

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية
الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث
العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

Université de MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI- Bordj Bou
Arreridj

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département Génie de l'environnement.

MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MASTER**

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'environnement

Par : -Khamssia Maroua

- Mehdi Karima

Sujet

Etude physicochimique de l'hydroxyapatite d'origine naturelle

Soutenu publiquement, le 24/ 06 /2024, devant le jury composé de :

Mme.	Djebri Nassima	MCB	Univ-BBA	Président
Mme.	Merzougui Mofida	MCB	Univ-BBA	Examineur
Mme.	Ghedjemis Amina	MAB	ENS-Setif	Encadrant
M.	Ayeche Riad	MAB	Univ-BBA	Co-Encadrant

Année Universitaire 2023-2024



Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de faculté de science et technologie de l'université Mohammed El-Bachir El-Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj, avec l'encadrement madame le professeur « Ghedjemis Amina » à qui nous exprimons mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir fourni les outils et les explications nécessaires et de m'avoir soutenu dans cette démarche scientifique.

Je tiens à remercier le Président « Djebri Nassima » qui m'a fait le plaisir de juger ce travail.

Sans manquer de citer examinateur « Merzougui Moufida » et les chefs des laboratoires de facultés science et technologie qui m'ont aidé et encouragé pour finaliser ce travail, auxquels j'exprime ma sincère reconnaissance.



Dédicace

ourt et il ne devrait pas
était pas semé d'embûc

mour, les remerciemen
aujourd'hui un rêve tar
devenu réalité et j'en suis fier.

A celui qui m'a soutenu sans limites et m'a donné quelque chose en retour, à celui qui m'a appris que l'étude est une arme puissante, au meilleur soutien mon cher père « Mohammed ».

A mon ange pur et ma force après Dieu, à la raison de mon existence et de ma force, mon premier et éternel soutien, ma mère « Fatiha ».

A celui qui a inlassablement tendu la main, mon frère « Meftah » et sa femme « Hadil » que Dieu te garde comme un côté inébranlable pour moi.

A mon frère qui est à l'étranger « Ali » je t'aime et tu me manques, j'espère que tu te rencontreras bientôt.

A celle qui se tient à mes côtés comme mon ombre constante, à la bien-aimée de mon âme et de mon cœur, ma sœur « Yamna » et son mari « Billel » et le petit prince « Yakoub Taki Eddine ».

nte de mon âme, a celle a été à mes côtés dans
s avant les beaux moments « Kenza Mezhoud ».

: la famille « Bendjeddi » et « Khrammsia »



Khramssia Maroua



Dédicace :

our, les remerciements
grâce de Dieu, alors

licaçant mon succès
er à bien ce voyage
que monde est un combat et que son arme est la
dont je porte le nom avec fierté à l'homme le plus grand et le plus cher
de l'univers « mon cher père ».

A mon ange dans la vie, qui m'a soutenu dans ses prières et ses
supplications, qui sont resté éveillé la nuit pour éclairer mon chemin
vers le sens de l'amour et de la tendresse, à la femme la plus
merveilleuse qui existe « ma chère mère ».

A ceux qui sont heureux de notre réussite et attristés par notre échec
« mes frères et sœurs ».

A celui qui m'a soutenu avec amour quand j'étais faible « mon
mari ».

Aux amis de la situation, aux partenaires du chemin « mes chers
amis » a ceux à qui on attribue mon enseignement du début à la fin de



Mehdi Karima

Sommaire :

Remerciement

Dédicace

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction : 1

Chapitre01 : Les différents types de phosphate de calcium

1.1. Généralités : 4

1.2 : β -tri calcium phosphate : 6

1.1.3 α -tri calcium phosphate : 7

1.4 Phosphate tétra calcique: 8

1.5 Phosphate octocalcique : 9

1.6 : Hydroxyapatite : 10

1.6.1 : Apatite : 10

1.6.2 Hydroxyapatite : 11

Chapitre02: Méthode de synthèse de l'hydroxyapatite

1.1Généralités : 14

1.2: La voie sèche : 15

1.2.1 Introduction : 15

1.2.2 Les principales étapes de la voie sèche : 16

1.3La voie humide : 16

1.3.1 Définition : 16

1.3.2 : Les précurseurs utilisés pour la synthèse de l'hydroxyapatite par voie humide : 17

