



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

Melle BOUAZZAOUI Lamia Soundous

Sur le thème

Préparation des composites phosphates de calcium/Polymère « Application à l'adsorption des colorants »

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

Mr BENABADJI Kamel Ismet	M.C.A	Université de Tlemcen	Président
Mme BELKAID ép. BOUHADJER Soraya	M.C.B	ESSA. Tlemcen	Encadrante
Mr BOURAS Brahim	M.C.A	Université de Tlemcen	Examinateur
Mme BENHACHEM Fatima Zohra	M.C.B	CUM. Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

Dédicace

À

Celui que tout devient possible mon héros papa

Mon exemple de vie chérie maman

Mes chères frères Mohamed et Taha

Mes adorables sœurs Aya et Alaa

Ma famille

Mes amis

Tous ceux qui nous sont chers

Je dédie ce travail.

Remerciements

*A ce stade de ma vie estudiantine, et à l'occasion de la présentation de mon mémoire de master, j'ai l'honneur et le devoir d'exprimer mes louanges absolues à **ALLAH**, le tout-puissant, qui m'a donné de la force pour que je puisse terminer mon étude.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen, Algérie sous la direction de Monsieur le professeur **K. MEDJAHED**.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude à mon encadreur Madame **S. BELKAID**, Maitre de conférence A l'école supérieure en science appliquées Tlemcen, pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt et de patience et pour leurs suivis et leur conseils judicieux.*

*Mes remerciements les plus chaleureux vont à mon Co-encadreur Mademoiselle **H. MAHROUG**, maitre-assistante au centre universitaire de Tissemsilt, les mots ne suffisent pas pour lui faire connaître ma reconnaissance d'avoir Coencadré mon travail merci et merci beaucoup pour votre soutien et patience et vos encouragements.*

*Je suis honorée que Monsieur **I. BENABADJI** de m'avoir fait l'honneur de consacrer son temps précieux à la lecture de ce manuscrit, et pour avoir accepté de présider le jury de cette mémoire. J'adresse mes vifs et sincères remerciements à Monsieur **B. BOURAS** et Madame **F. BENHACHEM** de m'avoir accordé leurs temps afin d'examiner et juger ce travail.*

*Je souhaite exprimer mes remerciements les plus sincères et ma reconnaissance intégrale à tous mes enseignants qui m'ont aidé et contribué au meilleur accueil pendant ces deux ans de master: **Mr B. BOURAS, Mr I. BENABADJI, Mr L. TENNOUGA, Mr K. MEDJAHED, Mme S. BELKAID, Mr T. HOCINE**.*

Mes sincères remerciements vont également à mes collègues du master, ma deuxième famille ... vous êtes les meilleurs, je vous aime.

*Je désire remercier tous les membres de laboratoire LAEPO, surtout l'ingénieur de laboratoire et tous les doctorants pour l'apport de la bonne humeur, pour leur savoir et leurs conseils : **Sanaa, Ali et Zakarya**.*

SOMMAIRE

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 01

Chapitre I: Synthèse Bibliographique

I.1. Les phosphates de calcium.....	04
I.1.1. Hydroxyapatite.....	04
I.1.2. Structure de l'Hydroxyapatite stœchiométrique.....	05
I.1.3. Synthèse de l'Hydroxyapatite.....	05
I.1.3.1. Voie sèche.....	05
I.1.3.2. Voie humide.....	06
I.1.4. Propriétés et caractéristiques.....	08
I.1.4.1. Solubilité de l'hydroxyapatite.....	08
I.1.4.2. Substitutions ioniques et propriétés d'adsorption.....	09
I.1.4.3. Stabilité thermique de l'hydroxyapatite.....	09
I.1.4.4. Propriétés mécaniques.....	10
I.1.5. Application.....	11
I.1.6. Les composites hydroxyapatite-polymère.....	11
I.2. L'amidon.....	12
I.2.1. Définition et structure de l'amidon.....	12
I.2.2. Composition chimique de l'amidon.....	12
I.2.2.1. Amylose.....	12
I.2.2.2. Amylopectine.....	13
I.2.3. Extraction et morphologie de l'amidon.....	14
I.2.4. Propriétés de l'amidon.....	16
I.2.4.1. Cristallinité.....	16
I.2.4.2. Propriétés hydro-thermiques.....	18
I.2.4.3. Réactivité chimique et les modifications de l'amidon.....	18
I.2.5. Effet du pH sur l'amidon.....	19
I.2.6. Applications.....	20
I.3. Les colorants.....	21
I.3.1. Classification des colorants.....	22
I.3.2. Toxicité des colorants.....	22
I.3.3. Méthodes de traitement des colorants.....	23
I.4. Adsorption.....	24
I.4.1. Mécanisme d'adsorption.....	25

I.4.2. Les facteurs influençant l'adsorption.....	25
I.4.3. Cinétique d'adsorption.....	26
I.4.4. Isothermes d'adsorption.....	26
I.4.5. Adsorption des colorants par les matériaux hydroxyapatite en milieu aqueux.....	28
Références bibliographiques.....	30

Chapitre II : Techniques De Caractérisation

II.1. La diffraction des rayons X (DRX).....	33
II.1.1. Définition.....	33
II.1.2. Principe.....	33
II.1.3. Loi de Bragg.....	34
II.2. Analyse Thermogravimétrique couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage.... (ATG/CDB ou ATG/DSC)	35
II.2.1. Définition.....	35
II.2.2. Principe.....	35
II.3 La Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF).....	37
II.3.1 Définition.....	37
II.3.2 Principe.....	38
II.4 La Spectroscopie ultra-violet visible (UV-VIS).....	39
II.4.1. Théorie.....	40
II.4.2 Principe.....	42
II. 5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	42
II.5.1 Définition.....	42
II.5.2 Principe.....	43
II.6. Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	44
II.6.1 Définition.....	44
II.6.2 Principe.....	45
Références bibliographiques.....	46

Chapitre III : Élaboration Et Caractérisation Des Matériaux

III.1. Introduction.....	47
III.2. Synthèse de l'hydroxyapatite.....	47
III.3. Synthèse des composites HA/amidon.....	48
III.4. Caractérisations de l'hydroxyapatite (HA).....	48
III.4.1. Caractérisation par DRX.....	48
III.4.2. Caractérisation par IRTF.....	49

III.4.3. Caractérisation par couplage ATG/DSC.....	50
III.4.4. Caractérisation par MEB.....	51
III.4.5. Caractérisation par BET.....	53
III.5. Conclusion.....	54
Références bibliographiques.....	55
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	56

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

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

B.E.T : Brunauer, Emmett et Teller

BM : Bleu de méthylène.

CP : Phosphate de calcium.

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.

H₃PO₄ : Acide phosphorique.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

m (g ou mg) : Masse.

pH : Potentielle d'hydrogène.

UV-VIS : Spectroscopie ultra-violet visible.

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

λ (nm) : Longueur d'onde

U (cm⁻¹) : Nombre d'onde

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1: Maille de l'hydroxyapatite selon le plan (001)	05
Figure I.2: La dégradation thermique de l'HA stœchiométrique	10
Figure I.3: Structure chimique de l'amidon	12
Figure I.4: Structure chimique de l'amylose	13
Figure I.5: Structure chimique de l'amylopectine	13
Figure I.6: (i): chaîne ramifiée d'amylopectine; (ii): structure arborescente d'amylopectine	14
Figure I.7: Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage	15
Figure I.8: Structure et organisation de l'amidon. (a) image SEM d'un granule d'amidon (b) granule d'amidon constitué de cercles de croissance concentriques alternativement semi-cristallin et amorphe; (c) modèle de distribution de la chaîne	16
Figure I.9: Organisation superhéliçoïdale des lamelles cristallines (Oostergetel et Van Bruggen, 1993). (A) Organisation de la molécule d'amylopectine dans la superhéliçe, (B) Représentation schématique du modèle lamellaire héliçoïdal	17
Figure I.10: Différents états du grain d'amidon placé en excès d'eau en fonction de la température	18
Figure I.11: Méthodes de modification de l'amidon	19
Figure I.12: Domaines d'absorption de la lumière visible	21
Figure I.13: Exemple de groupe chromophore et auxochrome de colorant de type azoïque	21
Figure I.14: Classification des colorants	22
Figure I.15: L'adsorption (a) chimique, (b) physique	24
Figure I.16: Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide. 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- migration en surface	25
Figure I.17: Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure	27
Figure I.18: Représentation graphique a) l'attraction électrostatique, b) la répulsion	29

Chapitre II

Figure II.1: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d	34
Figure II.2: Dispositif de chauffage utilisé dans l'analyse ATG/DSC	36
Figure II.3: Grands domaines du spectre électromagnétique, par longueur d'onde (nm)	37
Figure II.4: Représentation schématique des composantes de IR	39
Figure II.5: Phénomène d'absorption et d'émission de l'énergie dans un système atomique	39
Figure II.6: Représentation schématique des différents niveaux de transitions électroniques	40
Figure II.7: Les principaux composants du spectrophotomètre UV-VIS	42
Figure II.8 : Les éléments du Microscope électronique à balayage DOC JOEL	44
Figure II.9: Eléments essentiels d'une installation volumétrique classique BET	45

Chapitre III

Figure III. 1: Spectre DRX de l'hydroxyapatite	48
Figure III.2 : Spectre IRTF de l'hydroxyapatite	49
Figure III.3 : Spectre ATG/DSC de l'hydroxyapatite	51
Figure III.4 : Résultats de MEB (a) l'HA ; (b) Ca(OH)_2 à $10 \mu\text{m}$ et résultat EDX (c) de l'HA	52
Figure III.5 : Isothermes de sorption de l'azote N_2 à 77 K de l'hydroxyapatite	53

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1: Les différents phosphates de calcium usuels	04
Tableau I.2 : Quelques produits de solubilité (K_{sp}) de l'HA disponible dans la littérature	08
Tableau. I.3 : Substitutions possibles dans la maille apatitique	09
Tableau I.4 : Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques de la céramique HA et de l'os cortical	11
Tableau I.5 : Caractéristiques principales des amidons	15
Tableau I.6 : Maille cristalline des allomorphes A et B de l'amidon	17
Tableau I.7 : Les principaux groupes chromophores et Auxochromes	22
Tableau I.8 : Les facteurs influençant l'adsorption	25

Chapitre II

Tableau II.1: Les différents facteurs affectant de la courbe ATG/DSC	37
---	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Les propriétés de la maille cristalline de la phase HA théorique et élaborée	49
Tableau III.2 : Bandes d'absorption infrarouges caractéristiques de l'HA	50
Tableau III.3: Tableau récapitulatif des résultats BET, surface spécifique (S_p (m^2/g)), volume poreux (V_p (cm^3/g)), rayon maximal des pores (R_{max} (nm))	53

Introduction Générale

Introduction générale

La science des biomatériaux est l'un des domaines les plus passionnants et un axe de recherche important. Dans un premier temps, les matériaux biologiques développés devaient être inertes et biocompatibles, pour ne pas endommager les tissus biologiques traités. De nos jours, l'objectif principal est de développer des biomatériaux biodégradables, une fois leurs effets terminés, le matériau se dégradera, laissant place aux tissus naturels.

Au cours des deux dernières décennies, de nouvelles céramiques comme le phosphate de calcium ont apparus dans le domaine des biomatériaux, Parmi les phosphates de calcium les apatites qui ont une structure apatitique et qui présentent un grand intérêt dans divers domaines tels que l'industrie, la biologie, l'environnement et la santé.

Parmi les apatites, l'hydroxyapatite (HA) de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, en raison de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité et sa composition chimique très similaire à l'os du corps humain, l'HA est largement utilisée dans le domaine médical et dentaire [1], l'HA semble être le matériau céramique le plus approprié pour la construction de tissus osseux artificiels. Malheureusement, les propriétés mécaniques des céramiques d'HA pures sont médiocres et leur fragilité limite son utilisation. Les applications médicales sont limitées aux petits implants non chargés mécaniquement, aux revêtements, aux poudres et aux implants poreux peu chargés. Afin d'obtenir des biomatériaux intelligents, une grande attention a été portée aux composites de HA en conjugaison avec différents matériaux polymères biodégradables tels que le collagène, la gélatine, le chitosan et l'amidon.[2]

Les tendances actuelles de l'industrie manufacturière utilisent les biocomposites qui s'appuie sur des matériaux purement naturels qui sont à la fois bon marché et biodégradable, les experts prévoient une croissance exponentielle au cours des prochaines années. [3]

En particulier l'amidon qui se révèle le plus attractif économiquement par rapport à d'autres polymères biodégradables [4]. Par conséquent, l'amidon serait utilisé comme biopolymère prometteur dans les jours à venir, sa nature facilite une forte adhérence avec le HA [2]. Un matériau composite composé d'amidon et d'HA suscite l'intérêt en raison de sa biocompatibilité, de la disponibilité de l'amidon en quantités massives et de ses propriétés environnementales bénignes [5].

Introduction générale

L'industrialisation rapide a eu un effet néfaste sur l'environnement ainsi que la santé humaine. Les rejets de l'industrie du textile qui est principalement utilisée dans la teinture qui est utilisée dans de nombreux domaines tels que la cosmétique, l'alimentation, les produits pharmaceutiques et les tanneries dans les poussières [6]. La molécule de colorant contient une structure chimique complexe qui la rend difficile à biodégrader [6].

En raison de la disponibilité de plusieurs adsorbants tels que les adsorbants naturels, l'adsorption semble être une technique prometteuse. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des biomatériaux moins coûteux et largement disponibles. En effet, l'efficacité de cette technique dépend principalement de la nature du support utilisé comme adsorbant, de son abondance, etc [7].

L'utilisation des adsorbants à base du composite HA/amidon pour l'élimination des colorants n'ayant jamais été étudiés par d'autres auteurs. C'est pour cela cette étude envoyée au préalable visait pour la première fois à fabriquer des biocomposites à base HA/amidon afin de contribuer à la valorisation de ces deux biomatériaux dans le domaine de l'environnement.

Dans le cadre de la préparation des biomatériaux composites, ce mémoire s'articule autour de trois parties dont nous précisons brièvement le contenu ci-dessous:

- * Le premier chapitre consiste à présenter en une synthèse bibliographique portant sur les données essentielles du phosphate de calcium, Amidon, les colorants et l'étude des théories d'adsorptions.
- * Le second chapitre est dédié à la description des techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail.
- * Le dernier chapitre présente la synthèse des matériaux hydroxyapatite et le composite hydroxyapatite/amidon et leurs caractérisations par les différentes techniques : IRTF, DRX, UV et ATG/DSC afin de confirmer la formation de la structure de l'hydroxyapatite durant la synthèse.

Une conclusion générale viendra à la fin du mémoire pour mettre la lumière sur les résultats trouver dans ce travail et les perspectives quand veut les réaliser prochainement et qui représente la partie expérimentale non réalisée due à la crise sanitaire du COVID 19.

Références bibliographiques

- [1] M. N. Ștefănuț, A. Căta, D. Roșu, M. Milea, I.M.C. Ienașcu; Rev. Roum. Chim; 62 (2017) 481-487.
- [2] M. Meskinfam, M. A. S. Sadjadi, H. Jazdarreh, K. Zare; J. Biomed. Nanotechnol; 7 (2011) 455-459.
- [3] M. R. Nichols; Reinf. Plast; (2020) 1-2doi: 10.1016/j.repl.2020.02.004.
- [4]S. Pramanik, P.Agarwala,k. Vasudevan, k. Sarkar; J. Appl. Polym. sci; 48913 (2019) 1-11.
- [5] K. Okuda, K. Hirota, T. Mizutani, Y. Aoyama; Results Mater; (2019)
doi: 10.1016/j.rinma.2019.100035
- [6] S. Pai, M. S. Kini, R. Selvaraj; Environ. Sci. Pollut. Res; (2019) doi: 10.1007/s11356-019-07319-9.
- [7] K. Medjahed, L. Tennouga, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti, J. Desbrières; Res. Chem. Intermed; 39 (2013) 3199-3208.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I.1. Les phosphates de calcium

La plupart des études sur les apatites se sont concentrées sur les phosphates de calcium (CP) qui présentent une classe unique de systèmes de diffusion en raison de leur large gamme de propriétés telles que la facilité de fonctionnalisation, la biocompatibilité et la bioactivité. Les apatites constituent donc une grande famille de composés inorganiques isomorphes. Suivant le rapport molaire Ca/P [1], on distingue différents types de phosphates de calcium regroupés dans le tableau suivant

Tableau I.1: Les différents phosphates de calcium usuels

Ca/P	La formule	Le nom
0,5	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	Phosphate monocalcique anhydre (MCPA) Phosphate monocalcique monohydraté (MCPM)
1	CaHPO ₄ .2H ₂ O CaHPO ₄ Ca ₂ P ₂ O ₇	Phosphate dicalcique dihydraté ou Brushite (DCPD) Phosphate dicalcique anhydre ou Monétite (DCPA) Pyrophosphate de calcium (CPP)
1,33	Ca ₈ (PO ₄) ₄ (HPO ₄) ₂ .5H ₂ O Ca ₈ (PO ₄) _{3,5} (HPO ₄) _{2,5} (OH) _{0,5} Ca ₈ (PO ₄) ₂ (HPO ₄) ₄ .nH ₂ O	Phosphate octocalcique triclinique (OCPt) Phosphate octocalcique apatitique (OCPa) Phosphate octocalcique amorphe (OCPam)
1,5	Ca ₃ (PO ₄) ₂ Ca ₉ (PO ₄) ₅ (HPO ₄) ₁ .OH Ca ₉ (PO ₄) ₆ .nH ₂ O	Phosphate tricalcique (TCP) Phosphate tricalcique apatitique (TCPa) Phosphate tricalcique amorphe
1,67	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Hydroxyapatite (HA)
2	Ca ₄ (PO ₄) ₂	Phosphate tétracalcique (TTCP)

I.1.1. Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HA) est le biomatériau inorganique le plus ingénieux utilisé pour les applications biomédicales due à sa similarité au composant inorganique de l'os et les dents [2]. L'HA est un minéral naturel du phosphate de calcium de la famille des apatites (A₁₀(BO₄)₆X₂). elle a la formule général suivante Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ [3] ou A présente un cation bivalent (Ca²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺...), BO₄ un groupement anionique trivalent (PO₄³⁻, VO₄³⁻, ASO₄³⁻...), et X un anion monovalent (OH⁻, Cl⁻, F⁻...).

I.1.2. Structure de l'Hydroxyapatite stœchiométrique

L'hydroxyapatite stœchiométrique se cristallise dans le système hexagonal dont les paramètres cristallographiques sont : $a = b = 9,432 \text{ \AA}$; $c = 6,881 \text{ \AA}$; $\beta = 120^\circ$ [4]. La maille cristalline contient un motif $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Le squelette cristallin est constitué un arrangement d'un système tétraèdre PO_4^{3-} quasi compact, dans lequel tous les PO_4^{3-} sont cristallographiquement équivalents. La projection selon le plan (001) de la maille (Figure I.1) montre deux types de tunnels parallèles à l'axe c. Le premier tunnel (Tunnel I) d'un diamètre de $2,5 \text{ \AA}$ est entouré de 6 groupes PO_4^{3-} et il est occupé par des ions Ca^{2+} (site Ca I), tandis que le second (Tunnel II) d'un diamètre de $3,4 \text{ \AA}$, est formée de 6 ions calciums (Ca II). Le tunnel II est occupé aussi par des ions hydroxydes OH, dont la liaison OH est parallèle à l'axe c. Ces tunnels permettent l'échange d'ions et le stockage de petites molécules telles que O_2 , H_2O [5].

