



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

Mr BOURI Redouane

Sur le thème

Application des matériaux composites hydroxyapatite/PAMH à l'adsorption des métaux lourds

Soutenu publiquement le 08/10/2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr TENNOUGA Lahcene	Professeur	ESSA- Tlemcen	Président
M ^{me} BELKAID Soraya	Maître de Conférences B	ESSA- Tlemcen	Encadrante
Mr BOURAS Brahim	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur
M ^{me} BENHACHEM Fatima Zohra	Maître de Conférences B	UCM- Maghnia	Examinatrice

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

Remerciements

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Le travail a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organique (LAEPO) à l'université de Tlemcen, Algérie.

Il m'est particulièrement agréable, avant la présentation de la présente étude, d'exprimer ma reconnaissance et mes sincères remerciements à Madame **BELKAID Soraya**, Maître de conférences B à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen et Mlle **MAHROUG Hanane** Maître-assistante au centre universitaire de Tissemsilt, pour m'avoir encadré, guidé et éclairé dans mon travail. Je les salue respectueusement pour leur dévouement ainsi que pour l'apport précieux qu'ils m'ont prodigué.

Mes sincères remerciements à monsieur le professeur **TENNOUGA Lahcene** pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger mon travail en étant président de jury. Mes sincères remerciements également à l'ensemble des membres du jury, Mr **BOURAS Brahim** Maître de Conférences A à l'université de Tlemcen, et Mme **BENHACHEM Fatima Zohra** Maître de conférences B au centre universitaire de Maghnia pour l'honneur d'être des membres examinateurs pour évaluer le contenu du mémoire.

Je me dois de présenter mes remerciements à tous les enseignants qui ont assuré notre bonne formation, qui ont donné du fond de leur cœur tous ce qu'ils peuvent. Un grand merci à Messieurs **BENABADJI Kamel Ismet**, **MEDJAHED Kouider**, **HOCINE Tayeb**, **TENNOUGA Lahcene**, **BOURAS Brahim** et madame **BELKAID Soraya** en qualité d'enseignants pour leurs soutiens, leurs engagements, leurs patiences, leurs consciences et leurs savoirs tout au long de mes études en Master qui vient de s'écouler.

J'aimerais aussi remercier spécialement les doctorants **MERAD BOUDIA Sanaa**, **BELAID Ali**, **BAOUCH Zakarya**, à l'ingénieur de labo **BOUAYAD Souhila** pour leurs aides, conseils et leurs amabilités.

Finalement, je tiens à remercier mes proches ainsi que mes amis et collègues pour leur soutien moral, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude à tous.

BOURI Redouane

Dédicace

Je dédie ce mémoire à mes chers parents, pour leurs encouragements et toute l'aide qu'ils m'ont apporté durant mes études et dans la vie, pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Qu'Allah vous accorde santé, bonheur et longue vie.

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

À ma chère tante, Qu'Allah vous accorde santé, bonheur et longue vie.

À mes chers petits neveux et nièces, qu'Allah vous garde, éclaire votre route et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers.

REDOUANE

SOMMAIRE

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I.1. L'hydroxyapatite	3
I.1.1. Généralité sur l'hydroxyapatite	3
I.1.2. Structure cristalline de l'hydroxyapatite	4
I.1.3. Propriétés de l'Hydroxyapatite	4
I.1.4. Caractérisation de HA	7
I.1.5. Méthodes d'élaboration des matériaux hydroxyapatite	9
I.1.6. Applications des matériaux hydroxyapatite	11
I.2. Généralité sur les hydrogels et les gels polyacrylamide	12
I.2.1. Définition et structure des Hydrogels	12
I.2.2. Les hydrogels physiques et les hydrogels chimiques	13
I.2.3. Types des hydrogels selon leurs dimensions	15
I.2.4. Propriétés de gonflement/dégonflement des hydrogels	16
I.2.5. Hydrogel de Polyacrylamide (PAAm)	20
I.3. Les métaux lourds dans les milieux aquatiques	24
I.3.1. Types de la pollution	24
I.3.2. Les différentes sources des métaux dans l'eau	25
I.3.3. Toxicité des métaux lourds	26
I.3.4. Méthodes de traitement des eaux polluées	27
I.3.5. Phénomène d'adsorption	28

I.3.6. Mécanisme d'adsorption	29
I.3.7. Isotherme d'adsorption	30

CHAPITRE II : RAPPEL SUR LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

II.1. La Diffraction des Rayons-X	32
II.2. L'Analyse Thermogravimétrique couplé à la Calorimétrie Différentielle à Balayage	34
II.3. L'infra-Rouge à Transformée de Fourier	35
II.4. La spectroscopie UV-Visible	37

CHAPITRE III : ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

III.1. Introduction	40
III.2. Synthèse et caractérisation de l'HA	41
III.2.1. Préparation de l'hydroxyapatite	41
III.2.2. Caractérisation de l'HA	41
III.3. Synthèse de G-PAAm	44
III.4. Synthèse des composites HA/G-PAAm	44
III.5. Conclusion	45
CONCLUSION GÉNÉRALE	47
LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	48

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

AAm: Acrylamide

APS: Persulfate d'ammonium

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

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

Ca(OH)₂ : Hydroxyde de calcium

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

C (mol/L) : Concentration molaire

DRX : Diffraction des rayons X

HA : Hydroxyapatite

HA/G-PAAm : Composites Hydroxyapatite/Gel polyacrylamide

H₃PO₄ : Acide phosphorique

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

MBA: N,N'-méthylène-bis-acrylamide

m (g ou mg) : Masse

M (g/mol) : Masse molaire

NG : Nanogel

n_{AAm}/n_{MBA} : Rapport molaire Acrylamide/ N,N'-méthylène-bis-acrylamide

PAAm : Polyacrylamide

pH : Potentielle d'hydrogène

tr/min : tours par minute

T : taux de gonflement

UV : Spectroscopie ultraviolet-visible

λ (nm) : Longueur d'onde

U (cm⁻¹) : Nombre d'onde

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE

Figure I.1 : Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'hydroxyapatite	4
Figure I.2 : Les groupements actifs à la surface de l'HA	5
Figure I.3 : Protonation-déprotonation des groupements à la surface de l'HA	5
Figure I.4 : Diffractogramme caractéristique de l'hydroxyapatite phosphocalcique	7
Figure I.5 : Spectre infrarouge caractéristique de l'hydroxyapatite stoechiométrique	8
Figure I.6 : Les méthodes couramment utilisées dans la synthèse des hydrogels	12
Figure I.7 : Différents types d'hydrogels : (a) neutre, (b) anionique et (c) cationique	12
Figure I.8 : Classification des hydrogels	13
Figure I.9 : Schéma de formation et de structure d'un gel physique	14
Figure I.10 : Schéma de la structure d'un gel chimique réticulé	14
Figure I.11 : Familles d'hydrogels selon leurs dimensions	15
Figure I.12 : (A) Hydrogel sec ; (B) Hydrogel gonflé	17
Figure I.13 : Taux de gonflement à l'équilibre en fonction du pH pour les hydrogels Ioniques	18
Figure I.14 : L'effet du rapport molaire molaire n_{AAm}/n_{BAM} sur le gonflement d'hydrogel P(AAm-BAM)	19
Figure I.15 : Synthèse d'hydrogels par polymérisation et réticulation simultanées	20
Figure I.16 : Structure du polyacrylamide	21
Figure I.17 : Illustration schématique de l'acrylamide et d'un agent réticulant	21

CHAPITRE II

Figure II.1: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires d'indices (hkl) espacés d'une distance d	33
Figure II.2: Représentation du réseau tridimensionnel d'un cristal	33
Figure II.3: Représentation schématique d'une ATG	34
Figure II.4: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	36

Figure II.5: Schéma représentatif de l'UV visible	38
Figure II.6: Schéma de principe d'un échantillon en spectroscopie UV-visible	38

CHAPITRE III

Figure III.1: Poudre de l'HA élaborée	41
Figure III.2: Spectre IRTF de l'HA	42
Figure III.3: Diagramme de diffraction des rayons X de HA	42
Figure III.4 : Thermogramme ATG/DSC de l'HA	43
Figure III.5: G-PAAm élaboré	44
Figure III.6: composite HA/G-PAAm (a): $m_{HA} = 1g$ et (b): $m_{HA} = 3g$	45

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Les différents phosphates de calcium	3
Tableau I.2 : Substitutions possibles dans le réseau apatitique	5
Tableau I.3 : Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité (K_{sp}) de l'hydroxyapatite	6
Tableau I.4 : Distances interréticulaires et intensités des principales raies de diffraction de l'HA	7
Tableau I.5 : Attributions et positions des bandes infrarouges de l'hydroxyapatite phosphocalcique	8
Tableau I.6 : Précurseurs de calcium et de phosphore utilisés dans la préparation de l'hydroxyapatite par le procédé sol-gel	10
Tableau I.7 : Attributions et positions des bandes infrarouges du gel (PAAm-MBA)	23
Tableau I.8 : Provenance anthropique de quelques métaux	26

CHAPITRE III

Tableau III.1: Les propriétés de la maille cristalline de la phase HA	43
---	----

***INTRODUCTION
GÉNÉRALE***

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution en générale et la pollution des eaux n'est pas un problème récent. Pendant des millénaires, les causes de pollution furent peu nombreuses et d'importance limitée, résultant surtout de la contamination localisée des eaux superficielles et des nappes phréatiques par des bactéries pathogènes et des substances fermentescibles introduites dans les réseaux par les déchets domestiques, problème toujours critique dans les pays en développement où ces pollutions restent une cause de morbidité grave.

Avec le développement de la civilisation technologique contemporaine, des causes nouvelles sont ajoutées aux anciennes causes de contamination de l'environnement, implique un déséquilibre écologique du milieu aquatique naturel par l'introduction des substances organiques et inorganiques, surtout quand il s'agit de certaines espèces toxiques non biodégradables comme les métaux lourds (Pb, Zn, Cr, Cu,...) [1,2].

Pour cela, la prise de conscience du danger que représente la pollution de notre espace de vie est une réalité et une nécessité qui doit être prise en considération par le développement de techniques efficaces pour décontaminer les sites pollués.

Actuellement, Plusieurs méthodes ont été utilisés pour l'élimination des différents polluants, citons par exemple, la précipitation chimique, coagulation-floculation et la filtration membranaire. Bien que ces processus soient efficaces en matière de réduction de la charge polluante, le coût de la technique est un handicap lorsqu'il est onéreux. Par conséquent, le traitement des eaux par l'adsorption sur des matériaux naturels répond à cette contrainte. Parmi ces matériaux naturels, nous pouvons citer l'utilisation des argiles, les résines macroporeuses, les polymères synthétiques, les composites et d'autres matériaux dérivant de déchets de végétaux [3-6].

Parmi les adsorbants non coûteux on a les apatites. Ces adsorbants ont révélé leurs aptitudes à éliminer les métaux lourds et les polluants organiques en solution aqueuse. Parmi les apatites, notre choix s'est porté sur l'hydroxyapatite (HA) de formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. C'est un matériau inorganique et le composant majoritaire de la phase minérale des os, de l'émail dentaire et de la dentine. Grace à sa biocompatibilité et sa nature biodégradable, il a été utilisé dans le domaine biomédical [7,8]. Ils présentent l'avantage d'être chimiquement et thermiquement stables aussi bien que d'autre propriétés d'adsorption cela permet de l'utiliser

dans le traitement des eaux usées et les sols [6,9]. D'autres études ont montré l'intérêt de fixer différents types de molécules (polymère, acide, matière organique,...etc.) sur la matrice apatitique, particulièrement l'hydroxyapatite, afin d'améliorer leurs propriétés d'adsorption telles que la porosité, la surface spécifique et les sites actifs [10-12].

C'est dans ce contexte que notre travail a pour objet d'abord d'élaborer un matériau hydroxyapatite non modifiée et la préparation du gel poly(acrylamide-N,N-méthylène-bisacrylamide) abrégé (PAAm-MBA), par la suite nous présenterons l'élaboration des hydroxyapatites modifiées avec un gel de poly(acrylamide-N,N-méthylène-bisacrylamide) afin d'obtenir le composite Hydroxyapatite/gel polyacrylamide abrégé par (HA/PAAm).

Le mémoire comporte trois chapitres. **Le premier chapitre** présente une étude bibliographique sur les hydroxyapatites, les hydrogels, les hydrogels acrylamide, les métaux lourds et la description du phénomène d'adsorption.

Le deuxième chapitre est destiné au rappel des différentes techniques d'analyses et de caractérisation fréquemment employées pour déterminer la composition chimique, la microstructure et les propriétés physico-chimiques des matériaux comme: la Diffraction des Rayons X (DRX), l'Analyse Thermogravimétrique couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (ATG/CDB ou ATG/DSC), l'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV).

Nous présenterons dans **le troisième chapitre** la méthode utilisés pour l'élaboration de l'hydroxyapatites en voie humide par précipitation à partir de l'acide phosphorique et l'hydroxyde de calcium. Nous présenterons aussi la caractérisation de l'HA par IRTF, DRX, et par ATG/DSC. Puis, nous représenterons la synthèse du gel polyacrylamide (PAAm-MBA) et la synthèse par voie in situ des composites hydroxyapatite/gel polyacrylamide abrégés par HA/G-PAAm.

Enfin, ce mémoire se clôt par une conclusion générale qui résumera les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

I.1. L'hydroxyapatite

I.1.1. Généralité sur l'hydroxyapatite

Par définition, l'hydroxyapatite est un matériau inorganique fait partie de la famille des apatites qui sont des composés minéraux, elle est le composant majoritaire de la phase minérale des os, de l'émail dentaire et de la dentine. Grâce à sa biocompatibilité associée aussi à sa nature biodégradable, il a été utilisé dans le domaine biomédical [1]. De surcroît l'HA trouve son utilisation dans diverses applications, notamment dans la production d'engrais, détection de gaz, catalyseur en chromatographie [2].

L'hydroxyapatite (HA) est le minéral le plus étudié dans la famille des phosphates de calcium. Cette famille est très vaste, elle contient plusieurs minéraux qui diffèrent entre eux par le rapport molaire entre le calcium et le phosphore Ca/P comme le montre le tableau I.1 [3].

Tableau I.1: Les différents phosphates de calcium

phosphates 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(Monétite)	CaHPO_4	DCPA	1,00
dihydraté(Brushite)	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1,00
Pyrophosphate de calcium	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	PPC	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
Phosphocalcique Stœchiométrique	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HA	1,67
Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

I.1.2. Structure cristalline de l'hydroxyapatite

La forme apatitique admette une formule chimique générale $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ avec :

M : cation divalent (Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} ...), XO_4 : anion trivalent (VO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} ...) et Y : anion monovalent (F^- , OH^- , Cl^- ...). La forme la plus répandue de l'hydroxyapatite phosphocalcique est de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ qui présente une structure cristallographique hexagonale (Groupe spatial : $P6_3/m$) dont Les dimensions de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite sont : $a=b=9,418 \text{ \AA}$, $c=6,881 \text{ \AA}$, $\beta=120^\circ$ et un rapport atomique Ca/P= 1,67 [4,5].

L'arrangement quasi-compact des ions de phosphate constitue le squelette de la structure d'apatite permet un assemblage rigide et fait apparaître deux types de tunnels :

- Le premier possède un diamètre de 2,5 Å occupé par les cations Ca, en position $Z=0$ et $Z=1/2$ sur l'axe ternaire (4 atomes de Ca(I) par maille entourés de 9 atomes d'oxygène).
- Le second tunnel étant plus important que le précédent, il possède un diamètre de 3 à 4,5 Å et présente les 6 autres Ca(II), positionnés à $Z=3/4$ et $Z=1/4$.

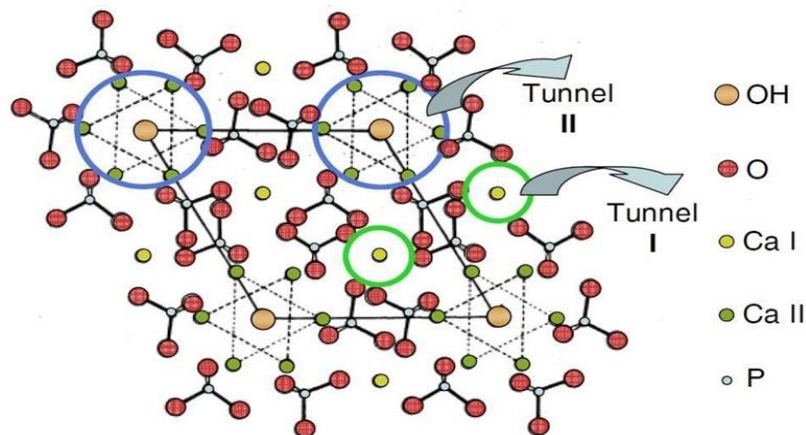


Figure I.1: Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'hydroxyapatite

I.1.3. Propriétés de l'Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite présente des propriétés remarquables dans le domaine de rétention des métaux lourds et autres domaines d'application. L'hydroxyapatite, dont le rapport calcium/phosphore (Ca/P) compris entre 1.5 et 1.667, présente des propriétés d'adsorption en surface très importantes qui sont liées à la présence et à l'échange en surface d'ions hydroxyles et phosphates.