1.3.3 Les techniques : 17

1.4 Méthode sol-gel 17

1.4.1 Introduction : 17

1.4.2 : Les principales étapes : 18

1.5 La réaction en sels fondus : 19

1.5.1 : Introduction 19

1.5.2 : Les principaux réactifs dans cette méthode : 19

1.6 : Les points positifs et négatifs de chaque type : 19

Chapitre03 : Les applications de l'hydroxyapatite

1.3.1 : Généralité sur les applications de l'hydroxyapatite.	23
1.3.2 Séparation et purification :	24
1.3.2.1 Introduction :	24
1.3.2.2 Principes de la chromatographie sur l'hydroxyapatite :	24
1.3.2.3 Optimisation de la séparation sur HA :	25
1.3.3 biomédical :	25
1.3.4 Bio génération :	27
1.3.4.3 Les avantages de l'utilisation de HA bio générée :	28
1.3.5 Catalyse et environnementale :	28

Matériels et méthodes

La source :	31
*Prétraitement :	31
*Traitement :	31
*Diffraction des rayons X (DRX) :	32
* Le point de charge nulle	32
*Adsorption.....	32
* Préparation des solutions et test d'adsorption.....	33
*Effet de PH	33
* Effet de la concentration et du temps de contact.....	34

Résultats et discussion

Caractérisation de l'hydroxyapatite d'origine naturelle :	366
Observation générale	366
Spectroscopie infrarouge (IR)	Error! Bookmark not defined.7
Discussion des résultats de rendement.....	Error! Bookmark not defined.7
Diffraction des rayons X (DRX)	388
Le pH d'équilibre et point de charge zéro.....	39
Conclusion général :	43
Référence bibliographiques :	
Résumé :	

Liste de tableaux :

N°	Tableau	page
01	Rapport Ca/P de certains phosphates de calciums utilisés dans les applications médicales	5
02	Conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction du pH	34
03	Conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction de la concentration et du temps de contact	34
04	Détermination du point isoélectrique	41
05	Résultats, de l'effet du temps de la concentration de BM (100mg/l) sur la quantité adsorbé du colorant bleu de méthylène par l'adsorbant hydroxyapatite	42
06	Résultats, de l'effet du temps de la concentration de BM (50mg/l) sur la quantité adsorbé du colorant bleu de méthylène par l'adsorbant hydroxyapatite	42
07	Résultats, de l'effet du temps de la concentration de BM (25mg/l) sur la quantité adsorbé du colorant bleu de méthylène par l'adsorbant hydroxyapatite	42

Liste des abréviations

IR	Spectroscopie infrarouge
UV	Spectrophotométrie visible
pH	Potentiel d'hydrogène
BM	Bleu méthylène
HAp	Hydroxyapatite
DRX	Diffraction des rayons X

Liste des figures :

N°	Figures	page
01	différentes formes de phosphate et pyrophosphate de calcium	4
02	β -tri calcium phosphate pour substitution osseuse	7
03	Structure chimique d'Octacalcium phosphate	9
04	Structure chimique d'hydroxyapatite	11
05	Schéma des différentes composantes de l'os naturel à différentes échelles	15
06	Schéma général de procédé sol-gel	18
07	Une nouvelle membrane super-hydrophile d'hydroxyapatite pour une séparation efficace des émulsions huile-eau	24
08	Séparation médiée par l'hydroxyapatite des génomes d'ADN double brin, d'ADN simple brin et d'ARN à partir d'assemblages viraux naturels	25
09	Spectre FTIR des os dromadaires traités à 600°C pendant différents durée (2, 4 et 6h)	27
10	l'os de volaille avant et après la calcinatio	34
11	Spectre FTIR des os dromadaires traités à 600 °C pendant différents durée (2, 4 et 6h)	35
12	Diffractogramme DRX d'os de volaille calciné à 800°C pendant 6h	36
13	Détermination du point isoélectrique	41

Introduction Générale

Introduction :

L'os est une structure dynamique qui possède la propriété de se renouveler et de se reconstruire, pour faciliter la réparation de pertes de substances, des fractures, une greffe osseuse peut être réalisée (1).

