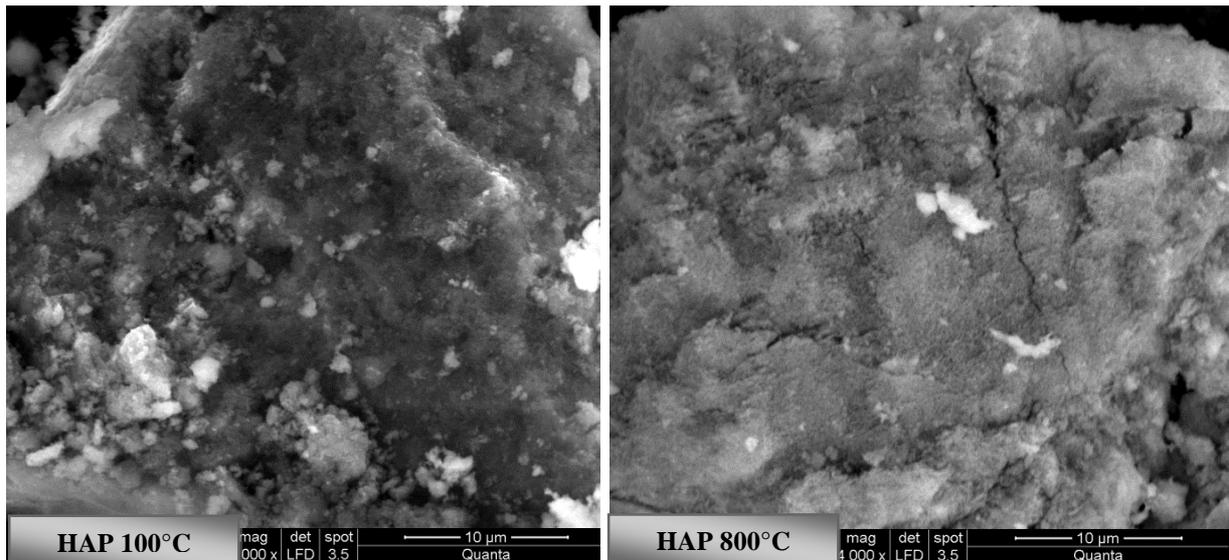


Figure IV .15 : Micrographies de microscopie électronique à balayage de la poudre préparée et celle calcinée à 800°C.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) montre que l'échantillon calciné à 800°C présente une phase continue parsemée de micropores plus petits que l'échantillon non calcinée et qui semble reparti de manière non homogène. Ces micropores présentent une forme irrégulière et des tailles différentes.

IV.5.2 Synthèse de l'hydroxyapatite synthétique

Les poudres d'HAP stœchiométrique (Ca/P= 1,667) ont été préparées par deux méthodes : la double décomposition et la neutralisation.

❖ Synthèse par double décomposition à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (HAP1)

La poudre HAP1 est synthétisée par précipitation en voie aqueuse (Eq. IV.2) en utilisant une solution de phosphate diammoniaque ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), et une solution de nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$).



Les solutions sources de phosphate et de calcium sont préparées de la manière suivante :

- ✚ La solution de PO_4^{3-} est obtenue par dissolution d'une quantité de phosphate diammoniaque (98% de pureté) dans 200 ml d'eau distillée.
- ✚ La solution de Ca^{2+} est préparée par dissolution d'une quantité de nitrate de calcium (98% de pureté) dans 200 ml d'eau distillée.
- ✚ Ammoniaque concentrée.

Sous agitation continue, une quantité d'ammoniaque concentrée est ajoutée à la solution de calcium pour ajuster le pH à une valeur supérieure à 10. La solution de phosphate est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution de calcium. Au cours de la réaction, le pH diminue, nous ajoutons de l'ammoniaque, à chaque fois qu'il est nécessaire, au mélange pour maintenir la valeur de pH supérieure à 10. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation continue pendant 72 heures à température ambiante. Le précipité ainsi formé est ensuite filtré, lavé à l'eau distillée puis séché à 100°C dans une étuve pendant 24 heures.

❖ Synthèse par neutralisation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par H_3PO_4 (HAP2)

Cette méthode de synthèse de l'hydroxyapatite consiste à neutraliser rapidement une solution aqueuse de calcium par une solution aqueuse de phosphate.

- La solution aqueuse de calcium (0,1M) est préparée par la dissolution d'une masse nécessaire d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (98% de pureté) dans l'eau distillée.
- La solution aqueuse de phosphate (0,06M) est préparée par dilution de l'acide phosphorique dans d'eau distillée.

La réaction mise en jeu est la suivante :



La suspension obtenue est maintenue sous agitation et portée à ébullition. La solution de phosphate est versée goutte à goutte, une fois l'addition est terminée, la suspension est maintenue au chauffage pendant une heure et sous agitation tout en gardant cette dernière constante durant toute la durée de la synthèse (72 heures).

IV.5.2.1 Préparation des poudres pour la caractérisation

Une fois les poudres (HAP1 et HAP2) sont séchées, elles ont été désagglomérées par broyage à sec dans un mortier en agate, afin de réduire les erreurs liées à la présence de quantités non négligeable d'eau adsorbée et de résidus de synthèse et obtenir une granulométrie inférieure à 0.355 mm.

Nous avons également calciné ces poudres à la température de 800°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min à l'air ambiant dans un four.

IV.5.2.2 Techniques de caractérisation des poudres d'HAP

La caractérisation et l'étude des poudres préparées ont été réalisées en utilisant des techniques de caractérisation adéquates et disponibles: La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie IR.

IV.5.2.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

a. Résultats et interprétations

L'analyse par diffraction des rayons X des poudres synthétisées calcinées à différentes température, nous a permis d'observer les diagrammes de HAP1 et HAP2 représentés respectivement sur les figures IV.16 et IV.17 ;

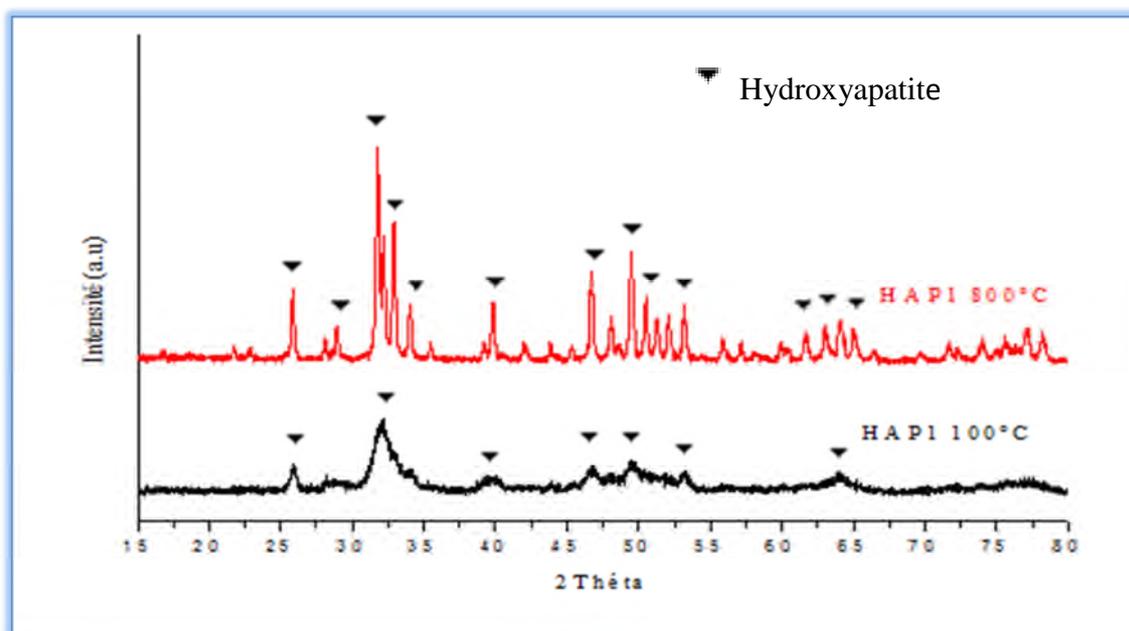


Figure IV.16: Diagramme de diffraction des rayons X de hydroxyapatite synthétique 01 à 100 et 800°C.

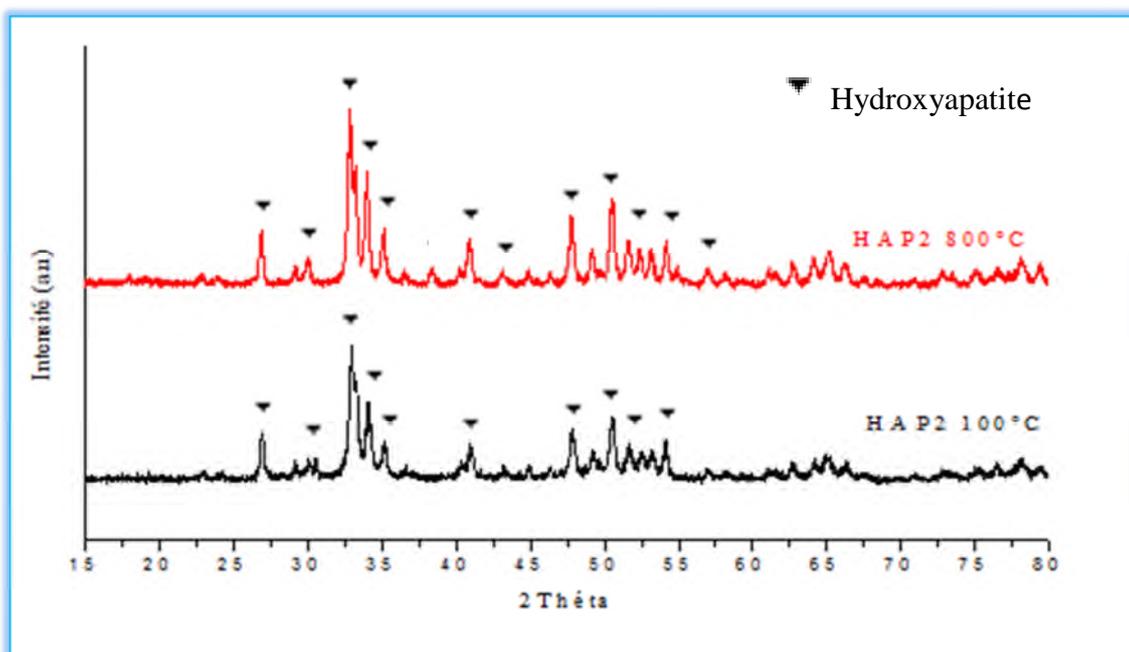


Figure IV.17: Diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite synthétique 02 à 100 et 800°C.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que le diagramme de HAP1 calcinée à 100°C (Figure IV.16) est constitué d'une phase unique de structure apatitique qui est mal cristallisée, contrairement à HAP2 qui représente une bonne cristallinité à 100°C (Figure IV.17).

Le traitement thermique à 800 °C des apatites préparées HAP1 et HAP2 (Figure IV.16 et IV.17) aboutit à des apatites bien cristallisées. Nous remarquons sur ces diagrammes que lorsque la température de la réaction augmente, les raies de diffraction s'affinent et deviennent de plus en plus résolues et intenses, ce qui traduit une amélioration de la qualité cristalline de l'apatite étudiée.