I.1.3.1.Substitution de l'hydroxyapatite

Les propriétés structurales d'HA lui confèrent une adaptabilité à la substitution qui sera plus importante sur les sites du calcium par rapport à celle de hydroxyle ou du phosphore, plusieurs étude ont montré que le calcium des HA rapportent l'insertion de Sr^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , aussi de Ti^{4+} [6] ou encore de Li^+ [7] et Y^{3+} [8]. Dans certaines autres il est question de co-substitution Sr-Cd [9], Sr-Ba [10].

Tableau I.2: Substitutions possibles dans le réseau apatitique

Ca^{2+}	Sr^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , k^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , Na^+ , Lacune
PO_4^{3-}	PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , GeO_4^{4-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , MnO_4^{4-} , CrO_4^{3-}
OH^-	F^+ , Br^- , Cl^- , I^- , CO_3^{2-} , O_2^{2-} , S_2^{2-} , Lacune

I.1.3.2.Surface de l'hydroxyapatite

Les propriétés de la surface des minéraux lui offrent une réactivité chimique très importante, cela est dû à des atomes insaturés et au réseau cristallin qui est cassé à la surface des minéraux, laissant les atomes insaturés du point de vue de leur coordination. Plus la surface spécifique est grande plus la réactivité est importante. On distingue à la surface d'HA des groupements actifs de natures différentes, on les appelle groupements fonctionnels hydroxyle qui sont liés aux atomes de calcium et de phosphore.



Figure I.2: Les groupements actifs à la surface de l'HA

Selon les réactions suivantes, ces sites actifs sont capable de capter ou de libérer des ions hydrogène [11].

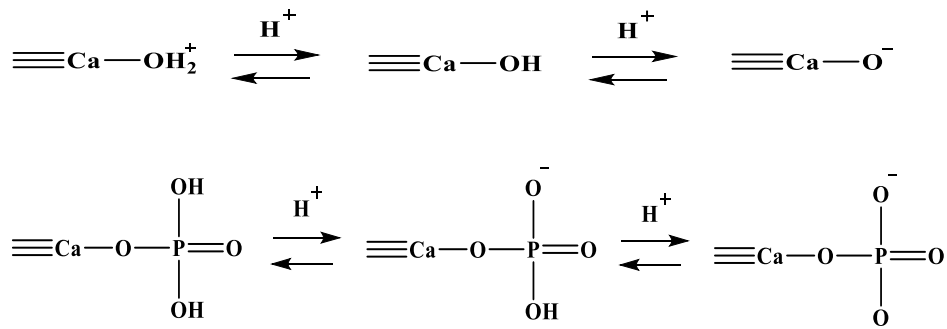
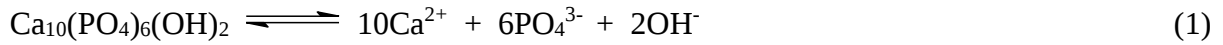


Figure I.3 : Protonation-déprotonation des groupements à la surface de l'HA

I.1.3.3. Solubilité de l'hydroxyapatite

La forme générale de la solubilité de l'HA est la suivante :



Le produit de la solubilité est caractérisé par une constante de dissolution-précipitation :

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

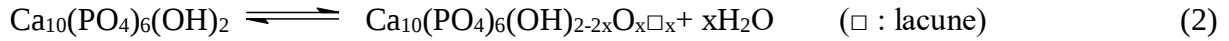
L'équilibre de solubilité est contrôlé par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation mais également par les équilibres acido/basiques des ions phosphates et calcium, et par le processus interfacial d'adsorption-désorption. La solubilité de l'HA dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (température, pH, cristallinité, ions en solutions ...), elle diminue lorsque le pH augmente. Il est de même pour la température, la solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque la température de précipitation augmente. Généralement si on a une faible cristallinité on aura une diminution de la stabilité thermique et une augmentation de la solubilité [12], encore la présence de carbonates dans l'HA augmente sa solubilité [13].

Tableau I.3: Liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité (K_{sp}) de l'hydroxyapatite disponible dans la littérature

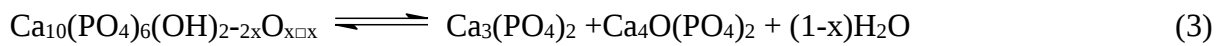
Ksp	Température (°C)	Référence
6,62. 10 ⁻¹²⁶	25	J.C. Elliott (1994)
9,24. 10 ⁻¹¹⁸	25	H. McDowell et al (1977)
5.52. 10 ⁻¹¹⁸	37	
2.70. 10 ⁻¹⁵²	37	P.P. MaHAatra et al (1982)
1.76. 10 ⁻¹⁵²	52	
5.01. 10 ⁻¹⁰⁵	/	J.O. Nriagu (1976)
4.38. 10 ⁻¹⁴⁴	25	P. Vieillard et al (1984)
1.45. 10 ⁻¹¹⁵	37	E.C. Moreno et al (1968)
3.98. 10 ⁻¹¹⁷	25	Y. Avnimelech et al (1972)

I.1.3.4. Stabilité thermique de l'hydroxyapatite

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



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



I.1.4. Caractérisation de HA

I.1.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'HA donné dans la littérature [14], est reporté sur la figure I.4. Les distances interréticulaires et intensités des principales raies de diffraction sont indiquées dans le tableau I.4.

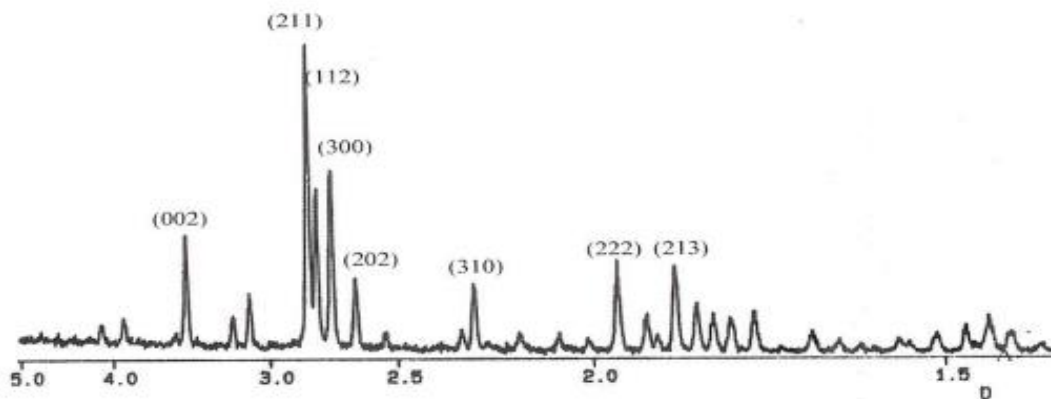


Figure I.4: Diffractogramme caractéristique de l'hydroxyapatite phosphocalcique

Tableau I.4: Distances interréticulaires et intensités des principales raies de diffraction de l'HA

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

I.1.4.2.Spectrométrie infrarouge IR :

La figure I.5 présente les positions des bandes infrarouges des groupements phosphates et des ions hydroxydes constitutifs de l'hydroxyapatite phosphocalcique, calcinée à 1000°C [14].

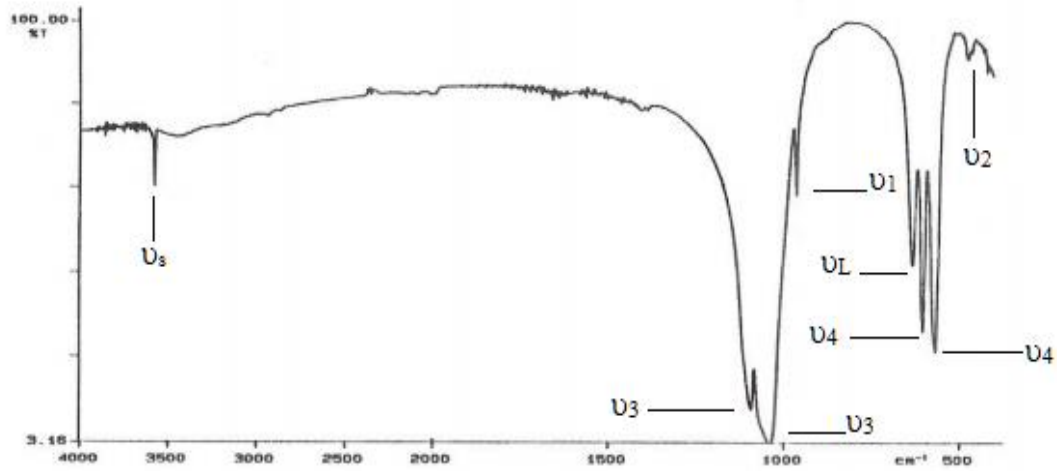


Figure I.5: Spectre infrarouge caractéristique de l'hydroxyapatite stœchiométrique

Les fréquences et les attributions des bandes d'absorption infrarouge de l'hydroxyapatite phosphocalcique, sont regroupées dans le tableau I.5

Tableau I.5: Attributions et positions des bandes infrarouges de l'hydroxyapatite phosphocalcique

Positions des bandes (cm ⁻¹)	Intensités des bandes	Attributions
474	Faible	PO ₄ ³⁻ , déformation symétrique ν ₂
571-601	Forte	PO ₄ ³⁻ , déformation antisymétrique ν ₄
630	Epaulement	OH ⁻ , bande de vibration ν _L
962	Moyenne	PO ₄ ³⁻ , élongation symétrique ν ₁
1046-1087	Forte	PO ₄ ³⁻ , élongation antisymétrique ν ₃
1630	Faible	H ₂ O, déformation des molécules d'eau liées par des ponts H
3560	Epaulement	O-H, vibration de valence symétrique des ions OH ⁻ ν _s
3000-3400	Moyenne	H ₂ O, élongation symétrique des molécules d'eau liées par des ponts H
3700-3000	Moyenne	H-O-H, H ₂ O adsorbée

I.1.5. Méthodes d'élaboration des matériaux hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être extraite à partir des sources naturelles telles que le phosphate noir, os, dents...etc. Mais les industriels et les chercheurs sont orientés beaucoup plus vers la synthèse de ce minéral dû à la simplicité d'élaboration et le rendement élevé.

Les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse comme le pH et la température influent fortement les propriétés de l'hydroxyapatite telle que la stœchiométrie, le degré de cristallinité, la surface spécifique et la morphologie. Les méthodes de synthèse les plus connues sont :

I.1.5.1. La voie sèche

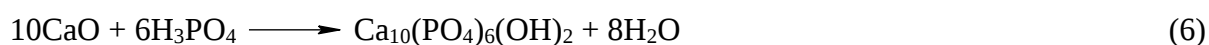
En absence de solvant à des températures très élevées, on réalise un mélange réactionnel de différent sel de cations Ca^{2+} et d'anions PO_4^{3-} avec un rapport atomique calcium/phosphore (Ca/P) de 1,67. Pour avoir une réaction totale le mélange doit être parfaitement homogène. Cette méthode permet d'avoir une poudre stœchiométrique bien cristallisée. Parmi les principales réactions citées dans la littérature pour la voie sèche, on trouve les réactions (4) et (5) [12].



I.1.5.2. La voie humide

En phase aqueuse, c'est la méthode la plus utilisée, parmi plusieurs méthodes possible nous ne citons que celles les plus répandues dans la littérature à savoir la méthode de l'hydrothermale, de la double décomposition et du sol-gel. Par contre la méthode la plus populaire et largement étudiée pour la synthèse de HA est la technique de précipitation et de neutralisation.

Voie hydrothermale : Le protocole de synthèse fait appel à des pressions supérieures à la pression atmosphérique permettant ainsi une élévation de la température du mélange réactionnel tout en empêchant l'eau de s'évaporer ($>100^\circ\text{C}$ / $>1\text{atm}$), cette méthode accorde des poudre fine avec la morphologie et la cristallinité désirées, nous citons comme exemple, les couples ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et (CaO , H_3PO_4) [15] qui se font selon les réactions suivantes :





Voie sol-gel: La réaction se produit à une température ambiante et en présence d'une solution organique acide ou basique de type alcoxydes $\text{M}(\text{OR})_n$.

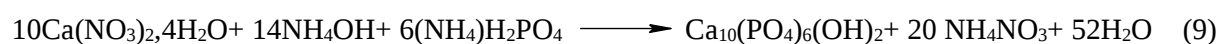
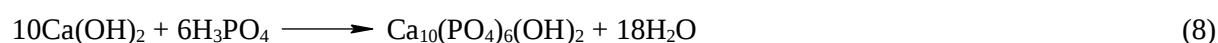
M : un métalloïde (Si) ou un métal (Zn ou Ti) et R : groupe alkyle ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)

Le procédé sol-gel est basé sur la polymérisation de précurseurs organométalliques de type alcoxydes $\text{M}(\text{OR})_n$. Après une hydrolyse contrôlée de ces alcoxydes en solution, la condensation des monomères conduit à des ponts oxo puis à un oxyde organique. Le tableau I.6 regroupe quelques réactifs avec leurs solvants utilisés pour les réactions par voie sol-gel.

Tableau I.6: Précurseurs de calcium et de phosphore utilisés dans la préparation de l'hydroxyapatite par le procédé sol-gel

Précurseur de calcium /solvant	Précurseur de phosphore/solvant	Référence
Diétoxide de calcium/ éthanol ou éthanoldiol	Triéthylphosphite/éthanol	[16]
Nitrate de calcium/éthanol	Triéthylphosphate/éthanol	[17]
Glycoxide de calcium/éthylène glycol	Pentaoxide phosphorique (P_2O_5)/éthanol ou butanol	[18]

La précipitation chimique : c'est la méthode la plus simple dans la voie humide. Elle est basée sur l'ajustement du pH dans la plupart des cas au-delà de 9 à la température ambiante.



Parfois, le nom donné à la réaction (8) est **la neutralisation** au lieu de la précipitation car elle se fait par neutralisation de l'hydroxyde de calcium qui est une base forte avec l'acide phosphorique.

Dans la réaction (9) ainsi que toutes les réactions dans lesquelles on utilise l'hydroxyde d'ammonium afin d'ajuster le pH, le mélange réactionnel peut être porté à l'ébullition afin d'éliminer par évaporation les produits secondaires comme le nitrate d'ammonium.

La méthode par précipitation est la plus populaire et largement étudiée pour la synthèse de HA, elle reste intéressante en vue d'une application industrielle, elle permet d'obtenir de

grandes quantités d'hydroxyapatite avec peu de matériel. La synthèse de l'HA à des pH faibles et des basses températures sert à former des autres phases de phosphate de calcium (DCPD, DCPA, OCP..) ce qui demande un contrôle précis des conditions opératoires tel que le pH pendant la synthèse jusqu'à la fin de la réaction. Généralement, la plupart des synthèses par voie humide entraînent la formation d'une HA non stœchiométrique (rapport Ca/P $\neq$ 1.67). En outre, divers ions en solution aqueuse peuvent être incorporés dans la structure cristalline, conduisant à des traces d'impureté.

I.1.6. Applications des matériaux hydroxyapatite

Les hydroxyapatites ont une similitude avec les composantes inorganiques du tissu dur humaine adéquat pour différentes applications médicales comme la réparation du tissu osseux et dentaire. Les biocéramiques à base d'hydroxyapatite peuvent être utilisées à la stomatologie ou orthopédie ou sous la forme d'implants de petites dimensions [19]. De même ces derniers peuvent être utilisés comme sous-couche temporaire qui s'adapte avec la croissance cellulaire et la régénération du tissu osseux, aussi comme matériau recouvrant biocompatible et bioactif des implants métalliques utilisés dans le domaine orthopédique [20,21].

L'hydroxyapatite est utilisée comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires [22], ainsi que dans l'industrie des sucres. Les HA synthétiques utilisées couramment comme phase stationnaire, dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de plusieurs molécules telles que les protéines et les vitamines (vitamine D3) [23].