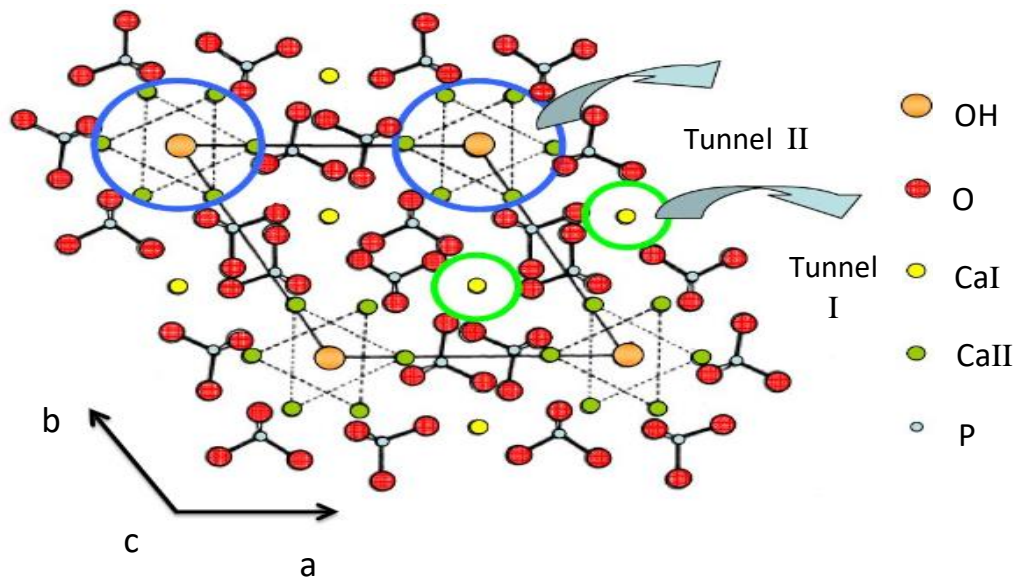


Figure I.1: Maille de l'hydroxyapatite selon le plan (001)

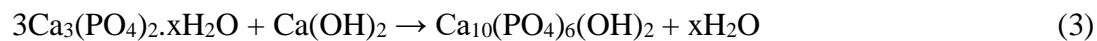
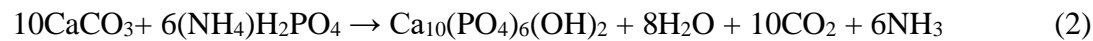
I.1.3. Synthèse de l'Hydroxyapatite

La synthèse de l'HA se fait toujours à partir d'une source des cations Ca^{2+} et une source des anions PO_4^{3-} sous des conditions opératoires bien déterminées. Nous pouvons classer les différentes méthodes de préparations de l'HA en deux principales voies qui sont la voie sèche et la voie humide.

I.1.3.1. Voie sèche

La voie sèche ne nécessite l'utilisation d'aucun solvant. Les caractéristiques d'une poudre synthétisée par cette voie ne sont pas fortement influencées par les paramètres du

procédé. Par conséquent, cette méthode convient à une large production de la poudre HA car elle ne nécessite pas un contrôle précis des conditions opératoires [6,7]. Les réactions de 1 jusqu'à 3 représentent des exemples de la synthèse par voie sèche:



Parmi les méthodes sèches, il y a la synthèse à l'état solide (solide-solide), elle consiste en général à porter à haute température un mélange réactionnel homogène composé de divers sels et/ou oxydes solides contenant les anions et les cations choisis en proportions optimisées [8].

I.1.3.2. Voie humide

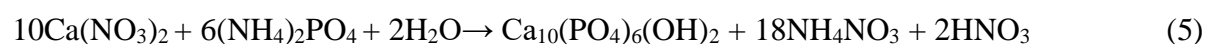
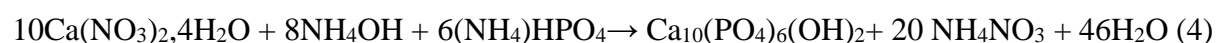
La synthèse chimique par voie humide est la méthode la plus utilisée, pour l'obtention des particules HA ayant une structure nanométrique et une morphologie régulière. La voie humide regroupe plusieurs méthodes, à savoir la méthode par précipitation, la méthode sol – gel et la méthode hydrothermale.

a. Synthèse par précipitation

La méthode par précipitation est basée sur l'ajustement du pH dans la plupart des cas au-delà de 9 à la température ambiante, elle permet d'obtenir des apatites peu cristallisées ayant des surfaces spécifiques élevées. Cette méthode se fait selon deux processus différents :

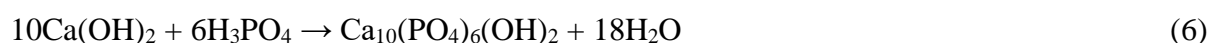
i) Méthode de double décomposition

Cette méthode consiste à ajouter de manière contrôlée une solution de sel cationique des ions Me^{2+} dans une solution des ions XO_4^{3-} à une température ambiante pour que le pH du mélange reste compris entre 9 et 10 [9,10]. Le précipité est ensuite lavé et séché. Les réactions qui nous permettent d'élaborer l'HA par cette méthode sont très vastes, nous citons comme exemple les réactions 4 et 5 dans lesquelles on remarque la présence des nitrates et d'ions ammonium dans le mélange final, ces ions sont facilement éliminés par le chauffage.



ii) Méthode par neutralisation

Cette méthode consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 . L'HA est obtenu selon la réaction (6). Cette neutralisation se produit en milieu basique ($\text{pH} > 9$) et à température ambiante. Cependant, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et H_3PO_4 vont être les réactifs privilégiés et ce choix présente l'avantage de ne pas laisser de contre-ions résiduels [11], cette méthode permet d'obtenir de grandes quantités d'hydroxyapatite pure avec peu de matériels et le temps de maturation varient de quelques minutes à plusieurs heures.



b. La méthode sol-gel

La technique sol-gel correspond à la transformation d'une solution en un solide, son procédé permet d'obtenir un réseau inorganique tridimensionnelle [12], elle se déroule dans un premier temps dans des conditions normales de précipitation chimique en présence des organométalliques type alcoolates $\text{M}(\text{OR})_n$. Ensuite, le mélange subit un vieillissement dont le temps de vieillissement est un facteur très important, D. Liu et al (2002) [13] ont étudié cet effet lors de la préparation d'HA par la méthode sol-gel à température ambiante ainsi qu'à d'autres valeurs de la température.

c. La voie hydrothermale

La méthode hydrothermale permet la synthèse des poudres d'hydroxyapatite avec une cristallinité et une morphologie souhaitées à partir des réactifs connus dans la précipitation. La voie hydrothermale consiste à travailler à températures et pressions élevées en conservant l'eau à l'état liquide afin de produire des poudres fines et homogène. La voie hydrothermale a pour avantage d'être simple à mettre en place mais elle nécessite des temps de synthèse assez longs pour obtenir des HA pures [14]. Néanmoins elle permet d'obtenir de manière assez reproductible des particules de formes relativement homogènes [15].

d. Synthèse par irradiation micro-ondes

La méthode d'irradiation par micro-ondes est une variante des méthodes plus classiques, elle utilise principalement les mêmes précurseurs (nitrate de calcium et phosphate d'ammonium) pour obtenir l'hydroxyapatite. En effet par rapport à une synthèse en autoclave classique, le temps de synthèse et la température nécessaires sont largement abaissés.

Néanmoins les propriétés, les textures et la morphologie des matériaux obtenus sont modifiées par rapport à une synthèse hydrothermale typique [14]. Dans ces synthèses, sont parfois ajoutés des agents type Éthylènediaminetétraacétique (EDTA) qui vont former des complexes Ca-EDTA. La stabilité de ces complexes dépend de la croissance cristalline de l'HA [16]. Cette méthode de chauffage offre l'avantage d'une meilleure reproductibilité, d'une distribution de particules plus étroite et puisque la chaleur est générée à l'intérieur des matériaux et non pas en provenance d'une source extérieure de chaleur, contrairement aux autres méthodes de chauffage, la température est homogène sur tout le volume de solution [16].

I.1.4. Propriétés et caractéristiques

I.1.4.1. Solubilité de l'hydroxyapatite

La dissolution de l'HA génère les ions calciums, phosphates et les hydroxydes comme le montre la réaction (7).



Cette dissolution est exprimée par le produit de solubilité (Ksp) de la manière suivante:

$$\text{Ksp} = (\text{Ca}^{2+})^{10}(\text{PO}_4)^6 (\text{OH})^2 \quad (8)$$

Le tableau I.2 rassemble certaines valeurs de produits de solubilité proposée dans la littérature. Ces constantes varient selon les conditions d'étude, la méthode de synthèse et la cristallinité de la poudre.

Tableau I.2 : Quelques produits de solubilité (Ksp) de l'HA disponible dans la littérature.

Ksp	Température (°C)	Référence
6,62. 10 ⁻¹²⁸	25	J.C. Elliott (1994)
9,24. 10 ⁻¹¹⁸	25	H. McDowell et al (1977)
5.52. 10 ⁻¹¹⁸	37	
2.70. 10 ⁻¹⁵²	37	P.P. MaHAatra et al (1982)
1.76. 10 ⁻¹⁵²	52	
5.01. 10 ⁻¹⁰⁵	/	J.O. Nriagu (1976)
4.38. 10 ⁻¹⁴⁴	25	P. Vieillard et al (1984)

Comme montre le tableau I.2, l'HA est très faiblement soluble à différentes températures. Cette dernière n'est pas le seul paramètre expérimental qui influe la solubilité de l'HA. Une étude récente réalisée par Chena. et al (2004) [17] a montré que le pH a un effet très important sur la solubilité dont cette dernière devient plus importante en augmentant l'acidité du milieu. Dans le même travail, les auteurs ont montré que la solubilité de l'HA dans une solution aqueuse de 3,5% en CO₂, et d'autre solution de 1 mM en KH₂PO₄ a été significativement améliorée.

I.1.4.2. Substitutions ioniques et propriétés d'adsorption

Dans la structure apatitique, de nombreuses substitutions par des ions équivalents, ions non équivalents ou des lacunes, sont possibles au niveau des trois sites (calcium, phosphate et hydroxyde). Par conséquent, on peut obtenir des apatites dérivent de l'hydroxyapatite à partir de la substitution totale ou partielle des Ca²⁺ et/ou PO₄³⁻ et/ou OH⁻ par les espèces montrées dans le tableau I.3.

Tableau. I.3 : Substitutions possibles dans la maille apatitique

Ion	Substitutions possibles
Ca ²⁺	Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Mn ²⁺ , Ba ²⁺ , Na ²⁺ , K ⁺ , La ³⁺ , Mg ²⁺ , Lacune
PO ₄ ³⁻	AsO ₄ ³⁻ , VO ₄ ³⁻ , SiO ₄ ⁴⁻ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻
OH ⁻	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CO ₃ ²⁻ , S ₂ ²⁻ , O ₂ ²⁻ , Lacune

La surface de l'hydroxyapatite a aussi un rôle capital dans la structure de ce minéral. En solution aqueuse, l'HA peut être non chargée comme elle peut porter une charge totale positive ou négative tous dépend du pH du milieu [18]. Les groupements chargés de la surface sont accessibles pour l'adsorption de diverses molécules telles que les protéines, les acides, les colorants...ect. C'est la raison pour laquelle, l'HA est utilisé comme adsorbant dans le traitement des eaux. D'autre part, l'adsorption n'est pas limitée aux petites molécules, mais l'HA a une affinité aux macromolécules comme les polymères [19].

I.1.4.3. Stabilité thermique de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite est le minéral le plus stable thermiquement dans la famille des phosphates de calcium. HA ne se décompose qu'en phosphate tricalcique (TCP) et phosphate tétracalcique (TTCP) à des températures très élevées comme la montre la figure I.2 en-dessous [20].

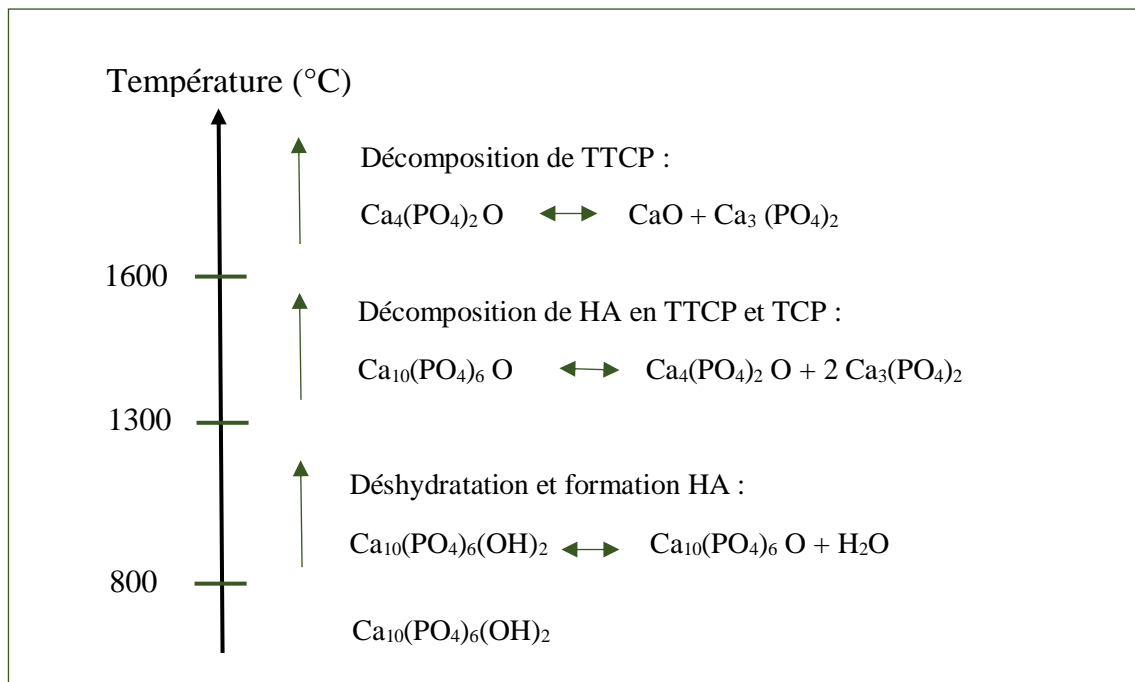


Figure I.2 : La dégradation thermique de l'HA stœchiométrique.

On remarque à partir de la figure I.2 que la déstabilisation de l'hydroxyapatite débute par sa déhydroxylation en HA qui a lieu au-delà de 800°C. Dès que la température de décomposition est atteinte (plus de 1300°C), l'HA se dissocie en TTCP et TCP. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par M. Figueiredo et *al* (2010) qui ont étudié l'effet de la calcination sur la microstructure et la composition de l'HA synthétisée à partir des ressources biogéniques. Ils ont confirmé la formation de HA monophasique après calcination à 1200 °C par DRX et ont montré que la cristallinité augmente avec l'augmentation de la température de calcination [21].

I.1.4.4. Propriétés mécaniques

La poudre de l'hydroxyapatite transformée en biocéramique est le plus souvent utilisée pour des greffes osseuses et des implantations cliniques. Cette transformation se fait par frittage de la poudre sèche à une température élevée inférieure à la température de dégradation dont la température de frittage influe fortement les propriétés mécaniques de la céramique HA [22].

Le tableau I.4 [23] représente une comparaison entre les propriétés mécaniques de la céramique HA et les propriétés mécaniques de l'os cortical. Il semble possible d'obtenir des implants synthétiques denses dont les propriétés mécaniques sont meilleures que celles de l'os cortical.

Tableau I.4 : Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques de la céramique HA et de l'os cortical.

Matériaux	Ténacité (MPa \sqrt{m})	Module d'Young (GPa)	flexion (MPa)	Compression (MPa)
HA dense	0,8-1,2	87,8-112	50-196	509-917
Os cortical		3-25	50-150	88-180

I.1.5. Applications

En raison de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité et la non-toxicité, l'HA est largement utilisé dans le domaine médical et dentaire [24]. Les HA synthétiques sont également fréquemment utilisés comme phase stationnaire dans les colonnes de chromatographie pour la séparation de diverses molécules telles que la vitamine D3 et ses composés dérivés [25] et les protéines. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, l'HA joue également un rôle important en tant que support catalytique en synthèse organique [26] ou en catalyse asymétrique pour obtenir des composés énantiomères purs [27]. À cause de ses bonnes propriétés d'adsorption et d'échange ionique déjà mentionnées, l'HA trouve également sa place dans le traitement des eaux usées et des sols comme matériau adsorbant pour la rétention des micropolluants et des métaux lourds.[19,28].

I.1.6. Les composites hydroxyapatite-polymère

Malgré les excellentes propriétés de l'HA, l'utilisation de ce minérale tel qu'il est reste limitée par sa fragilité et la taille fine des particules ce qui n'est pas souhaitable pour certaines applications comme dans la prothèse et dans l'adsorption des polluants. Une façon de résoudre ce problème est la combinaison de ce minéral avec un polymère. Dans ce cas, la structure des matériaux organiques peut être adaptée pour obtenir différentes caractéristiques, telles que la capacité de porter des groupes fonctionnels, la capacité de chélater les ions métalliques et l'hydrophilie [29]. Parmi les polymères qu'on peut les utiliser, on trouve les biopolymères comme l'amidon qui est très abondants et coute moins chère par rapport aux polymères synthétiques. Les biocomposites à base d'hydroxyapatite et d'amidon sont dérivés de précurseurs biocompatibles qui sont actuellement testés et utilisés comme biomatériau pour les applications médicales liées à la substitution osseuse [30].

I.2. L'amidon

I.2.1. Définition et structure de l'amidon

L'amidon est un polymère biologique d'origine végétale, il appartient à la famille des polysaccharides. Il est la principale réserve de glucides pour les plantes supérieures. Il représente une part importante en poids dans un grand nombre de matières premières agricole telle que les céréales (30 à 70 %), les tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %).

L'amidon constitue la principale source d'énergie pour la vie animale, la moitié de l'amidon produit industriellement est destinée à l'alimentation humaine.

Il est considéré comme un excellent candidat pour remplacer partiellement les polymères synthétiques dans plusieurs applications en raison de son abondance, de sa biodégradabilité et de son faible coût [31].

La structure de l'amidon est illustrée dans la figure I.3. L'amidon est un homopolymère de D-glucose. Les unités monomères D-glucose sont principalement reliées par des liaisons α (1-4) (95-96%), et dans une moindre mesure par des liaisons α (1-6) (4-5%). Chaque molécule a une fonction pseudo-aldéhydique réductrice à l'extrémité de carbone C1.