IV.5.2.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Résultats et interprétations

Les figures IV.18 et IV.19 ci-dessous représente respectivement les spectres d'adsorption des rayons infrarouges de l'hydroxyapatite synthétique 1 et 2 préparées et calcinées à 100 et à 800°C.

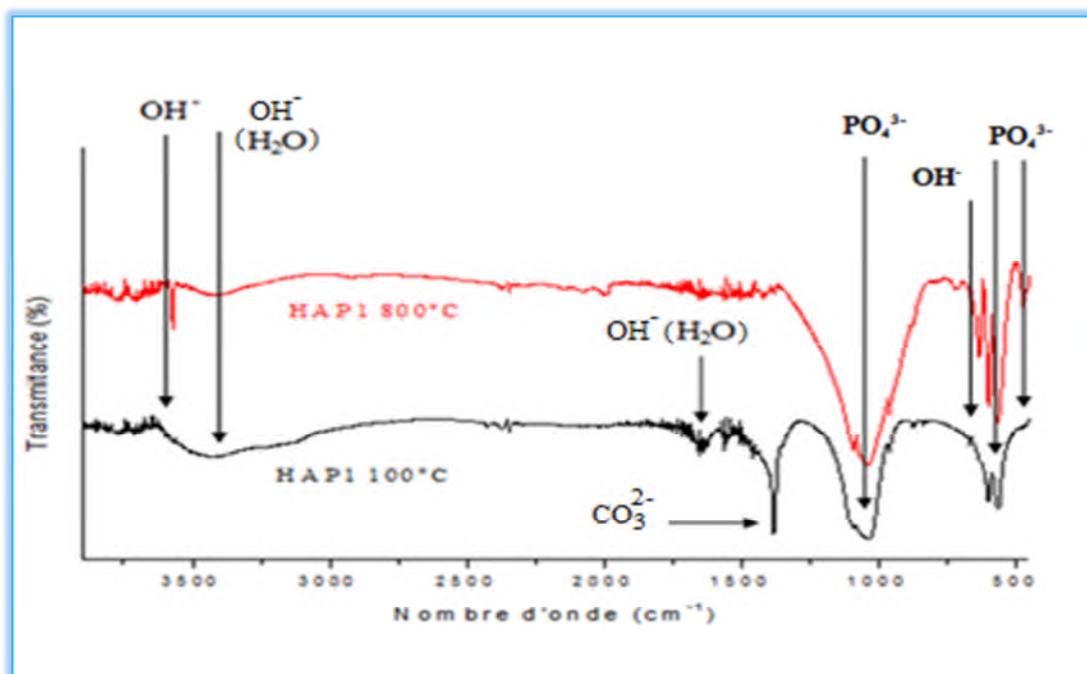


Figure IV.18 : Spectres infrarouges d'hydroxyapatite synthétique 1 à 100 et 800°C.

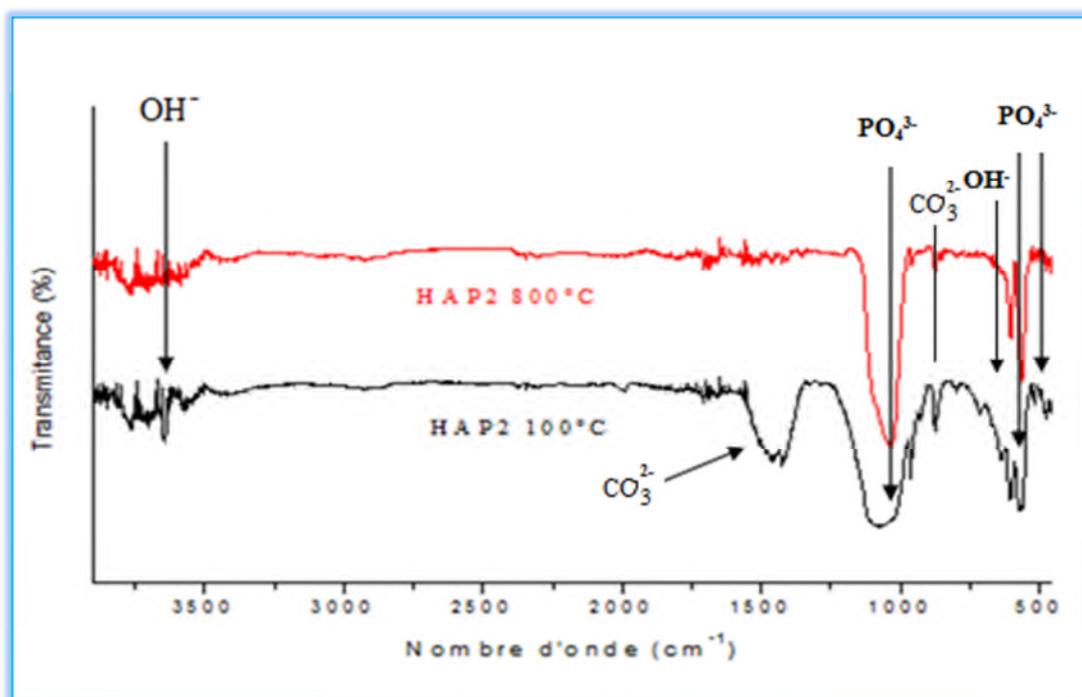


Figure IV.19. Spectres infrarouges d'hydroxyapatite synthétique 2 à 100 et 800°C.

Nous constatons, que les spectres de la poudre HAP1 (figure 18), représentent des bandes dans les domaines 1040 et 470 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes $\nu_3\text{PO}_4$ et $\nu_2\text{PO}_4$. La bande 604 et 570 cm^{-1} est attribuée à $\nu_4\text{PO}_4$ des groupements phosphate de

l'apatite. Nous observons une large bande entre 3200 et 3600 cm^{-1} , et une autre de faible intensité à 1645 cm^{-1} , caractéristiques des fréquences de vibration des OH^- de la molécule d'eau. Une autre bande à 1390 cm^{-1} caractéristique des fréquences de vibration des groupements CO_3^{2-} . Par ailleurs, les bandes d'absorption caractéristiques aux fréquences de vibration des ions OH^- du réseau apatitique sont situées à 3570 et 631 cm^{-1} .

La calcination à 800°C montre des modifications par rapport au spectre de l'hydroxyapatite non calcinée. En effet, les bandes d'absorption dues aux groupements OH^- apparaissent nettement, cela est traduit par l'élimination de l'eau adsorbée. Nous observons que les bandes liées aux carbonates disparaissent, ce qui explique la décomposition des groupements carbonates.

Pour la poudre HAP2 (figure 19), nous observons des bandes dans les domaines 1100 et 470 cm^{-1} , qui correspondent respectivement aux modes $\nu_3\text{PO}_4$ et $\nu_2\text{PO}_4$ des groupements phosphate de l'apatite. La bande 604 et 570 cm^{-1} est attribuée à $\nu_4\text{PO}_4$. Nous observons une bande à 3500 cm^{-1} caractéristiques des fréquences de vibration des OH^- de la molécule d'eau et aussi une autre bande à 1423 cm^{-1} et à 880 cm^{-1} qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements carbonates CO_3^{2-} respectivement ν_2 et ν_3 . Par ailleurs, les bandes d'absorption caractéristiques aux fréquences de vibration des ions OH^- du réseau apatitique sont situées à 3642 et 641 cm^{-1} .

Après calcination à 800°C, nous observons l'élimination de l'eau adsorbée, et que les bandes liées aux carbonates disparaissent, ce qui explique la décomposition des groupements carbonates.

IV.5.2.2.3 La surface spécifique par la théorie de BET

Nous avons calculé la surface spécifique de l'hydroxyapatite synthétiques 1 et 2 calcinées à 200°C, les valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.5 : Surface spécifique des apatites préparées et calcinées à 200°C.

Température (°C)	Hydroxyapatite	Surface Spécifique (m^2/g)
200	HAP 1	92.481
	HAP2	95.609

D'après les résultats nous remarquons que la surface spécifique des deux poudres calcinées à 200°C est presque identique.

IV.6 Comparaison des d'hydroxyapatites préparées

Nous avons calculé la perte de masse par la formule suivante :

$$\text{Perte de masse \%} = \frac{\text{Masse avant calcination} - \text{masse après calcination}}{\text{Masse avant calcination}} * 100$$

Le tableau IV.6 suivant nous renseigne sur la durée de calcination et l'influence de la température de calcination, sur la masse et la couleur de nos échantillons

Tableau IV.6 : Influence de la température de calcination sur l'hydroxyapatite.

HAP	Température (°C)	Temps (h)	Perte de masse (%)	Couleur
HAP Naturel	100	24h	/	Blanche
	200	12h	12,8	Beige
	500	4h	20,65	Beige intense
	800	2h	21,12	Brunâtre
HAP Synthétique 1	100	24h	/	Blanche
	200	12h	5,4	Blanche
	800	2h	8,2	Blanche
HAP Synthétique 2	100	24h	/	Blanche
	200	12h	3,53	Blanche

La perte au feu est obtenue à partir d'une masse initiale de 5g pour l'hydroxyapatite naturelle et synthétique 1 et de 2,5 g pour la synthétique 2. Nous remarquons que la perte de masse augmente avec l'augmentation de la température de calcination.

La perte au feu de l'hydroxyapatite naturelle calcinée à 200°C a presque doublé pour une calcination à 500 et 800°C, cette perte de masse est due au départ de la matière organique et de l'eau contenu dans la poudre. Quand à la perte de masse de la poudre synthétique, l'élimination d'eau seule explique la valeur relativement faible de celle-ci.

Le passage de la poudre naturelle d'une couleur claire (blanche) à une couleur sombre (brune) indique que la matière organique s'est carbonisée ce qui se traduit par une couleur brunâtre. La couleur de l'hydroxyapatite synthétique reste inchangée après calcination car seules les molécules d'eau sont éliminées aux cours de la calcination.

IV.6.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

La comparaison entre les poudres (HAP, HAP1 et HAP2) est représentée dans la figure IV.20.

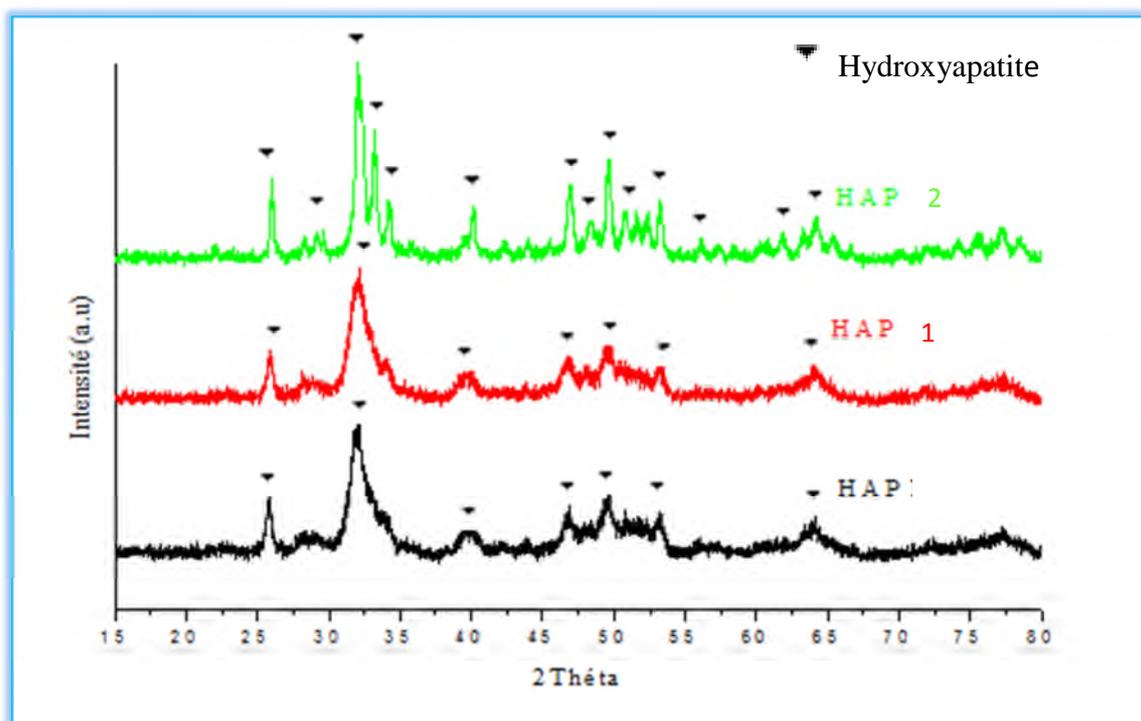


Figure IV.20 : Diagrammes de diffraction des RX d'hydroxyapatite préparée et calcinée à 100°C (HAP, HAP1 et HAP2).