Récemment, il y a 40 ans la médecine ne se soucie plus seulement de guérir les patients, mais cherche également à améliorer les méthodes de traitement et à rechercher le confort du patient, et il y a beaucoup de pays d'Europe font que l'utilisation des biomatériaux augmente de façon considérable (2). Actuellement les biomatériaux représentent au niveau international, un enjeu sociale considérable plus que 5% de la population est porteuse d'un biomatériau implanté (3).

Aujourd'hui, chirurgiens, physiciens, et chercheurs travaillent en étroite collaboration sur cette nouvelle génération de biomatériaux qui permettront à la médecine de continuer à progresser dans le domaine des substituts osseux (4).

Pour le choix d'un biomatériau, les facteurs les plus importants sont la biocompatibilité et les propriétés biomécaniques, les travaux de recherche s'orientent de plus en plus vers l'étude des relations entre le remodelage osseux et les contraintes mécanique (5).

Récemment, de nouvelles céramiques comme l'hydroxyapatite ont fait leurs preuves dans le domaine des biomatériaux, notamment comme revêtement de prothèses métalliques afin de stimuler la repousse osseuse à l'interface implant-tissu en relation avec bonnes propriétés de biocompatibilité, l'hydroxyapatite est un phosphate de calcium naturellement présente dans les os et les dents, des composition proche de la partie minérale de l'os naturel, qui permet la cicatrisation osseuse à court terme à partir de sa surface (4).

Ce manuscrit débute par une synthèse bibliographique illustrant dans un premier chapitre les différents types de phosphate de calcium, à la suite de ce chapitre introductif, le second chapitre est consacré sur les méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite et les différentes techniques d'analyses qui est l'objet de ce présent travail.

Les domaines d'applications de l'hydroxyapatite sont nombreux, c'est le but de la dernière partie surtout en ce qui concerne biomédical, bio génération et environnemental.

Dans le présent travail, l'hydroxyapatite est préparé à partir de l'os de volaille durant différentes périodes 2, 4 et 6h et une température constante 800°C, le matériau préparé est caractérisé par différentes techniques physico-chimique adéquates qui sont : la diffraction des rayons X(DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR). Les résultats obtenus et leurs interprétations

seront analysés dans la troisième partie. Enfin, l'ensemble de ce travail est clôturé par une conclusion générale.

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes.

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants.

Chapitre01 :
Les différents types de
phosphate de calcium

1.1. Généralités :

Le phosphate de calcium est un composé naturellement présent dans l'organisme humain, principalement dans les os et les dents, il joue un rôle crucial dans le métabolisme énergétique, la croissance et le développement des tissus mous (6).

Dans l'industrie agroalimentaire, il est utilisé comme additif, sous le nom E341, pour ses propriétés d'acidifiant, il est autorisé en bio et dans les régimes spéciaux tels que halal, casher, sans gluten, végétan, végétarien et végétalien (7).

Cependant, une consommation excessive de phosphates, y compris l'additif E341, peut entraîner des risques pour la santé, en particulier chez les jeunes enfants (7). Il est donc recommandé de limiter la consommation de produits contenant des additifs dérivés de l'acide phosphorique (7).

La formule chimique de phosphate de calcium est $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. C'est un sel de calcium et d'acide phosphorique, et il est également connu sous le nom de phosphates de tri calcium(8).

Le phosphate de calcium est utilisé dans divers applications, comme un stabilisateur, un émulsifiant et un régulateur du pH. Il est également utilisé dans les produits pharmaceutiques, tels que les antiacides et les suppléments alimentaires, pour traiter ou prévenir les carences en calcium(8).

Les phosphates de calcium existent sous différents formes chimiques :

-Phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

-Apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$, le plus abondant dans les os et dents

-whitlockite $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{++})(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$