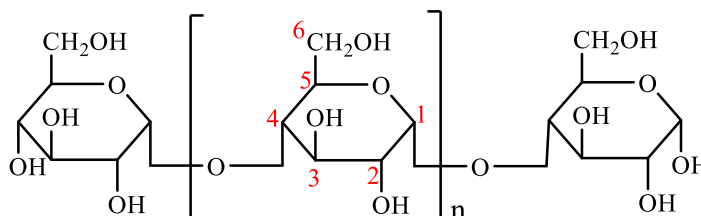


Figure I.3: structure chimique de l'amidon

I.2.2. Composition chimique de l'amidon

Par fractionnement moléculaire de l'amidon, Schoh (1945) [32] a montré que la fraction glucidique est un mélange de deux polymères: l'amylose (macromolécule essentiellement linéaire) et l'amylopectine (macromolécule ramifiée).

I.2.2.1. Amylose

L'amylose est une macromolécule avec une structure linéaire composée par un enchaînement de résidus de D-glucose. Il s'agit d'une macromolécule de structure linéaire formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) et une faible quantité de liaisons α -(1-6). Sa masse molaire moyenne est de 10^5 à 10^6 g.mol⁻¹.

Pour l'amylose il n'y a qu'une extrémité réductrice terminale pour un très grand nombre d'unités de glucose ce qui confère à cette molécule un caractère non-réducteur. Des études sur le comportement hydrodynamique de l'amylose en solution diluée montrent que la molécule adopte une conformation en pelote statistique et n'a pas de conformation hélicoïdale en milieu aqueux neutre [33] comme montre la figure ci-dessous suivante

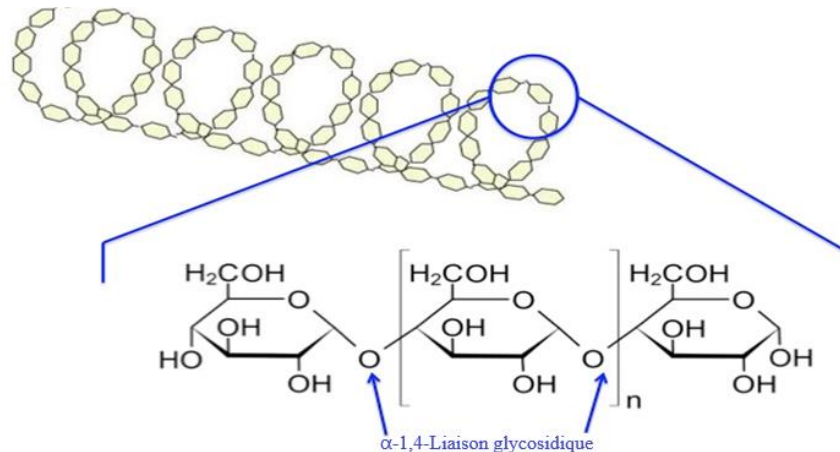


Figure I.4 Structure chimique de l'amylose

I.2.2.2. Amylopectine

L'amylopectine constitue 70 à 80 % de la portion glucidique de l'amidon. La masse molaire de cette macromolécule est comprise entre 10^7 et 10^8 g.mol⁻¹ selon la source botanique [33]. L'amidon se compose de chaînes linéaires d'unités de glucose liées par des liaisons α (1-4) glycosidiques et il est fortement ramifiée en positions α (1-6) ce qui lui donne une structure ramifiée.

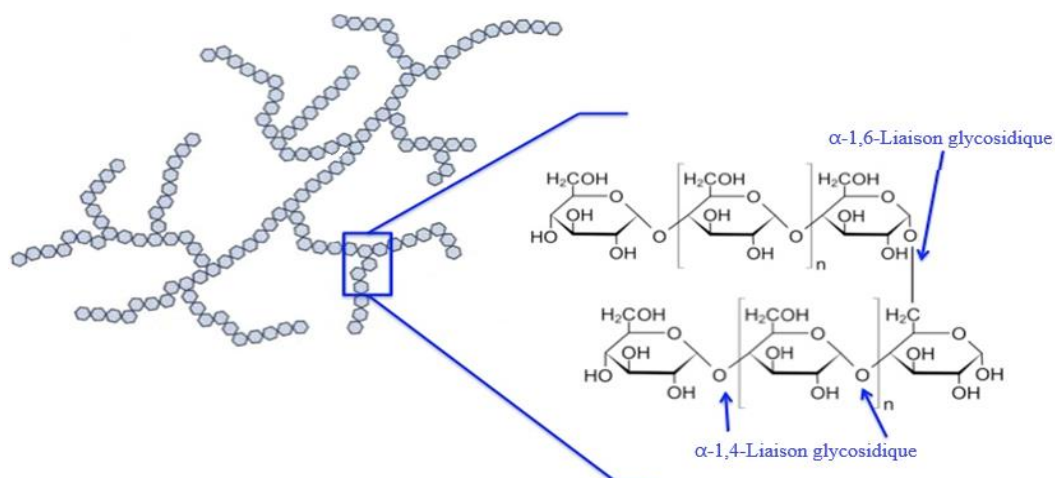


Figure I.5 Structure chimique de l'amylopectine

La structure de l'amylopectine (Figure I.6) décrit l'organisation des ramifications en terme de chaînes A, B et C. Les chaînes latérales A ne portent pas d'autres chaînes sont reliées par leur extrémité réductrice, alors que les chaînes internes B portent une ou plusieurs autres chaînes, enfin les chaînes C représentant l'unique extrémité réductrice de la chaîne [34].

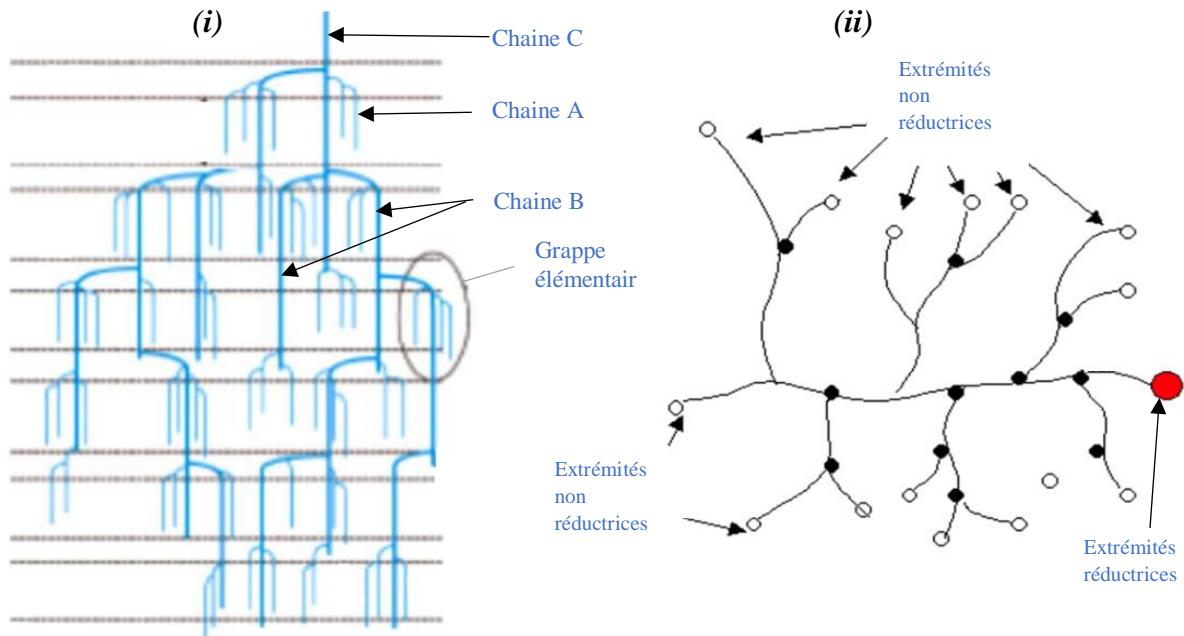


Figure.I.6 :(i):chaîne ramifiée d'amylopectine;(ii): structure arborescente d'amylopectine.

I.2.3. Extraction et morphologie de l'amidon

L'amidon est un polymère naturel, il peut donc être extrait de différentes sources végétales, notamment des tubercules (pomme de terre, manioc) et les céréales (maïs, blé ou riz). Les grains d'amidon se caractérisent par leur forme (sphères, ellipsoïdes, polygones, plaquettes, tubules de forme irrégulière), l'emplacement du hile, leurs dimensions, selon les origines botaniques [33]. Les amidons de tubercules sont généralement volumineux, ellipsoïdaux et présentent un hile excentré. Les amidons de céréales sont très polymorphes, et de tailles extrêmement différentes. Les grains d'amidon de céréales sont polyédriques, alors que les amidons de tubercules et de légumineuses sont réniformes. L'observation, en microscopie électronique à balayage est permet généralement d'identifier sans ambiguïté (Figure I.7) [34].

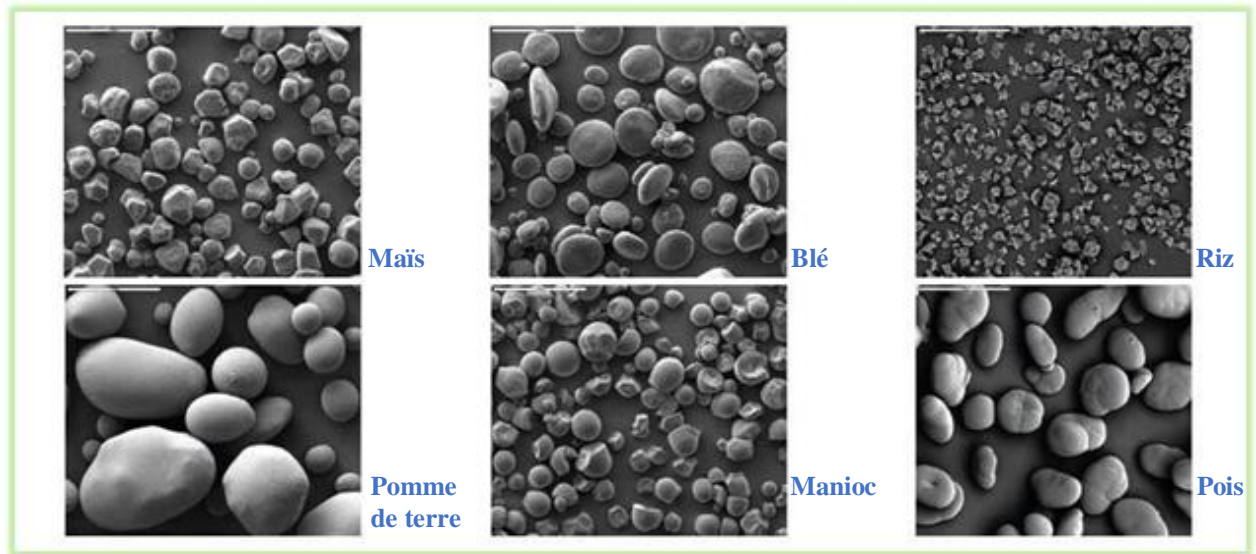


Figure I.7: Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage

Les proportions de l'amylose et de l'amylopectine varient selon l'origine botanique [35] ce qui influence les caractéristiques globales de l'amidon comme la forme et le diamètre des grains (tableau I.5).

Tableau I.5 : Caractéristiques principales des amidons

	Origine botanique	Forme	Diamètre (µm)	Amylopectine (%)	Amylose (%)
Céréales	Blé	Lenticulaire, rond	2 à 38	76 à 74	24 à 26
	Amylomaïs	Sphérique déformé	4 à 22	30	70
	Maïs Cireux	angulaire, polyédrique	5 à 25	> 99	< 1
	Maïs	polyédrique	5 à 25	76 à 72	24 à 28
	Riz	polyédrique	3 à 8	73	17
Légumineuses	Pois	réniforme	5 à 10	65	35
Tubercules	Pomme de terre	ellipsoïdale	15 à 100	77	23
	manioc	Rond, tronqué	5 à 35	83	17

I.2.4. Propriétés de l'amidon

I.2.4.1. Cristallinité

Les granules d'amidon sont densément chargés de structures semi-cristallines, la disposition relative des zones cristallines et des zones amorphes ont des dimensions comprise entre 100 et 400 nm [34]. Le degré de cristallinité de l'amidon est compris entre 15 % et 45 % selon la source végétale. La diffraction des rayons-X aux petits angles et la microscopie électronique ont confirmé l'existence d'éléments structurels périodiques au sein du grain d'amidon (Figure I.8). Cette périodicité s'explique par l'alternance de domaines cristallins et de domaines amorphes. [34].

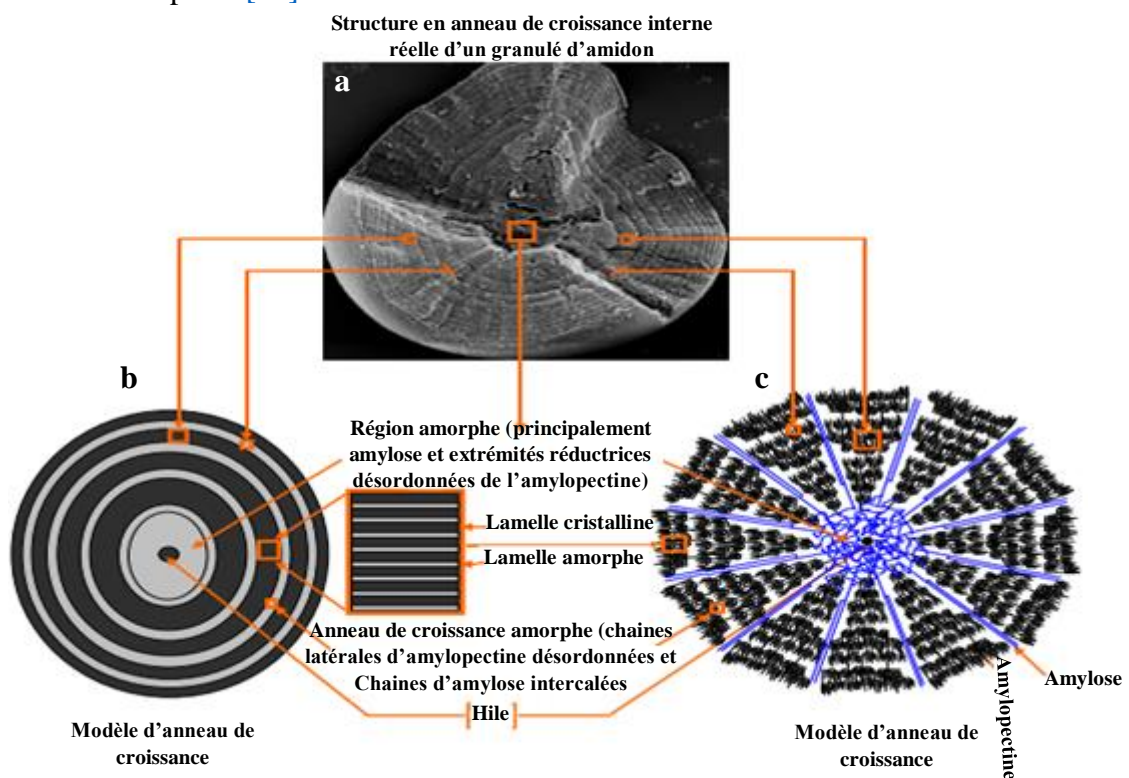


Figure I.8 : Structure et organisation de l'amidon. (a) image SEM d'un granule d'amidon (b) granule d'amidon constitué de cercles de croissance concentriques alternativement semi-cristallin et amorphe; (c) modèle de distribution de la chaîne

Généralement, l'amidon de céréales a un diagramme de diffraction particulier de type A, l'amidons de tubercule a un diagramme de diffraction caractérisé du type B, et Le type C est caractéristique des amidons de légumineuses et correspond à un mélange des deux types cristallins A et B et le rapport entre ces deux types peut varier considérablement selon la source végétale. La comparaison entre les structures cristallines des deux allomorphes A et B (tableau I.6) peut être établie au niveau moléculaire [34].

Tableau I.6 : Maille cristalline des allomorphes A et B de l'amidon

Amidon	Type de maille	Localisation	Orientation	a(nm)	b(nm)	c (nm)	γ (°)
Allomorphe A	Monoclinique	périphérie des grains	le centre du grain	2,124	1,172	1,069	123,5
Allomorphe B	Hexagonale	au centre du grain	pas d'orientation préférentielle	1,85	1,85	1,04	120

La cristallinité des grains d'amidon est principalement due aux molécules d'amylopectine. En effet, la solubilité de l'amylose dans l'eau chaude étant supérieure à celle de l'amylopectine, de sorte que cette fraction des granules peut être éliminée sans affecter la cristallinité. De plus, les amidons très riches en amylopectine ont une forte cristallinité, tandis que ceux des mutants très riches en amylose ont une cristallinité faible.

Bien que la phase amorphe prépondérante dans la structure semi-cristalline est peu connue, Il semble que l'absorption d'eau se fasse au niveau des parties amorphes plutôt qu'au niveau de la partie cristalline. Les lamelles amorphes contiennent les points de branchement des chaînes latérales d'amylopectine et d'amylose, tandis que les lamelles semi-cristallines sont constituées d'amylopectine [34]. Oostergetel et Van Bruggen en 1993 [36] ont proposé un modèle d'organisation des lamelles cristallines en super hélices qui fut repris par Waigh et *al* en 1999 [37] et Bertoft en 2004 [38]. Ce modèle consiste en l'organisation des hélices d'amylopectine en blocs qui vont former des superhélices (Figure I.9).

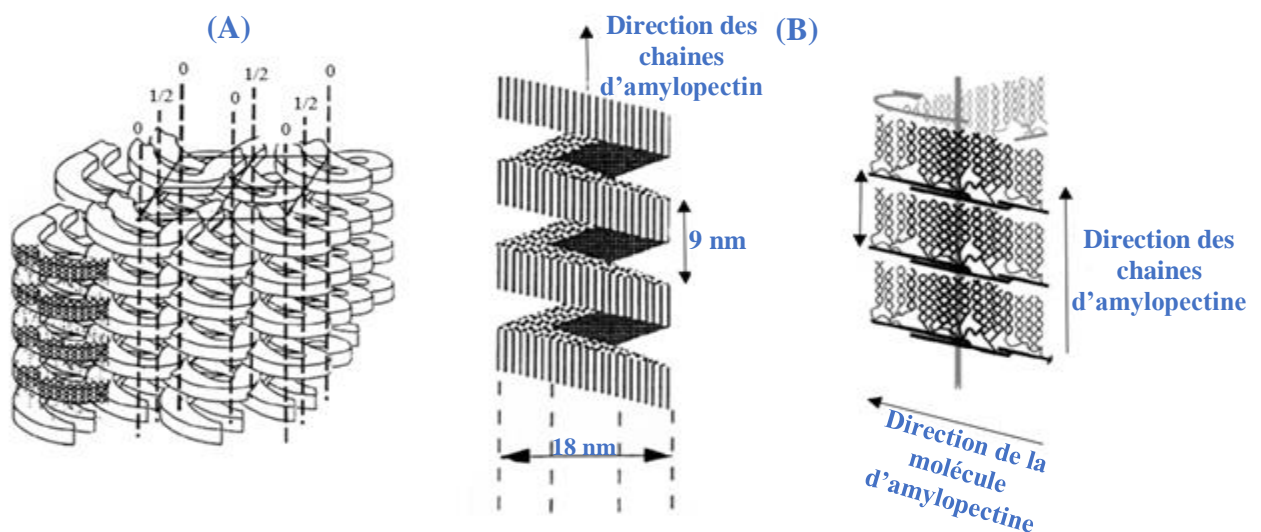


Figure I.9: Organisation superhélicoïdale des lamelles cristallines (Oostergetel et Van Bruggen, 1993). (A) Organisation de la molécule d'amylopectine dans la superhélice, (B) Représentation schématique du modèle lamellaire hélicoïdal

I.2.4.2. Propriétés hydro-thermiques

Les granules d'amidon natif ont une faible solubilité dans l'eau froide, sont sensibles/réactifs aux changements de pH, d'humidité, de température et de contraintes mécaniques [39]. Cependant, en présence d'un excès d'eau, à une température supérieure à 60°C, le grain l'amidon passe par différents états caractéristiques (figure I.10). Pendant le gonflement, l'amylose tend à sortir hors du granule et l'amylopectine, devient fortement hydratée. La gélification est caractérisée par une viscosité élevée et une déstabilisation totale de la structure cristalline des grains d'amidon suivie d'une rétrogradation qui se produit lors du refroidissement du gel.