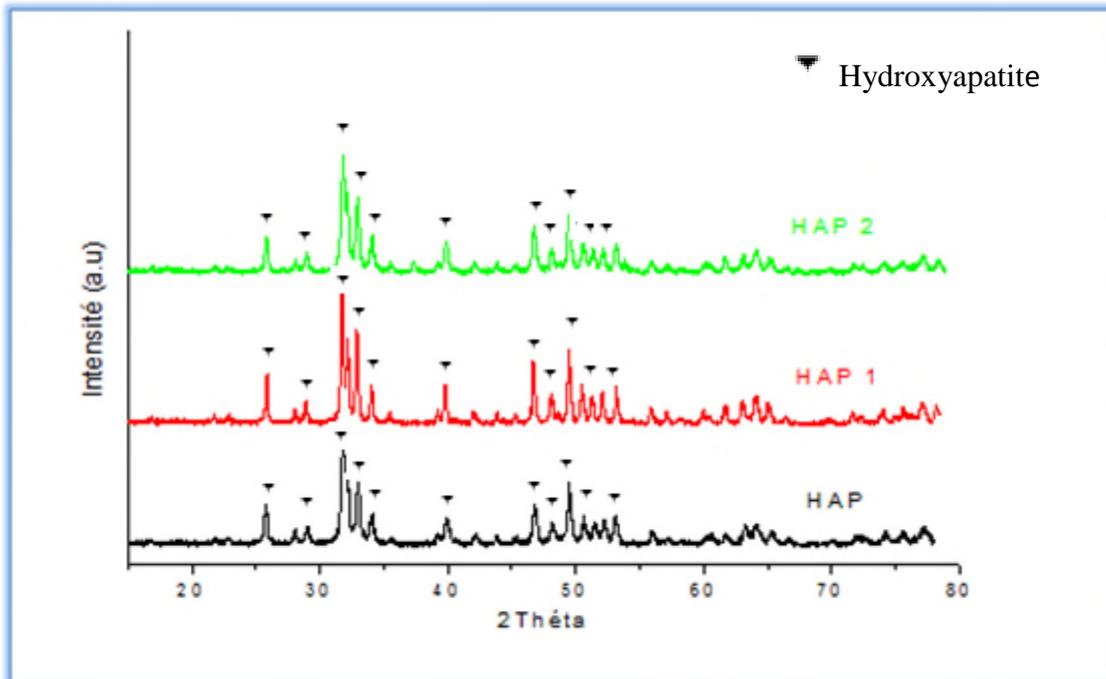


Figure IV.21 : Diagrammes de diffraction des RX des hydroxyapatite préparées et calcinées à 800°C (HAP, HAP1 et HAP2)

L'analyse par diffraction des rayons X montre que les poudres préparées (HAP, HAP1 et HAP2) ont les mêmes raies. Nous remarquons que les raies de diffraction de la poudre HAP2 calcinée à 100°C sont plus fines par rapport au deux (02) autres, donc elle est plus cristalline. En outre, nous notons qu'à 800°C (la figure IV.21), la cristallinité s'améliore pour les 03 poudres, et ont les mêmes raies.

IV.6.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La comparaison spectrale entre les poudres préparées (HAP, HAP1 et HAP2) a été illustrée par la figure IV.22 et IV.23 ;

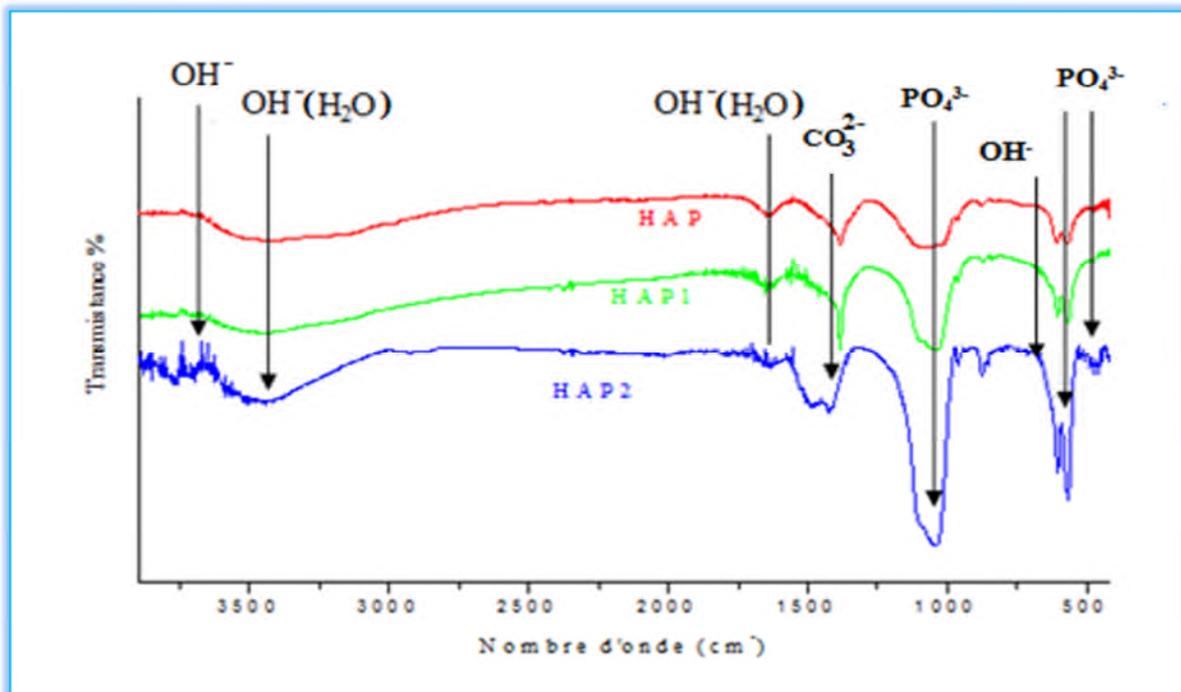


Figure IV.22 : Spectres d'absorption IR des poudres préparées et calcinées à 100°C (HAP, HAP1 et HAP2)

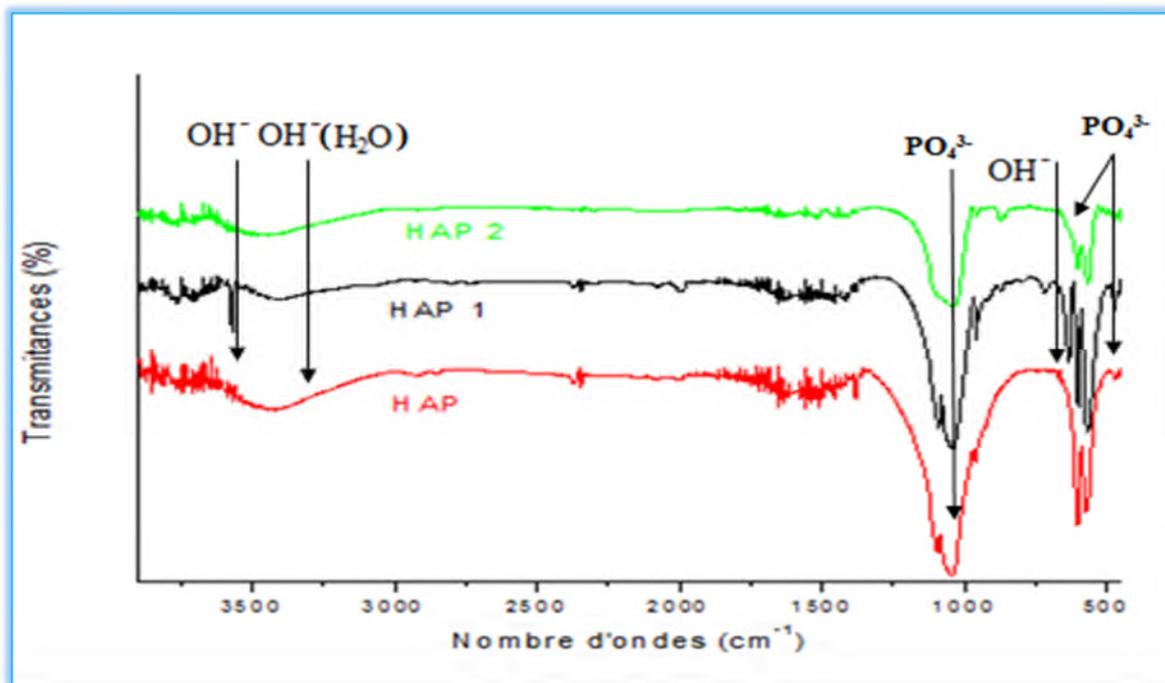


Figure IV.23 : Spectres d'absorption IR des poudres préparées et calcinées à 800°C (HAP, HAP1 et HAP2)

D'après la figure IV.22 et IV.23, nous constatons que, quelque soit la méthode de synthèse de l'hydroxyapatite, les spectres IR décèlent les mêmes bandes d'adsorption avec de légères déformations.

IV.6.3 La surface spécifique par la théorie de BET

Le tableau IV.7, comprend la surface spécifique d'hydroxyapatite préparée par différents précurseurs et méthodes, et calcinées à 200°C.

Tableau IV.7 : surfaces spécifiques d'hydroxyapatite naturelle et synthétique à 200°C.

Température (°C)	HAP	Surface Spécifique (m ² /g)
200	Naturelle	115,021
	Synthétique 1	92.481
	Synthétique 2	95.609

La comparaison des surfaces spécifiques des poudres préparés et calcinées à 200°C, révèle que l'hydroxyapatite naturelle (HAP) possède une surface spécifique plus élevée que l'hydroxyapatite synthétique.

CHAPITRE V

**FONCTIONNALISATION DE LA SURFACE DE
L'HYDROXYAPATITE PAR GREFFAGE DE CHITOSANE**

V.1 Introduction

Parmi les caractéristiques les plus importantes, dans notre cas, nous pouvons citer : la surface spécifique et la structure du matériau. Par conséquent, ce chapitre est consacré à la fonctionnalisation de la surface de l'apatite par un polymère qui est le chitosane. Dans le but de créer de nouveaux groupements fonctionnels. Suivi d'une caractérisation par les différentes méthodes d'analyse disponibles au laboratoire.