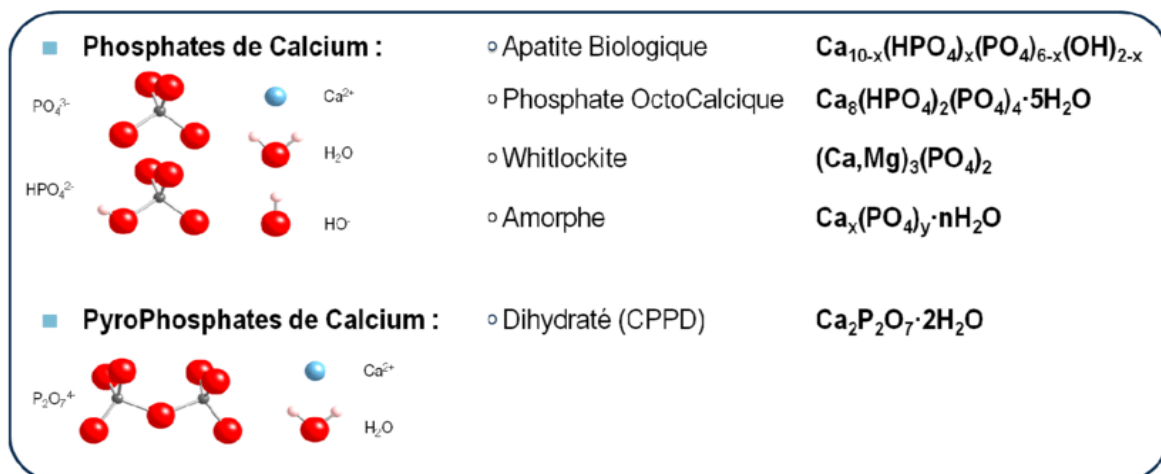


Figure01 : différentes formes de phosphate et pyrophosphates de calcium

Leurs formules chimiques varient selon le ratio calcium/phosphore. Ils sont peu solubles dans l'eau mais solubles dans les acides dilués.

Les phosphates de calcium jouent un rôle clé dans l'homéostasie phosphocalcique de l'organisme :

-Ils permettent d'accumuler et maintenir un important stock osseux, grâce à l'action de la vitamine D et de la parathormone (PTH)

-Ils maintiennent une calcémie ionisée stable, essentielle pour l'excitabilité neuromusculaire et la coagulation

-Ils permettent la synthèse de l'hydroxyapatite et les phénomènes de phosphorylation cellulaires

Ils sont utilisés comme biomatériaux bioactifs en chirurgie osseuse et dentaire, car ils se lient chimiquement à l'os et favorisent la formation d'une interface stable. Ils sont aussi utilisés comme additifs alimentaire (E341) comme antioxydant, régulateur d'acidité ou supplément calcique.

Cependant, une consommation excessive d'additifs phosphatés peut être néfaste, en particulier chez les enfants et les personnes souffrant d'insuffisance rénale. Des études récentes suggèrent qu'ils pourraient aussi constituer un facteur de risque cardiovasculaire en s'accumulant dans les parois des vaisseaux sanguins(9).

Tableau01 : Rapport Ca/P de certains phosphates de calciums utilisés dans les applications médicales

Nom	formule	Ca/P
Tetracalcium phosphate	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2.0
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67
Tricalcium phosphate	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5
Dicalcium phosphate dihydrate	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0

1.2 : β -tri calcium phosphate :

Le β -TCP est un matériau phosphocalcique induisant une ostéogénèse par ostéoconduction. Il est aussi résorbable par des macrophages et des ostéoclastes. Nous avons utilisé ce matériau pour effectuer des soulèvements de sinus chez 14 patients avec un édentement partiel de maxillaire(10).

Le β -TCP, sous forme de granules, a été mis en place en même temps que des fragments d'autogreffe morcelée (prélevés sur la symphyse mentonnière). Les patients ont eu un contrôle au scanner avant la greffe et avant la mise en place des implants(10).

Une densification de la zone greffée est observée dans les mois suivant la greffe. Lors de la mise en place des implants. Une carotte d'os a été prélevée et analysée par micro tomographie computerisée et histologie sans décalcification préalable. Histologiquement, du tissu osseux néoformé s'implante directement sur les granules de β -TCP(10).

Une érosion du matériau survient de façon concomitante. Le β -TCP est un matériau pouvant être utilisé dans les comblements de sinus où il favorise l'ostéogénèse par autoconduction(10).

Le β -TCP présente une meilleure biodégradabilité, permettant une absorption plus rapide et un remplacement par des tissus durs nouvellement générés. Cette propriété fait du β -TCP un biomatériau prometteur pour de nombreuses applications biomédicales, en particulier sous forme de nanoparticules(11).

Le β -TCP peut être synthétisé par différentes méthodes comme le mécano synthèse et le procédé sol-gel, cela permet d'obtenir des poudres avec des morphologies et des tailles de particules variées, tout en conservant une composition chimique similaire à l'os(12).