Dans le domaine de l'environnement plusieurs applications d'hydroxyapatite ont apparu, sont utilisées comme un additif pour le traitement des sols pollués, et comme matériaux de remblayage pour le confinement des déchets radioactifs [24,25]. L'HA est utilisée pour l'élimination des métaux lourds vu sa structure cristalline qui offre la possibilité d'échanger les ions Ca^{2+} avec d'autres cations en solution et même la fixation d'ions de métaux lourds dans les sols contaminés, elle permet d'avoir une grande capacité de sorption [25,26]. Elles sont aussi employées pour l'élimination et la dégradation des colorants [27,28].

I.2. Généralité sur les hydrogels et les gels polyacrylamide

I.2.1. Définition et structure des Hydrogels

Les gels ressemblent à des matériaux solides, ils sont doux, humides et gonflable par la présence d'un solvant (dans le cas d'un hydrogel, ce solvant est de l'eau ou un fluide biologique), ils peuvent gonfler de 10 à 98% par rapport à leur poids, en fonction du pH, de la température ou en présence de forces ioniques. La préparation des hydrogels s'effectue dans des conditions très douces, généralement la gélification s'effectue à température ambiante et pression atmosphérique et le recours aux solvants organiques est rarement requis (Figure I.6).

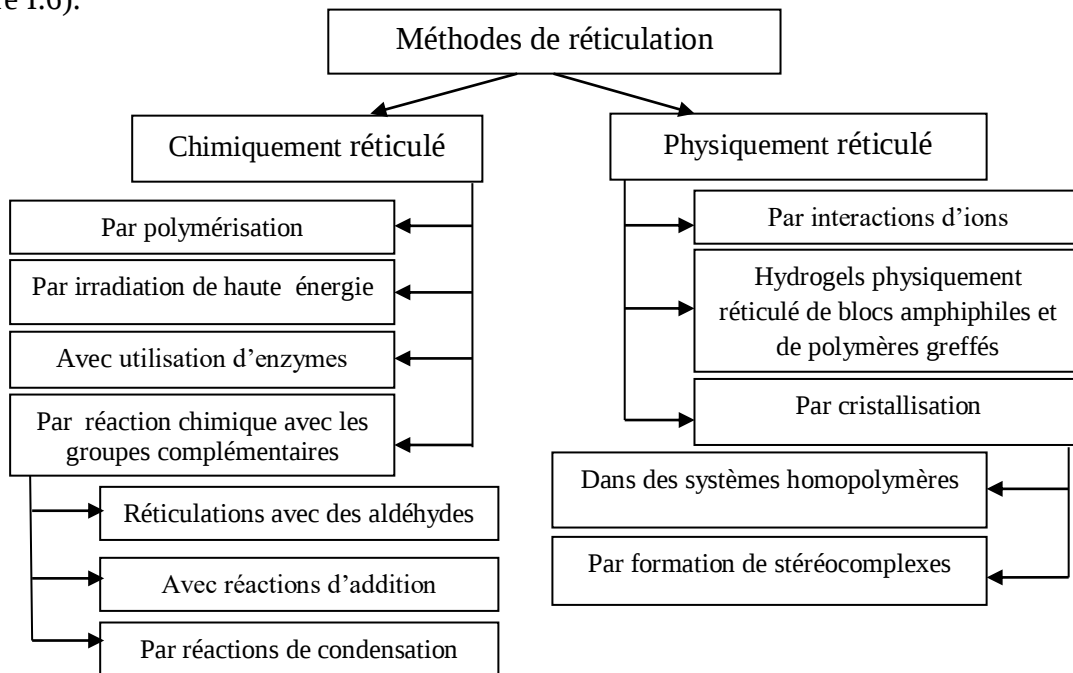


Figure I.6 : Les méthodes couramment utilisées dans la synthèse des hydrogels

Les hydrogels forment des réseaux tridimensionnels composés de polymères à caractère hydrophile par la présence de groupes qui ont une affinité avec l'eau, tels que des groupements hydroxyde ($-OH$), carboxyle ($-COOH$), amide ($-CONH-$ ou $-CONH_2$) ou sulfonique ($-SO_3H$). Les hydrogels peuvent être neutres ou ioniques (Figure I.7) suivant la nature des groupements latéraux [29].

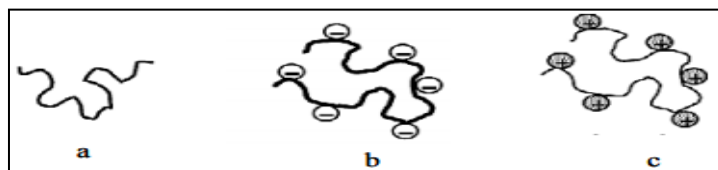


Figure I.7: Différents types d'hydrogels : (a) neutre, (b) anionique et (c) cationique

Les hydrogels peuvent être également classés selon une structure physique caractéristique tels que: les hydrogels amorphes, les hydrogels semi cristallins ou les hydrogels de complexe inter-polymère (formation des liaisons hydrogène). Les hydrogels de complexe inter-polymère ou de liaisons hydrogène peuvent être responsables de la structure tridimensionnelle formée [29].

Les chaînes polymères sont reliées entre elles, formant un réseau qui sert à retenir le liquide et en même temps confère sa structure et son intégrité physique [30], Cette connexion entre chaînes polymères peut être de deux types : permanente ou réversible, le premier type de liaison permet la création d'un gel chimique, l'autre physique. La figure I.8 résume la classification des hydrogels selon sa [31] :

- Source
- Méthode de préparation
- Réticulation
- Propriétés physiques
- Charge ionique
- biodégradabilité

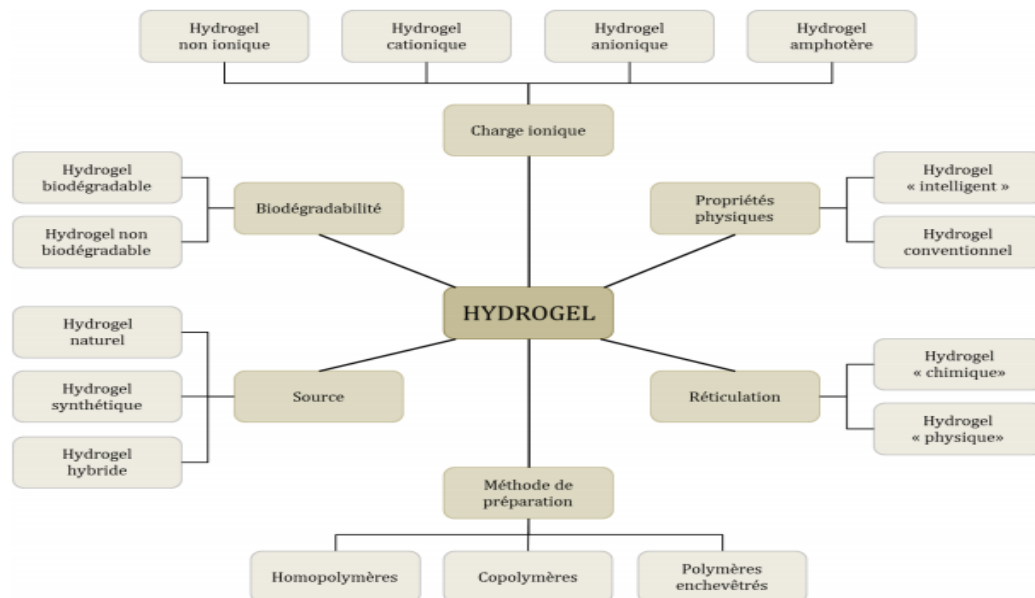


Figure I.8: Classification des hydrogels

I.2.2. Les hydrogels physiques et les hydrogels chimiques

Selon le type de liaison qui relie les chaînes polymériques entre eux, les hydrogels peuvent être divisés en deux catégories.

I.2.2.1. Les hydrogels physiques

Les connexions appelées nœuds de réticulation sont dans le cas des gels physiques non permanentes dites temporaires. L'énergie de liaison de ces matériaux est de l'ordre de l'énergie thermique dont la force est influencée par les facteurs extérieurs comme elle dépend de l'état thermodynamiques et mécaniques du gel, ce qui explique la réversibilité de l'état gélifié, les associations se cassent et se reforment continuellement [32,33].

Les nœuds de réticulation peuvent être de différentes natures:

- Interactions de type « association »: Interactions coulombiennes, dipôle/dipôle, liaisons hydrogènes.
- Interactions de type « transition de phase »: Interactions de type colloïdales, enchevêtrements, zones cristallines ou vitreuses.

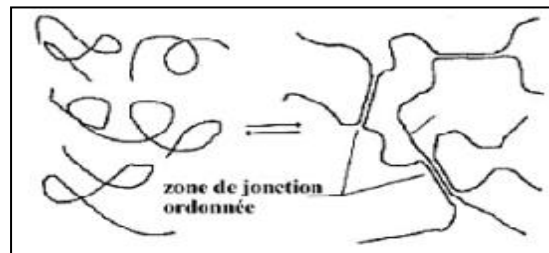


Figure I.9: Schéma de formation et de structure d'un gel physique

I.2.2.2. Hydrogels chimiques

Les gels chimiques sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les nœuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, concentration, pH, déformation mécanique..). Ces systèmes peuvent être assimilés à des structures de masse molaire infinie. Du fait de l'existence de ces liaisons covalentes entre chaînes, les matériaux formés sont donc insolubles dans l'eau et ils sont capables d'absorber de grandes quantités de solvant.

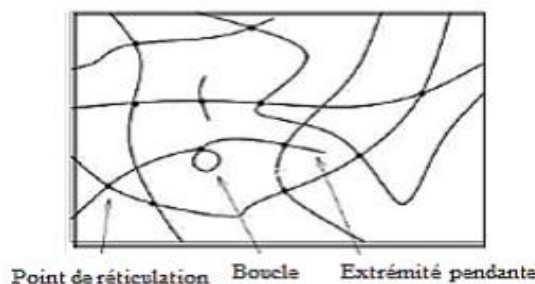


Figure I.10: Schéma de la structure d'un gel chimique réticulé

I.2.3. Types de hydrogels selon leurs dimensions

Les hydrogels peuvent aussi être classés en fonction de leur taille, selon la nomenclature IUPAC :

- les macrogels dont l'ordre de grandeur est de l'ordre du millimètre ou plus,
- les microgels dont la taille varie entre 100 nm et 100 μm ,
- les nanogels dont la taille varie entre 1 nm et 100 nm.

La figure I.11 présente les trois familles d'hydrogels selon leurs dimensions [34].

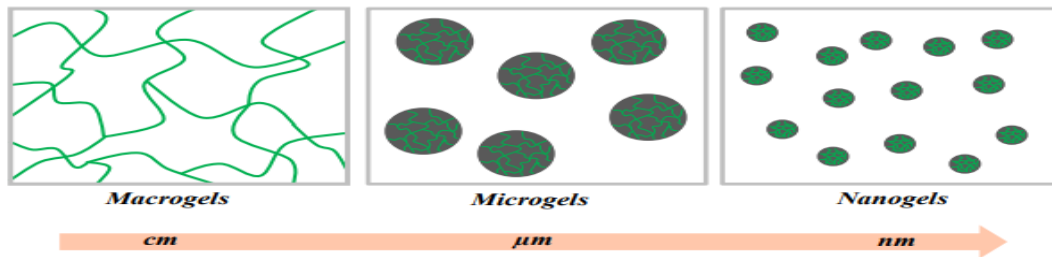


Figure I.11: Familles d'hydrogels selon leurs dimensions

I.2.3.1. Les nanogels

Un nanogel est défini comme une particule de latex réticulée gonflée par un bon solvant [35]. Nous pouvons également le définir comme une phase dispersée, constituée de particules discrètes de gel de polymère. Le développement des nanogels (NG) a été l'intérêt considérable pour servir de dispositifs biomédicaux. Les NG présentent un réseau de polymère nanométrique réticulés chimiquement ou physiquement en trois dimensions avec une grande capacité à retenir l'eau sans se dissoudre réellement dans les milieux aqueux, ils présentent des structures physiques et chimiques accordable, de bonnes propriétés mécaniques et de compatibilité [36]. Aujourd'hui dans la littérature, la distinction entre les termes microgel et nanogel reste floue et ces termes sont utilisés indifféremment pour désigner des particules dont la taille est comprise dans la gamme du nanomètre ($d = 10$ à 1000 nm) ou du micromètre ($d > 1$ μm). D'après Zhang et al (2013) [37], les nanogels peuvent posséder une taille réglable de nanomètre (1-250nm) à micromètres selon la nature du polymère et la méthode de préparation. Les nanogels intelligents ont la capacité de répondre à des stimuli physiologique tels que la température, le pH et la force ionique, tout en modifiant leur degré de réticulation, leur indice de réfraction et leur équilibre hydrophile/hydrophobe à fin de servir pour des divers applications médicale et en environnement tels que l'élimination des tensioactifs, des espèces solubles et autres impuretés [36].

I.2.3.2. Les microgels

Un microgel, de même qu'un nanogel est défini comme une particule de latex réticulée gonflée par un bon solvant [35]. Funke a défini les microgels comme étant des particules submicroscopiques de diamètre allant de 1 à 100 nm [38]. Cependant, de plus grandes particules avec des propriétés semblables ont été synthétisées et étudiées. La gamme de taille des microgels a donc été étendue pour inclure toutes les particules de dimensions colloïdales allant de 100nm à 100µm. Les microgels sont donc des états intermédiaires entre des polymères branchés et des systèmes macroscopiques réticulés [39]. Sous sa forme la plus simple la structure interne des microgels peut être homogène comme ceux composés d'une seule entité monomérique avec la présence d'agent de réticulation à de faibles concentrations. Les microgels intelligents réagissent aux conditions environnementales sous forme de gonflement ou de dégonflement d'autant plus rapidement que la taille des particules est petite. Ils peuvent être sensibles à la température, au pH, à une excitation électrique ou à la présence de charges ioniques.

I.2.3.3. Les macrogels

Les gels de polymère macroporeux ont été découverts dans les années 50. Les macrogels comme tous les autres types des hydrogels cités précédemment présentent une grande teneur en eau (plus de 95wt%), un réseau tridimensionnel poreux, une compatibilité des propriétés mécaniques ajustables selon les méthodes de synthèse [39]. Cependant, la résistance au transport massique et thermique sera proportionnelle à l'épaisseur du matériau (les lois de Fick et de Fourier), ce qui limite les applications potentielles des macrogels (> 0.1 cm).

I.2.4. Propriétés de gonflement/dégonflement des hydrogels

Le gonflement dans les milieux aqueux représente la propriété caractéristique des hydrogels. En présence d'un excès de bon solvant le réseau tridimensionnel aura tendance à se disperser le plus loin possible afin de réduire son énergie libre, comme font les molécules non-réticulée. Or les réseaux sont limités dans leur possibilité de se disperser à cause des liaisons de réticulation entre les chaînes. Un gel absorbe des molécules de solvant jusqu'à atteindre un équilibre de gonflement. Des forces de résistance à l'expansion se produisent grâce l'élongation des chaînes polymériques et l'équilibre est atteint lorsque la pression osmotique du milieu sera en équilibre avec ces forces de résistance. La figure I.12 Représente l'aspect visuel d'un hydrogel avant et après son immersion en milieux aqueux.

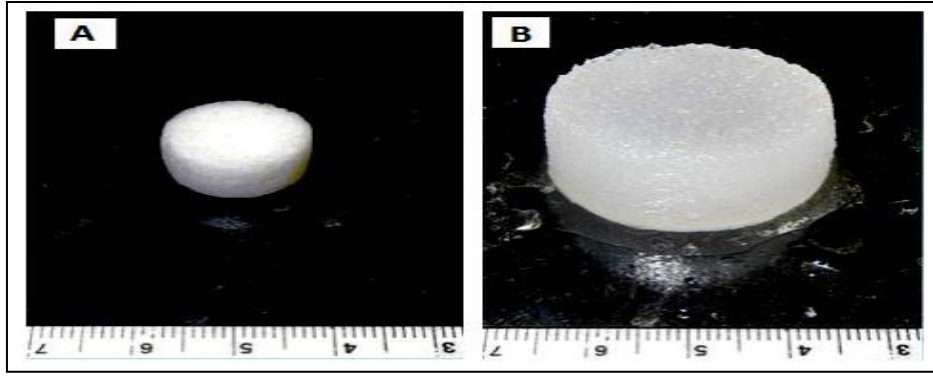


Figure I.12: (A) Hydrogel sec ; (B) Hydrogel gonflé

Le taux de gonflement varie d'un gel à autre et il est sous la dépendance plusieurs facteurs tels que le pH, la température et la porosité.