Le schéma suivant décrit le déroulement de ce chapitre.

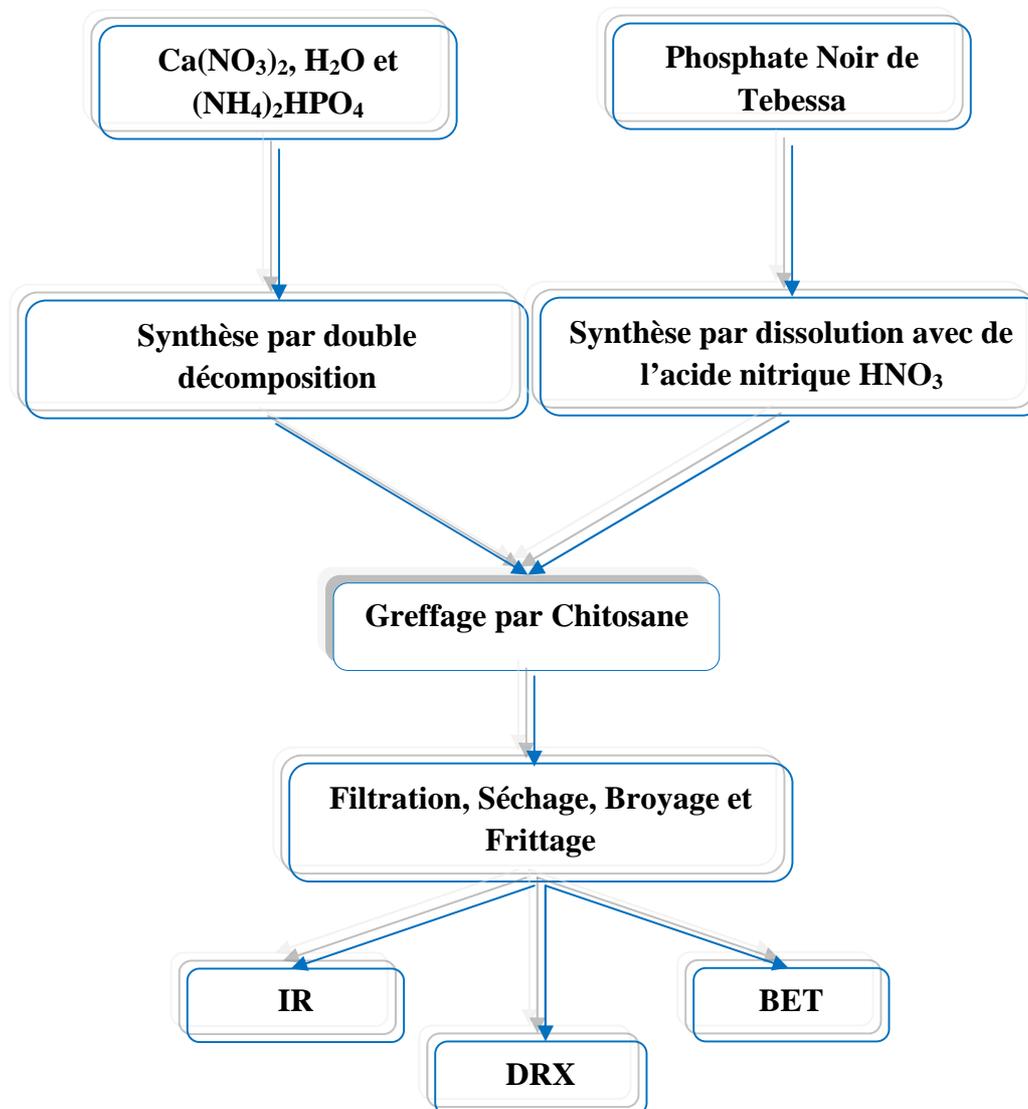


Figure V.1 : Schéma global d'élaboration de l'hydroxyapatite greffée par le chitosane.

V.2 Détermination du degré de désacétylation du chitosane

Le degré d'acétylation est le rapport du nombre d'unités N-acétyl-glucosamine sur le nombre de monomères totaux. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la détermination du degré de désacétylation du chitosane tel est cité dans la partie bibliographique, nous avons opté pour deux (02) méthodes distinctes : La méthode de titrage potentiométrique et la méthode d'IR, pour confirmer nos résultats.

V.2.1 La méthode de titrage potentiométrique

Principe :

Cette méthode consiste à déterminer le degré d'acétylation du chitosane par titrage des groupes amines. Le chitosane est mis en solution dans un milieu acide, les groupements amines (sur les unités de glucosamine non acétylées (G)) sont chargés positivement (HCl en excès) [73].

Dans la première partie de la réaction, nous déterminons la quantité d'HCl en excès :



Ensuite nous déterminons la quantité de groupements amines chargés :



La différence entre les deux volumes de NaOH permet de connaître la quantité d'amines libres.

a. Mode opératoire

Avant le dosage les échantillons sont préparés suivant le protocole précis décrit ci-après : une masse de 0,1 g de chitosane est déposée dans un vase cylindrique auquel nous ajoutons 3 ml d'HCl à 0,3 M et 40 ml d'eau, le tout est laissé sous agitation pendant 12 heures.

Nous maintenons le pH de la solution du chitosane inférieur à 3, en ajoutant HCl à 0,3M, puis HCl en excès est neutralisé à l'aide de NaOH à 0,1M, afin d'obtenir un pH de l'ordre de 4,5. Soit V_1 ml le volume de NaOH versé (Eq.V.1). L'addition d'un volume de NaOH pour obtenir un pH de 8,5 est noté V_2 (Eq.V.2, incluant le premier ajout V_1).

Pour plus de précision, nous avons refait l'expérience trois (03) fois

Nous avons procédé au calcul du degré d'acétylation selon la relation suivante :

$$DA = (1 - 162 * Q) / (1 + 43 * Q)$$

Tel que :

$$Q = (V_{NaOH} * 0,1) / (1000 * M_{cs})$$

$$V_{NaOH} = V_2 - V_1$$

Q : est le nombre de moles de la fraction aminée du chitosane pour un échantillon de 1g

M_{cs} : masse sèche de chitosane dans la prise d'essai, en g.

Le degré de désacétylation du chitosane est donné selon la formule suivante:

$$DDA = 1 - DA$$

b. Exploitation des résultats :

Tableau V.1 : Résultats de la méthode de titrage

V_{NaOH} (ml)	4,49
DA (%)	22,8
DDA (%)	77,1

Le degré de désacétylation du chitosane est de 77,1 %

V.2.2 Détermination du degré de désacétylation du chitosane par la spectrométrie IR

La spectrométrie IR est la technique la plus répandue pour la détermination du DD. Cette analyse permet d'obtenir les empreintes spectrales vibrationnelles des groupements constituant une molécule.

Il est possible par cette méthode de déterminer le degré de désacétylation par plusieurs formules suivantes:

$$\text{DDA \%} = 87,8 - [3 \cdot (A_{1655} / A_{3450})] \quad (1)$$

$$\text{DA \%} = (A_{1655} / A_{2870}) \cdot 100 / 1,33 \quad (2)$$

$$\text{DA \%} = (A_{1655} / A_{3450}) \cdot 100 / 1,33 \quad (3)$$

$$\text{DA \%} = (A_{1320} / A_{1420} - 0,03822) / 0,03133 \quad (4)$$

Où : A_{1655} = absorbance de la bande 'amide I' de l'amide secondaire.

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

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

A_{1420} = absorbance du groupement CH_2 .

A_{2870} = absorbance du groupement CH.

Résultats et discussions:

La figure V.2 représente le spectre IR de notre Chitosane. Les valeurs des absorbances des bandes les plus caractéristiques, celle de la fonction amide (bande amide I) par rapport à celle de la fonction OH (alcool), sont utilisées pour la détermination du degré de désacétylation DDA, d'après la loi de Fernandez [90], puisqu'elles sont proportionnelles aux concentrations respectives des espèces considérées (loi de Beer-Lambert).

La détermination du DD ou DA ($\text{DD} = 1 - \text{DA}$) a été décrite par plusieurs auteurs. Elle est fondée sur la comparaison entre l'absorbance d'une bande qui est proportionnelle à la désacétylation et à l'absorbance de la seconde bande qui est indépendante de la désacétylation et qui reste constante, du fait que ce groupement fonctionnel, ne subit pas de modification chimique lors de la formation du chitosane. Pour notre étude, nous avons tenté de comparer les différentes formules cités dans l'article de Renata [91], les bandes en question et caractéristiques des deux fonctions de chaque formule, sont légèrement décalées de quelques centimètres. Ces écarts négligeables sont dus aux conditions expérimentales.

Le tableau suivant regroupe les résultats des degrés de désacétylation du chitosane.

Le tableau V.2 : Degrés de désacétylation par plusieurs formules.

La formule utilisée	La référence	Le DDA calculé
(1)	[90]	86,12%
(2)	[92,93]	57,78%
(3)	[93]	47,76%
(4)	[94]	79,061%

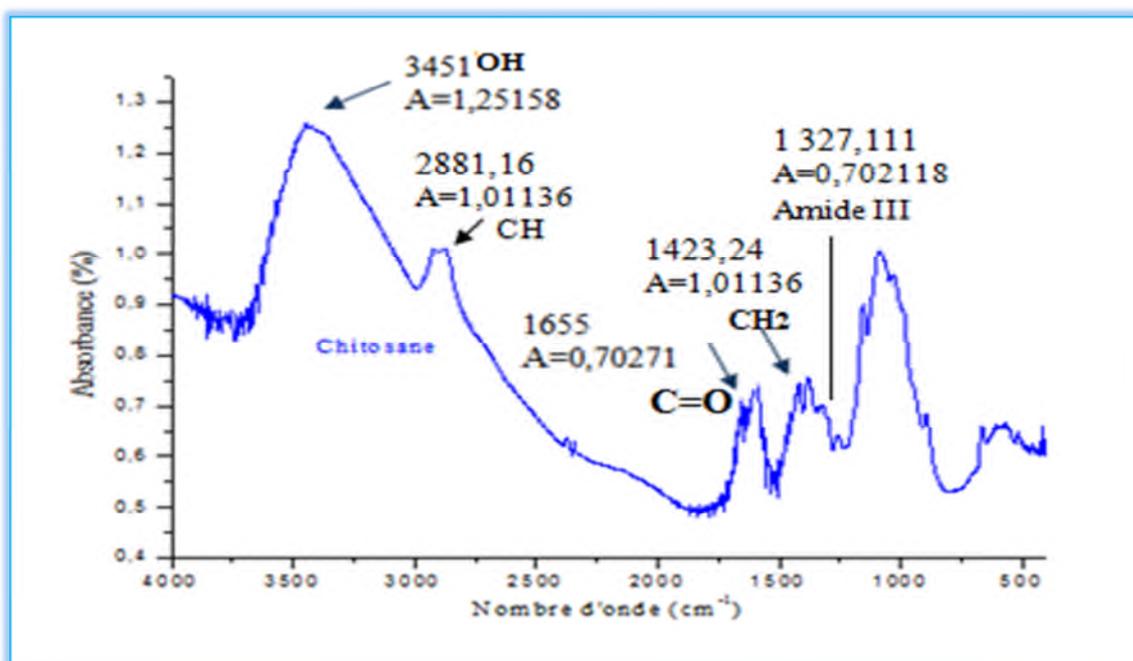


Figure V.2: Spectre IR du chitosane synthétisé.