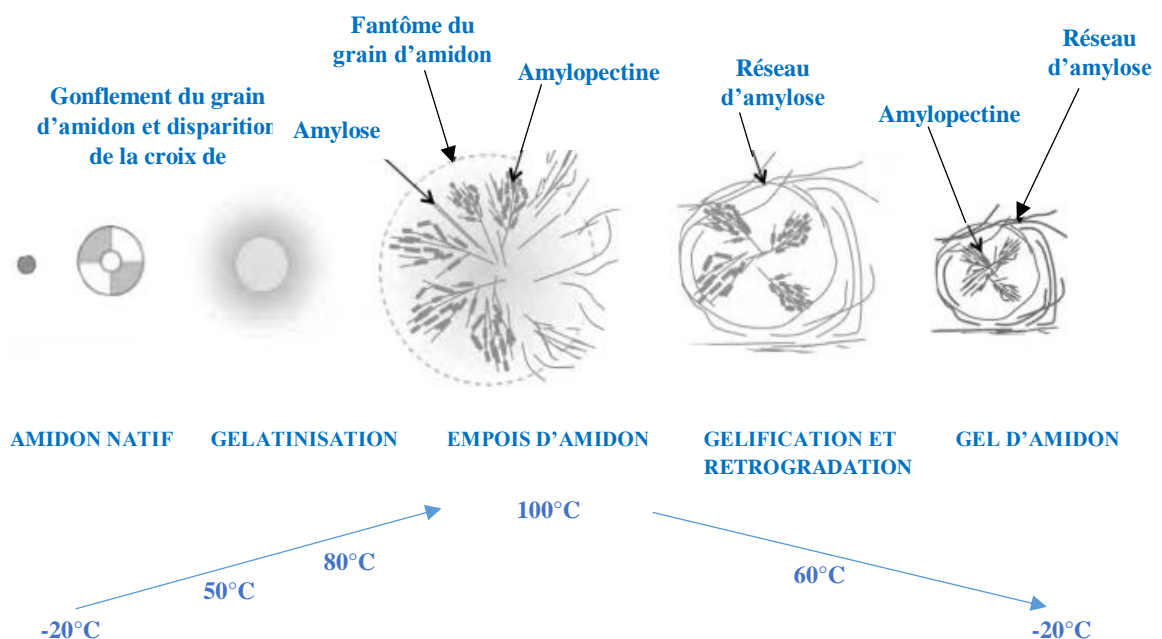


Figure I.10: Différents états du grain d'amidon placé en excès d'eau en fonction de la température

I.2.4.3. Réactivité chimique et les modifications de l'amidon

Généralement, la sensibilité de l'amidon à la modification dépend principalement du fait que le matériau est biodégradable, cette sensibilité due aussi à la structure granulaire macroscopique de l'amidon et due aussi à la présence de certains groupements fonctionnels. De plus, selon la localisation du groupement hydroxyle et le type de liaison (α (1 \rightarrow 4)-glycosidique, α (1 \rightarrow 6)-glycosidique). Lorsque l'amidon est modifié chimiquement, il présente des propriétés différentes. Le groupe hydroxyle du carbone C6 est un l'alcool primaire alors que les groupements hydroxyles en carbones C2 et C3 sont des alcools secondaires avec une réactivité moindre. La présence de ces trois groupes hydroxyles dans les unités

glucosidique rend l'amidon sensible aux réactions de substitution ainsi du'aux d'autres modifications.

La modification est le processus consistant à changer les les propriétés de l'amidon natif par des moyens physiques, chimiques ou enzymatiques comme le montre la figure I.11 [40].

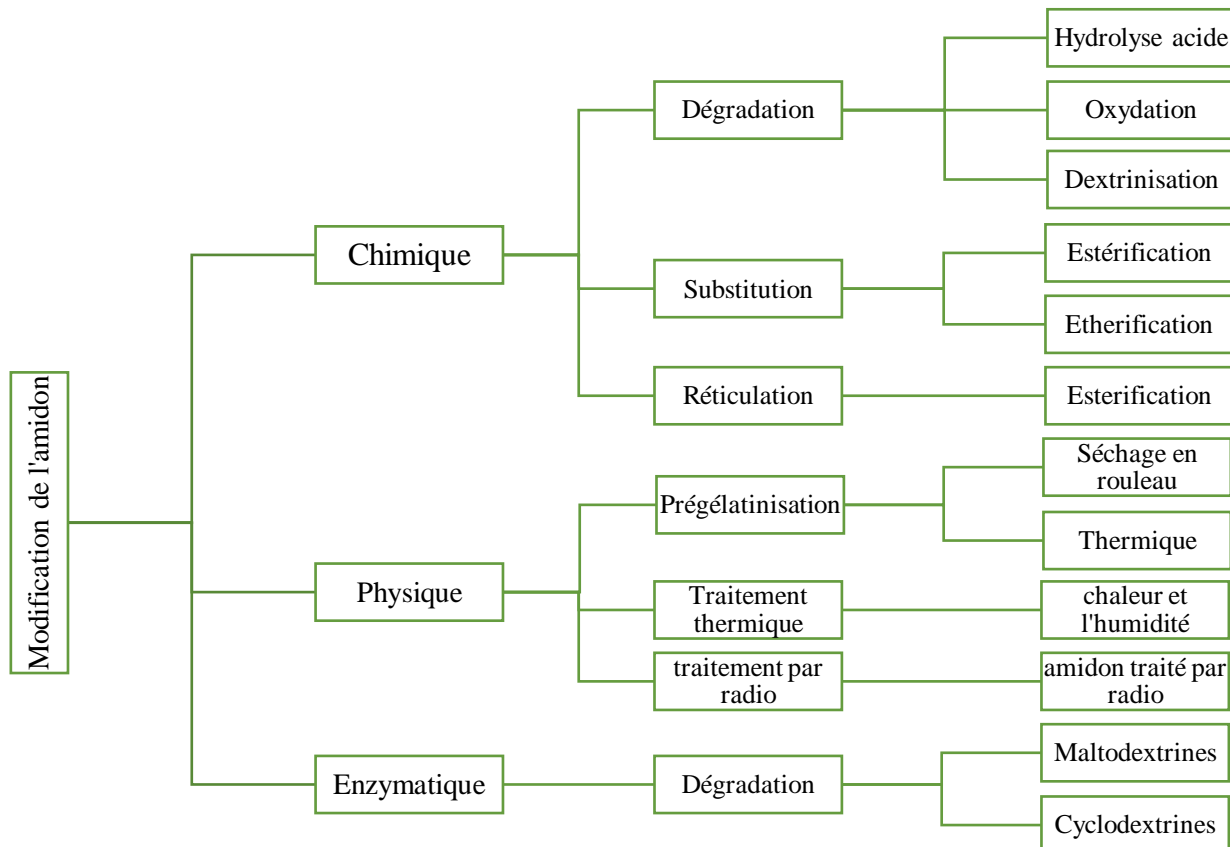


Figure I.11 : Méthodes de modification de l'amidon

I.2.5. Effet du pH sur l'amidon

La valeur du pH a une grande influence sur la solubilité, les propriétés mécaniques et la structure du biopolymère. Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet du pH sur les propriétés et la transformabilité de l'amidon [41]. Lorsque le pH de la solution d'amidon augmente, le nombre de groupement hydroxyles diminue en raison de l'augmentation du degré d'hydrolyse. Dans une étude, les auteurs ont montré que des films d'amidon synthétisé à des pH fortement alcalins (pH=11) présentent un pic de diffraction en rayons X de faible intensité ce qui est expliqué par la dégradation de l'amylopectine [41].

L'amidon présente un profil de viscosité plus faible à un pH plus bas, en accord avec la littérature existante [42]. Dans la gamme acide (2.0-6.0) et alcaline (8.0-12.0), le gonflement augmente avec l'augmentation du pH. Pour tous les amidons, la solubilité maximale a été

observée à pH 12 [43]. Le pH a une influence sur la capacité de rétention d'eau des amidons et leur vitesse de rétrogradation. La teneur en eau a diminué et la cristallinité a augmenté à un pH plus faible.

Il a été suggéré que le papier de revêtement à base d'amidon pour les applications de barrière peut être généré en modifiant le pH. On constate que l'effet du traitement alcalin sur les propriétés de l'amidon dépend de la source d'où l'amidon a été extrait, et que la préparation de l'amidon avec une solution de pH=11 lui confère une grande flexibilité sans dommage physique apparent [41].

I.2.6. Applications

Avec son abondance, sa biodégradabilité et son potentiel de modification et de fonctionnalisation, l'amidon a été largement utilisé dans l'industrie dans les emballages alimentaires [44] ; la production de papier ; dans l'industrie textile. L'amidon est aussi utilisé comme additif alimentaire, ainsi qu'un bio-modèle et un précurseur de carbone couramment utilisés dans la recherche sur les matériaux [45,46]. Etant un biomatériau, l'amidon trouve aussi sa place dans le domaine biomédical dans les revêtements et les adhésifs [47].

L'amidon est classé aussi parmi les matériaux respectueux de l'environnement. Pour cela, il est utilisé dans le traitement des eaux usées comme flocculant ; super-absorbant biodégradable pour l'hygiène. Il est utilisé également dans l'agriculture et le domaine cosmétique [48].

I.3. Les colorants

Les colorants sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels, tels que l'automobile, la chimie, le papier et en particulier le textile.

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible donné par la figure I.12. La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant.

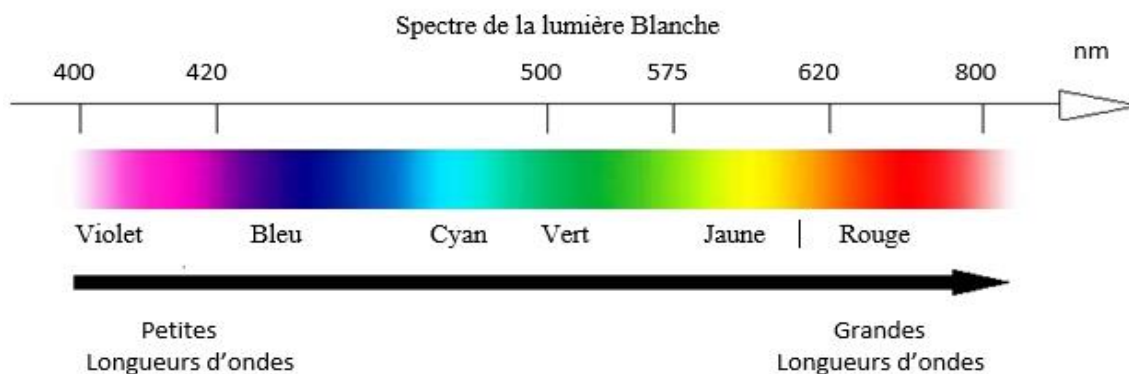


Figure I.12: Domaines d'absorption de la lumière visible

La raison pour laquelle cette couleur blanche est convertie en lumière colorée est que certains atomes de chromophore absorbent sélectivement l'énergie. En outre, le colorant contient en un assemblage de groupes du chromophore (groupement insaturé covalent responsable de l'absorption) et auxochromes (substituant à effet mésomère) (figure I.13).

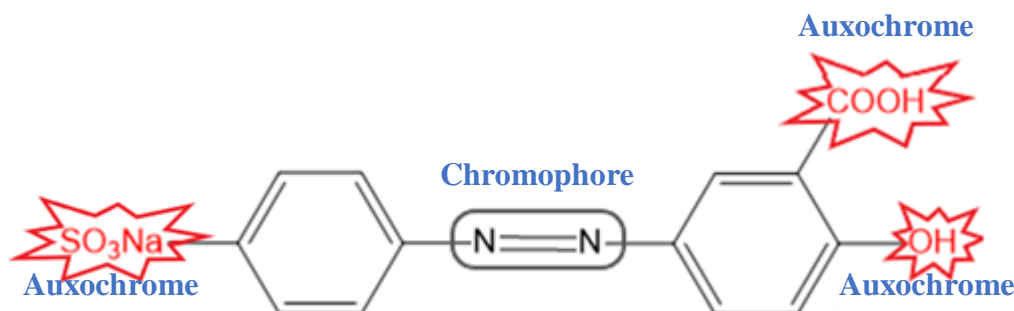


Figure I.13 : Exemple de groupe chromophore et Auxochrome de colorant de type azoïque

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du groupement, ce qui amène à distinguer les principales familles comme le montre le tableau suivant.

Tableau I.7 : Les principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Azo (-N=N-), Nitroso (-N=O), Carbonyl (>C=O), Vinyl (-C=C-), Nitro (-NO ₂), Sulphure (>C=S)
Groupes auxochromes	Amino(-NH ₂), Diméthylamino(-N(CH ₃) ₂), Méthylamino(-NHCH ₃), Alkoxy(-OR), Hydroxyl(-OH), Groupes donneurs d'électrons.

I.3.1. Classification des colorants

Il existe plusieurs façons de classer les colorants. Les colorants qui sont classés en colorants ioniques et en colorants non ioniques. Colorants qui forment des ions chargés positivement dans la solution aqueuse sont des colorants cationiques, et ceux qui forment des ions chargés négativement sont des colorants anioniques. La figure I.14 montre la classification des colorants en fonction de leur charge ionique. [49].

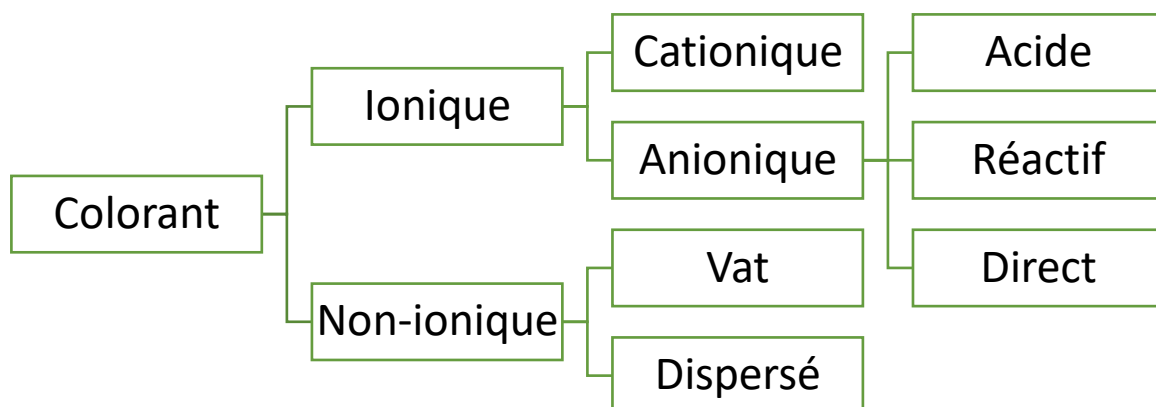


Figure I.14 : Classification des colorants

I.3.2. Toxicité des colorants

Les eaux usées générées par l'industrie textile ont causé de très graves problèmes environnementaux. En raison de leur production à grande échelle et de leur large application, les colorants synthétiques peuvent provoquer une pollution environnementale considérable et peuvent avoir des effets toxiques sur les animaux et les plantes [49]. En effet, les chercheurs [50] ont montré que les colorants aminés peuvent généralement provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Les travailleurs produisant des colorants de la série triphénylméthane

dans l'usine ont observé des effets similaires à la formation d'eczéma et d'ulcération, des réactions allergiques ont été observées et parfois de l'asthme. En particulier, une dermatite d'eczéma a été observés de nombreux colorants sont donc toxiques pour l'environnement.

I.3.3. Méthodes de traitement des colorants

Selon Kurbus et *al* [51], les technologies de décontamination les plus courantes dans l'industrie textile sont divisées en trois catégories :

- Processus physiques, y compris les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), filtration par osmose inverse, adsorption (sur charbon actif) puis l'incinération.
- Processus chimiques, y compris l'oxydation (oxygène, ozone, oxydants, tels que NaOCl, H₂O₂), méthodes de mesure complexes, utilisant des résines échangeuses d'ions, puis la réduction.
- Processus biologiques, utilisant un traitement aérobie (présence d'oxygène) ou un traitement anaérobie (absence d'oxygène).

I.4. Adsorption

L'adsorption est un processus d'élimination d'une substance (atomes, ions ou molécules) appelée "adsorbat" à partir d'une phase gazeuse, liquide ou de solide dissous par un matériau solide appelé "adsorbant". Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

La physisorption : est due à l'interaction physique électrostatique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle met en jeu des liaisons de force Van der Waals faible à des températures assez basses. La physisorption est un phénomène réversible ce qui permet d'avoir à la fois l'adsorption et la désorption. [52]. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et considérée comme faible, dans ce cas la désorption peut donc être totale.

La chimisorption : La chimisorption se produit par la formation d'une liaison forte de nature chimique obtenue par mise en commun ou transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ainsi, il y a une création de liaisons chimiques entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces interactions sont beaucoup moins réversibles et parfois même irréversibles [52].

L'adsorption physique peut être effectuée en monocouche ou multicouches, tandis que l'adsorption chimique n'est que mono-moléculaire (figure I.15) car l'existence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires. En générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide

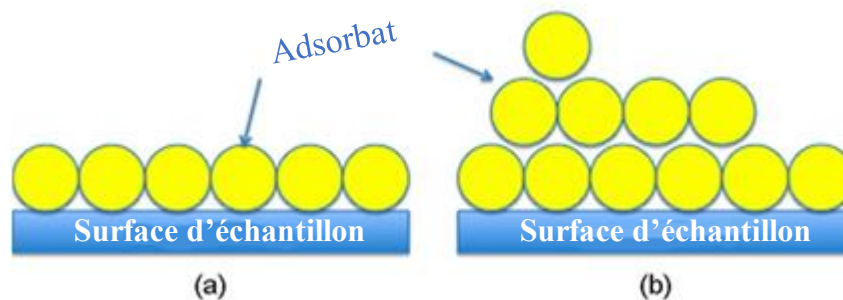


Figure I.15 : L'adsorption (a) chimique, (b) physique

I.4.1. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes (Figure I.16) [53], dans lequel des molécules organiques ou inorganiques (adsorbat) peuvent interagir avec le matériau (adsorbant) dans différents domaines; Il s'agit du transfert de la phase liquide ou gazeuse contenant l'adsorbat à la phase solide.