Le taux de gonflement est calculé selon l'équation suivante :

$$T(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} 100 \quad (10)$$

Avec,

T : taux de gonflement

m_t : masse de l'hydrogel au temps (t)

m_0 : masse de l'hydrogel sec au temps initial

I.2.4.1. Influence du pH sur le gonflement

Les hydrogels sensibles aux variations de pH contiennent des groupements acides (ex. acides carboxyliques) ou des groupements basiques (ex. des amines) qui acceptent ou libèrent des protons en fonction du pH, générant des polymères ionisés connus sous le nom de polyélectrolytes.

Les hydrogels constitués de polyélectrolytes présentent de grandes différences dans leurs propriétés de gonflement en fonction du pH de l'environnement comme il est indiqué par la figure I.13 [40], le degré d'ionisation est modifié et le changement de la charge nette des groupes pendants peut causer des transitions de volume brusque en générant des forces électrostatiques répulsives entre ces groupes ionisés ce qui donne lieu au phénomène de gonflement. Le gonflement des hydrogels formé à partir des polyélectrolytes est plus important que le gonflement des hydrogels non-charger.

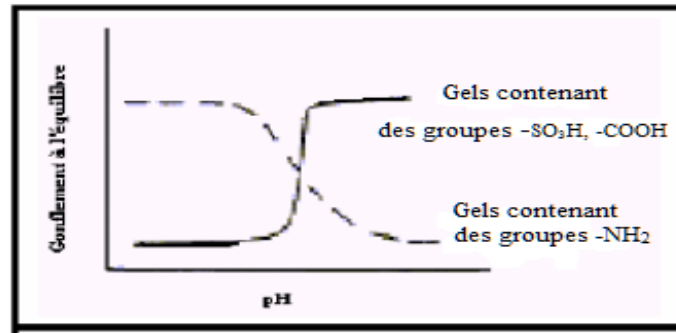


Figure I.13: Taux de gonflement à l'équilibre en fonction du pH pour les hydrogels ioniques

I.2.4.2. Influence de la température

Les hydrogels sont des systèmes répondant à une diminution ou à une augmentation de la température.

Les hydrogels physiques thermosensibles subissent une transition sol-gel à une température critique. Parmi les gels physiques on trouve la gélatine qui est liquide pour des températures typiquement supérieures à 35°C (cette température de transition varie en fonction du grade et de la concentration en polymère).

Les hydrogels chimiques thermosensibles répondent quant à eux par un changement de volume plutôt que par une transition sol-gel. Certaines interactions moléculaires, comme les interactions hydrophobes où les liaisons hydrogènes, jouent un rôle essentiel dans le changement de volume des gels à la température critique : les liaisons hydrogènes entre le polymère et l'eau deviennent défavorables par rapport aux interactions polymère-polymère. Cela entraîne la déshydratation du système (évacuation de l'eau du réseau) et une rétraction de la structure polymérique [31].

Tokuyama et Kanehara (2007) [41] ont montré qu'un gel de poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) prend 15h pour expulser 80% de la masse initiale d'eau passant de 10 à 50°C.

I.2.4.3. Influence de la structure poreuse des hydrogels

Un autre paramètre important qui affecte les capacités d'absorption et de rétention d'un hydrogel est sa porosité et la taille moyenne de ses pores. Le gonflement rapide des particules d'hydrogels est principalement assuré par leurs petites tailles [42]. Les pores sont les sites d'interaction des stimulants externes avec les groupements hydrophiles du polymère réticulé. Généralement, la taille de ces pores diminue quand la concentration en polymère et le taux du réticulant augmentent dans le réseau [34].

C. Özeroglu et al. (2009) [43] ont étudié les propriétés et le gonflement des hydrogels acrylamide-N,N'-méthylène-bis-acrylamide dans une solution aqueuse avec des différents rapport molaire n_{AAm}/n_{MBA} , la concentration de monomère acrylamide a été conservé fixe tout en variant la concentration de réticulant N,N'-méthylène-bis-acrylamide.

La figure I.14 présente l'effet du rapport molaire n_{AAm}/n_{MBA} sur le taux de gonflement de l'hydrogel en fonction du temps [43].

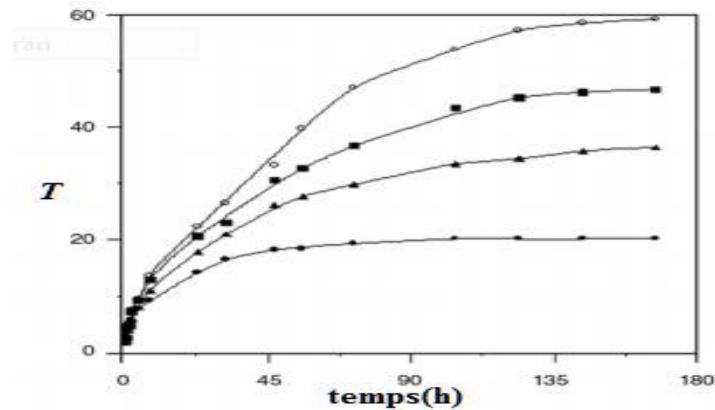


Figure I.14: L'effet du rapport molaire molaire n_{AAm}/n_{BAM} sur le gonflement d'hydrogel P(AM-BAM) $n_{AAm}/n_{MBA} = 20$ (●), 60 (▲), 80 (■) et 150 (○); $C_{AAm} = 0.7$ mol/l; $T = 30^{\circ}\text{C}$.

Il est observé que l'augmentation de rapport molaire n_{AAm}/n_{MBA} augmente le taux de gonflement. La proportion de réticulant influe essentiellement sur le comportement de l'hydrogel en solution aqueuse. Ce type de gels fait l'objet de notre recherche et nous le détaillons dans **la partie I.2.5**.

Dans d'autre étude, Tanaka et Fillmore (1979) [42] ont démontré qu'un gel de 1 mm de diamètre plongé dans l'eau, atteint un équilibre après 7 h. En doublant le diamètre 2.2 mm, le temps d'équilibration augmente à 40 h. Des études ont montré que la structure poreuse peut être augmentée par l'introduction d'un agent qui génère des pores appelé agent porogène [44,45]. Un réseau de pores interconnectés permet d'augmenter l'aire d'échange avec le milieu externe et en conséquence, la vitesse de réponse des matériaux.

Serizawa et al. (2002) [45] ont montré qu'un gel poreux de poly(N-isopropylacrylamide) PNIPAAm (1 mm de diamètre) éjecte les molécules d'eau 80 fois plus rapidement qu'un gel sans agent porogène de la même taille. Cependant, le contrôle précis des paramètres de porosité est indispensable pour pouvoir optimiser la réponse d'hydrogels chimiques sensibles aux conditions externes.

I.2.5. Hydrogel de Polyacrylamide (PAAm)

Parmi les hydrogels intelligents figure le polyacrylamide réticulé PAAm. Il trouve une large utilisation dans les applications biologiques et médicales, en électrophorèse et en traitement des eaux usées. C'est un matériau électroactif biocompatible non biodégradable. Les hydrogels polyacrylamide subit aux mêmes propriétés que nous avons citées précédemment.

I.2.5.1. Formation d'hydrogel PAAm

La formation d'un réseau tridimensionnel de polyacrylamide peut se réaliser par deux principales voies de synthèse : la première en une seule étape, s'agit d'une polymérisation des monomères acrylamide en présence d'un réticulant multifonctionnel (Figure I.15-a). Cette méthode permet d'avoir un gel en plusieurs choix de la composition (densité de réticulant, concentration en monomère et nature chimique).

La deuxième méthode consiste à préparer une macromolécule linéaire de polyacrylamide, à partir des monomères d'acrylamide puis on passe à la réticulation de la chaîne polymère par l'ajout d'un agent réticulant (Figure I.15-b). Cette méthode permet d'obtenir une structure plus homogène par contre cette méthode est plus délicate à mettre en œuvre dans le cas de la synthèse de copolymères.

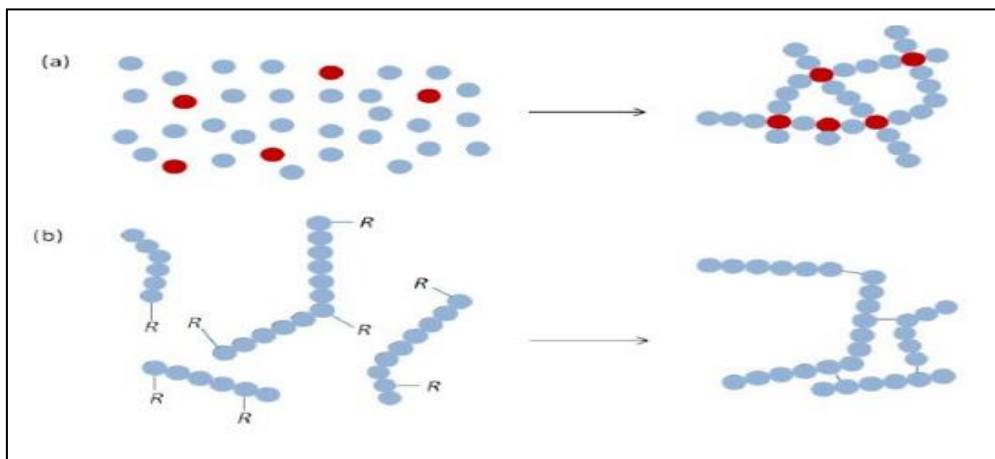


Figure I.15: Synthèse d'hydrogels par polymérisation et réticulation simultanées à partir de monomères (a) et par réticulation de chaînes polymères fonctionnalisées (b)

Le polyacrylamide (PAAm) est obtenu par polymérisation radicalaire de l'acrylamide (AAm) ($\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$). Ce monomère est un solide cristallin, blanc, soluble dans l'eau, avec une bonne stabilité technique. Une fois polymérisé, il perd ces caractéristiques, mais reste toujours hydrosoluble.

La présence de groupements amides ($-\text{CONH}_2$) dans les chaînes de polyacrylamide (Figure I.16) leur confère la solubilité dans l'eau et dans quelques autres solvants polaires.

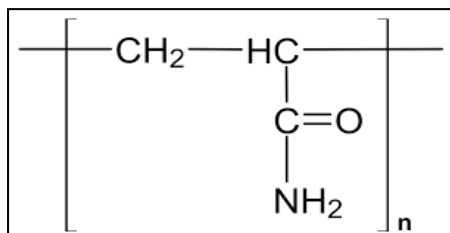


Figure I.16: Structure du polyacrylamide

Les agents réticulant sont des molécules qui peuvent être entré dans le processus de polymérisation, elles possèdent une structure chimique en double qui leur permet de former et de propager des radicaux libres. Ils peuvent donc participer à la formation de ponts entre les chaînes de polyacrylamide. Il en résulte donc un réseau tridimensionnel.

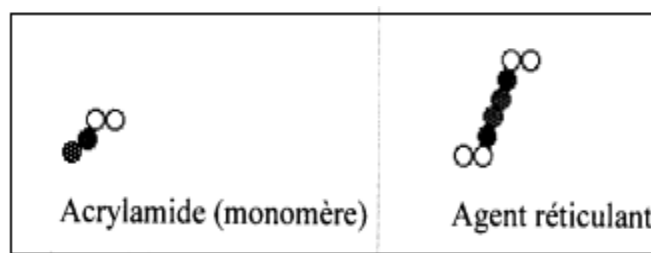


Figure I.17: Illustration schématique de l'acrylamide et d'un agent réticulant

Il existe plusieurs types d'agents réticulant avec des différentes propriétés, permettant de préparer des gels avec des réseaux complexes. L'agent réticulant le plus utilisé est le (N,N'-méthylène-bis-acrylamide) ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$) abrégé par MBA. Il est formé de deux molécules d'acrylamide jointes par un méthyle entre les deux atomes d'azote. Les liens chimiques du gel obtenu sont très stables ce qui permet au gel des propriétés mécaniques importantes pour être facilement manipulé [46]. La réaction de polymérisation des monomères acrylamide (AAm) en présence de MBA en formant le gel poly(acrylamide-N,N-méthylène-bisacrylamide) abrégé PAAm-MBA est donnée par la figure I.18.

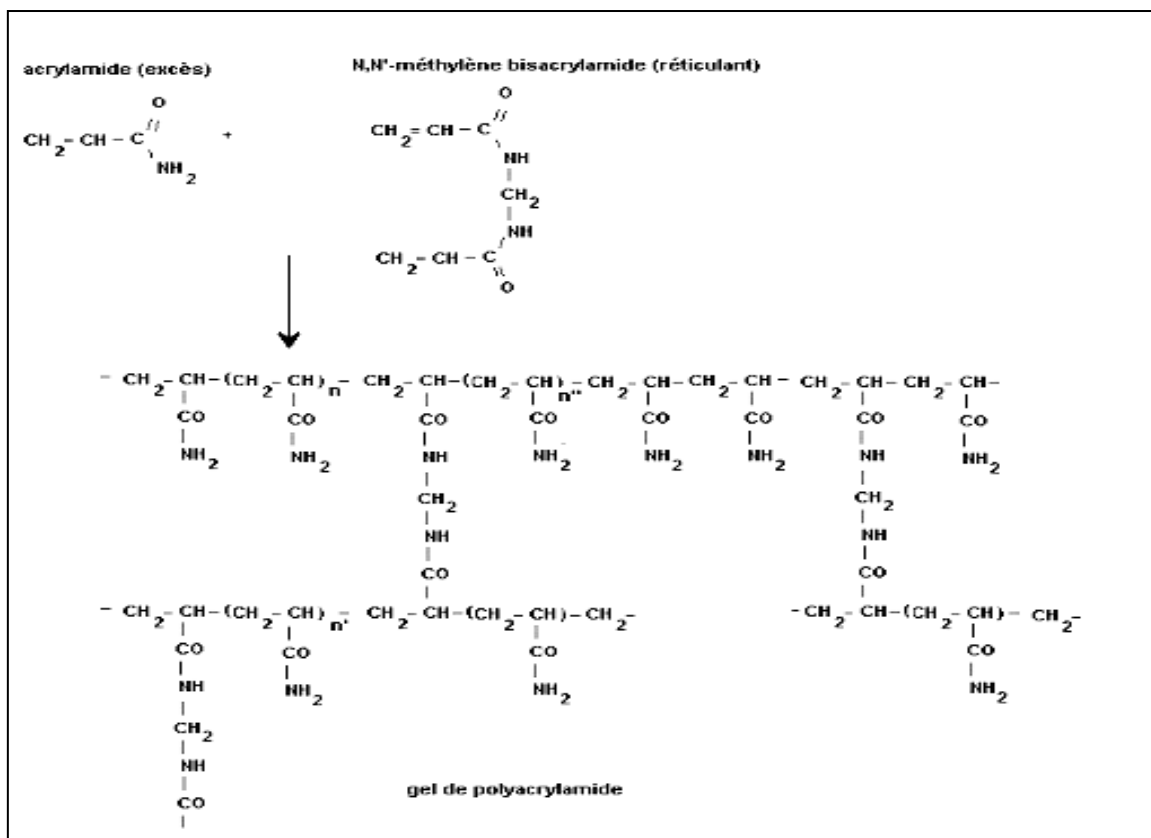


Figure I.18: Formation du PAAm réticulé (PAAm-MBA)

I.2.5.2. Spectrométrie infrarouge (IR) des gels PAAm-MBA

La figure I.19 et le tableau I.7 représentent les positions des bandes et leur attribution déterminées par spectroscopie infrarouge (IR) des groupements d'hydrogel polyacrylamide réticulé par le N,N'-méthylène-bis-acrylamide [47].