V.3 Détermination de la pureté du chitosane

Le protocole suivi pour la détermination de la pureté de notre produit est le suivant : Une masse de 5 g de chitosane est introduite dans 100 ml d'eau bi-distillée sous agitation pendant 2 minutes. Après filtration sur filtre serré ou sur membrane. Le filtrat est évaporé et séché à 100-105 °C [73].

On pèse par la suite la masse récupérée et on calcul le pourcentage de dissolution

$$\text{Le \% de dissolution} = \frac{\text{La masse de la fraction insoluble}}{\text{La masse totale de l'échantillon}}$$

La pureté du chitosane notée Pcs est donnée par la formule suivante :

$$\text{Pcs} = 100 - \% \text{ de dissolution}$$

Résultats et discussions

Nous avons réalisé 02 essayes pour plus de précision et nous avons obtenu les résultats suivants :

La masse moyenne récupérée est de 0,2755g, et donc la teneur en matières solubles est de 5,51% ce qui donne une pureté de 94,49%

V.4. Préparation du chitosane

Une quantité de chitosane à différent taux (5, 10 et 20%) est dissoute dans 50 ml de solution aqueuse d'acide acétique à 2 %. Le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant 24 heures pour avoir une bonne suspension.

V.5. Greffage de l'hydroxyapatite naturelle

a) Mode opératoire

Une masse de 10g du phosphate naturel de djebel Onk Tébéssa ($125 < D < 315 \mu\text{m}$) est introduite dans un réacteur batch de 400ml. La réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout d'un volume de 200ml d'une solution d'acide nitrique HNO_3 à 1,5M. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue avec une vitesse de 300tr/min pendant une durée optimale de 2 heures à la température ambiante.

Après dissolution totale du phosphate naturel brut, le mélange obtenu est filtré. On rajoute par la suite la solution de chitosane préparée à différentes concentrations sous agitation forte (les deux solutions sont chauffées à 50°C avant de les mélanger) et laisser sous agitation pendants 10 heures. Le pH du mélange réactionnel après dissolution est compris entre 0 et 1. L'ajout de NH_4OH à 25% permet la précipitation de l'hydroxyapatite et d'ajuster

le pH du milieu réactionnel à 11 pour éviter la précipitation d'autres formes de phosphates acides. Le mélange réactionnel est laissé jusqu'à maturation pendant 24 heures à la température ambiante sous agitation magnétique continue, puis filtré et lavé à l'eau distillée. Le solide obtenu est broyé puis séché à l'étuve à 200°C durant 12 heures. Ainsi nous obtenons trois composites de HAP/Cs à différentes concentrations.

Tableau V.3 : Quantités du chitosane utilisé au cours de la préparation des apatites greffées.

Concentration en chitosane (%)	Cs (g)
0	0
5	0,318
10	0,636
20	1,272

V.5.1. Caractérisation des produits préparés

La caractérisation des composites HAP/Cs à différents taux de greffage (5, 10 et 20%) est faite par analyse de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), et la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET.

V.5.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Résultats et interprétations

L'analyse par diffraction des rayons X des différents échantillons, nous a permis d'obtenir les diagrammes illustrés dans la figure V.3 :

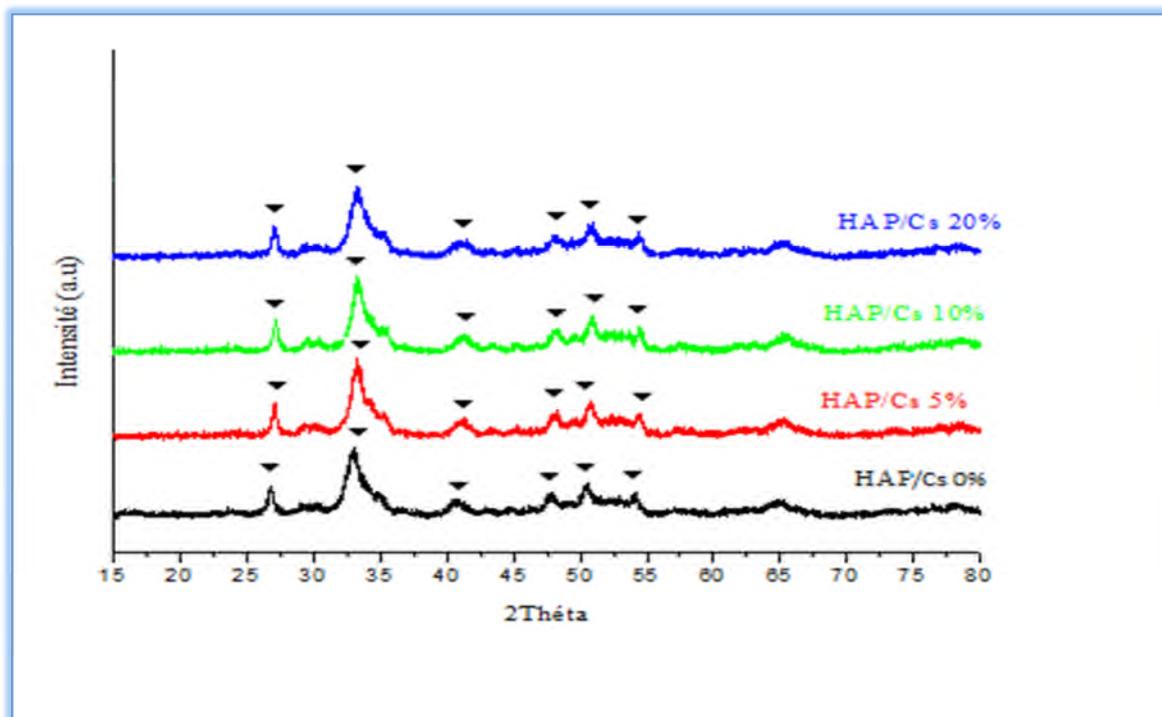


Figure V.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des précipités préparés en présence de chitosane à différentes concentrations et calcinés à 200°C.

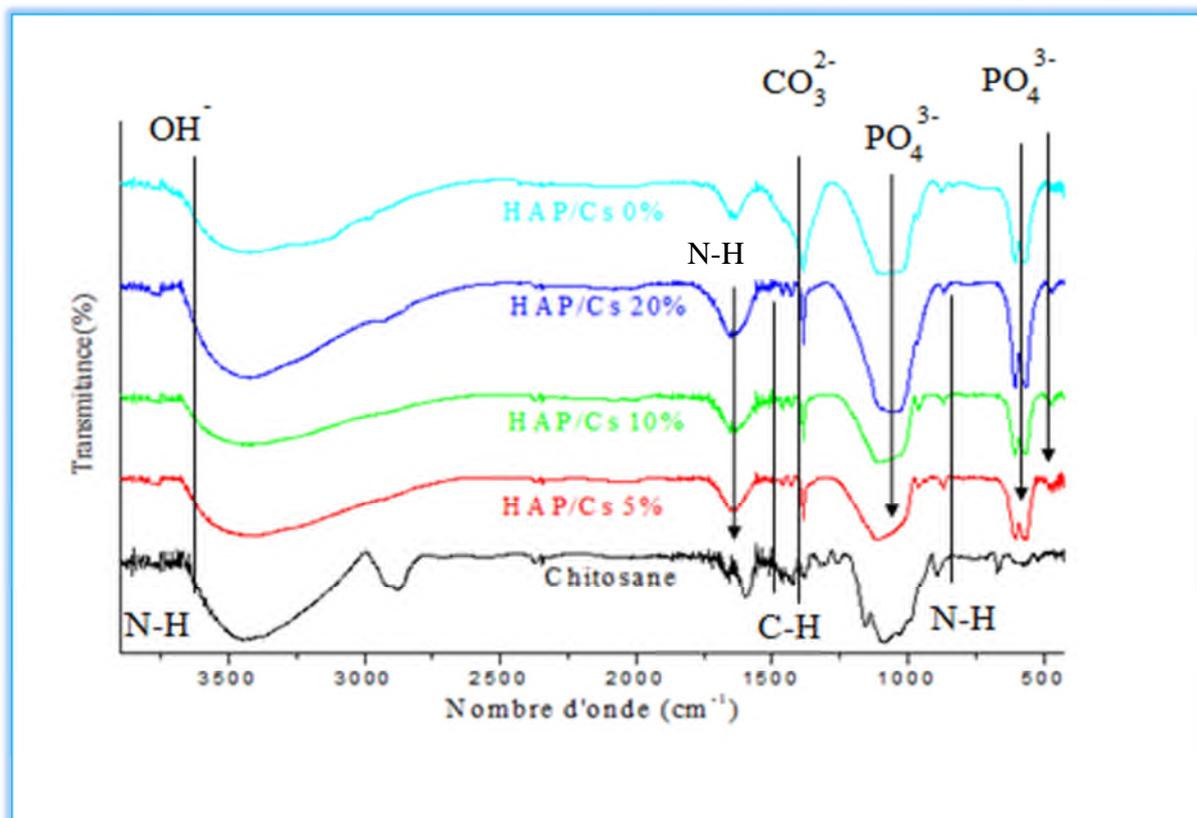
L'analyse de ces diagrammes montre que les matériaux préparés ont la même structure apatitique quelque soit le taux de greffage. Dans ce cas la structure de l'hydroxyapatite n'a pas changé. La cristallinité de ces produits diminue légèrement en fonction de l'accroissement du taux de greffage du chitosane. Ce qui révèle la présence des nanoparticules et un désordre des cristallites dans la matrice apatitique. La présence du chitosane à des concentrations élevées crée un désordre structural et inhibe la cristallisation de l'apatite. Cette inhibition est due à la complexation des ions Ca^{2+} par les fonctions amines présentes dans le chitosane.

V.5.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'identification de ces spectres a été faite par rapport aux spectres effectués par Y. Bakouri [88] et M. Miya [89].

Résultats et interprétations

Les spectres d'absorption infrarouge du Chitosane et des Hydroxyapatite préparés en présence du chitosane à différents taux de greffage calcinés à 200°C sont représentés sur la figure V.4:



Figures V.4: Spectres IR du Chitosane et des produits préparés à différentes concentrations et calcinés à 200°C.

Nous observons sur les spectres HAP/Cs une bande de 1000 à 1150 cm^{-1} , attribuée aux vibrations du groupement C-O-C qui se confond avec les PO_4^{3-} de HAP.

La comparaison des spectres IR du composite HAP/Cs avec celui du chitosane et de l'hydroxyapatite pure, nous permet de détecter les groupements du composite, de nouvelles bandes de vibration apparaissent sans pour autant touché à sa structure cristallographique.

Le groupement NH_2 du chitosane associé à la bande 1570 cm^{-1} peut être confondu avec l' OH^- de la molécule d'eau. Le mode de vibration d'étirement du groupe -NH- du chitosane est survenu à 3570 cm^{-1} , qui a coïncidé avec la bande de groupes O-H de l'hydroxyapatite, le pic à 1421 cm^{-1} du chitosane pure, attribué au-NC-. La bande d'adsorption à 896 cm^{-1} correspond au groupement -NH-.

V.5.1.3. Mesure de la surface spécifique par la méthode de BET

Le tableau V.4 donne les valeurs des surfaces spécifiques des matériaux greffés à différentes concentrations et calcinés à 200°C.

Tableau V.4 : Surface spécifique en fonction du taux de greffage.