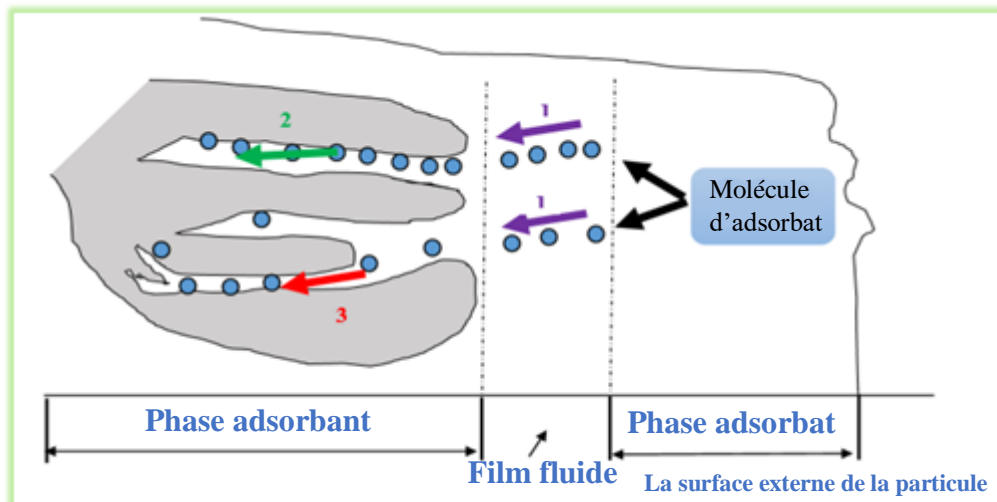


Figure I.16 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide. 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- migration en surface.

- * Diffusion externe : elle correspond au transfert de l'adsorbat (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Une étape très rapide
- * Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent profondément dans les pores. Cette étape est une étape lente qui dépend du gradient de concentration de l'adsorbat.
- * Diffusion superficielle : C'est une étape très rapide, elle correspond à la fixation de molécules à la surface des pores.

I.4.2. Les facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs, qui sont liés soit au couple adsorbant/adsorbat, soit aux conditions opératoires

Tableau I.8 : Les facteurs influençant l'adsorption

Facteurs liés à l'adsorbant	Facteurs liés à l'adsorbat	Autres facteurs
La nature des groupements fonctionnels	La solubilité de l'adsorbat.	Le pH et la température [54]
La surface spécifique.	La polarité.	
La distribution des diamètres des pores.	La masse molaire.	
La masse de l'adsorbant.	La taille des particules	

I.4.3. Cinétique d'adsorption

Les études d'adsorption et désorption des solutés sont basées sur la détermination de la quantité adsorbée en fonction du temps, étape nécessaire pour l'étude de l'isotherme de l'adsorption. L'interprétation dépend de la nature du système étudié, elle peut s'exprimer simplement par les trois modèles suivants.

- 1) Le matériau adsorbant est non poreux et s'adsorbe rapidement sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- 2) Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbants ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption elle-même et la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- 3) Le matériau poreux est complexe et présente des pores de différentes tailles. La vitesse d'adsorption et de désorption dépend de plusieurs phénomènes, dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores. On distingue les modèles du Pseudo-premier et pseudo-second.

I.4.4. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption [55] est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou de surface unitaire en fonction de la concentration de soluté en équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant / adsorbât en étudiant l'effet de la concentration initiale de soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants. La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L). m : Masse de l'adsorbant (g).

C_0 : Concentration initiale d'adsorbât (mg/L). V : Volume de solution (mL).

Il existe plusieurs façons de distinguer les isothermes d'équilibre d'adsorption, Giles et Smith (1974) [56] en ont énuméré quatre types dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type L, S, C et H dont les allures sont présentées à la Figure I.17 [56].

L'isotherme de type L ou isotherme de Langmuir reflète une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est généralement caractéristique d'adsorbant microporeux, qui se modélise à partir du modèle de Langmuir (pour la totalité de l'isotherme) et du modèle de Freundlich dans la première partie de la courbe.

L'isotherme de type S montre que l'adsorption compétitive se produit par l'interaction adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant, les interactions adsorbat-adsorbat est plus importantes que les interactions adsorbat-adsorbant. Elle correspond à des solides dont la porosité est hétérogène.

L'isotherme de type H suggère que l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant est très forte. Il s'agit d'un cas extrême de l'isotherme de type L, qui indique que la saturation des sites se fait rapidement et que la concentration est faible. La forme de l'isotherme est connue par son long plateau, qui se caractérise par l'absence de formation de multicouches.

L'isotherme de type C ou isotherme linéaire indique que l'affinité de l'adsorbat et l'adsorbant est constante. Ce cas de figure se rencontre pour de faibles concentrations en adsorbat.

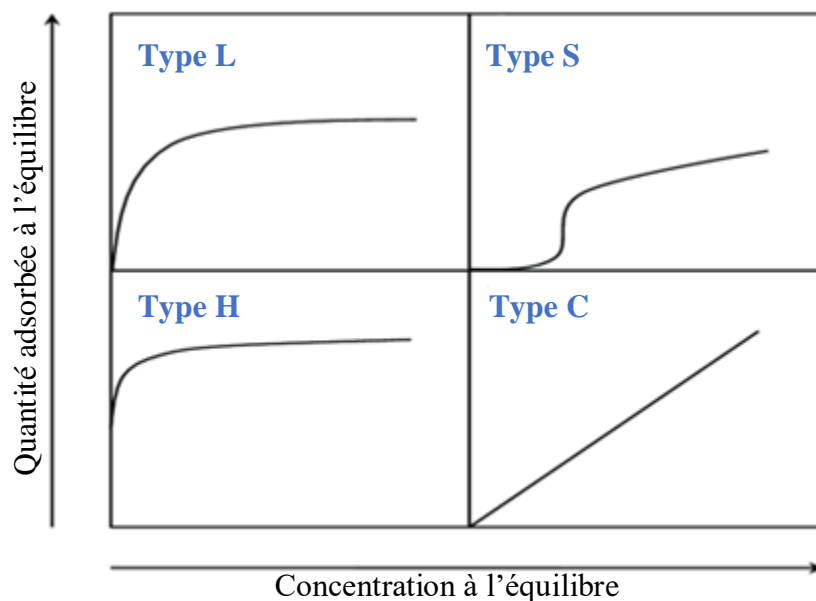


Figure I.17 : classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure

Afin de mieux comprendre le mécanisme et la nature d'adsorption, les points expérimentaux des isothermes d'adsorption peuvent être décrits à l'aide de plusieurs équations. Les plus connues sont celles de Langmuir ; Freundlich et Temkin.

I.4.5. Adsorption des colorants par les matériaux hydroxyapatite en milieu aqueux

L'HA contient des ions calcium de charge positive et des ions phosphate à charge négative. Par conséquent, il peut éliminer les polluants par interactions électrostatiques (Chahkandi 2017) [57].

Cependant, il est difficile d'obtenir du HA sous la forme requise en raison de sa dureté et de sa fragilité. Par conséquent, la modification de l'HA avec d'autres matériaux pour augmenter son efficacité d'élimination et la performance de l'adsorbant a fait l'objet de beaucoup d'attention. Les recherches sur l'élimination des polluants par adsorption ont révélé que la modification de la surface peut faire progresser l'efficacité de l'adsorbant. Dans une étude menée par des chercheurs (A. Mansri et al 2019) [58], la capacité d'adsorption du HA/polyacrylamide hydrolysé s'est révélée supérieure à celle du HA du colorant bleu de méthylène (BM), ce qui indique que le nanocomposite d'hydroxyapatite est un meilleur choix pour l'élimination des contaminants.

I.4.5.1. Mécanisme d'adsorption

Il est bien connu que les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène et les effets d'échange d'ions sont les principaux mécanismes possibles dans le processus d'adsorption. L'atome d'hydrogène dans l'HA se lie à l'atome électronégatif du colorant pour former une forte liaison hydrogène [59].

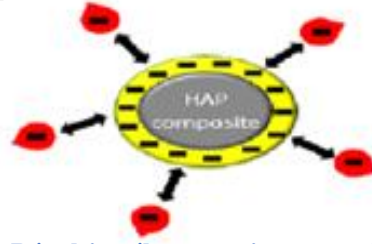
L'adsorption se fait aussi par un mécanisme d'interactions électrostatiques, ces interactions sont principalement déclenchées par l'attraction et la répulsion des contre-ions et des co-ions des composites HA et des molécules de colorant (Sarma et al, 2019) [60].

Les ions phosphates dans le composite HA sont prédominants dans l'effet d'échange d'ions. L'échange de certains ions polluants importants du colorant avec ces ions phosphates entraîne l'élimination d'une quantité considérable de contaminants du colorant, ce qui réduit sa toxicité [59]. La figure I.18 présente des représentations picturales des mécanismes.

Interactions électrostatiques

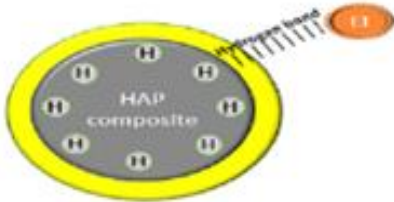


a) Attraction électrostatique entre les contre-ions à des conditions favorables



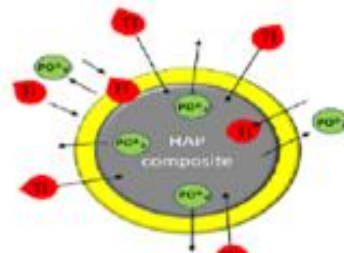
b) Répulsion électrostatique entre les contre-ions à des conditions favorables

Liaison hydrogène



c) Liaison hydrogène entre les ions H et les ions électronégatifs (EI)

Echange d'ion



d) Effets d'échange d'ions entre le phosphate et l'ion toxique (TI) du colorant

Figure I.18 : Représentation graphique a) l'attraction électrostatique, b) la répulsion électrostatique, c) la liaison hydrogène, et d) les effets d'échange d'ions entre les molécules de colorant et les composites HA.

References bibliographiques

- [1] S. P. Victor, W. Paul, C. P. Sharma; Research Reviews; Drug Delivery; 2 (2019) 3-6.
- [2] H. Khandelwal, S. Prakash; J. Miner. Mater. Charact. Eng; 4 (2016) 119-126.
- [3] S. Pokhrel; Adv. Chem. Eng. Sci; 8 (2018) 225-240.
- [4] M. I. Kay, R. A. Young, A. S. Posner; Nature; 204 (1964) 1050-1052.
- [5] J. C. Elliott; Elsevier Science B, Amsterdam; the Netherlands; (1994).
- [6] S. Pramanik, A. K. Agarwal, K. N. Rai, A. Garg; Ceram. Int; 33 (2007) 419-426.
- [7] K. Teshima, S. H. Lee, M. Sakurai, Y. Kamenno, K. Yubuta, T. Suzuki, T. Shishido, M. Endo, S. Oishi; Cryst. Growth Des; 9 (2009) 2937-2940.
- [8] M. Jamil, B. Elouatli, H. Khallok, A. Elouahli, E. Gourri, M. Ezzahmouly, F. Abida, Z. Hatim; J. Mater. Environ. Sci; 9 (2018) 2322-2327.
- [9] H. Mahroug, A. Mansri, F. Dergal; Rev. Roum. Chim; 64 (2019) 277-286.
- [10] H. Eslami, M. Solati-Hashjin, M. Tahiri; Journal of Pharmaceutical Sciences; 4 (2008) 127-134.
- [11] Y. Yilmaz, S. Yilmaz; Ceramics International; 44 (2018) 9703-9710.
- [12] M. Sadat-Shojai, M. Khorasani, E. Khoshdargi, A. Jamshidi; Acta Biomaterialia; 9 (2013) 7591-7621.
- [13] D. Liu, T. Troczynski, W. Tseng; Biomaterials; 23 (2002) 1227-1236.
- [14] J. A. Rivera, G. Fetter, P. Bosch; Revista Matéria; 15 (2011) 506-515.
- [15] J. S. Earl, D.J. Wood, S.J. Milne; J. Phys: Conf. Ser; 26 (2006) 268-271.
- [16] S. J. Kalita, S. Verma; Materials Science and Engineering C; 30 (2010) 295-303.
- [17] Z. F. Chen, B.W. Darvell, V.W.H. Leung; Archives of Oral Biology; 49 (2004) 359-367.
- [18] A. Corami, S. Mignardi, V. J. Colloid; Interface. Sci; 317 (2008) 402-408.
- [19] A. Mansri, H. Mahroug, F. Dergal; Turkish journal of chemistry; 43 (2019) 213-228.
- [20] M. Casas-Luna, M. Horynová, S. Tkachenko, L. Klakurková, L. Celko, S. Diaz, E. B. Montufar; J. Compos. Sci; 2 (2018) doi:10.3390/jcs2030051.
- [21] M. Figueiredo, A. Fernando, G. Martins, J. Freitas, F. Judas, H. Figueiredo; Ceramics International; 36 (2010) 2383-239.
- [22] R. Halouani, D. B. Assollant, E. Champion; J. Materials Science: Materials in medicine; 5 (1994) 563-568.
- [23] D. M. Liu; J. Mater. Sci. Letters; 15 (1996) 419-421.
- [24] Y. Shikinami, M. Okuno; Biomaterials; 20 (1999) 859-877.

- [25] A. Benmoussa, C. Delaurent, J. L. Lacout; *Journal of Chromatography*; 731 (1996) 153-160.
- [26] R. Tahir, K. Banert, A. Solhy; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; 246 (2006) 39-42.
- [27] S. Wuyts, E. De Vos Dirk, F. Verpoort; *Journal of Catalysis*; 219 (2003) 417-424.
- [28] T. Aslanov, D. Uzunoglu, A. Ozer; *Sinop Uni J Nat Sci*; 2 (2017) 37- 47.
- [29] M. S. Sadjadi, M. Meskinfam, H. Jazdarreh; *Int.J.Nano.Dim*; 1 (2010) 57-63.
- [30] F. Miculescu, A. Maidaniuc, S. I. Voicu, V. K. Thakur, G. E. Stan, L. T. Ciocan; *ACS Sustain. Chem. Eng*; 5 (2017) 8491-8512.
- [31] R. N. Ramli, C. K. Lee, M. A. Kassim; *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng*; 716 (2020) doi:10.1088/1757-899X/716/1/012012
- [32] T. J. Schoh, W. W. Pigman, M. L. Wolfrom; *Academic Press, New-York*; 1 (1945) 247-277.
- [33] W. Banks, C. T. Greenwood; *Starch - Stärke*; 23 (1971) 300-314.
- [34] S. Pérez; *Structure et morphologie du grain d ' amidon - -1 -, n°February, (2000).*
- [35] A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball; *International Journal of Biological Macromolecules*; 23 (1998) 85- 112.
- [36] G. T. Oostergetel, E. F. Van Bruggen; *Starch-Starke*; 41 (1989) 331-335.
- [37] T. A. Waigh, A. M. Donald, F. Heidelbach, C. Riekel, M. J. Gidley; *Biopolymers*; 49 (1999) 91-105.
- [38] E. Bertoft; *Carbohydrate Polymers*; 57 (2004) 211-224.
- [39] B. J. Bordoloi, B. Kalita, D. Shil; *Int J Curr Pharm Res*; 11 (2019) 54 -59.
- [40] K. Lewicka, P. B. Siemion, P. Kurcok; *International Journal of Polymer Science*; (2015) doi: 10.1155/2015/867697.
- [41] S. Sakkara, D. Nataraj, K. Venkatesh, Y. Xu, J. H. Patil, N. Reddy; *J. Appl.polym.sci*; 48563 (2019) 1-7
- [42] M. Hirashima, R. Takahashi, K. Nishinari; *Food Hydrocolloids*; 19 (2005) 909–914.
- [43] K. O. Adebawale, O. S. Lawal; *J. Sci Food Agric*; 1546 (2003) 1541-1546.
- [44] A. R. Hernández, A. A. Saguilán, J. L. Mata, G. García, H. Mendoza, A. G. Fuentes, E. B. García; *J. Starch-Starke*; 69 (2017) 1-13.
- [45] M. Yongjun, D. Xiyan , S. Jianan, W. Leli, L. Zhengping; *Carbohydrate Polymers*; 121 (2015) 348-354.
- [46] N. Vladimir, V. Sava, A. Dušan, P. Aleksandar; *Journal of the Serbian Chemical Society*; 78 (2013) 1425-1441.

- [47] S. Wang, Q. Wang, F. Xuerong, X. Jin, Z. Ying, Y. Jiugang, J. Heling, A. Cavaco-Paulo; Carbohydrate Polymers; 136 (2016) 1010-1016.
- [48] S. Kugler, T. Sychaj, K. Wilpiszewska, K. Gorący, Z. LendzionBieluń; Journal of Applied Polymer Science; 127 (2013) 2847-2854.
- [49] T. Arfin, K. Sonawane, P. Saidankar, S. Sharma; Integr. Green Chem. Sustain. Eng; (2019) 443-471 doi: 10.1002/9781119509868.ch14.
- [50] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter; Précis de médecine du travail, 5ème Edition Masson; (1987) 838-845.
- [51] T. Kurbus, Y. M. Slokar, A. M. Marechal; Dyes Pigments; 54 (2002) 67-78.
- [52] C. E. Chitour, (2004). Physico-chimie des surfaces: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide (Office des publications universitaires).
- [53] C. Ayrat; Thèse de Doctorat, université de Toulouse; (2009).
- [54] R. Abdelbaki; Thèse de Doctorat, université de Savoie Mont Blanc; (2010).
- [55] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin; Water Research; 18 (1984) 1501–1507.
- [56] H. Giles, D. Smith; Journal of Colloid and Interface Science; 47 (1974) 755-765.
- [57] M. Chahkandi; Mater Chem Phys; 202 (2017) 340–351.
- [58] A. Mansri, H. Mahroug, F. Dergal; Turkish J. Chem; 43 (2019) 582-593.
- [59] S. Pai, M. S. Kini, R. Selvaraj; Environ. Sci. Pollut. Res; (2019) doi:10.1007/s11356-019-07319-9.
- [60] G. K. Sarma, S. Sen Gupta, K. G. Bhattacharyya; Applied Sciences; 1 (2019) 1–15.

Chapitre II

Techniques de Caractérisation

II.1. La diffraction des rayons X (DRX)

II.1.1. Définition

Les rayons X découverts en 1895 par Wilhelm Röntgen [1], sont utilisés dans nombreuses applications dont l'imagerie médicale, ou encore la caractérisation des cristaux [2]. Cette technique est basée sur la diffraction des rayons X par la matière notamment lorsque celle-ci est cristalline. Son objectif est d'étudier les différentes phases de la matière et matériaux cristallins. La DRX Permet aussi d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau et d'obtenir des informations quantitatives que l'on retrouve dans l'arrangement même des éléments d'un matériau. On retrouve également des informations qualitatives qui permettent d'identifier le ou les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques

II.1.2. Principe

La DRX consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde X ($0,1 < \lambda < 10$ nm) dans un tube appelé tube Coolidge ou tube à cathode chaude. Les électrons émis par la cathode sont généralement en tungstène sont accélérés par une différence de potentiel élevée (de 10 à 150 kV) le long d'une cible composée d'une anode métallique (également en tungstène) [3]. Le rayonnement pénètre dans le cristal [4], une partie de l'énergie est absorbée, les atomes sont excités et le rayonnement est émis dans toutes les directions. Le rayonnement X émis par la cible selon deux mécanismes :

- Le freinage des électrons par les atomes de la cible crée un rayonnement continu (rayonnement de freinage) dont une partie dans le domaine des rayons X.
- Les électrons accélérés ont suffisamment d'énergie pour exciter certains atomes de la cible, détruisant ainsi sa couche électronique interne. Ces atomes excités émettent des rayons X lorsqu'ils reviennent à l'état fondamental.