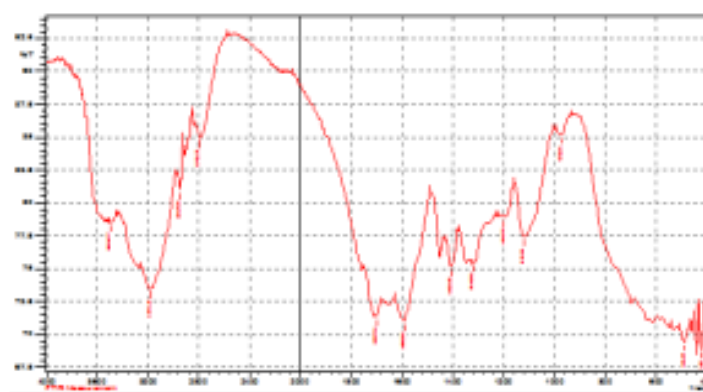


Figure I.19: Spectre infrarouge caractéristique du gel (PAAm-MBA)

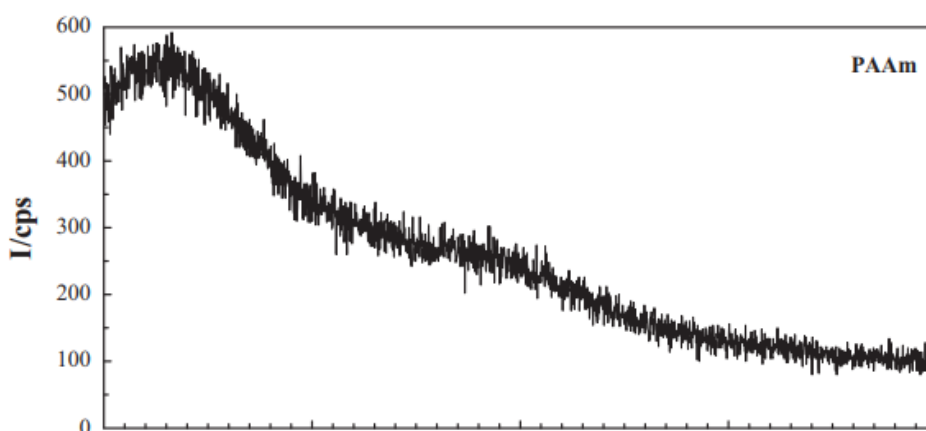
Tableau I.7: Attributions et positions des bandes infrarouges du gel (PAAm-MBA)

Positions des bandes (cm^{-1})	Attributions
3494	N-H, élongation antisymétrique
3178	NH ₂ , élongation symétrique
2947	C-H (-CH ₂), élongation
1697	C=O, élongation du groupe carbonyle de l'acrylamide
1404	C-N, élongation
1319	C-O, élongation du groupe carbonyle de l'amide
1195	C-C, élongation
1118	C-H, déformation

I.2.5.3. Cristallinité des gels PAAm-MBA

Au contraire de l'hydroxyapatite qui se cristallise dans le système hexagonal, le polyacrylamide est un polymère amorphe. Son profil de diffraction des rayons-X (DRX) ne représente aucun pic intense [48].

La polymérisation des monomères acrylamides en présence de l'agent réticulant MBA ne modifie pas le caractère amorphe de PAAm linéaire. La caractérisation par DRX d'un PAAm-MBA préparé par polymérisation radicalaire [49], nous permis d'obtenir le spectre donné par la figure I.20. Cette figure montre l'existence d'un seul pic de diffraction très large attribué au caractère non cristallin du gel PAAm-MBA.

**Figure I.20:** Spectre DRX de PAAm-MBA obtenue par Baybas et Ulusoy (2012)

I.2.5.4. Application des gels polyacrylamide

Les gels polyacrylamide représentent un bon comportement compromis entre la rétention des solutions aqueuses à des valeurs importantes et le pouvoir de nettoyage, ce système est considéré comme un utile pour le nettoyage des œuvres d'art [50]. Les gels d'acrylamide ont été reformulés pour le traitement des surfaces de peinture sur toile, en particulier pour l'enlèvement de la doublure et les adhésifs [51].

Ces polymères ont trouvé une large application en biotechnologie notamment comme une matrice pour l'inclusion et la libération contrôlée des biomolécules [30]. Grâce à ses propriétés, les gels PAAM utilisé comme polymère super-absorbant ainsi que pour l'éthanchéification des constructions souterraines également dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole [52].

I.3. Les métaux lourds dans les milieux aquatiques

La pollution et les polluants sont liée aux activités domestiques et industrielles qui peuvent dénaturer les milieux aquatiques et les sols agricoles, ce qui dégrade la qualité des milieux naturels et par conséquent la santé de l'homme est menacé et provoque aussi l'intoxication des animaux.

La présence de substances toxiques d'origine naturelle ou proviennent d'activités humaines dans les milieux aquatiques, provoque un déséquilibre, en modifiant les caractéristiques physique, chimique, bactériologiques ou biologiques d'eaux superficielles, souterraines ou des eaux de la mer [53].

I.3.1. Types de la pollution

La pollution de l'eau est considérée comme un problème régional et mondial vue le développement industriel qui tient a ce que la majeure partie d'eau retourne à la nature après l'avoir rempli de déchets, produit chimiques et de métaux lourds. La quantité de l'eau prise par l'industrie et retournés à la nature dépasse les 80% [54].

I.3.1.1. Pollution physique

Elle provient des rejets domestiques et industriels sous forme d'éléments solides apportés par les eaux industrielles et les décharges à ciel ouvert. Le changement de température de l'eau implique un déséquilibre écologique du milieu aquatique naturel causé généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, ce qui provoque la pollution thermique. En

retrouve aussi la pollution radioactive qui provienne des rejets des éléments radioactifs par l'industrie nucléaires et les installations de traitement de déchets radioactifs.

I.3.1.2. Pollution chimique

Elle provient des rejets de produit chimique de nature organique et minérale, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau lors du processus industriel. On retrouve plusieurs type de polluants : les hydrocarbures, les acide et les bases, les solvants, les produit organiques et pharmaceutique, les métaux (cadmium, zinc, plomb, cuivre..).

I.3.1.3. Pollution microbiologique

Elle est causée par plusieurs sources comme les rejets d'agriculture et les industries agro-alimentaires. Les rejets des hôpitaux comme les résidus de substances médicamenteuses qui sont parfois retrouvées à des faibles doses dans les eaux usées des industries chimiques et pharmaceutiques. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (virus, bactéries..) qui peuvent être très dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [55].

I.3.2. Les différentes sources des métaux dans l'eau

Les métaux lourds sont considérés comme des éléments naturels, on les retrouve dans notre environnement en faible quantité dans l'eau, le sol et les roches. Ils sont caractérisé par une masse volumique et un numéro atomique élevé, les métaux lourds peuvent être toxiques si ils se trouvent a forte concentration, d'autres peuvent être toxiques même en concentration faible (éléments traces) comme Pb^{2+} et Cr^{+6} [56], cela est résulté généralement des activités humaines.

Les métaux lourds dans l'eau se présentent sous forme des ions libres, ils peuvent aussi se complexer avec des ligands inorganiques et organiques. Les métaux lourds, sont présents dans le milieu marin de façon naturelle et certains sont mêmes essentiels au bon fonctionnement de nombreux processus biologiques. Cependant, de trop grandes concentrations de ces métaux, peuvent s'avérer toxiques pour les organismes aquatiques. Les rejets industriels et domestiques, l'activité minière et les eaux d'écoulement contaminées par les engrais et les pesticides utilisés en agriculture sont autant de sources ayant contribué à l'augmentation des concentrations de métaux lourds dans le milieu marin et surtout en zone côtière. Ces polluants s'accumulent principalement dans les sédiments où ils persistent indéfiniment puisqu'ils ne sont pas sujets à la décomposition bactérienne ou à toutes autres formes de dégradation [57]. Le tableau I.8 [58] présente quelques métaux lourds et leurs provenances.

Tableau I.8: Provenance anthropique de quelques métaux

Métaux	Provenance
Cadmium (Cd)	Combustion de charbon, production de ciment, exploitations minières, industrie du revêtement métallique.
Cuivre(Cu)	Industrie électrique, fabrication d'alliages, peintures antisalissure, tannage des peaux.
Plomb (Pb)	Industrie de l'armement, fabrication de batteries, carburants des bateaux et des navires.
Chrome (Cr)	Industries métallurgiques et sidérurgiques de fabrication d'alliages, industrie de la teinture et des colorants, combustion du pétrole et du charbon.

I.3.3. Toxicité des métaux lourds

La présence des métaux en quantité importante, fait naître des effets néfastes et toxiques. En outre il existe des métaux lourds tel que Pb, Cd, Cr et Hg qui sont très toxique et fortement cancérigènes même autant que élément traces. Certains métaux, dits oligoéléments, sont indispensables comme du Fer (Fe), du Cuivre (Cu), du Zinc (Zn), Nickel (Ni), du Cobalt (Co), du Manganèse (Mn) mais en très faible quantité, ils permettent le fonctionnement de certains métabolismes aussi bien chez les végétaux, les animaux que chez l'homme, mais aussi toxiques lorsque la concentration de ces derniers dépassent un certain seuil [56].

I.3.3.1. Le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante. Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif généralement on le trouve dans les sulfures tels que la chalcopryrite (CuFeS_2), la covelline (CuS), la chalcosine ou chalcocite (Cu_2S) ou la cuprite (Cu_2O). Il est présent dans l'environnement dans l'ensemble de l'écorce terrestre soit 55 g/tonne. Le cuivre exposé à l'air s'oxyde lentement en formant une patine de couleur verte.

Le cuivre, à très faible dose est un oligo-élément indispensable à la vie, Il est notamment nécessaire à la formation de l'hémoglobine et remplace même le fer pour le transport de l'oxygène chez une espèce d'arthropode [59]. Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche, aux yeux et peut provoquer des maux de tête. La pathologie du cuivre est soit hypercuprémie provoquant un syndrome schizophrénique de

l'insomnie des adultes et le sommeil léger des personnes âgées, soit hypocuprémie comme dans le cas des maladies de Menkes qui est une maladie génétique liée à un défaut du gène qui sert à produire la protéine [60].

I.3.3.2. Le plomb

Contrairement au cuivre le Pb n'est pas un oligo-élément et il possède un caractère toxique, le plomb est l'un des métaux bleuté brillant de symbole Pb et de numéro atomique 82, qui a été le plus anciennement et le plus largement utilisé par l'homme, probablement en relation avec sa grande malléabilité, sa ductilité et son faible point de fusion. Pb a deux états d'oxydation 2^+ et 4^+ . L'état tétravalent est un très fort oxydant, mais il n'est pas fréquent dans l'environnement, en revanche l'état divalent est le plus stable dans l'environnement. Les principales sources de ce minerai sont les émissions volcaniques.

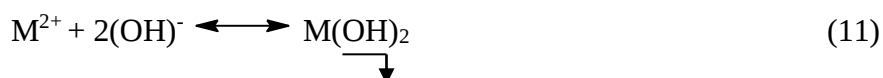
Les formes organiques et inorganiques du Pb ont des effets toxiques chez l'homme. Cependant, la toxicité des espèces organiques est beaucoup plus grande que celle des espèces inorganiques, La présence de plomb dans l'organisme peut provoquer des troubles tels que le saturnisme, des crises d'épilepsie voire même des troubles nerveux et psychiques. Pour les personnes les plus exposées, il existe un risque d'avortement spontané, et d'accroissement du nombre de cancers du poumon ou du tractus gastro-intestinal [59]. Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques [60].

I.3.4. Méthodes de traitement des eaux polluées

Plusieurs méthodes et techniques physico-chimiques de traitement ont été proposées au but de réduire au maximum ou éliminé la présence des métaux lourds dans les milieux aquatique.

I.3.4.1. La précipitation

La précipitation chimique est largement utilisée dans la rétention des métaux lourds provenant des effluents inorganiques. Cette réaction conduit à la précipitation des ions métalliques M^{2+} en solution [61] pour former un solide d'hydroxyde, sulfure, carbonate ou de phosphate selon la réaction suivante :



Où M^{2+} et OH^- représentent les ions métalliques dissous et le précipitant respectivement, tandis que $M(OH)_2$ est le métal insoluble d'hydroxyde.

I.3.4.2. Coagulation-Floculation

La coagulation-floculation est intéressante pour l'élimination des métaux lourds grâce à l'ajout de cations trivalents, tels que Fe^{3+} ou Al^{3+} . Le mécanisme de coagulation-floculation est basé sur la mesure du potentiel zêta comme critère pour définir l'interaction électrostatique entre les polluants et les agents coagulants-floculants. Le processus de coagulation réduit la charge superficielle nette des particules colloïdales pour les stabiliser par un processus de répulsion électrostatique. Le processus de floculation augmente continuellement la taille des particules en particules discrètes par des collisions supplémentaires et une interaction avec les polymères inorganiques formés par les polymères organiques ajoutés. Une fois que les particules discrètes sont floculées en particules plus grandes, elles peuvent être enlevées ou séparées par filtration [61].

I.3.4.4. Filtration membranaire

Une membrane est une barrière, de très faible épaisseur, à travers laquelle des solutions passent d'une manière sélective sous l'effet d'une force d'entraînement. En fonction de la taille de la particule qui peut être retenue, différents types de filtration sur membrane sont utilisés tels que l'ultrafiltration et la nano filtration ou encore l'osmose inverse qui reste le plus répondu pour l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées [61].

I.3.4.5. Adsorption

Le procédé d'adsorption est basé sur un transfert des polluants de la phase liquide vers la phase solide, c'est un traitement qui regroupe plusieurs mécanismes tels que la complexation à la surface du solide, la diffusion et l'échange ionique [61]. Parmi les fixateurs, on retrouve ceux d'origine naturelle : les apatites, les argiles, les zéolites...

I.3.5. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est considéré comme un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Cette interface peut être souvent de type liquide-solide ou gaz-solide. Le solide est donc appelé adsorbant, la phase liquide ou gazeuse est appelé adsorbat.

Selon la nature des forces d'interaction adsorbant/adsorbat, on distingue deux types d'adsorption : La physisorption et la chimisorption.

I.3.5.1. Adsorption physique (physisorption) :

Elle met en jeu des interactions de faible force, elles sont le plus souvent réversibles comme les liaisons de Van Der Waals et les forces d'interactions électrostatiques due à la polarisation de la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbées. C'est une adsorption qui se produit lorsque les forces des liaisons qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant. L'adsorption physique est rapide et peut être estimé par une énergie ou une chaleur d'adsorption comprise entre 5 et 40 kJ/mol, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température et une réversibilité relativement facile.

I.3.5.1. Adsorption chimiques (chimisorption)

Il s'agit de la formation des liaisons chimiques covalente plus permanente entre la surface de l'adsorbant et l'adsorbat ou des liaisons ionique, dont l'ion de l'adsorbat peut être un donneur ou accepteur d'électrons, contrairement à la première, elle permet seulement la formation monocouche d'adsorbat. L'adsorption chimique est caractérisée par une fixation irréversible et une chaleur d'adsorption de 50 à 200 kJ/mol. Elle est favorisée à des températures élevées.

La figure I.21 représente la façon de l'interaction des molécules d'adsorbat avec la surface d'un matériau adsorbant. (a) : représente la chimisorption où les molécules liées par des tirés noirs. (b) : représente la physisorption où les molécules adsorbent à la surface par des liaisons faibles.

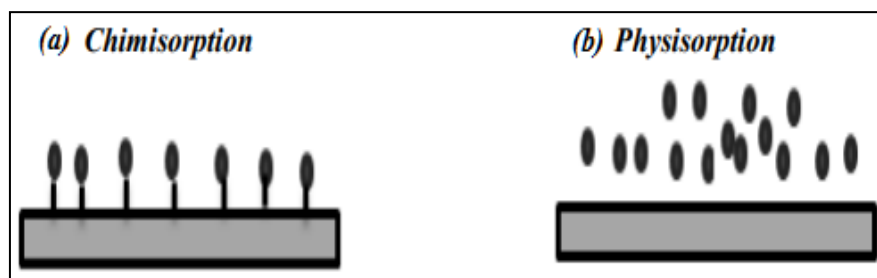


Figure I.21: Types d'adsorption : Chimisorption et physisorption

I.3.6. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait au moins en quatre étapes [62,63].

Etape1 : Très rapide : Transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers le film liquide entourant la face solide.

Etape2 : Rapide : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide à la surface de l'adsorbant (Diffusion externe).

Etape 3 : Lente : s'agit d'une diffusion intra-particulaire transfert de l'adsorbat de la surface de l'adsorbant aux sites actifs (Diffusion interne).

Etape 4 : Très rapide : contact et fixation de l'adsorbat avec les sites actifs de l'adsorbant, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

La figure I.22 présente les quatre étapes du processus d'adsorption et les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules de l'adsorbat au sein d'un d'adsorbant.