Concentrations en chitosane %	Surface spécifique (m ² /g)
0%	115,021
5%	134,341
10%	134,180
20%	125,493

D'après les résultats nous remarquons que la surface spécifique est arrivée à une valeur maximale de 134,341 m²/g, pour un taux de greffage de 5% (il est arrivé à saturation), le matériau s'est densifié (ses particules sont devenues plus dense), puis nous observons une diminution de la surface spécifique, à chaque augmentation du taux de greffage, donc la surface spécifique est rétrograde en fonction du taux de greffage.

V.6. Greffage de l'hydroxyapatite synthétique 1

V.6.1. Caractérisation des produits préparés

La caractérisation du composite HAP1/Cs à un taux de greffage de 10% est faite par analyse de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), et la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET.

Mode opératoire

Le protocole expérimental de la préparation de l'apatite synthétique greffée est décrit précédemment.

Nous avons réalisé le greffage du chitosane (Cs) sur l'apatite en milieu aqueux selon la méthode de double décomposition décrite précédemment.

Sous agitation continue, la solution de chitosane (10%) est ajoutée à la solution de calcium. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation forte pendant 10 heures. La solution de phosphate est ajoutée goutte à goutte au mélange. L'ajout de NH_4OH à 25% permet la précipitation de l'hydroxyapatite et d'ajuster le pH du milieu réactionnel entre 10 et 11. Le mélange réactionnel est laissé pendant 72 heures à la température ambiante sous agitation magnétique continue, puis filtré et lavé à l'eau distillée. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 200°C durant 12 heures.

V.6.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X pour le composite HAP1/Cs 10% nous a permis d'obtenir le diagramme illustré dans la figure V.5 et nous l'avons comparé au HAP/Cs 0%.

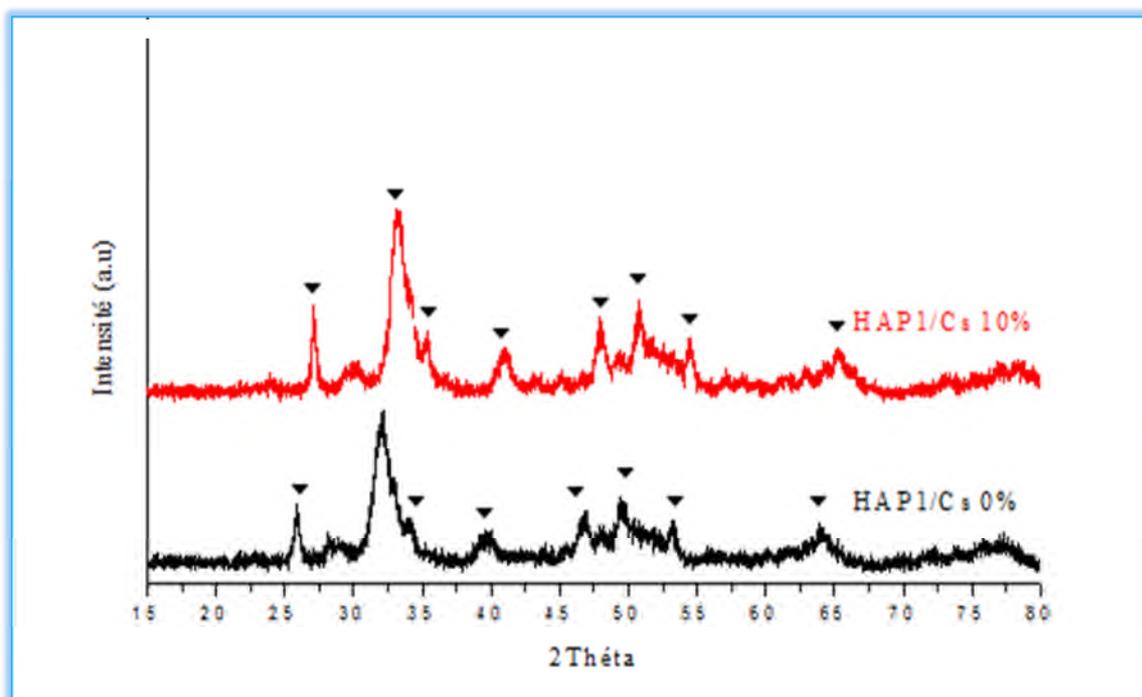


Figure V.5: Diagrammes DRX d'hydroxyapatite synthétique 1 avant et après greffage de chitosane.

Nous remarquons que les spectres sont identiques, il n'y a pas d'autres phases apparues avec l'ajout du chitosane.

V.6.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Résultats et interprétations

Les spectres d'absorption infrarouge de la poudre préparée en présence du chitosane (HAP1/Cs 10%) et étuvée à 200°C sont représentés sur la figure V.6.

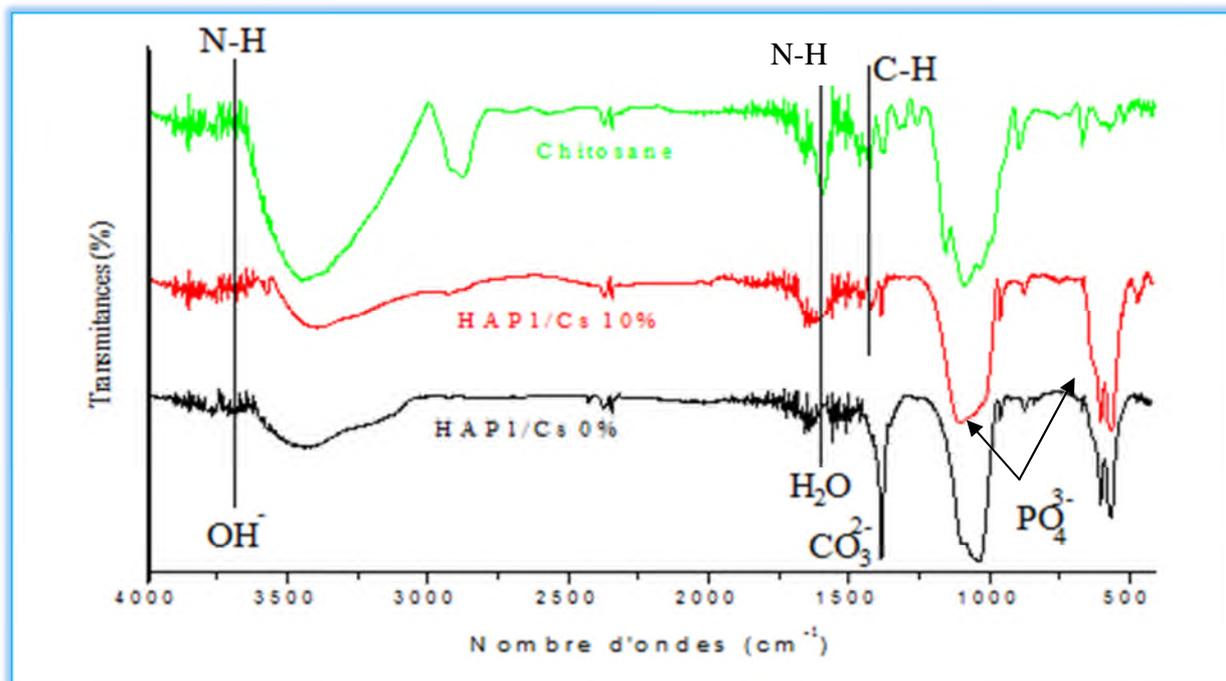


Figure V.6 : Spectres infrarouges de l'apatite modifiée par 10% de chitosane (HAP1/Cs) et calcinée à 200°C.

Le composite HAP1/Cs à 10% présente les mêmes changements que ceux observés pour le composite HAP/Cs.

Le groupement NH_2 du chitosane associé à la bande 1570 cm^{-1} coïncide avec l' OH^- de HAP1. Le mode de vibration d'étirement du groupe $-\text{NH}-$ du chitosane est survenu à 3570 et 627 cm^{-1} , respectivement, qui a coïncidé avec les bandes de groupes O-H de l'hydroxyapatite synthétique. Le pic à 1421 cm^{-1} du chitosane pure, attribué au $-\text{NC}-$. La bande d'adsorption à 896 cm^{-1} correspond au groupement $-\text{NH}-$.

V.6.1.3. Mesure de la surface spécifique par BET

Le tableau V.5 donne la valeur de la surface spécifique du composite HAP1/Cs à un taux de greffage de 10% et calcinés à 200°C.

Tableau V.5: Surface spécifique en fonction du taux de greffage.

Taux de greffage	Surface spécifique (m ² /g)
0%	92.481
10%	73,406

D'après le tableau V.5 nous remarquons que la surface spécifique diminue avec l'ajout du chitosane, ceci peut être expliqué par la saturation de la matrice hydroxyapatite en chitosane.

CONCLUSION

Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce mémoire, sont réalisés au laboratoire de Génie de l'Environnement. L'objectif de notre étude était de modifier la surface spécifique d'une hydroxyapatite naturelle et synthétique, par greffage d'un polymère qui est le chitosane.

Dans la première partie, nous avons préparé des poudres d'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs, naturels et chimiques, par des méthodes de synthèses différentes. Nous avons ensuite caractérisé nos échantillons, par les différentes méthodes d'analyses disponibles au laboratoire.

Pour élaborer une hydroxyapatite naturelle nous avons eu recours au phosphate noir de Djebel Onk (Tebessa), comme précurseur naturel. L'étude par la diffraction de rayons X du précurseur naturel utilisé, de granulométries différentes, divulgue une composition minéralogique, principalement constitué de l'hydroxyapatite, en plus de quelques raies représentatives de la dolomite, du nitrite de potassium et du carbonate de calcium.

Le traitement du phosphate noir de différents diamètres par l'acide nitrique à différentes concentrations montre que, le pH final des solutions augmente en fonction du temps, pour les faibles concentrations tandis que, pour les fortes concentrations nous avons une augmentation brusque suivie d'une lente diminution. Cette augmentation est certainement due à la dissolution de phosphate noir et libération d'ions tels que : OH^- , PO_4^{3-} , Ca^{2+} ...etc.

L'analyse DRX des résidus de dissolution du phosphate noir par l'acide nitrique HNO_3 , montre que pour tous les échantillons, à faible concentration (0,01 ; 0,1 ; 0,5M), la majorité d'hydroxyapatite n'a pas réagi avec l'acide HNO_3 , cependant pour de forte concentration et pour les échantillons de $D < 125\mu\text{m}$ et $1400 < D < 4000\mu\text{m}$, une faible quantité de l'hydroxyapatite a été détectée, contrairement à l'échantillon de $125 < D < 315\mu\text{m}$, aucune raie représentative de l'hydroxyapatite n'a été détectée. Au même temps nous avons calculé le pourcentage de dissolution du phosphate noir, et nous avons obtenu un pourcentage maximal pour le diamètre de $125-315\mu\text{m}$, pour une concentration de 1,5M en HNO_3 .

L'échantillon choisi pour élaborer les poudres d'hydroxyapatite est celui présentant le diamètre intermédiaire ($125 < D < 315$). Ce choix est dicté par la littérature et ce qui est confirmé ensuite par les analyses de la DRX.

La procédure de synthèse de l'HAP à partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a conduit à un produit pur. L'avantage de la méthode de synthèse à partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par rapport à celle de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, réside dans l'absence des nitrates qui donnent lieu à l'émission d'oxyde d'azote pendant la calcination.