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de bragg.

II.1.3. Loi de Bragg

La loi de Bragg est une loi empirique en physique, qui interprète le processus de diffraction du rayonnement sur un cristal, et détermine donc la nature du cristal et ses propriétés cristallines. Les cristaux peuvent être considérés comme des répétitions périodiques d'éléments (atomes ou molécules) en trois dimensions d'espace, appelés nœuds, marqués de disques noirs sur la figure II.1

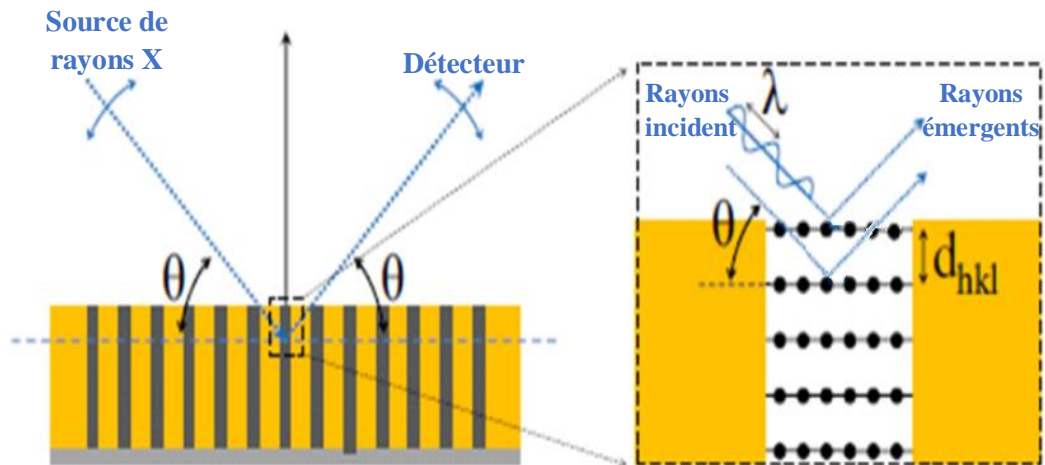


Figure II. 1: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

La figure montre une partie du plan réticulaires passant par les centres de ces éléments, séparés par une distance d . L'angle θ (angle de Bragg) détermine l'angle d'incidence des faisceaux de rayons X parallèles sur ces plans réticulaires. L'angle θ est le complément de l'angle d'incident habituel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés (Figure III.3) est $2d \sin \theta$. Lorsque la différence de chemin optique est égale à la longueur d'onde entière p , ils produiront une interférence constructive. C'est la loi de Bragg

L'appareil DRX disponible dans notre laboratoire (LAEPO) un diffractomètre type Rigaku ULTIMA IV avec l'irradiation Cuka à 1.54 Å.

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

II.2.1 Définition

Le terme général d'analyse thermique fait référence à un ensemble de techniques qui peuvent mesurer toute propriété physique d'un échantillon en fonction de la température. Ces techniques sont généralement des caractéristiques dynamiques, c'est-à-dire la mesure est effectuée pendant le chauffage ou le refroidissement progressif de l'échantillon.

L'analyse thermique utilisée est une combinaison d'analyse thermogravimétrique et de calorimétrie différentielle à balayage "ATG / DSC".

II.2.2 Principe

A) Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est définie comme une technique d'analyse thermique. Lorsqu'un échantillon subit des changements de température à vitesse constante, il répond à certains phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques par des changements de masse. Par conséquent, ATG est une analyse quantitative, elle peut fournir des informations sur les phénomènes physiques accompagnés d'un changement de masse comme les transitions de phase, et sur les transformations chimiques, telles que la dégradation des matériaux [5].

Pour effectuer ces mesures, une thermo-balance est utilisée (Figure II.2). Les échantillons sont placés dans une coupelle qui est elle-même placée sur le portoir de la thermo-balance et le tout dans un four. La vitesse de chauffe est le paramètre principal qui peut être contrôlé, mais on peut aussi contrôler l'atmosphère et pour éviter la dégradation oxydative on travaille sous azote.

Grâce au couplage ATG / DSC, il est possible de corréler les changements de masse avec les effets thermiques correspondants (endo ou exo), et de distinguer les effets thermiques (transition vitreuse des polymères, fusion, transition de phase des cristaux, etc.) sans variation de masse.

B) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à un programme de température contrôlé sous atmosphère contrôlée, la perte de masse est accompagnée par des phénomènes physiques représentés par la DSC. Le principe de base est que cette technique est utilisée pour étudier l'effet du chauffage sur les matériaux. Elle examine les transitions thermiques du matériau ou de l'échantillon lorsqu'il est chauffé. Cette technique peut être utilisée pour analyser une grande variété de matériaux telle que les Solides compacts (moulages, composants, etc.), les plastiques, les résines ou autres matériaux organiques.

L'appareil contient deux récipients sont utilisés en DSC, l'un pour l'échantillon à analyser tandis que l'autre pour la référence. Chaque récipient est munie d'un élément chauffant en dessous, qui est relié à un ordinateur qui allume les éléments chauffants et chauffe les deux coupelles à une vitesse spécifique, généralement 10 °C/ minute. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur. L'analyse est effectuée sous une atmosphère inerte pour éviter l'échantillon de réagir avec l'oxygène de l'air.

On remarque que le fonctionnement de l'ATG est similaire à celle de la DSC. À cette fin, les nouveaux appareils sont des appareils couplés ATG/DSC.

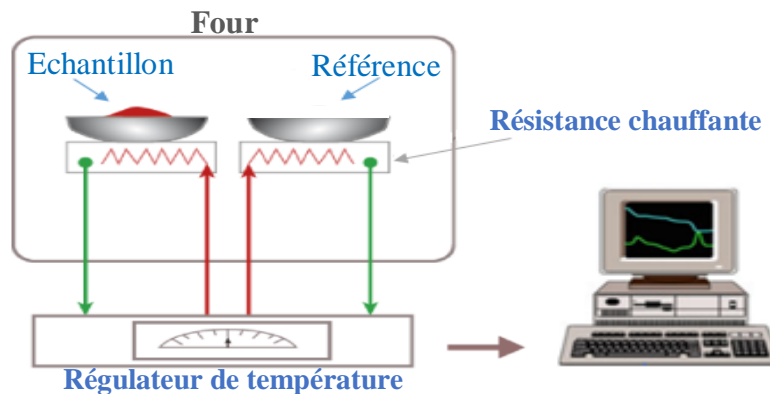


Figure II.2 : Dispositif de chauffage utilisé dans l'analyse ATG/DSC

C) Facteurs affectant de la courbe ATG/DSC

Les principaux facteurs susceptibles d'influencer les résultats globaux de l'analyse ATG/DSC sont classés dans le tableau suivant [6]

Tableau II.1: Les différents facteurs affectant de la courbe ATG/DSC

Facteurs instrumentaux	Vitesse de chauffage du four, Vitesse d'enregistrement Atmosphère du four, Composition du porte échantillon, Emplacement des capteurs, Sensibilité et précision du système de recodage.
Caractéristiques de l'échantillon	Quantité de l'échantillon, Nature de l'échantillon, Préparation de l'échantillon, Solubilité des gaz émis dans l'échantillon, Taille et forme des particules de l'échantillon, Conductivité thermique, Chaleur de réaction.

L'ATG/DSC disponible dans LAEPO est un appareil TA SDT Q600 muni d'un logiciel TA Instruments Universal Analysis 2000.

II.3 La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

II.3.1 Définition

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique (Figure II.3).

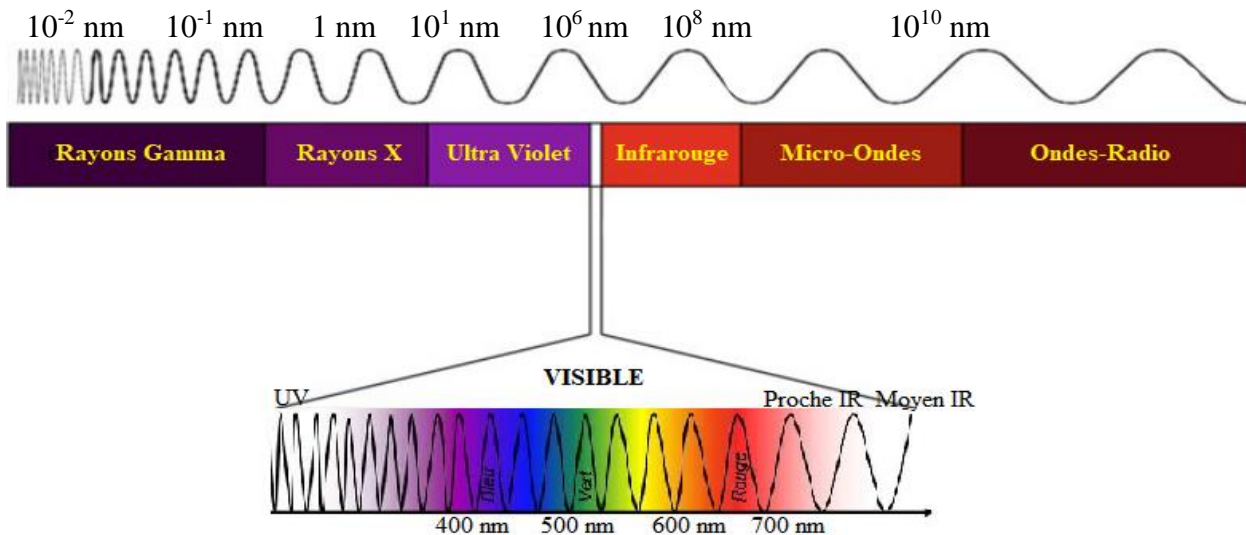


Figure II.3 : Grands domaines du spectre électromagnétique, par longueur d'onde (nm).

La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de $12\,500$ à 4000 cm^{-1} ($0,8\text{-}2,5\text{ }\mu\text{m}$) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm^{-1} ($2,5\text{-}2,5\text{ }\mu\text{m}$) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm^{-1} ($2,5\text{-}1000\text{ }\mu\text{m}$).

La spectroscopie IRTF est utile pour l'analyse d'échantillons existant sous n'importe quelle forme, qu'elle soit solide, liquide ou gazeuse. Fondamentalement, la spectroscopie IR est la mesure de la réflexion, de l'absorption et de l'émission du rayonnement situé dans le domaine IR. La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge.

Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intra-moléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière... [6].

II.3.2 Principe

Un spectrophotomètre infrarouge est un instrument qui fait passer la lumière infrarouge à travers la molécule et produit un spectre qui contient un tracé de la quantité de lumière transmise sur l'axe vertical par rapport à la longueur d'onde du rayonnement infrarouge sur l'axe horizontal (Figure II.4). Dans les spectres infrarouges, les bandes d'absorption sont orientés vers le bas car l'axe vertical est le pourcentage de transmission du rayonnement à travers l'échantillon. L'absorption du rayonnement diminue la valeur du pourcentage de transmission.

Comme toutes les liaisons d'une molécule organique interagissent avec le rayonnement infrarouge, les spectres IR fournissent une quantité considérable de données structurales. [6]

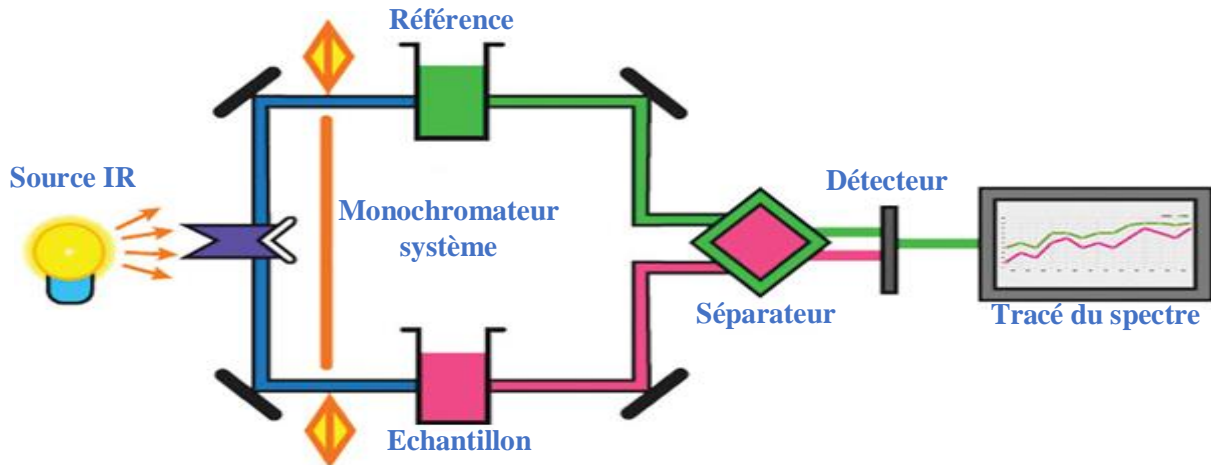


Figure II.4 : Représentation schématique des composantes de IR

IRTF disponible dans LAEPO est un appareil 4200 type JASCO.

II.4 La spectroscopie ultra-violet visible (UV-VIS)

La spectroscopie UV-VIS est considérée comme la technique analytique la plus ancienne et peut être définie comme la technique spectrophotométrique utilisée pour mesurer l'intensité de la lumière dans les régions UV (10-400 nm) et VIS (400-800 nm) (Figure II.3) en fonction de la longueur d'onde. Les longueurs d'onde des rayonnements UV et VIS sont généralement exprimées en nanomètres (nm). L'analyte absorbe la lumière d'une longueur d'onde spécifique (UV et VIS uniquement) et mesure la quantité de rayonnement absorbée par l'analyte. L'interaction matière-rayonnement est la base de la lumière ultraviolette. Considérons un système atomique qui peut être caractérisé par deux niveaux énergétiques quantifiés E_1 et E_2 (avec arbitrairement $E_1 < E_2$). Si le rayonnement électromagnétique permet de passer du niveau E_1 au E_2 , le système doit acquérir de l'énergie. C'est ce qu'on appelle l'absorption. Le passage du niveau E_2 au E_1 provoque une libération d'énergie, donc selon la figure II.5, c'est une émission d'énergie. [7]

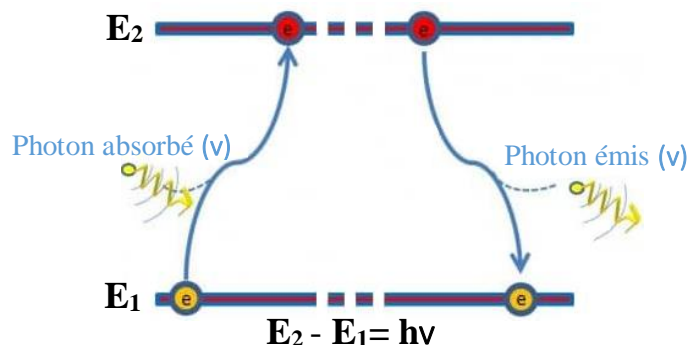


Figure II.5 : Phénomène d'absorption et d'émission de l'énergie dans un système atomique

II.4.1. Théorie

Dans une molécule, les électrons sont associés à plus d'un noyau et participent à la création de liaisons entre les différents atomes. Sous la provocation de radiations appropriées, ces électrons combinés sont sensibles aux transitions de différents niveaux d'énergie.

A) Les transitions électroniques

L'absorption des niveaux d'énergie électronique (rayonnements UV-VIS) par une molécule organique est liée à l'excitation des électrons de valence de l'état fondamental à l'état excité. Après l'absorption d'énergie, les transitions électroniques se produisent généralement à partir de l'état excité qui contient l'orbite moléculaire la plus énergétique (ce phénomène est appelé anti-liaison). La longueur d'onde du rayonnement absorbé dépend de la différence d'énergie entre l'orbitale (E_2) initialement occupée par l'électron (état fondamental) et l'orbitale (E_1) vers laquelle il est promu.

i) Types de transitions électroniques

Les électrons de molécule organique existent sous forme de liaison forte (liaison σ), de liaison faible (liaison π) ou présents sous forme de pair isolée non liée. Selon la nature de la liaison présente dans la molécule organique, il existe quatre types d'absorption des transitions électroniques qui sont associées à l'absorption des rayonnements UV-VIS (Figure II.6)

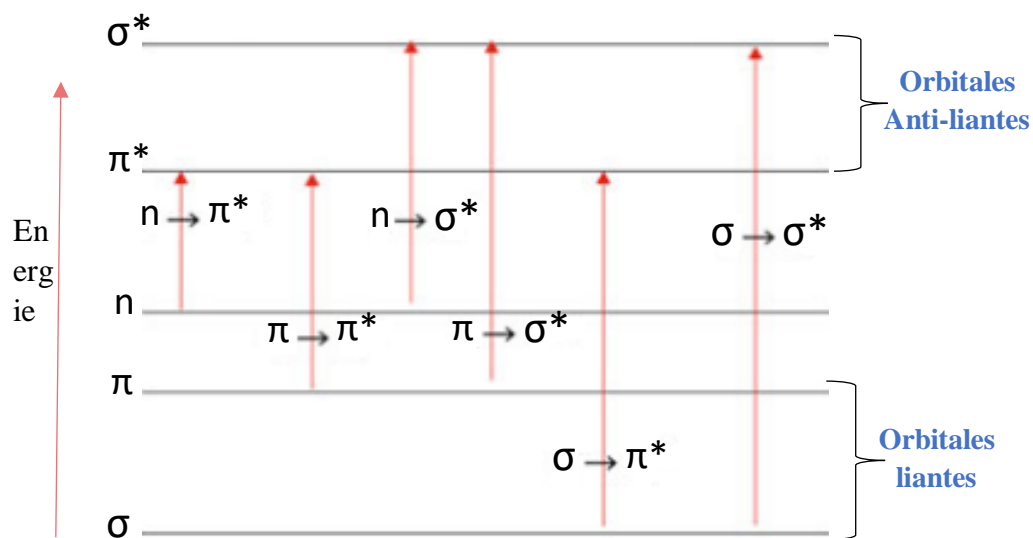


Figure II.6 : Représentation schématique des différents niveaux de transitions électroniques

Transition $\sigma\text{-}\sigma^*$: Ces électrons sont maintenus fermement à l'intérieur de la molécule. Une grande quantité d'énergie se trouve dans la région de l'UV lointain, dans la gamme de 120 à 200 nm.