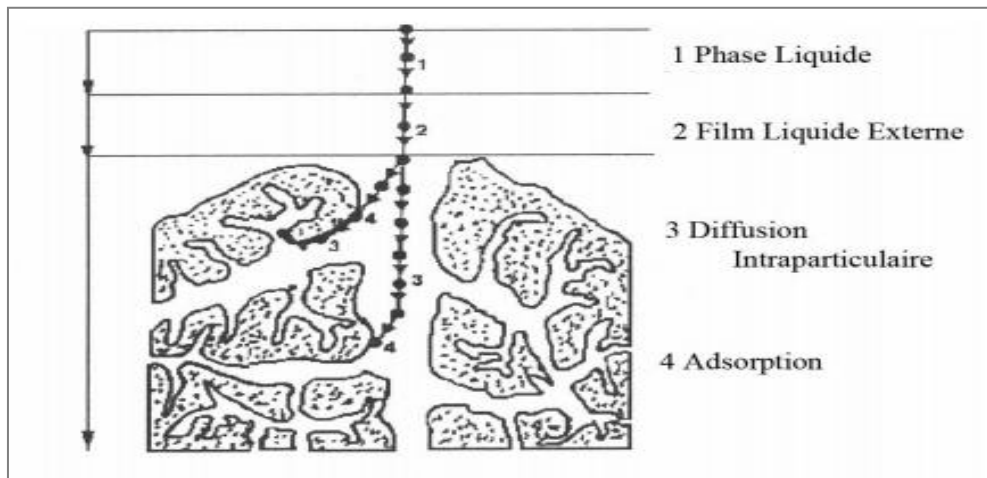


Figure I.22: domaine d'existence et mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un d'adsorbant

I.3.7. Isotherme d'adsorption

Les isothermes de fixation sont des représentations graphiques qui ont l'avantage de donner la capacité maximale d'adsorption reliant la concentration d'une espèce en solution à l'équilibre et la quantité fixée par la phase solide à température constante. Les isothermes peuvent être classées en six types selon leur allure (Figure I.23) [64,65]:

Les Isothermes de type I : L'adsorption des molécules de l'adsorbat se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe correspond à des solides non poreux ou entièrement microporeux. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant et elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

Les isothermes de type II et III : Correspondent à une adsorption multicouche sur des surface non poreux ou microporeux. L'isotherme est linéaire dans ce cas et l'adsorbat est dans

un état intermédiaire entre solide et liquide, cette linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption qui explique un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les isothermes de type IV et V: Représentent une adsorption forte qui correspond à des solides mésoporeux jusqu'à le remplissage des mésopores et condensation capillaire dans les pores. De plus, l'existence d'une hystérésis entre l'équilibre d'adsorption ou de désorption peut être expliquée par l'existence de mésopores où l'adsorbat se retrouve sous forme condensée.

Les isothermes de type VI : Présentent des marches caractéristiques d'une adsorption en multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

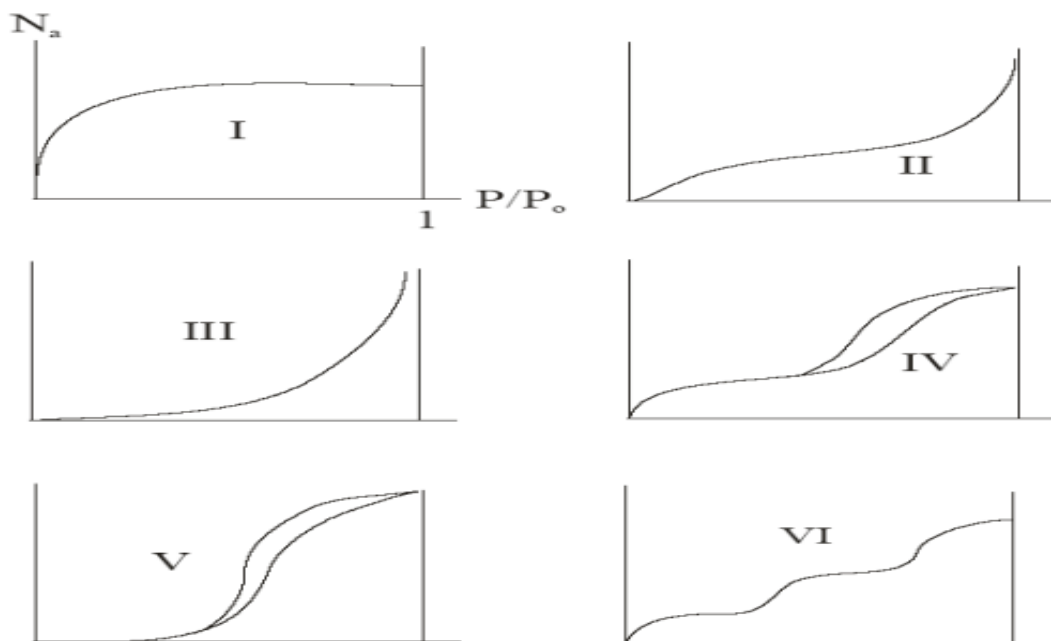


Figure I.23: Classification des isothermes selon B.E.T

CHAPITRE II
RAPPEL SUR
LES TECHNIQUES DE
CARACTÉRISATION

II.1. La Diffraction des Rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) est l'outil le plus puissant pour l'étude structurale de la matière. Elle permet de déceler les atomes qui composent l'échantillon à analyser et leurs proportions. Mais elle ne renseigne pas sur l'organisation et la forme chimique des atomes.

La DRX est une technique qui s'utilise sur la matière cristalline, principalement les roches, les céramiques, les métaux et certains produits organiques. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X produisant dans des tubes appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude, et à suivre l'intensité du rayon X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion de Rayleigh. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées " pics de diffraction ", peuvent être déterminées par la loi de Bragg qui est une loi empirique qui interprète le processus de la diffraction des radiations sur un cristal et par conséquent déterminer la nature de cristal et ses propriétés cristalline

$$2d \sin(\theta) = n.\lambda \quad (1)$$

Où,

d : représente la distance entre deux plans réticulaires

θ : l'angle d'incidence des rayons X entre le faisceau incident et le réseau de plan (angle de Bragg) (Figure II.1)

n : ordre de réflexion (nombre entier)

λ : longueur d'onde des rayons X

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est tombé sur un matériau solide, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristallites. L'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier, ce qui permet de mesurer la diffraction des photons X. Il faut que chaque onde réfléchie soit en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est montré dans la figure (II.1) [1].

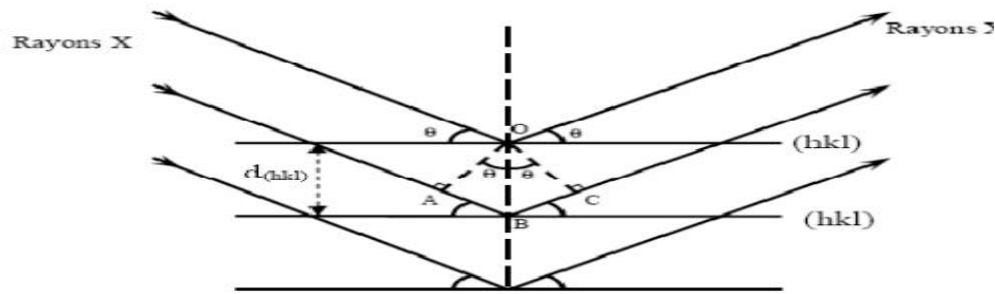


Figure II.1: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires d'indices (hkl) espacés d'une distance d

Un cristal peut être décrit comme étant la répétition périodique tridimensionnelle (figure II.2) d'un motif donné défini par trois axes de références (a,b,c). En interagissant avec la matière sous un grand nombre d'orientations, les rayons X sont déviés, ou diffractés, il faut que le cristal soit orienté de sorte que la loi de Bragg soit satisfaite. Expérimentalement, le cristal est monté sur une tige de verre, elle-même fixée sur un goniomètre. Un détecteur se déplaçant autour du cristal enregistre les intensités diffractées. Toutes les réflexions détectées seront enregistrées sous forme de vecteurs. Le travail du cristallographe permet, de connaître le diagramme de diffraction, à en obtenir la transformée de Fourier inverse, qui est le contenu de la maille cristalline. Finalement, afin de parfaire les résultats, les coordonnées des atomes seront affinées par une méthode de moindres-carrés [2].

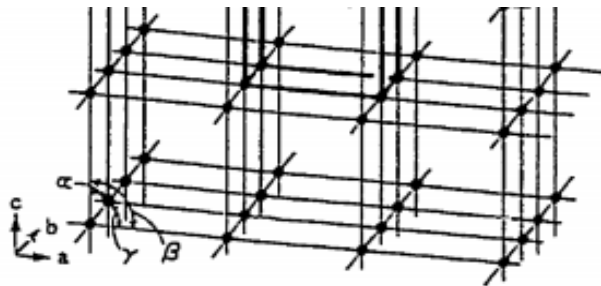


Figure II.2: Représentation du réseau tridimensionnel d'un cristal

L'appareil utilisé pour la caractérisation des matériaux un diffractomètre type Rigaku ULTIMA IV avec l'irradiation $\text{CuK}\alpha$ à 1.54 Å, $2\theta = 0.02^\circ$ et l'intervalle d'analyse est de 3° à 70° .

II.2. L'Analyse Thermogravimétrique couplé à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (ATG/CDB ou ATG/DSC)

II.2.1. L'analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode permettant de déterminer les températures et les quantités de chaleur dégagées correspondant aux modifications du matériau en fonction de la température.

Son principe consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une référence thermiquement inerte dans la gamme de température étudiée. Tandis que, la thermogravimétrie (TG) est une méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte (déshydratation, décomposition, désorption, réduction...) ou un gain (adsorption, carbonatation, oxydation...). Cette technique repose sur les variations de masse d'un matériau soumis soit à une loi de chauffe définie par des paliers de température en fonction du temps soit à une loi déterminée par élévation constante de la vitesse de chauffe, c'est donc une analyse quantitative utilisée pour l'étude des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation de poids [3].

L'appareil ATG dispose d'une thermo-balance de grande précision (Figure II.3), d'une canne de mesure portant un creuset où se place l'échantillon de quelques mg dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, oxygène, air, etc..), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant d'enregistrer les résultats.

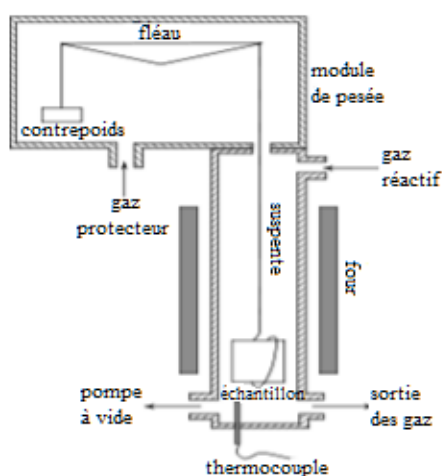


Figure II.3: Représentation schématique d'une ATG

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

II.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (CDB ou DSC):

L'analyse calorimétrique différentielle est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée. La DSC est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau lors des transformations physiques ou chimiques au cours d'un cycle thermique.

Le principe de mesure est basé sur la comparaison des phénomènes thermiques entre deux cellules chauffées à une température choisie : une cellule contenant l'échantillon et une cellule de référence reliés à un thermocouple qui lit la température et afin de la transmettre à un ordinateur. Lors du chauffage, la température du creuset contenant l'échantillon et celle du creuset de référence sera différente. Ces deux températures converties en flux de chaleur à l'aide de l'ordinateur. Cette analyse se fait sous atmosphère inerte pour éviter les réactions de l'échantillon avec l'oxygène de l'air.

Les nouveaux appareils sont des appareils couplés ATG/DSC vu la similarité entre le fonctionnement de l'ATG et celui de la DSC, ce couplage ATG/DSC permet d'associer la variation de masse avec l'effet thermique correspondant (endo ou exo) et de différencier les effets thermiques sans variation de masse (fusion, transition, ...).

Les analyses ATG/DSC ont été effectuées à l'aide d'un appareil TA SDT Q600 muni d'un logiciel TA Instruments Universal Analysis 2000.

II.3. L'infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques, c'est une méthode quantitative de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires.

CHAPITRE II : RAPPEL SUR LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier conduit à distinguer les bandes caractéristiques des principales fonctions chimiques d'un matériau à partir de la détection des modes de vibration des liaisons chimiques. Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre $0,8\text{ }\mu\text{m}$ à $1000\text{ }\mu\text{m}$ divisé en trois catégories, le proche infrarouge ($0,8\text{ }\mu\text{m}$ à $2,5\text{ }\mu\text{m}$ soit 12500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ à $25\text{ }\mu\text{m}$ soit 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge ($25\text{ }\mu\text{m}$ à $1000\text{ }\mu\text{m}$ soit 400 cm^{-1} à 10 cm^{-1}).

L'échantillon d'un matériau analysé par cette technique est irradié par un faisceau infrarouge subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Le spectre infrarouge présente donc les bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé [4].

L'appareillage en spectrophotométrie infrarouge est relativement simple il nécessite: une source lumineuse, un dispositif permettant de générer les interférences (l'interféromètre), un compartiment échantillon, un détecteur ou capteur photosensible et un système de traitement du signal.

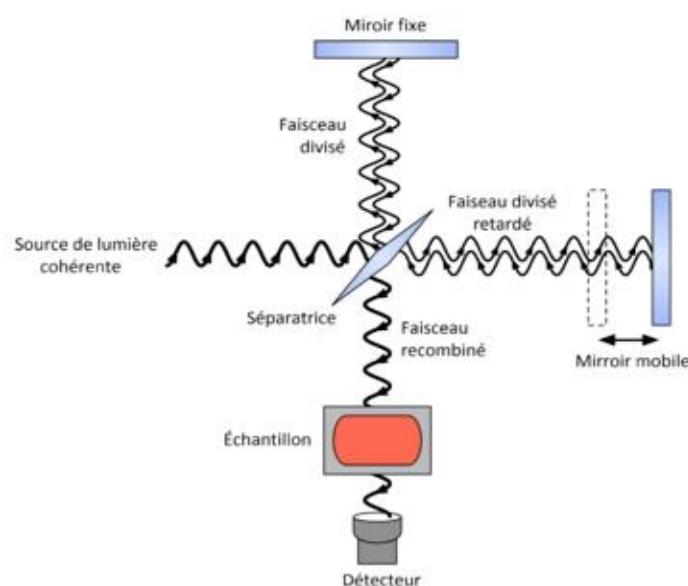


Figure II.4: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Dans un spectromètre infrarouge classique, le rayon de lumière infrarouge produit deux faisceaux. L'un passe au travers l'échantillon et l'autre à travers une référence. Les faisceaux sont ensuite réfléchis en passant par un séparateur et en entrant dans le détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les

deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu tracé. L'utilisation d'une référence permet d'éviter les fluctuations de sortie de source qui peuvent affecter les données (comme le vieillissement) et d'éviter les effets de solvant (référence suscitée). Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée dépendant des atomes et aussi de l'environnement. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrant en résonance permettent la consommation de l'énergie et la diminution de la transmission [4]. Le graphe représente l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence et chaque pic est caractéristique d'un certain type de liaison.

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

II.4. La spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)

L'absorption moléculaire dans l'UV-visible du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt car elle dépend de la structure électronique de la molécule, qui fournit des informations sur la nature chimique, les caractéristiques optiques des matériaux et les propriétés physico-structurales. Le domaine des UV s'étend en principe de $\lambda = 10\text{ nm}$ à $\lambda = 400\text{ nm}$ et le domaine de la lumière visible de $\lambda = 400\text{ nm}$ à $\lambda = 800\text{ nm}$. C'est une méthode quantitative très utilisée permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui n'est cependant valable que sous certaines conditions : la lumière utilisée est monochromatique, la concentration n'est pas trop élevée (pour que les interactions entre molécule soit négligeable), la solution n'est pas fluorescente (pas de réémission de lumière dans toutes les directions), la solution n'est pas trop concentrée en sels incolores, La dilution n'entraîne pas un déplacement de l'équilibre chimique et la solution doit être limpide (pas de précipité ou de trouble qui entraîneraient une diffusion de la lumière) [5].

Un appareillage classique comporte 5 éléments principaux :

- Une source de rayonnement continu
- Un système de sélection en longueur d'onde ou en fréquence (filtres absorbants, prismes en verre ou en quartz, réseaux plans ou concaves comportant une série de traits rectilignes parallèles équidistants gravés à la surface)
- Un compartiment pour l'échantillon (cuve en verre ou en quartz)
- Un récepteur (transforme la radiation en courant électrique)
- Un appareil de mesure éventuellement précédé d'un amplificateur

L'utilisation d'un spectrophotomètre permet de déterminer les longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés. La figure II.6 représente le principe d'un spectrophotomètre mono-faisceau [6].

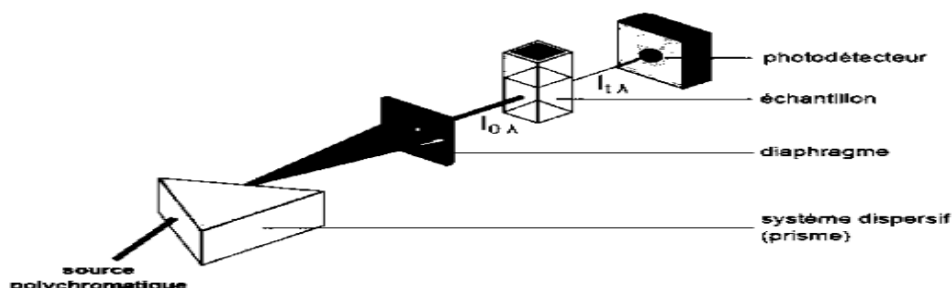


Figure II.5: Schéma représentatif de l'UV visible

Une source polychromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique.