Les résultats de la caractérisation, par plusieurs techniques d'analyses, des poudres synthétisées à partir de différents précurseurs (phosphate noir, $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, 4\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{H}_3\text{PO}_4]$), calcinées à différentes températures nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✚ l'analyse thermique des poudres de l'HAP naturelle, montre deux pertes de masse :
 - la première est observée à partir de 40 °C et elle peut être attribuée au départ de l'eau de surface.
 - la deuxième à 190 °C est attribuée à l'élimination de l'eau de constitution.

- ✚ l'analyse au microscope électronique à balayage des poudres de l'HAP naturelle, montre que : Les échantillons Calcinés à 800°C et 1000°C présentent une phase continue parsemée de micropores plus petits qu'au niveau de l'échantillon non calciné et qui semblent repartis de manière non homogène. Ces micropores présentent une forme irrégulière et des tailles différentes.

- ✚ l'analyse par la DRX a montré que : Tous les spectres de ces poudres présentent majoritairement de l'HAP, et que l'augmentation de la température de calcination fait augmenter la cristallinité des poudres.

- ✚ la caractérisation par IR a démontré que, toutes les bandes observées sont attribuées à des groupements de l'hydroxyapatite et cela quelque soit la température de calcination

- ✚ La surface spécifique diminue lorsque la température de calcination augmente. Cette augmentation améliore le degré de cristallinité du matériau car les particules grossissent de plus en plus, ce qui limite l'existence de pores.

La deuxième partie de ce manuscrit est consacrée au chitosane et au composite HAP/Chitosane, nous avons calculé le degré de désacétylation du chitosane avec différentes méthodes, les résultats obtenus sont différents les uns des autres mais nous avons opté pour un

DDA de 77,1-86,12%. Nous avons aussi calculé la pureté du chitosane, et nous avons obtenu une pureté de 94,45%.

Pour la formation du complexe HAP/Cs nous avons greffé l'HAP naturelle et Synthétique 1 par le chitosane à différentes concentrations, les résultats obtenus sont comme suite :

✚ L'analyse par la DRX a montré que : le chitosane n'a en aucun cas modifié la structure cristalline des hydroxyapatites, vu que les raies représentatives de l'hydroxyapatite, sans greffage apparaissent dans le composite HAP/Cs.

✚ L'analyse IR a montré que le chitosane s'est bien greffé à l'hydroxyapatite, comme le montre les bandes représentatif du chitosane, qui apparaissent sur le spectre de HAP/Cs, comparé à l'hydroxyapatite non greffée.

✚ La mesure de la surface spécifique par la méthode BET a montré que la surface spécifique de l'hydroxyapatite augmente avec l'incorporation du chitosane à 5%, cependant elle diminue avec l'augmentation de la concentration du chitosane (10 et 20%). Il semblerait qu'à partir de 10 %, nous avons saturé l'hydroxyapatite par le chitosane et c'est l'effet densification qui s'installe.

Perspectives :

Pour la suite de ce travail nous proposons de :

- Faire des analyses par fluorescence x ou par ICP sur les poudres initiales afin de s'assurer de la composition de chacune des fractions ;
- D'analyser les différents éléments traces dans l'hydroxyapatite synthétisée ;
- Utiliser d'autres acides pour la dissolution de l'argile utilisée ;
- Etudier l'adsorption de métaux lourds sur la présente hydroxyapatite.
- Réduire l'intervalle de concentration du chitosane incorporé à l'hydroxyapatite, pour bien suivre la variation de la surface spécifique.
- Mise en œuvre d'un modèle mathématique permettant d'optimiser les différents paramètres entrant en jeu dans cette brique technologique.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1]- L. El Hammari, « Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, (2007).
- [2]- S. El Asri, A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock, *Journal of Colloid and Interface Science*, 350 pp 73–78(2009).
- [3]- S. El Asri, « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales », Thèse de Doctorat université Mohammed V- AGDAL, (2009).
- [4]- D. Tazdait, « Résumé du Thème proposé pour communication pour les Sixième journées Scientifiques et Techniques Phytosanitaires : Préparation de conservateurs : chitosane et carboxyméthylchitosane à partir d'une biomasse marine », 2003.
- [5]- Pr. Gilles Brucker, P. Astagneau, « Elimination des effluents liquides des établissements hospitaliers recommandations », Centre de coordination de la lutte contre les infections nosocomiales de l'interrégional Paris – Nord (1999).
- [6]- M. Koriko, «Extraction, caractérisation, réactivité chimique des substances humiques naturelles avec les phosphates de hahotoe-kpogame et leurs propriétés photodégradantes », Thèse de Doctorat, Université de Lome (Togo) et de Blaise Pascalde Clermont Ferrand (France), 2010.
- [7]- L. V. Constantin, S. Iconaru, S. Ciobanu, «Europium doped hydroxyapatite for applications in environmental field», July 29, 2011.
- [8]- A. Kellfaoui, «Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane», Thèse de doctorat, Université de Mentouri de Constantine (2012).
- [9]- C. Verwilghen, « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incineration d'Ordures Ménagères », Thèse de Doctorat, Université Paul SABATIER de Toulouse III, (2006).

- [10]- Les dispositions législatives concernant le droit de l'environnement ont été regroupées sous la forme d'articles numérotés au sein d'un même ouvrage officiel nommé, « le code de l'environnement », La partie législative a été publiée en annexe de l'Ordonnance n°2000-914 du 18 septembre 2000 (J.O. du 21 septembre 2000). (Art. L.541-1.-II).
- [11]- « Réduire les rejets industriels dans l'eau », http://www.paca.developpementdurable.gouv.fr/IMG/pdf/chap-4_cle1b45f7.pdf.
- [12]- « Gestion des déchets», <http://www.cours-technoformat-gestion-déchet-1.fr/IMG.pdf>.
- [13]- Le cahier des chroniques scientifiques : No. 10 / Effluents industriels /mai 2007/ Recherche et développement (2007).
- [14]- G. Lacoste, «Etat de l'art des techniques de récupération des métaux lourds dans les déchets (liquide, solides, pâteux), et boues (minérales, organiques, biologiques) issues des traitements des effluents. Analyse technique et économique», L. E. A. P ENSIGC Toulouse Mai, (1993).
- [15]- T. Huynh, «Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/ microflore tellurique», Thèse de Doctorat, Université de Paris, (2009).
- [16]- H. Saouli, « Etude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement de rétention des métaux lourds sur des phosphates de calcium», Mémoire magistrale, Université de Mouloud Ammrameri Tizi Ouzou.
- [17]- J. B. Sirven, « Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) », Thèse de Doctorat, Bordeaux 1, (2006).
- [18]- D. Klinghardt, Seattle, P. Kanemétaux, « lourds et leurs effets sur la santé», Conférence du 31 octobre 2001, à l'ETH de Zürich.
- [19]- M. Hadioui, « Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2007).
- [20]- N. Benabdeslam, « Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa, Algérie) sur le procédé de traitement », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie, (2001).

- [21]- N. Sauret, «Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les 3 phases atmosphériques: incidences sur la contamination des écosystèmes», Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (2002).
- [22]- « Rejets industriel et leurs caractéristiques», Article pdf Mise à jour : avril 2005 http://www.basse-normandie.cci.fr/iso_album/rejets-industriels-et-leurs-caracteristiques.pdf.
- [23]- N. Barka, «Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro--polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif », Mémoire de fin d'étude, Université Ibn Zohr Akadir, (2004).
- [24]- N. Yahiaoui, «Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif», Mémoire magistrale Université de Mouloud MAMMERI Tizi ouzou, (2012).
- [25]- M. Bennajah, « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur airlift », Thèse de doctorat, Institut national de polytechnique de Toulouse, (2007).
- [26]- M. Jeffroy, « Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales », Thèse de doctorat, Université Paris-Sud 11, (2010).
- [27]- M. Veron, «Gel de silice ou sol de silice», sur le site viticulture-œnologie-formation.fr [archive] consulté en février, (2011).
- [28]- Chinasilicagel.fr/4-1-column-chromatography-silica-gel.html.
- [29]- F. Fernane, S. Boudia, Y. Lateb, H. Saouli, J. P. Sharrock, « Les apatites naturelles et leurs interactions avec les cations métalliques en milieu aqueux», Laboratoire de chimie analytique et de génie chimique (LCAGC) – UMMTO 2 LERISM – UPS - Toulouse.
- [30]- Wei GAO, «Synthèse et caractérisation de revêtement de silicate de lanthane de structure apatite élaborés par projection plasma dédiés aux piles a combustibles IT-SOFCs », Thèse de Doctorat, Université Belfort-Montbéliard, (2008).
- [31]- M. Banu, « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005).

- [32]- D. Marchat, « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2005).
- [33]- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Apatite>.
- [34]- Tell 00001081- version 1 – 1fevrier 2002 J.R. van WAZER « Phosphorus and its compounds», New York, ed Intersciences, 1958, vol 1, p 530.
- [35]- A. Ben Cherifaa, A. Nounahb, J.L. Lacoutc, M. Jemala, « Synthèse et thermochimie de phosphates au cadmium Partie II: Enthalpie standard de formation de fluorapatites », (2005).
- [36]- S. Soulet, « Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique », Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay, (2000).
- [37]- F. N. Sima, « synthese de nanostructures hybrides diomométriques (phosphates de calcium+ proteines) par techniques laser avancées : études structurales, biochimiques et biologiques», Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, (2011).
- [38]- S. Ben Abdelkadera, I. Khattecha, C. Reyb, M. Jemala, « Synthèse, caractérisation et thermochimie d'apatites calco-magnésiennes hydroxylées et fluorées», (2001).
- [39]- S. Meski, « Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et élaboration des apatites par les plans par des expériences », Thèse de Doctorat université de Bejaia, (2012).
- [40]- Z. Balla, N.Kadim, «Elaboration de l'hydroxyapatite a partir du phosphate noir (Tébessa) », Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia, (2012).
- [41]- O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, (2007).
- [42]- P. J. Panteix, « Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2005).
- [43]- I. Demnati, «Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2011).

- [44]- C. Benaqqa, « Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tri-calcique », Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, (2003).
- [45]- B. Bourvellec, « Elaboration et caractérisation de céramiques hydrothermales d'apatite et de phosphate de zirconium chargé en césium -Application au conditionnement du césium radioactif », Ecole supérieur d'ingénieurs de Chambéri, (2003).
- [46]- J. C .Elliot, « structure and chemistry of the apatite and other orthophosphates, studies in inorganic chemistry », Elsevier Editor, Amesterdam-London-New York-Tokyo,18, (1994).
- [47]- F. Cabanes, « Déphosphoration des effluents : précipitation et valorisation du phosphore », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2006).
- [48]- H. Mc Dowell, T. M. Gregory and W .E Brown ,Solubility of $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5,15,25 and 37C° ,Journal of Research of the national Bureau of Standards,81pp273-281, (1977).
- [49]- P. Vieillard and Y. Tardy, Thermochemical properties of phosphates, Crystallochemical aspect of the phosphate minirals, J .O. Nriagu and P.B. Moore, Springer-Verlag,Heidelberg, New York, Tokyo, pp171-198, (1984).
- [50]- P. P. Mahapatra, H. Mishra and N.S. Chickerur, Solubility and thermodynamic data of cadmium hydroxyapatite in aqueous media, thermochimica Acta, 54pp1-8, (1982).
- [51]- S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant & J. P. Laval, « Determination of calcium/phosphorus atomic ratio of calcium phosphate apatites using X-ray diffraction diffractometry », J. Am. Ceram. Soc, vol. 84, pp 359–366, (2001).
- [52]- W. Lemlikchi, « Elimination de la pollution des eaux industriel par différents procédures d'oxydation et de co-précipitation», Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri Tizi ousou, (2012).
- [53]- F. Khetal, S. Kheli, « Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique », Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia, 2008.
- [54]- Masato Wakamura, Kazuhiko Kandori, Tatsuo Ishikawa, « Surface composition of calcium hydroxyapatite modified with metal ions » Materials Science and Engineering 1242–1249, (2008).