Ce type de transition est présent dans requis pour la transition de σ (liante) à σ^* (anti-liante). Par exemple le méthane (CH_4) montre la transition électronique de $\sigma \rightarrow \sigma^*$ à $\lambda_{\text{max}} = 122$ nm. [6]

Transition $n\text{-}\pi^*$: Dans ce type de transition le passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM anti-liante π^* . Ce type de transition a lieu dans des composés qui contiennent des doubles liaisons impliquant des hétéroatomes ayant et aldéhydes présentent deux bandes à 180-200 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) et 280 nm ($n \rightarrow \pi^*$). Le coefficient d'absorption molaire est faible. [6]

Transition $n\text{-}\sigma^*$: Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome à un niveau σ^* présente dans les molécules saturées telles que les halogénures, les éthers, les alcools, etc. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.

Transition $\pi\text{-}\pi^*$: Ce type de transition est présent dans les composés qui contiennent des liaisons doubles et/ou triples ou des cycles aromatiques et l'excitation des électrons nécessite moins d'énergie par rapport à la transition électronique de $\sigma \rightarrow \sigma^*$ qui indique que $\pi \rightarrow \pi^*$ transition électronique se produit à une longueur d'onde plus grande (160-190 nm). [6]

B) Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert s'applique au rayonnement monochromatique, et elle est très efficace lorsqu'une solution suffisamment diluée est utilisée sans modifier les propriétés moléculaires. La variation de l'intensité du rayonnement transmis ($I_{t,\lambda}$) en fonction de l'intensité du rayonnement incidente ($I_{0,\lambda}$) est de la forme $I_{t,\lambda} = I_{0,\lambda} \cdot e^{-kLc}$, on remplace dans l'équation ($A = \log(I_{0,\lambda}/I_{t,\lambda})$) on obtient la relation suivante : $A = kLc/2.3 = \epsilon LC$.

A = ϵLC C'est la loi connue de Beer-Lambert

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

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

k : est une constante caractéristique de l'échantillon.

ϵ est le coefficient d'extinction molaire

II.4.2 Principe

La longueur d'onde du rayonnement électromagnétique absorbé est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre. La figure II.7 montre le principe d'un spectrophotomètre mono-faisceau.

Une source de lumière sous forme de lumière polychromatique qui est appropriée pour le marquage des mesures émettant dans le domaine UV et/ou le visible est placée devant un prisme. Ce système dispersif est utilisé pour disperser les rayonnements de la lumière polychromatique en fonction de la longueur d'onde. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique. Le diaphragme est une simple fente fine qui peut irradier l'échantillon avec un faisceau étroit, donc il a une bonne qualité monochromatique, le détecteur est utilisé pour mesurer l'intensité du rayonnement transmis à travers la solution échantillon. Ces signaux sont amplifiés par un amplificateur et élaborés par l'ordinateur personnel.

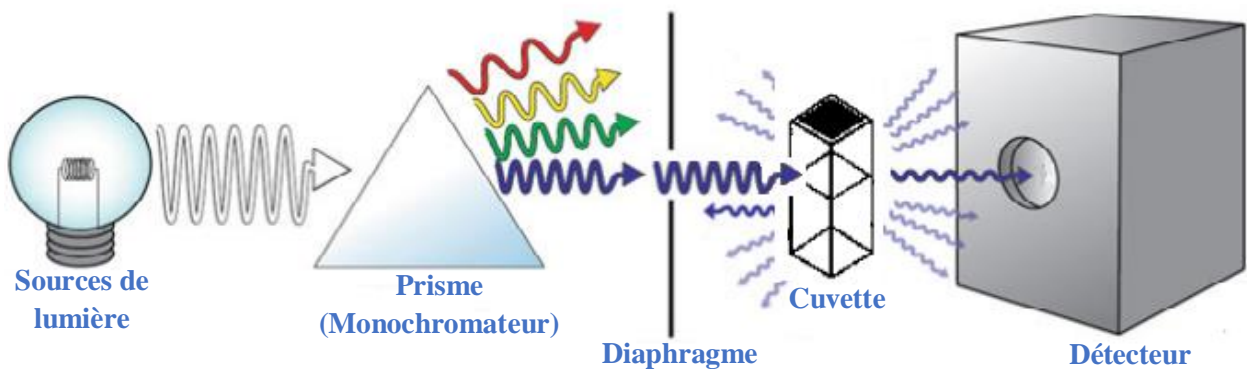


Figure II.7 : Les principaux composants du spectrophotomètre UV-VIS

L'appareil disponible dans notre labo est un spectrophotomètre UV Optizen 1412V-FB.

II. 5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

II.5.1 Définition

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un type de microscope électronique qui permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon en la balayant avec un faisceau d'électrons

à haute énergie, à une résolution nettement supérieure à celle d'un microscope optique. Il est utilisé principalement pour l'étude des caractéristiques topographiques et morphologiques de tout matériau. Le MEB est un outil important pour les examens microscopiques, son utilité dans les examens fractographiques est due à sa capacité à fournir une large gamme de grossissement allant généralement d'environ 10X à 100 000X avec la profondeur de champ nécessaire sur une surface de fracture irrégulière.

II.5.2 Principe

Un faisceau d'électrons est généré dans le canon à électrons, situé en haut de la colonne, où se trouve un filament. Le filament le plus couramment utilisé est le canon à épingle à cheveux en tungstène. Ce filament est une boucle de tungstène qui fonctionne comme une cathode. Une tension est appliquée à la boucle, ce qui la fait chauffer. L'anode, qui est positive par rapport au filament, forme de puissantes forces d'attraction pour les électrons.

Les électrons s'accélèrent alors vers l'anode. Ce faisceau est attiré à travers l'anode, condensé par une ou deux lentilles de condensateur, et focalisé en un point très fin sur l'échantillon par la lentille de l'objectif. Le faisceau passe à travers des paires de bobines de balayage ou des paires de plaques défectrices dans la colonne optique des électrons. Les bobines de balayage sont alimentées (en faisant varier la tension produite par le générateur de balayage) et créent un champ magnétique qui dévie le faisceau horizontalement et verticalement de manière à ce qu'il balaye en trame une zone rectangulaire de la surface de l'échantillon.

Lorsque le faisceau d'électrons primaires interagit avec l'échantillon, les électrons perdent de l'énergie par diffusion et absorption répétées dans un volume en forme de goutte de l'échantillon appelé volume d'interaction, qui s'étend de moins de 100 nm à environ 5 μm dans la surface. La taille du volume d'interaction dépend de l'énergie d'atterrissage des électrons, du numéro atomique de l'échantillon et de la densité de l'échantillon. L'échange d'énergie entre le faisceau d'électrons et l'échantillon entraîne l'émission d'électrons et de rayonnement électromagnétique, qui peuvent être détectés pour produire une image (Figure II.8). [8]

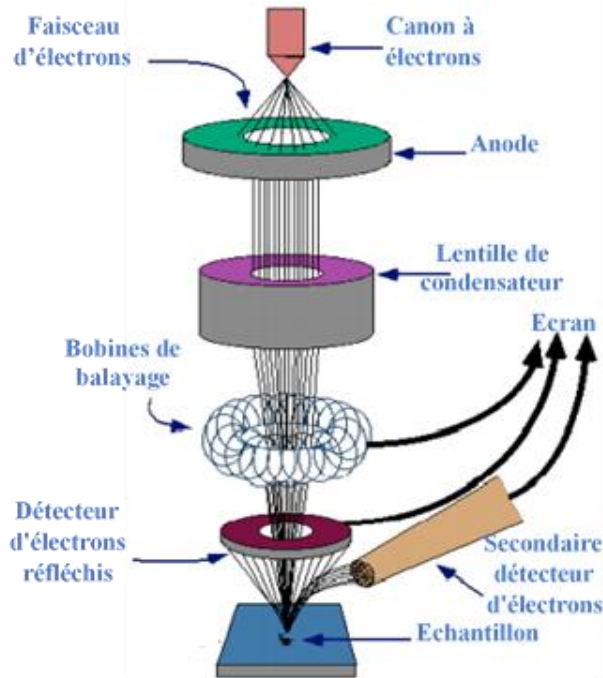


Figure II.8 : Les éléments du Microscope électronique à balayage DOC JOEL

Un microscope électronique à balayage type Hitachi a été utilisé pour faire les analyses représentées dans le chapitre III.

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

II.6.1 Définition

La théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET) est une théorie physique qui explique l'adsorption physique des molécules de gaz sur la surface solide et peut mesurer la surface spécifique. La surface spécifique d'un matériau fait référence à toutes les surfaces de réaction, y compris les zones géométriques ou « extérieure », d'autre part, la surface « intérieure » formée par des parois capillaires, des pores ou des fissures solides [9]. La surface spécifique est la surface totale par unité de poids du corps considéré, généralement en m^2/g . La théorie BET est considérée comme une extension de la théorie de Langmuir. C'est-à-dire d'une théorie basée sur l'adsorption de molécules réparties sur une seule couche moléculaire à une théorie décrivant l'adsorption de molécules sur plusieurs couches.

II.6.2 Principe

Selon Brunauer, Emmett et Teller, la mesure de surface équivaut à déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche de gaz sur un solide. Connaissant la section transversale et le nombre de molécules de gaz qui composent une monocouche, on peut facilement calculer la surface du solide. Ces auteurs estiment que le taux de condensation sur la surface non couverte est égal au taux d'évaporation de la première couche de molécules, et que toutes les autres couches sauf la première couche sont immédiatement affectées par la surface et sont équivalentes entre elles et présentent des caractéristiques similaires à celles du gaz liquéfié.

La figure II.9 montre un instrument volumétrique classique, comprenant les éléments de base du dispositif initialement décrit par Emmett [10]. En mesurant la pression et la température de volume connus du gaz avant et après l'adsorption, la quantité de gaz adsorbée par l'échantillon dégazé peut être déterminée. Grâce à des recherches approfondies et continues dans les domaines de la science et de la technologie, l'équipement décrit a été considérablement amélioré et développé.

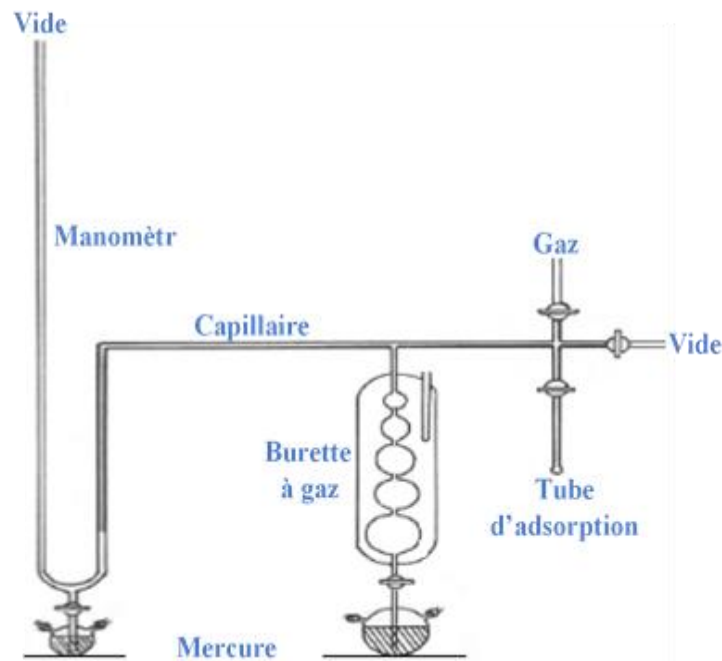


Figure II.9: Eléments essentiels d'une installation volumétrique classique BET.

Pour déterminer la surface spécifique, la taille des pores, la distribution des pores et le volume poreux des matériaux élaborés, un appareil type NOVA 1000e a été utilisé.

Références bibliographiques :

- [1] W. C. Röntgen; Gesellschaft; 9, (1895).
- [2] B. Fultz, J. Howe; 2nd ed. Springer. Berlin Heidelberg New York; (2002).
- [3] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman; éditeur De Boeck; (2003), ISBN 9782744501128.
- [4] Elert, Glenn; The Electromagnetic Spectrum, the Physics Hypertextbook; Hypertextbook.com. Retrieved; (2014).
- [5] J. D. Menczel; Elsevier Ltd; (2020) DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100572-9.00004-5>.
- [6] M. S. H. Akash, K. Rehman; Essentials of pharmaceutical analysis; (2019) DOI: 10.1007/978-981-15-1547-7.
- [7] A. A. Hamad, M. S. Hassouna, T. I. Shalaby, M. F. Elkady, M. A. A. Elkawi, H. A. Hamad; Int. J. Biol. Macromol; (2019) DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.176.
- [8] J. Faerber, Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique, Institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg, (2004).
- [9] M. R. Cahen, Mesure de surface spécifique des catalyseurs, Bulletin technique de la Suisse romande, 89 (1963).
- [10] P. H. Emmett, 12th Reports of the Committee on Catalysts, Chapter IV, John Wiley & Sons Inc., New York, (1940).

Chapitre III

Élaboration Et Caractérisation Des Matériaux

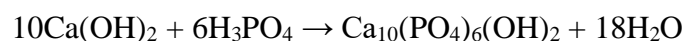
III.1. Introduction

La formule chimique de l'HA est $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ qui est très similaire aux matériaux formant les os du corps humain est le minéral le plus étudié dans la famille des apatites, qui présente un grand intérêt dans divers domaines tels que la biologie, la santé et l'environnement... . Diverses méthodes ont été mises en œuvre pour préparer ce biomatériau et la synthèse par précipitation et la neutralisation est l'une des méthodes simples qui donne des meilleurs résultats. En outre, dans ce chapitre la synthèse de l'HA a été réalisée en présence d'amidon. Nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour l'élaboration de l'hydroxyapatite et des matériaux composites HA/amidon contenant de l'hydroxyapatite et de l'amidon.

La caractérisation de l'HA représentée dans ce chapitre a été faite par Dr. MAHROUG Hanane [1-3] enseignante universitaire et membre de laboratoire LAEPO. Pour cela les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation sont : la Diffraction des Rayons X (DRX), l'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), l'Analyse Thermogravimétrique couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (ATG/DSC), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Brunauer, Emmett et Teller (BET).

III.2. Synthèse de l'hydroxyapatite

Les phosphates de calcium sont des composés chimiques qui présentent un intérêt particulier dans de nombreux domaines scientifiques et environnementaux. Ses méthodes de synthèse sont très étendues et font l'objet de nombreux travaux, y compris la synthèse chimique par voie humide. Les phosphates de calcium ont été synthétisés par voie de précipitation humide sur la base du rapport molaire stœchiométrique pour l'hydroxyapatite pure, $\text{Ca/P} = 1,67$, et la réaction entre les précurseurs est indiquée dans l'équation suivante :

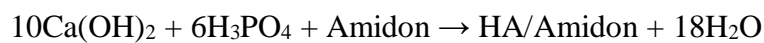


Les étapes qui ont été réalisées au cours de la méthode de précipitation peuvent être expliquées comme suit : tout d'abord une suspension de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été utilisée comme source de calcium. Au départ, 5g de la poudre de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été dispersé dans un volume de 400ml d'eau ultra-pure sous agitation continue pendant une nuit à la température

ambiante. À cette solution, l'acide phosphorique (H_3PO_4) de volume 100ml (0.4M) qui est la source de phosphore a été ajoutée avec un taux d'addition lent 2 ml/min sous Vitesse d'agitation qui a été maintenues tout au long du processus, la température de la suspension pendant la synthèse était ambiante. Après décantation, le précipité a été soumis à une filtration en utilisant un entonnoir Buchner et une pompe à vide, Le précipité obtenu a été séché à $60^\circ C$ pendant 24 h dans l'étuve. Le précipité séché a été écrasé manuellement avec un mortier et un pilon pour obtenir de la poudre d'HA.

III.3. Synthèse des composites HA/amidon

Selon la même procédure décrite pour l'hydroxyapatite, nous avons préparé des matériaux composites HA/amidon contenant de l'hydroxyapatite et de l'amidon.



III.4. Caractérisations de l'hydroxyapatite (HA)

III.4.1. Caractérisation par DRX

Le résultat de cette analyse est représenté sur la figure III.1 qui montre la précipitation d'une phase HA pures avec de larges pics, ce qui révèle que la taille est relativement petite de cristallite monophasée.

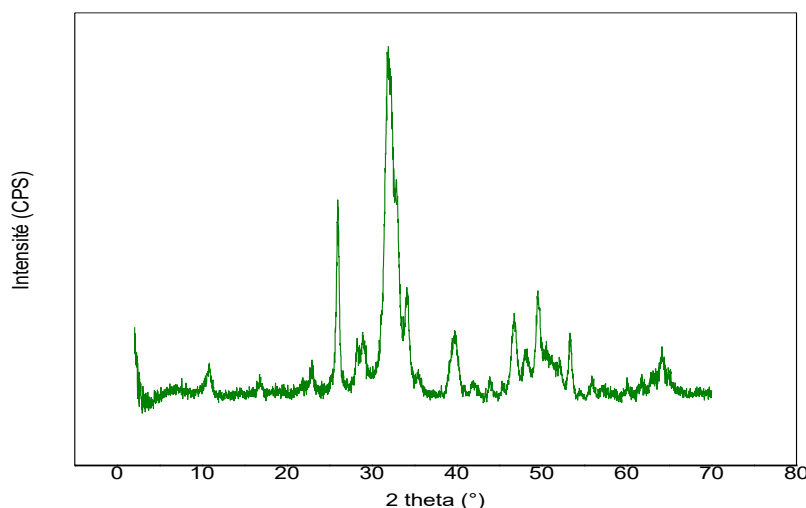


Figure III. 1: Spectre DRX de l'hydroxyapatite.

Les paramètres et le volume de la maille cristalline et la densité de la phase HA sont représentés dans le tableau III.1, on remarque que les paramètres a, b et c sont très proches aux paramètres donnés dans la littérature ce qui confirme que la méthode utilisée pour la précipitation de l'HA est une méthode très reproductible.

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

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

III.4.2. Caractérisation par IRTF

En utilisant l'interaction entre la matière et la lumière, la spectroscopie IRTF permet d'obtenir la composition chimique et de caractériser les propriétés physiques et chimiques des échantillons. Sur la Figure III.2 sont présentés le spectre d'absorption infrarouge de poudres l'HA, et Le Tableau recense les nombres d'onde des bandes d'absorption infrarouge attribuées aux groupements phosphates et hydroxyles dans l'HA.