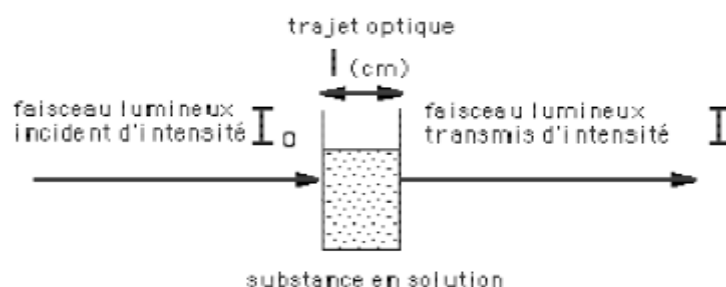


Figure II.6: Schéma de principe d'un échantillon en spectroscopie UV-visible

Le photodétecteur permet de mesurer l'intensité de radiation. On mesure l'intensité I_0 avant le milieu à tester, puis l'intensité I après le milieu à tester. Les applications analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent les molécules en solution; elles peuvent être qualitatives ou (et) quantitatives. Dans les deux cas, elles font appel à la loi de Beer-Lambert [7] :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.L.C \quad (2)$$

Avec:

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

CHAPITRE II : RAPPEL SUR LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

A : absorbance ou densité optique

L : épaisseur ou longueur du chemin optique en (cm)

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

I₀, I : intensité du faisceau avant et après la traversée de la cuve où **T** (La transmittance) = **I₀/I**.

Le spectre fournit par cette technique présente la variation d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en (nm), Il se présente sous la forme de larges bandes que l'on caractérise par leurs longueurs d'onde au maximum d'absorption ($\lambda_{\max}$) et leurs coefficients d'absorbance ($\epsilon_{\max}$).

L'appareil utilisé pour nos analyses dans UV-visible un spectrophotomètre UV Optizen 1412V-FB. Cet appareil nous permet de faire des spectres dans l'intervalle 190-800 nm.

CHAPITRE III
ÉLABORATION ET
CARACTÉRISATION DES
MATÉRIAUX

III.1. Introduction

l'hydroxyapatite (HA) de formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ est le minéral le plus étudié dans la famille des phosphates de calcium. HA est utilisé dans divers domaines, et plus particulièrement dans la rétention des métaux lourds contenus dans les déchets solides ou les effluents liquides [1-2]. HA peut être extraite à partir des sources naturelles, par contre la synthèse de ce minéral permet d'avoir un matériau avec un rendement plus élevé. La synthèse par voie humide par la précipitation reste la méthode la plus utilisée, elle permet d'obtenir de grandes quantités d'HA avec peu de matériel [2-3].

L'élaboration des composites hydroxyapatite-polyacrylamide a été sujet de nombreuses études au but d'avoir une composition d'un matériau composite qui peut présenter plus de propriétés d'adsorption tout en gardant la structure cristalline de HA formé à l'intérieur du gel [4-5]. Les gels polyacrylamide sont considérés comme des hydrogels résistants avec une haute teneur en résistance mécanique, excellente reprise de forme ainsi que bonne propriété d'adhésion cellulaire [6]. En outre, des composites hydroxyapatite-polyacrylamide (HA/PAMH) ont été élaboré dans LAEPO par (Dr. Hanane MAHROUG, A. Mansri, et al (2019)) par précipitation in-situ de l'HA en présence du polymère par polymérisation radicalaire adiabatique [7,8]. Dans ce mémoire on a choisi le mode inverse, on a préparé le polymère acrylamide-bisacrylamide en présence de l'HA afin de former les matériaux composites.

Ce chapitre sera consacré à la description du procédé de synthèse de l'HA que nous avons préparée par précipitation, par l'ajout de l'acide phosphorique sur une suspension aqueuse de l'hydroxyde de calcium. Le gel polyacrylamide a été préparé par une polymérisation radicalaire entre les monomères acrylamide (AAM) et le réticulant bisacrylamide (MBA). Les matériaux HA/G-PAAM ont été obtenus par polymérisation in situ sous micro-onde des monomères et l'agent réticulent en présence des particules HA.

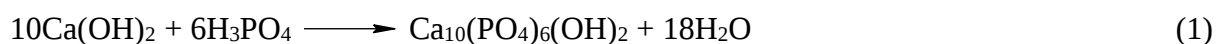
III.2. Synthèse et caractérisation de l'HA

III.2.1. Préparation de l'HA

La préparation de l'hydroxyapatite de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ c'est fait en voie humide par précipitation chimique selon le mode déjà utilisé dans notre laboratoire par Mahroug et al [12]. Les quantités des réactifs utilisées citées ci-dessous correspondent aux proportions stœchiométriques de rapport $\text{Ca/P} = 1,67$.

- Une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 (0,9 M) est obtenue par dissolution de 12,14 ml de (H_3PO_4 _ 85%) dans 200 mL d'eau ultra-pure.
- Une solution de l'hydroxyde calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été préparée par dissolution d'une quantité ($m = 22,5\text{g}$) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans 500 mL d'eau ultra-pure.

La réaction globale de la précipitation est la suivante :



La précipitation a été réalisée premièrement par la préparation d'une suspension de calcium. Pour cela, la solution de calcium préparée est laissée sous agitation pendant 24 heures à la température ambiante. Ensuite un volume de 200 mL de l'acide phosphorique (0,9 M) a été ajouté à la suspension avec un débit de 2mL/min. Le mélange obtenu est filtré sous vide, séché dans l'étuve pendant 36 heures et à 70°C et broyé en particule fine. Le pH de filtrat est neutre ce qui indique la consommation totale de l'acide phosphorique.



Figure III.1: Poudre de l'HA élaborée

III.2.2. Caractérisation de l'HA

III.2.2.1. Caractérisation par IRTF

La figure III.1 présente le spectre infrarouge HA. On note la présence d'une bande large de 2600 cm^{-1} à 3700 cm^{-1} caractéristique due à l'élongation des groupements OH de l'eau adsorbée.

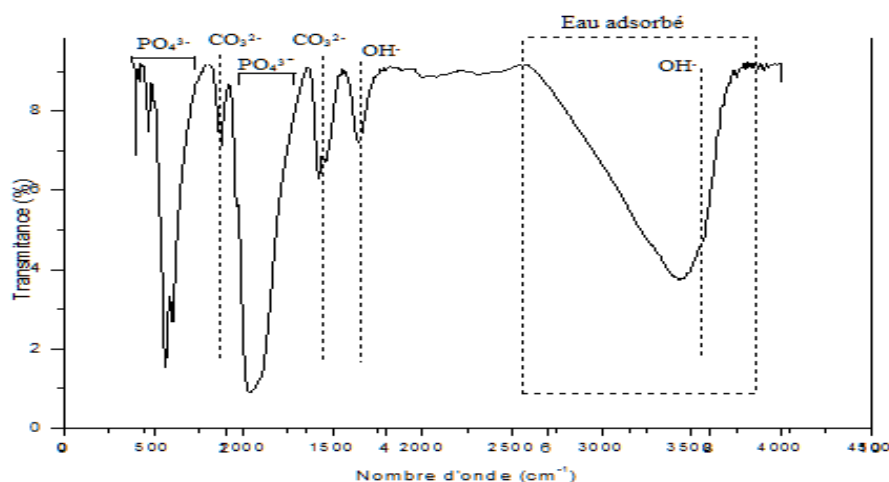


Figure III.2: Spectre IRTF de l'HA

On note aussi la présence des bandes d'absorption à 1422 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} et 875 cm^{-1} qui sont caractéristiques de groupement « C-O » des carbonates de calcium. La bande large et intense observée à 1100 cm^{-1} correspond à des ions PO_4^{3-} et le pic observé à 575 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'allongement symétrique de la liaison P-O des ions PO_4^{3-} [9,10]. Nous remarquons également un petit pic à 480 cm^{-1} attribué à la distorsion asymétrique de PO_4^{3-} [11].

III.2.2.1. Caractérisation par DRX

Le diffractogramme des rayons X relatif à la poudre HA représenté sur la figure III.2 montre des raies fines et bien cristallisées centrées à 26° , 32° , 40° , 50° et 64° correspondantes à la structure de l'HA.

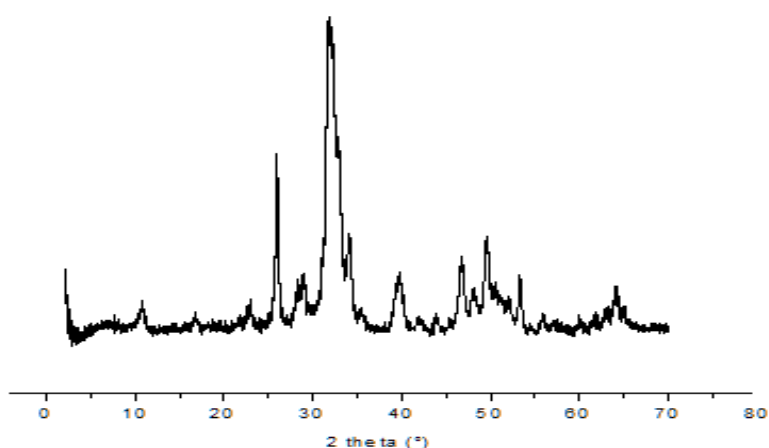


Figure III.3: Diagramme de diffraction des rayons X de HA avec $2\theta = 0,02^\circ$

Le tableau III.1 représente les paramètres, le volume de la maille cristalline et la densité d'une HA théorique et la phase HA élaboré. La comparaison des paramètres « a, b et c » donnés dans la littérature et ceux de HA préparé montre que les valeurs sont très proches.

Tableau III.1: Les propriétés de la maille cristalline de la phase HA

	a=b (Å)	c (Å)	V(Å ³)	D
HA théorique	9.432	6.881	/	/
HA élaborée	9.4256	6.8663	528.2938	3.230

III.2.2.1. L'analyse par ATG/DSC

La figure III.3 représente le thermogramme ATG/DSC de l'HA. Le thermogramme indique une perte de masse continue en fonction de la température. La perte de masse enregistrée s'effectue en deux étapes. La principale perte de l'ordre 3,95 % du poids total du matériau se fait entre 50-300°C, cette perte de masse est expliquée par la désorption des molécules H₂O adsorbées et confinées entre les grains de l'HA avec l'apparition d'un seul pic endothermique enregistré dans la DSC à 112°C. Au-delà de 776°C une faible variation de la masse de l'ordre 0,88 % attribuée à la libération du CO₂, originaire de la décomposition des carbonates de calcium en oxyde de calcium. La perte de masse à 1000°C est de 7,89 % du poids, produite par l'augmentation de la température est attribuée à la décarbonations et à la déshydratation de l'HA.

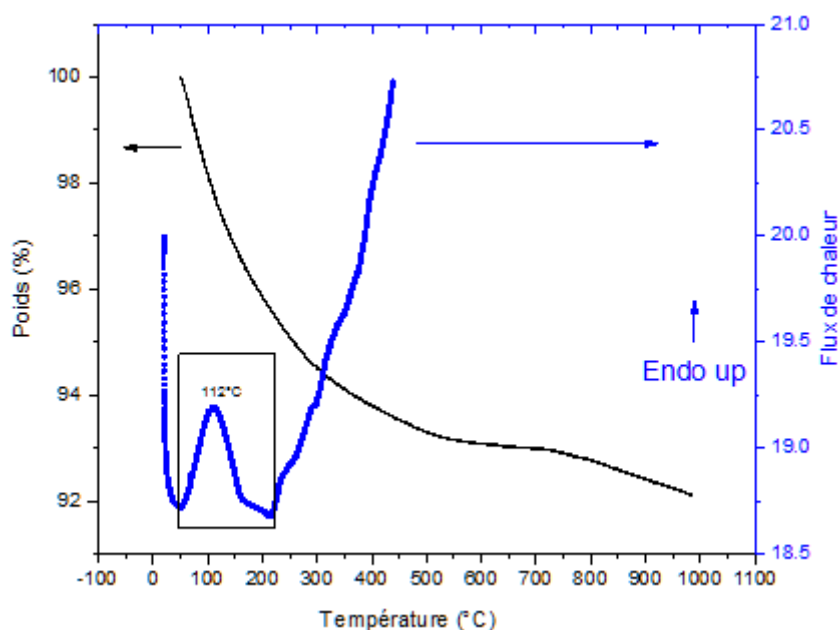


Figure III.4: Thermogramme ATG/DSC de l'HA

III.3. Synthèse de G-PAAm

La méthode utilisée pour préparer le polymère G-PAAm est la polymérisation radicalaire des monomères acrylamide en présence de N,N'-méthylène-bis-acrylamide comme réticulant sous micro-onde. La structure de l'acrylamide (AAm) et de N,N'-méthylène-bisacrylamide (MBA), ainsi que le mécanisme de la réaction ont été décrits dans *le chapitre I page 21*.

Pour atteindre notre objectif, une masse de 5g de l'acrylamide et 0.25g de N,N'-méthylène-bis-acrylamide ont été dissous dans 20 mL d'eau ultra-pure, sous agitation pendant 15 minutes avec un léger chauffage. À cette dernière solution une masse de 44mg de l'amorceur persulfate d'ammonium (APS) a été ajoutée.

Le mélange de monomères, de réticulant et de l'amorceur a été agité pendant 5 minutes afin d'homogénéiser l'ensemble des réactifs. Ensuite, la réaction a été lancée sous micro-onde. Le polymère obtenu est sous forme d'un gel, ce dernier est lavé par l'utilisation de couple (solvant/non solvant) qui est (eau/éthanol). Pour cela le G-PAAm a été mis dans le minimum d'eau ultra-pure, puis coupé sous forme des petits morceaux et mis dans l'éthanol sous agitation magnétique pour éliminer les monomères qui n'ont pas réagi, ensuite séché dans un dessiccateur.



Figure III.5: G-PAAm élaboré

III.4. Synthèse des composites HA/G-PAAm

Dans un premier temps, deux différentes quantités d'HA ($m = 1\text{ g}$ et 3 g), une quantité de 44mg de persulfate d'ammonium (APS) et 20 mL d'eau ultra-pure a été ajouté dans deux différents béchers, laissé sous agitation pendant 48 heures à la température ambiante.

Dans un second temps deux d'autres béchers contenant chacun une quantité de 5g d'acrylamide (AAm), 0.25g de réticulant (MBA) et 20 mL d'eau ultra-pure, maintenue sous agitation avec un léger chauffage pendant 15 minutes et jusqu'à la solubilisation totale.

Finalement, chaque mélange AAm-MBA a été ajouté à une solution HA-APS. Le mélange obtenu a été agité pendant 1 heure avant de lancer la réaction sous micro-onde. Les produits obtenus ont été filtrés sous vide et séchés dans un dessiccateur puis broyés en particules fines.

Les matériaux composites ont été élaborés selon la réaction (2) :

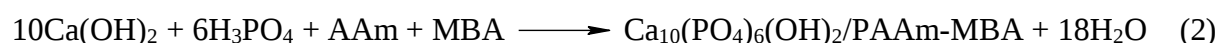


Figure III.4 : composite HA/G-PAAm (a): $m_{\text{HA}} = 1\text{g}$ et (b): $m_{\text{HA}} = 3\text{g}$

L'aspect visuel des composites HA/G-PAAm obtenus en comparant avec le gel G-PAAm, on peut remarquer que le gel seul sans HA est plus fragile et cassant par rapport aux composite. Ainsi que le HA/G-PAAm apparaît plus cohérent que l'HA seule. On remarque aussi que le composite qui contient 3g de l'HA est plus opaque que l'autre qui contient seulement 1g de l'HA.

III.3. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la méthode en voie humide par précipitation à partir de l'acide phosphorique et l'hydroxyde de calcium permet de préparer une hydroxyapatite. Dans ce chapitre nous avons pu synthétiser une poudre hydroxyapatite. L'analyse par DRX nous a permis de confirmer la formation d'une HA monophasé. Les résultats examinés par IRTF et ATG/DSC confirment la formation de l'hydroxyapatite.

Nous avons également préparé le polymère acrylamide- N,N'-méthylène-bis-acrylamide (PAAm-MBA). Par la suite, nous avons exploré la méthode permettant l'élaboration des matériaux composites Hydroxyapatite/gel polyacrylamide (HA/G-PAAm) qui repose sur la polymérisation in-situ des monomères acrylamide (AAm) et bisacrylamide (MBA) en présence de l'amorceur APS adsorbé sur différentes quantités de l'HA.