Les poudres obtenues par mécano synthèse à 12h et 24h ont des tailles moyennes de particules de 170nm et 1000nm respectivement et pour le procédé sol-gel la taille moyenne est de 350nm(12).

Le β -TCP présente plusieurs caractéristiques intéressantes pour la régénération osseuse(11) (12):

- 1)-Ostéo conductivité et ostéo inductivité
- 2)-Résorption médiée par les cellules
- 3)-Structure poreuse favorable à la prolifération des ostéoblastes et à l'angiogénèse
- 4)-Libération contrôlée de calcium favorisant la formation du caillot sanguin initial

Cependant, des études récentes suggèrent que le β -TCP pourrait parfois retarder la guérison osseuse, les mécanismes exacts ne sont pas encore élucidés mais il semble que la libération de calcium puisse affecter la structure du caillot sanguin(13).

En conclusion, le β -TCP est un biomatériau très prometteur pour la régénération osseuse, mais ses propriétés physico-chimiques (taille de grain, porosité, stœchiométrie) doivent être finement contrôlées pour optimiser ses performances in vivo(13).

Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre son interaction avec le caillot sanguin et les premières étapes de la réparation osseuse(13).

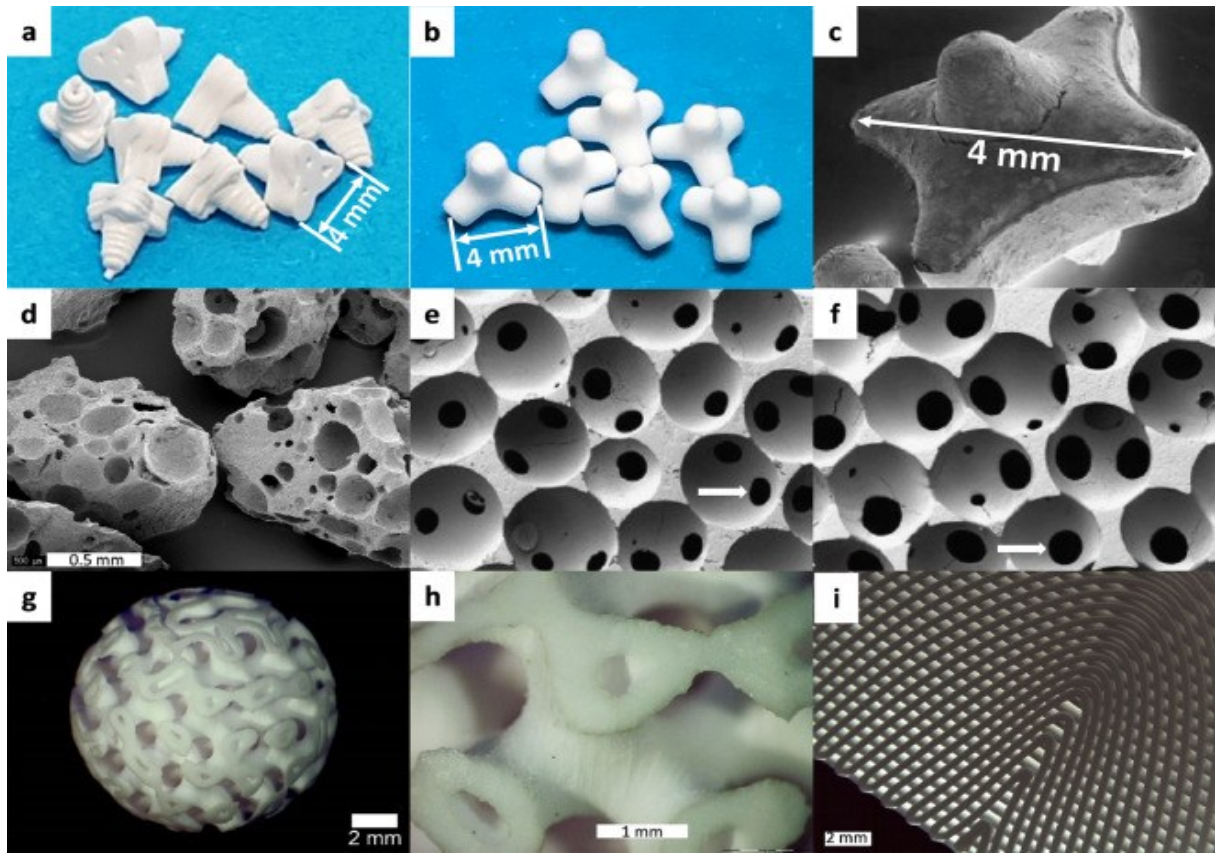


Figure02. β -tri calcium phosphate pour substitution osseuse

1.1.3 α -tri calcium phosphate :

α -TCP est un sel de calcium de l'acide phosphorique avec la formule chimique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, c'est une forme cristalline de phosphate de calcium qui existe en trois polymorphes : α , α' et β . L' α -TCP est plus soluble et biodégradable que la forme β (14).