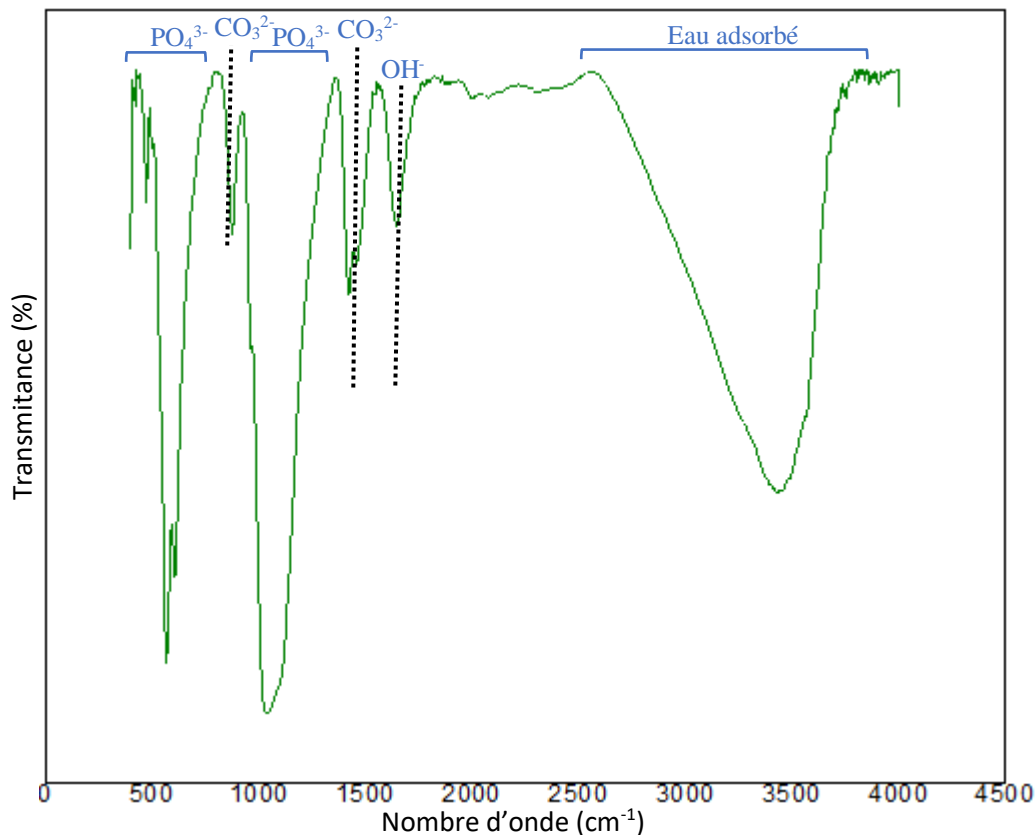


Figure III.2 : Spectre IRTF de l'hydroxyapatite.

Tableau III.2 : Bandes d'absorption infrarouges caractéristiques de l'HA.

Nombres d'ondes cm^{-1}	Attribution	Mode
470	P-O élongation antisymétrique des ions PO_4^{3-}	ν_2
560-600	P-O élongation antisymétrique des ions PO_4^{3-}	ν_4
960	P-O élongation antisymétrique des ions PO_4^{3-}	ν_1
1039-1086	P-O élongation antisymétrique des ions PO_4^{3-}	ν_3
3566	O-H élongation symétrique des ions OH^-	ν_s
2600-3700	O-H-O élongation symétrique des liaisons de H_2O	ν_s

D'autre part, nous remarquons la présence des bandes attribuées aux carbonates dans la gamme de 1422 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} et 875 cm^{-1} peuvent provenir à quelques OH^- substitués par le CO_3^{2-} [4,6]. Par conséquent, les ions carbonates substituent certains groupements phosphates dans la structure apatitique. La présence de carbonate dans la structure HA s'explique par l'alcalinité du milieu, qui sert à dissocier le CO_2 de l'atmosphère en CO_3^{2-} lors de la précipitation.

III.4.3. Caractérisation par couplage ATG/DSC

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer le changement de masse de l'échantillon lors d'un cycle thermique et avoir des informations sur la composition du matériau. Pour cette étude, l'ATG est couplée à l'analyse différentielle (DSC) qui est basée sur l'étude de l'énergie libérée ou absorbée lorsque le matériau subit à une transformation physique ou chimique au cours du cycle thermique, afin d'obtenir des informations précises et rapide Sur le comportement thermique de l'HA.

La figure III.3 présente la courbe thermogravimétrique ATG entre 50°C et 1000°C . on observe une perte de poids jusqu'à 300°C est de 3,95% qui est attribuée à la déshydratation de l'hydroxyapatite qui sert à éliminer toutes molécules d'eau nom fortement retenue dans la structure que ce soit adsorbées ou confinées entre les grains.

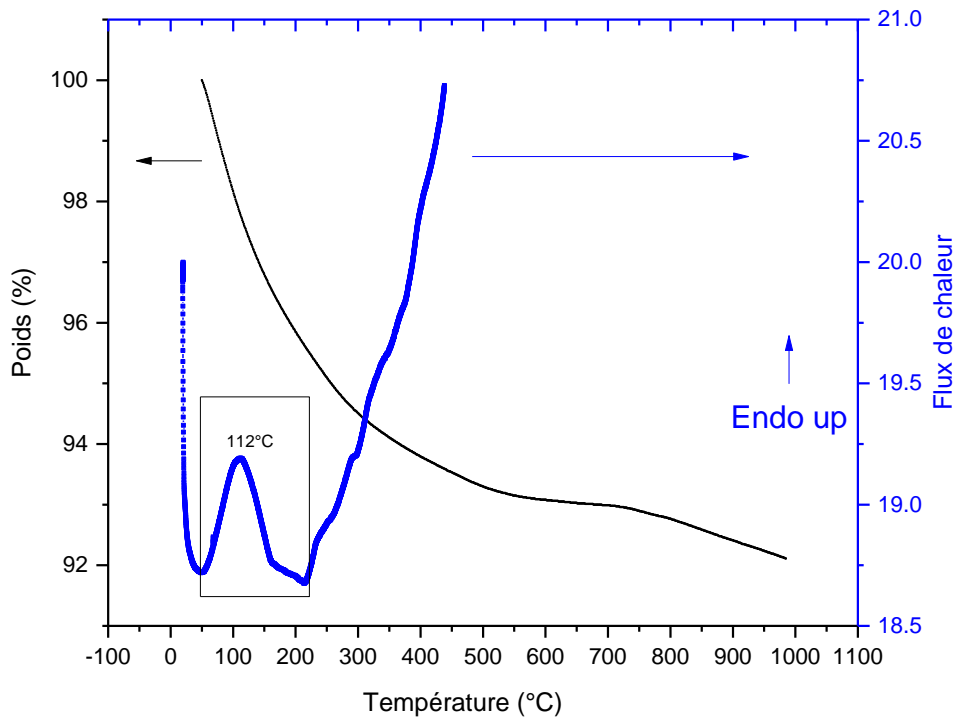
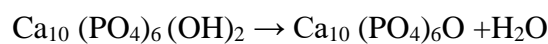


Figure III.3 : Spectre ATG/DSC de l'hydroxyapatite

Une perte de poids rapide entre 719°C-776°C est évaluée, qui est liée à la décarbonation de l'hydroxyapatite présente comme monophase. Au-delà de 776°C, la perte de masse est expliquée par la déshydratation structurale des différentes cristallites de l'HA selon la réaction suivante [7] :



La perte de poids à 1000 °C est de 7,89 %. La stabilité thermique de l'HA dans l'atmosphère de l'air est prouvée jusqu'à ~1200 °C [4].

Les données DSC montrent qu'un seul pic endo centré à 112°C correspond à la désorption des molécules d'eau.

III.4.4. Caractérisation par MEB

La MEB est une technique qui permet de prendre des informations sur la morphologie et la porosité d'un matériau. Grâce au couplage de cet appareil avec l'énergie dispersive des

rayons X (EDX), nous pouvons également obtenir des informations supplémentaires comme la composition chimique.

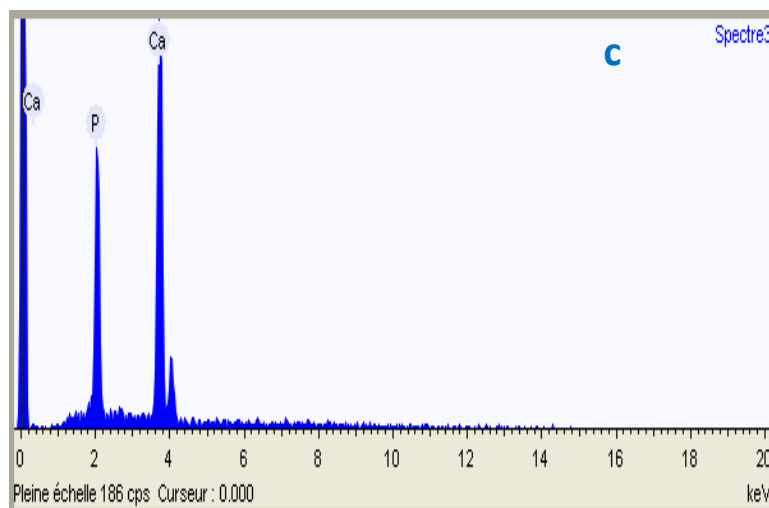
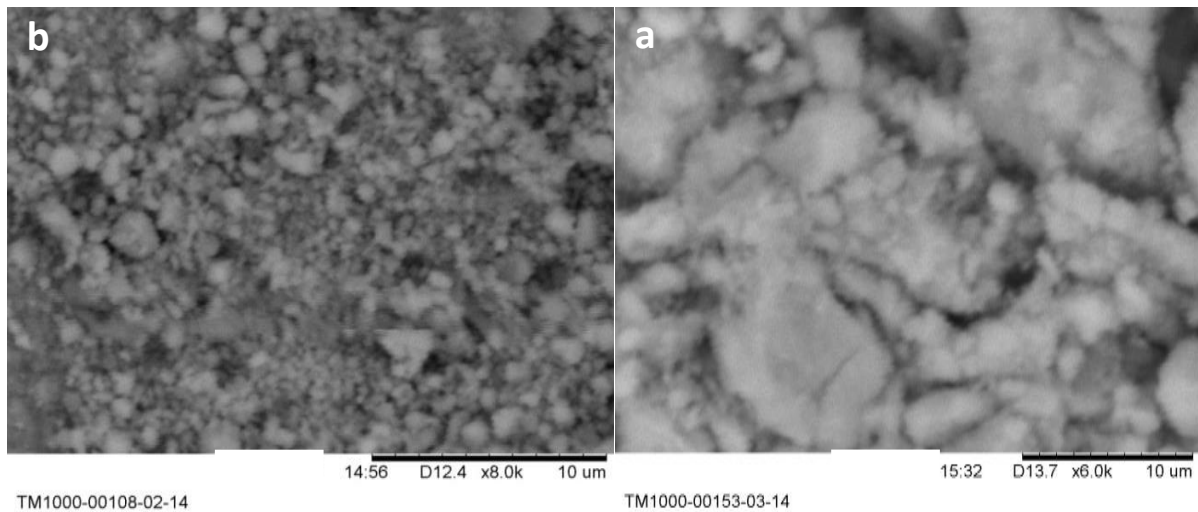


Figure III.4 : Résultats de MEB (a) l'HA ; (b) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 10 μm et résultat EDX (c) de l'HA

La figure III.4 représente le micrographe de l'HA à 10 μm comparé à celui de l'hydroxyde de calcium. Nous remarquons un changement de la morphologie dont l'HA apparaît plus dense que le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec des grains de grande taille. D'autre part, L'EDX de l'HA montre la présence des deux atomes « Ca » et « P » propres au phosphate de calcium.

III.4.5. Caractérisation par BET

La méthode BET utilise une mesure de la physisorption d'un gaz pour déterminer une valeur de "l'aire surfacique" d'un échantillon. L'HA séché à 100°C a été analysés. L'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote N₂ est donnée par la figure III.5.

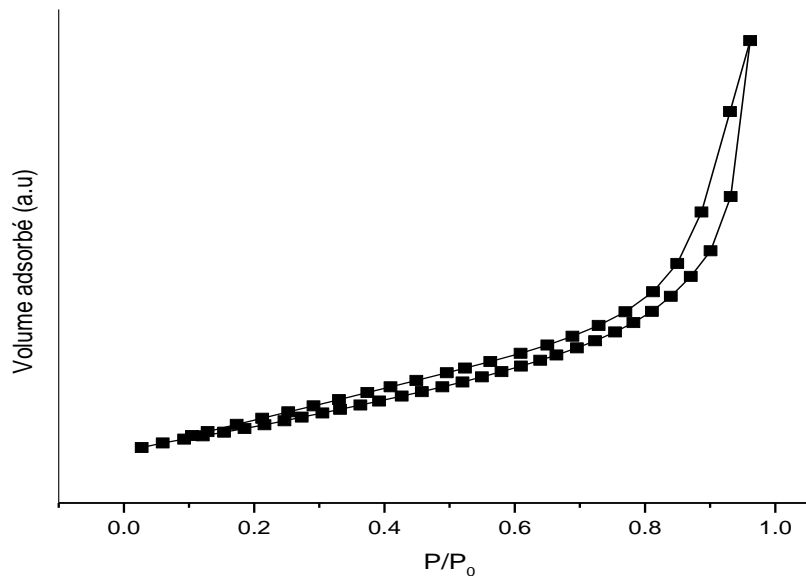


Figure III.5 : Isothermes de sorption de l'azote N₂ à 77 K de l'hydroxyapatite

Le tracé isotherme BET obtenus pour l'HA Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA), peut être classé comme isotherme de type IV donnant lieu à une boucle d'hystérésis [8,9] suggère une méso-porosité dans laquelle se produit une condensation capillaire.

Nous constatons aussi que la boucle d'hystérésis se déclenche à une pression relative $P/P_0 = 0,15$ qui assigne à la présence des pores non connectés et non rigides. Le tableau suivant montre les résultats BET de la surface spécifique, du volume poreux et le rayon maximal des pores est représenter dans le tableau suivant.

Tableau III.3: Tableau récapitulatif des résultats BET, surface spécifique (S_p (m²/g)), volume poreux (V_p (cm³/g)), rayon maximal des pores (R_{max} (nm)).

	S_p (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	R_{max} nm (BJH méthode)
Hydroxyapatite	59.423	0.195	51.86

III.5. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre confirment que l'hydroxyapatite est bien synthétisé avec la méthode de précipitation. Par conséquent, nous avons confirmé par l'analyse DRX la présence de tous les pics de diffractions attribuer à l'hydroxyapatite. De sa part, IRTF montre la présence des bandes caractéristiques qui correspondent aux groupements phosphates et aux molécules d'eaux adsorbés. La caractérisation par MEB montre clairement que la morphologie de l'hydroxyapatite est différente de la morphologie de l'hydroxyde de calcium, nous pouvons également observer l'apparition de l'atome de phosphore dans le spectre EDX ce qui confirme la formation de phosphate de calcium type hydroxyapatite. Le tracé de l'isotherme BET obtenus pour l'HA est classé comme isotherme de type IV.

Références bibliographiques

- [1] H. Mahroug, A. Mansri, F. Dergal; Rev. Roum. Chim; 64 (2019) 277-286.
- [2] A. Mansri, H. Mahroug, F. Dergal; Turkish J. Chem; 43 (2019) 582-593.
- [3] H. Mahroug; Thèse de Doctorat en chimie, université de Tlemcen; (2019)
- [4] F. Miculescu, A. Maidaniuc, M. Miculescu, N. D. Batalu, R. C. Ciocoiu, Ş. I. Voicu, G. E. Stan, V. K. Thakur; ACS Omega; 3 (2018) 1338-1349.
- [5] X. Guo, H. Yan, S. Zhao, Z. Li, Y. Li, X. Liang; Advanced Powder Technology; 24 (2013) 1034-1038.
- [6] M. A. Giardin, M. A. Fanovich; Ceramics International; 36 (2010) 1961-1969.
- [7] M. Johnsson, C. F. Richardson, J. D. Sallis and G. H. Nancollas, 49 (1991) 134-137.
- [8] F. Chen, C. Li, Y. J. Zhu, X. Y. Zhao, B. Q. Lu, J. Wu; Biomater. Sci; 1 (2013) 1074-1081
- [9] L. Gu, X. He, Z. Wu; Mater. Chem. Phys; 148 (2014) 153–158.

Conclusion Générale

Conclusion générale

A partir des recherches effectuées sur l'HA on a trouvé que c'est un minéral très intéressant, il appartient à la famille des phosphates de calcium.

L'HA est un matériau facile à synthétiser et de grande valeur pour les applications biomédicales et environnementale en raison de sa biocompatibilité connue, de ses propriétés ostéoconductrices et d'adsorption notamment l'adsorption des métaux et des colorants.

Des recherches scientifiques impliquant ce matériau sont menées dans toutes les disciplines de la science, et de nouvelles avancées concernant ses propriétés et ses utilisations sont en cours pour l'amélioration de ces matériaux par formulation de composites. Parmi les composites, les matériaux hydroxyapatite/polymère suscitent un grand intérêt. La surface des matériaux organiques peut être adaptée pour obtenir différentes caractéristiques, telles que la capacité de porter des groupes fonctionnels, la capacité de chélater les ions métalliques et l'hydrophilie à travers leurs groupes fonctionnels.

L'une des principales méthodes de développement de matériaux composite consiste à utiliser des polymères dégradables. Les biopolymères sont une source importante de matériaux pour diverses applications. En particulier l'amidon est l'un des biopolymères largement utilisés, son grand succès est dû à son abondance et ses caractéristiques intrinsèques, comparé à d'autres polymères biodégradables ce biopolymère apparaît être à moyen et long terme un matériau d'intérêt technique et économique.

Grâce à la méthode par précipitation qui consiste à préparer de l'HA à partir du carbonate de calcium et de l'acide phosphorique, nous avons synthétisé un phosphate de calcium de structure apatitique bien cristallisée non loin de la stœchiométrie de l'HA que nous avons confirmé à l'aide des techniques expérimentales tel que la DRX, ATG/DSC, IRTF, UV-VIS, MEB et BET.

On n'a pas pu finaliser ce travail à cause de la crise sanitaire covid-19. Pour cela on a plusieurs perspectives à réaliser dans le proche futur. On propose de faire une caractérisation pour tous les matériaux composites élaborés par les techniques déjà expliquées dans le deuxième

Conclusion générale

chapitre. Pour l'application, on souhaite étudier par UV-VIS l'efficacité de ces matériaux à éliminer plusieurs polluants comme le bleu de méthylène de sa structure moléculaire stable.

ملخص

تم تخصيص هذه الدراسة لتطوير المواد المركبة هيدروكسيباتيت / نشا. تم تحضير هيدروكسيباتيت بطريقة الترسيب وبنفس مبدأ المواد المركبة تم تصنيع مواد مركبة تحتوي على هيدروكسيباتيت ونشا. سوف تتميز المواد المطورة بتقنيات مختلفة حيود الأشعة السينية، التحليل الحراري الوزني مقترناً بقياس المسعر التفاضلي، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه، والتحليل الطيفي فوق البنفسجي المرئي، وسيتم اختبار هذه المواد نفسها لامتناس العديد من الأصباغ.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسيباتيت، نشا، مادة مركبة، امتصاص الملوثات، الصبغة.

Résumé

La présente étude est consacré à l'élaboration des matériaux composites Hydroxyapatite/Amidon. On a préparé l'Hydroxyapatite par la méthode de précipitation et par le même principe des matériaux composites ont été synthétisé des matériaux composites contenant de l'hydroxyapatite et de l'amidon. Les matériaux élaborés seront caractérisés par les différentes techniques DRX, ATG/DSC, IRTF, UV-VIS, MEB et BET, c'est mêmes matériaux seront tester pour la rétention de divers colorants.

Les mots clés: Hydroxyapatite, Amidon, Composite, Adsorption, Colorant.

Abstract

The present study is devoted to the elaboration of Hydroxyapatite/Amidon composite materials. Hydroxyapatite was prepared by the precipitation method and by the same principle composite materials were synthesized containing hydroxyapatite and starch. The developed materials will be characterized by the different techniques XRD, TGA/DSC, FTIR, UV-VIS, SEM and BET, the same materials will be tested for the retention of various dyes.

Key words: Hydroxyapatite, Starch, Composite, Adsorption, Dye.