CONCLUSION
GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE :

L'objet de ce présent travail s'inscrit dans le cadre de l'élaboration des composites contenant de l'hydroxyapatite (HA) et de polymère et par la suite dans l'utilisation de ces matériaux pour la rétention des métaux lourds.

Dans La première étape de ce travail, nous avons préparé le matériau hydroxyapatite en voie humide par précipitation à partir de l'acide phosphorique sur une suspension de calcium. L'analyse réalisée par IRTF, DRX et ATG/DSC nous montre la formation d'une hydroxyapatite monophasée.

Nous nous sommes ensuite préparé un hydrogel polyacrylamide (PAAm-MBA) par une polymérisation radicalaire sous micro-onde entre les monomères acrylamide et l'agent réticulant N,N'-méthylène-bis-acrylamide en présence de persulfate d'ammonium comme amorceur.

Dans La deuxième étape de ce travail, nous avons préparé le composite Hydroxyapatite/gel polyacrylamide (HA/G-PAAm) par une polymérisation in-situ des monomères acrylamide et bisacrylamide en présence de l'amorceur APS adsorbé sur différentes quantités de l'HA.

La suite de l'étude expérimentale, qui s'agit de la caractérisation des composites préparés, l'étude de gonflement des gels que ce soit le PAAm-MBA ou bien les composites HA/G-PAAm, l'étude de la rétention des polluants métalliques par spectroscopie UV-Visible dans les solutions aqueuses par l'HA et ses composites HA/G-PAAm, n'a pas pu être réalisée, et cela est dû au fait que le laboratoire de recherche s'est fermé à cause de la crise sanitaire COVID-19.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

- [1] Z. Rahman, V. P. Singh; Environ Monit Assess; 191 (2019) 419
- [2] Z. He, X. Yang, P. Stoffella; Journal of Trace Elements in Medicine and Biology; 19 (2005) 439-448
- [3] V. B. Yadav, R. Gadi, S. Kalra; Journal of Environmental Management; 232 (2019) 803-817
- [4] N. E. Ibisi, C. A. Asoluka; Chemistry International; 4 (2018) 52-59
- [5] Q. Zhao, Y. Gao, Z. Ye; Vacuum; 95 (2013) 71-75
- [6] N. Narwade, S. Khairnar, V. Kokol; Journal of Polymers and the Environment; 26 (2018) 2130-2141
- [7] M. R. Mucalo; Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications; 14 (2015) 307-342
- [8] B. Cengiz, Y. Gokce, N. Yildiz, Z. Aktas, A. Calimli; Physicochemical and Engineering Aspects; 322 (2008) 29-33
- [9] R. J. Sun, J. H. Chen, T. T. Fan, D. M. Zhou, Y. J. Wang; Environmental Science and Pollution Research; 25 (2018) 73-80
- [10] D. Baybas, U. Ulusoy; Journal of Solid State Chemistry; 194 (2012) 1-8
- [11] C. J. Zhang, M. Hu, Q. F. Ke, C. X. Guo, Y. J. Guo, Y. P. Guo; Journal of Hazardous Materials; 386 (2020) 121999
- [12] Y. Guan, W. Cao, H. Guan, X. Lei, X. Wang, Y. Tu, A. Marchetti, X. Kong; Physicochemical and Engineering Aspects; 548 (2018) 85-91

CHAPITRE I

- [1] B. Cengiz, Y. Gokce, N. Yildiz, Z. Aktas, A. Calimli; Physicochemical and Engineering Aspects; 322 (2008) 29-33
- [2] S. Jahan, M. Yousuf, A. Mollah, S. Ahmeda, A. Susan; Materials Today: Proceedings; 4 (2017) 5497-5506
- [3] N. Eliaz, N. Metoki; Materials; 10 (2017) 334
- [4] A. Märten, P. Fratzl, O. Paris, P. Zaslansky; Biomaterials; 31 (2010) 5479-5490
- [5] M. Sadat-Shojai, M. Khorasani, E. Khoshdargi, A. Jamshidi; Acta Biomaterialia; 9 (2013) 7591-7621

- [6] C. Ergun; Journal of the European Ceramic Society; 28 (2008) 2137–2149
- [7] P. G. Koutsoukos, G. H. Nancollas; Colloids and Surfaces; 17 (1986) 361-370
- [8] J. Webster, C. Ergun, H. Doremus, R. Bizios; J Biomed Mater Res; 59 (2002) 312-317
- [9] J. L. Lacout, A. Nounah, M. Ferhat; Ann. Chim. Sci. Mat; 23 (1998) 57-60
- [10] A. Yasukawa, M. Kidokoro, K. Kandori, T. Ishikawa; Journal of colloid and interface science; 191(1997) 407–415
- [11] S. E. Champion, D. Bernache-Assollant, J. Laval; J. Am. Ceram. Soc; 84 (2011) 359–366
- [12] H. Morgan, R.M. Wilson, J. C. Elliott, P. Dowker, P. Anderson; Biomaterials; 21 (2000) 617-627
- [13] S. Best, A. Porter, E. Thian, J. Huang; Journal of the European Ceramic Society; 28 (2008) 1319–1327
- [14] B. O. Fowler; Journal of Inorganic Chemistry; 13(1974) 194-207
- [15] J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang, H. Yan; Ceramics International; 29 (2003) 629–633
- [16] C. S. Chai, K. A. Gross, B. Ben-Nissan; Biomaterials; 19 (1998) 2291-2296
- [17] N. Hijon, M. V. Cabanas, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Reg; Chem. Mater; 16 (2004) 1451-1455
- [18] W. Weng, J.L. Baptista; Biomaterials; 19 (1998) 125-131
- [19] M. Jarcho, C. H. Bolen, R.H.Doremus; Journal of the Materials Science; 11 (1976) 2027-2035
- [20] M. R. Mucalo; Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications; 14 (2015) 307-342
- [21] L. Hench; J. Am. Ceram. Soc; 74(1991) 510-1487
- [22] R. R. Sheha; Journal of Colloid and Interface Science; 310 (2007) 18–26
- [23] A. Benmoussa, C. Delaurent; L. Lacout; Journal of Chromatography; 731(1996) 153-160
- [24] J. J. Jeanjean, J.C. Rouchaud, L. Trains, M. Fedoroff; Radioanal. Nucl. Chem. Lett; 201 (1995) 529- 539
- [25] K. H. Choy, G. Mckay; Chemosphere; 60 (2005) 1141–1150
- [26] N. Narwade, S. Khairnar, V. Kokol; Journal of Polymers and the Environment; 26 (2018) 2130-2141
- [27] J. Li, H. Zheng, H. Lin, B. Zhang, J. Wang, T. Lic, Q. Zhang; Chinese Journal of Polymer Science; 37 (2019) 1234–1247
- [28] A. Ragab, I. Ahmed, D. Bader; Molecules; 24 (2019) 847

- [29] A. Peppas; An Introduction to Materials in Medicine 2nd edition, Academic Press New York; (2004) 100-107
- [30] M. Florke, E. Kynast, I. Barlund, S. Eisner, F. Wimmer, J. Alcamo; Global Environmental Change; 23 (2013) 144–156
- [31] A. Patel, K. Mequanint; Hydrogels Biomaterials, In Reza Fazel, P. editor, Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges; (2011) chapter 14
- [32] M. Shewan, R. Stokes; Journal of Food Engineering; 119 (2013) 781–792
- [33] K. Wang, X. Xu, Y. Wang, X. Yan, G. Guo, M. Huang, F. Luo, X. Zhao, Y. Wei, Z. Qian; International Journal of Pharmaceutics; 389 (2010) 130–138
- [34] M. Yallapu¹, M. Jaggi, C. Chauhan; Drug Discovery Today; 16 (2011) 457-463
- [35] R. Saunders, B. Vincent; Advances in Colloid and Interface Science; 80 (1999) 1-25
- [36] D. Pamfil, C. Vasile; Nanogels of Natural Polymers. Gels Horizons: From science to Smart Materials; (2018) 71-110
- [37] N. Zhang, R. Wardwell, A. Bader; Pharmaceutics; 5 (2013) 329-352
- [38] W. E. Funke; J. Coat. Tech; 69 (1988) 767
- [39] M. J. Murray, M. J. Snowden; Advances in Colloid and Interface Science; 54 (1995) 73-91
- [40] S. Kim, Y. Bae, T. Okano; Pharmaceutical Research; 9 (1992) 283-290
- [41] H. Tokuyama, A. Kanehara; Langmuir; 23 (2007) 11246-11251
- [42] T. Tanaka, J. Fillmore; J. Chem. Phys; 70 (1979) 1214-1218
- [43] C. Özeroglu, A. Birdal; Express Polymer Letters; 3 (2009) 168-176
- [44] X. Zhang, Y. Yang, T. Chung, K. Ma; Langmuir; 17 (2001) 6094-6099
- [45] T. Serizawa, K. Wakita, M. Akashi; Macromolecules; 35(2002) 10-12
- [46] G. Pizzorusso, E. Fratini, J. Eiblmeier, R. Giorgi, D. Chelazzi, A. Chevalier, P. Baglioni; Langmuir; 28 (2012) 3952–3961
- [47] W. Mahde, D. Radia, S. Jasim, O. Jamel; J. Pharm. Sci. & Res; 10 (2018) 2850-2854
- [48] V. Djoković, P. S. Nair, T. Radhakrishnan, A. S. Luyt; XVI National Symposium on Condensed Matter Physics, Sokobanja; (2004) 74-77
- [49] D. Baybas, U. Ulusoy; Journal of Solid State Chemistry; 194 (2012) 1-8
- [50] E. Carretti, L. Deia, G. Weiss; Soft Matter; 1(2005) 17–22

- [51] T. Kurniawan, Y. Chan, W. H. Lo, S. Babel; Chemical Engineering Journal; 118 (2006) 83–98
- [52] E. Pfefferkorn; Journal of Colloid and Interface Science; 216 (1999) 197
- [53] A. S. Chardi, J. Nadal; Chemosphere; 68 (2007) 703–711
- [54] Q. Wang, Z. Yang; Environmental Pollution; 218 (2016) 365-385
- [55] M. W. Cyrille, M. Albert, B. M. Floribert, T. Ondas; International Journal of Innovation and Applied Studies; 26 (2019) 826-835
- [56] Z. Rahman, V. P. Singh; Environ Monit Assess; 191 (2019) 419
- [57] Y. Shim, S. Lee, S. Lee, S. Jeon, S. Park, S. Shin, K. Lee, W. Goo, B. Kim, Y. Chung; Journal of Agricultural Chemistry and Environment; 3 (2014) 130-138
- [58] G. Mance; Pollution Threat of Heavy Metals In Aquatic Environments. 1st edition, New York (1987)
- [59] B. J. Alloway, D. C. Ayres; Chemical Principles of Environmental Pollution. 2nd edition, New York (1997)
- [60] G. S. Plumlee, T. L. Ziegler; The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: Environmental Geochemistry. 1st edition, Oxford (2005)
- [61] S. K. Gunatilake; Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies; 1 (2015) 2912-1309
- [62] J. E. Fergusson, R. W. Hayes, T. S. Yong, S. H. Thiew; New Zeland journal of science; 23 (1980) 293- 310
- [63] V. Kislenko, Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis. Edition Dekker, New York (2002)
- [64] C. Anselme, E. P. Jacobs; Water Treatment Membrane Processes. McGraw-Hill, New York (1996)
- [65] S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-319

CHAPITRE II

- [1] R. Das, M. Eaqub Ali, S. Hamid; Rev. adv. Mater. Sci; 38 (2014) 95-109
- [2] E. Mahdi, M. Hamdi, M. MeorYusoff, P. Wilfred; Adv. Mater. Res; 620 (2013) 179-185

- [4] H.H. R. Schor, E.L. Teixeira; J. Chem. Ed; 71 (1994) 771-774
- [3] A. Fouzia, D. Karim, M. Laurent, D. Hassen; Plate-forme microscopique de l'Université de Picardie Jules Verne; (2008)
- [5] R. Meyer, C. Denier; Phys. Bull; 784 (1996) 895-908
- [6] A. S. Bernard, S. Clède, M. Emond, H. Morrin-Soyer, J. Quérard; Techniques expérimentales en Chimie, 2 ème édition, Broché (2014)
- [7] W. Mantele, E. Deni; Spectrochimica Acta; 173 (2017) 965-968

CHAPITRE III

- [1] R. J. Sun, J. H. Chen, T. T. Fan, D. M. Zhou, Y. J. Wang; Environmental Science and Pollution Research; 25 (2018) 73–80
- [2] N. Narwade, S. Khairnar, V. Kokol; Journal of Polymers and the Environment; 26 (2018) 2130-2141
- [3] D. Bernache-Assolant, A. Ababou, E. Champion, M. Heughebaert; J. Eur. Cer. Soc; 23 (2003) 229–241.
- [4] D. Baybas, U. Ulusoy; Journal of Solid State Chemistry; 194 (2012) 1-8
- [5] T. Yokoi, M. Kawashita, K. Kikuta, C. Ohtsuki; Materials Science and Engineering C; 30 (2010) 154–159
- [6] J. Mater; Journal of Materials Chemistry B; 1 (2013) 1755-1764
- [7] H. Mahroug; thèse de doctorat en chimie; Université Abou Bekr Belkaid TLEMCEM (2019)
- [8] A. Mansri, H. Mahroug, F. Dergal; Turkish Journal of Chemistry; 43 (2019) 213-228
- [9] A. Balamurugan, J. Michel, J. Fauré, H. Benhayoune, L. Wortham, G. Sockalingum, V. Banchet, S. Bouthors, D. Laurent-Maquin, G. Balossier; Ceramics Silikat; 50 (2006) 27-31
- [10] H. Varma, S. S. Babu; Ceramics International; 31 (2005) 109-114
- [11] X. Guo, H. Yan, S. Zhao, Z. Li, Y. Li, X. Liang; Advanced Powder Technology; 24 (2013) 1034-1038
- [12] H. Mahroug, A. Mansri, F. Dergal; Roumanian journal of chemistry; 64 (2019) 277-286

RÉSUMÉ

ملخص

يهدف العمل المنجز إلى تحضير مواد مختلفة و هي: HA, PAAm/MBA و HA/G-PAAm. تم الحصول على مادة HA عن طريق تفاعل الترسيب بين هيدروكسيد الكالسيوم و حمض الفوسفوريك . تم تمييز و معاينة مادة HA من حيث تركيبها و خصائصها الحرارية ، باستخدام تقنيات DRX, IRTF و ATG/DSC . تم الحصول على هلام بولي أكريلاميد من خلال التفاعل بين مونومر الأكريلاميد (AAm) و عامل التشابك ميثيلين بيس اكريلاميد (MBA). تم الحصول على مركبات HA/G-PAAm عن طريق البلمرة الجذرية في الميكروويف لمونومرات الأكريلاميد و رابط المتشابك (MBA) في وجود بادئ (APS) الممتص على سطح (HA). تختلف المواد المركبة المعدة في كمية (HA) **الكلمات المفتاحية:** هيدروكسيباتيت , هلام , مركب , امتصاص .

Résumé

Le présent travail décrit la préparation de différents matériaux : HA, PAAm/MBA et HA/G-PAAm. Le matériau HA a été obtenu par réaction de précipitation entre l'hydroxyde de calcium et l'acide phosphorique. Le matériau HA a été caractérisé à l'aide des techniques IRTF, DRX et ATG/DSC. Le gel polyacrylamide a été obtenu par une réaction entre le monomère acrylamide (AAm) et l'agent réticulant N,N'-méthylène-bis-acrylamide (MBA). Les composites HA/G-PAAm ont été obtenus par une polymérisation radicalaire sous micro-onde des monomères acrylamide et le réticulant MBA en présence de l'amorceur APS adsorbé à la surface de l'HA. Les composites préparés se différencient entre eux par la quantité de HA.

Les mots clés : Hydroxyapatite, gel, composite, adsorption

Abstract

The present work describes the preparation of different materials: HA, PAAm / MBA and HA / G-. The HA material was obtained by precipitation reaction between calcium hydroxide and phosphoric acid. The HA material was characterized using IRTF, DRX and ATG / DSC techniques. The polyacrylamide gel was obtained by a reaction between acrylamide monomer (AAm) and the crosslinking agent N, N'-methylene-bis-acrylamide (MBA). The HA / G-PAAm composites were obtained by a radical polymerization in microwave of acrylamide monomers and the MBA crosslinking agent in the presence of the APS initiator adsorbed on the surface of the HA. The composites prepared differ from each other in the amount of HA.

Keywords: Hydroxyapatite, gel, composite, adsorption