- [55]- P. Laquerriere, A. Grandjean-Laquerriere, E. Jallot, M. Nardin, P. Frayssinet, J. Nedelec, D. Laurent-maquin, « Influence des propriétés physico-chimiques d'hydroxyapatite sur le comportement cellulaire» ITBM-RBM 200–205, (2005).
- [56]- Abdallah Aissaa, M. Debbabia, M. Gruselleb, R. Thouvenotb, P. Gredinc, R. Traksmad, Kaia To nsuaadu, « Covalent modification of calcium hydroxyapatite surface by grafting phenyl phosphonate moieties», Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 2273–2278.
- [57]- Hong-ping Zhang, Xiong Lu, Yang Leng, Liming Fang, Shuxin Qu, Bo Feng, Jie Weng, Jianxin Wang, «Molecular dynamics simulations on the interaction between polymers and hydroxyapatite with and without coupling agents», Article in press, (2008).
- [58]- Neha Gupta, Atul K. Kushwaha, M.C. Chattopadhyaya, «Adsorptive removal of Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution», Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 43 (2012) 125–131, (2011).
- [59]- Peibiao Zhang, Zhongkui Hong, Ting Yu, Xuesi Chen, Xiabin Jing, «In vivo mineralization and osteogenesis of nanocomposite scaffold of poly (lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite surface-grafted with poly(L-lactide) », Biomaterials 30 (2009) 58–70, (2008).
- [60]- Xuan Cai, Hua Tong, Xinyu Shen, Weixuan Chen, Juan Yan, Jiming Hu, « Preparation and characterization of homogeneous chitosan–polylactic acid/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering and evaluation of its mechanical properties », Materials Chemistry and Physics 130 (2011) 561– 568, (2011).
- [61]- Xuan Cai, Hua Tong, Xinyu Shen, Weixuan Chen, Juan Yan, Jiming Hua, « Preparation and characterization of homogeneous chitosan–polylactic acid/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering and evaluation of its mechanical properties », Article in press, (2009).
- [62]- Nabakumar Pramanik, Sasmita Mohapatra, Parag Bhargava, Panchanan Pramanik, «Chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite (HAp)-poly (ethylene co vinyl alcohol) (EVA) nanocomposite using a phosphonic acid coupling agent for orthopedic applications», Materials Science and Engineering, 228–236, (2009).
- [63]- M. L. Pêcherries, Cerfo, « Etude sur le potentiel d'utilisation du chitosane comme facteur de croissance et de protection des plants contre le gel et les maladies, Considération sur

- les propriétés phytosanitaires et antifongiques du chitosane et de ses dérivés », Centre collégial de transfert de technologie en foresterie, Juin (2002).
- [64]- A. pernet-poil-chevrier, « Nouvelle méthode de préparation de chitoooligosaccharides possédant une structure et une architecture contrôlées présentation du chitosane », thèse de doctorat, université de Lyon, (2009).
- [65]- E. Assaad, « Etude du processus coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition », Université du Québec a Montréal, (2006).
- [66]- F. Devedec, « Séparation des oligomères du chitosane par chromatographie d'affinité sur ions métalliques immobilisés », Université du Québec a Montréal, (2008).
- [67]- H. Zemmouri, « Le Chitosane ... est-il la molécule du siècle ? », Division Bio-Energie et Environnement, (2008).
- [68]- Chad S. Korach, G. Halada, H. Mubarez, « Effects of processing conditions on chitosan-hydroxyapatite biocomposite mechanical properties », Department of Mechanical Engineering, Stony Brook University Stony Brook, NY, 11794-2300 USA, (2011).
- [69]- L. Payet, « Viscoélasticité et structure de gels a base de chitosane-relation avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels », Thèse de doctorat, Université de Paris 7, (2005).
- [70]- M. Pérez-Mateos, « Les applications alimentaires du chitosane et dérivés », Instituto del Frío (CSIC), José Antonio Novais, 10, E28040 Madrid, Spain.
- [71]- A. Malek, « caractérisation des films de chitosane par la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz (CO₂, O₂) », Université laval, (1991).
- [72]- A. Venault de Bourleuf, « Elaboration d'hydrogels composites chitosane/charbon actif a visée cicatrisante par procédés d'inversion de phase », Thèse de doctorat, Université Montpellier II (2010).
- [73]- Codex oenologique international Chitosane COEI-1-CHITOS, (2009).
- [74]- M. Keddou, « Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères a base de chitosane », Mémoire magistrale, Université M'Hamed Bouguera Boumérdes, (2008).

- [75]- K. R. Mohamed, H. H. Beherei, Z. M. El-Rashidy, «In vitro study of nano-hydroxyapatite/chitosan–gelatin composites for bio-applications», *Journal of Advanced Research*, (2013).
- [76]- C. Lafleur, J. Fortier, L. Kharoune, M. Kharoune, «Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles», (2008).
- [77]- Ifremer – Août 2010 – v1 – Fiche réalisée pour Bibliomer : <http://www.bibliomer.com/>.
- [78]- S. Kadouche, «Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux », Thèse de Doctorat, Université de Mouloud AmmramerI Tizi Ouzou, (2013).
- [79]- Cui-Cui Ding, Shu-Hua Teng, He Pan « In-situ generation of chitosan/hydroxyapatite composite microspheres for biomedical application» *Materials Letters* 79 (2012) 72–74 (2012).
- [80]- K. R. Mohamed, Z. M. El-Rashidy, A. A. Salama, « In vitro properties of nano-hydroxyapatite/chitosan biocomposites », *Ceramics International* 37 (2011) 3265–3271, (2011).
- [81]- Chao Xu, Deliang He, Liping Zeng, Shenglian Luo, « A study of adsorption behavior of human serum albumin and ovalbumin on hydroxyapatite/chitosan composite », *Journal of Advanced Research*, (2013).
- [82]- B. Geng, Z. Jin, T. Li, X. Qi, « Preparation of chitosan-stabilized Fe nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water »*Science of the Total Environment*, 407(18), 4994 (2009).
- [85]- D. Merabet, N. Benabdeslam, N. Bezzi, T . Ikhlef, H. Arkoub, « Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir du gisement de Djebel Onk (Tébessa) sur le procédé de traitement», *Ann. Chim. Mat.*, 29 (5) pp. 69-85, (2004).
- [83]- N. Bezzi, « gestion de la qualité et valorisation minerais de phosphate de bled el Hadba, djebel Onk - Tébessa», Thèse de Doctorat, Université de Sétif, (2005).
- [84]- <http://www.fao.org/docrep/007/y5053f/y5053f00.htm#Contents>, «gisement de phosphates dans le monde ».
- [86]- F. Ait Merzeg, «Valorisation des rejets de minerais de phosphate naturel de Djebel Onk par flottation inverse», Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie, (2010).

- [87]- F. Yataghene, N. Ferguene, « préparation de l'hydroxyapatite a partir de différents précurseurs : application pour l'adsorption du plomb », Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia, (2009).
- [88]- Y. Bakouri, « Extraction et transformation par voie chimique de la chitine en chitosane. Application a l'encapsulation d'un antibiotique (collyre) pour usage oculaire», Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia, (2010).
- [89]- M. Miya, R. Iwamoto, S. Mima, *J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed.* 22 (1984) 1149.
- [90]- Fernandez C.M, Heinamaki J, Rasanen M, Maunu S.L, Karjalainen M, Nieto Acosta O.M, Iraizoz Colarte A and Yliruusi J, « Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin. *Carbohydrate Polymers* 58, pp.401–408, (2004).
- [91]- Renata Czechowska-Biskup, Diana Jarosińska, Bożena Rokita, Piotr Ulański, Janusz M. Rosiak « Determination of degree of deacetylation of chitosan - comparision of methods» *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its ...*, volume XVII, (2012).
- [92]- 17. Kasai M, « A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy», *Carbohydr Polym* 71, 497–508, (2008).
- [93]- A. Domard, M. Rinaudo, «Preparation and characterization of fully deacetylated chitosane », *Int J Biol Macromol* 5, 49-52, (1983).
- [94]- M. Lavertu Z. Xia, A. Serreqi, M. Berrada, A. Rodrigues, D. Wang, M. Buschmann, A. Gupta, « A validated H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan», *J Pharm Biomed Anal* 32, 1149–1158, (2003).

Résumé :

L'objectif visé dans ce travail consiste à préparer des poudres d'hydroxyapatites par différents précurseurs (naturels ou chimiques), suivi d'un greffage par le chitosane. Nous avons procédé à l'élaboration de nos hydroxyapatites par la méthode de précipitation, le précurseur naturel utilisé est le phosphate noir de Djebel Onk (Tebessa), les précurseurs chimiques utilisés sont les couples $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, 4\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{H}_3\text{PO}_4]$. Les poudres préparées ont été caractérisées par la TG, MEB, DRX, FTIR et le BET. Les résultats obtenus sont identiques à ceux rapportés dans la littérature. Les spectres de DRX montrent une phase majoritaire de l'hydroxyapatite, et la surface spécifique est de l'ordre de $135 \text{ m}^2/\text{g}$. Les composites obtenus par greffage de chitosane, ont été caractérisés par la DRX, FTIR et le BET. La DRX révèle que le chitosane n'a pas modifié la structure cristalline d'hydroxyapatite, par contre les analyses par FTIR révèlent de nouvelles bandes caractéristiques du chitosane, qui apparaissent sur le composite HAP/Cs. La surface spécifique de l'hydroxyapatite greffée et calcinée à 200°C , augmente avec l'incorporation du chitosane à 5%, et elle diminue avec l'augmentation de la concentration en chitosane cela est probablement dû à l'effet densification qui s'installe.

Mots clés : Hydroxyapatite, les déchets, métaux lourds, greffage, chitosane.

Abstract:

The objective of this work is to prepare hydroxyapatite powders by different precursors (natural or chemical), followed by grafting chitosan. We proceeded to develop our hydroxyapatite by precipitation method, the natural precursor used is black phosphate provided from Djebel Onk (Tebessa), the chemicals used are couples $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, 4\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{H}_3\text{PO}_4]$. Prepared powders were characterized by TG, BEM, XRD, FTIR and BET. The results are identical to those reported in the literature. XRD spectra show a predominant phase of hydroxyapatite, and a specific surface area of about $135 \text{ m}^2/\text{g}$. The composites obtained by grafting chitosan were characterized by XRD, FTIR and BET. The XRD showed that chitosan did not alter the hydroxyapatite crystal structure, against the FTIR analyzes reveal new characteristic bands of chitosan, which appear on the composite HAP / Cs. The specific surface area of hydroxyapatite graft and calcined at 200°C increases with the incorporation of chitosan 5%, and it decreases with increasing the concentration of chitosan that is probably due to the effect densification that installs.

Keywords: Hydroxyapatite, waste, heavy metals, grafting, chitosan.