L' α -TCP est synthétisé par réaction à l'état solide entre le phosphate de calcium (CaHPO_4) et le carbonate de calcium (CaCO_3) à un ratio molaire de 2 :1, fritté à 1400°C puis refroidi rapidement pour éviter la transformation de phase en β -TCP (15).

Les propriétés de l' α -TCP en font un matériau de choix pour les applications biomédicales (14)(15) :

- 1)-Biocompatible, ostéo conducteur, ostéo inducteur et biodégradable
- 2)-Peut promouvoir la différenciation ostéogénique des cellules souches et pro génitrices
- 3)-Améliore la fixation et l'intégration des implants lorsqu'utilisé comme revêtement

L' α -TCP est utilisé dans les ciments osseux, les revêtements d'implants orthopédiques et les biocéramiques et composites biodégradables (14) (15). Sa nature métastable le rend susceptible de se convertir en hydroxyapatite par hydrolyse dans les milieux physiologiques (15).

Donc, l' α -TCP est un phosphate de calcium bioactif aux propriétés intéressantes pour les applications de régénération osseuse grâce à sa capacité à promouvoir la formation de nouvel os. Ses différentes formes cristallines permettent d'adapter ses propriétés en fonction des besoins spécifiques(15).

Des poudres d'hydroxyapatites silicatées $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) ont été synthétisées par précipitation en milieu aqueux à pH et température contrôlés suivie d'une calcination. Les précipités sont composés d'une phase apatite carbonatée et silicatée (phase principale) et d'une phase secondaire contenant le silicium en excès.

Celui-ci n'est incorporé en totalité dans l'apatite que lors de la calcination en substituant les groupements carbonates (CO_3^{2-}) issus de la synthèse. Pour $x\text{Si} \leq 1$ mol, les poudres sont monocristallines. Le mécanisme de formation de la HA silicatée est : $\text{Ca}_{10-y}(\text{PO}_4)_{6-yw}(\text{CO})_y(\text{SiO}_4)_w(\text{OH})_{2-yw+y} + y\text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-yw}(\text{SiO}_4)_{w+y}(\text{OH})_{2-yw+y} + y\text{CO}_2$. Au-delà de 1 mol de silicium, les poudres cristallisent dans un système biphasé, hydroxyapatite et phosphate tricalcique alpha.

La stabilité thermique des poudres dépend de la teneur en silicium. L'hydroxyapatite silicatée se décompose en deux temps selon les réactions : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x} \rightarrow (1-x/2)\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + (x)\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + (x)\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (T1) $\rightarrow (1-x/2)\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + (x/2)\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$ (T2).

L'incorporation de silicium dans le HA engendre un décalage des températures de début de frittage et de vitesse maximale de densification vers les hautes températures(16).

1.4 Phosphate tétra calcique :

Les phosphates de calcium constituent une famille de sels dont le premier, par ordre de basicité croissante est le phosphate mono calcique, le dernier, le phosphate tétra calcique.

Leur nombre est relativement élevé car, d'une part, pour certains d'entre eux, il existe plusieurs degrés d'hydratation et que d'autre part, on observe pour la plupart diverses formes allotropiques(17).

Le phosphate tétra calcique également connu sous le nom de tétra calcium phosphate est un composé utilisé dans diverses application. Il est présent dans des compositions organophosphorées et est utilisé pour adhérer différents matériaux ensemble(18).

Ce composé est souvent associé à des mélanges contenant des composés spécifiques en quantités définies généralement entre 10% et 90% en poids par rapport au poids combiné du phosphate tétra calcique et du composé(18) (19).

Le phosphate tétra calcique est un matériau important en chirurgie dentaire et osseuse, ainsi que dans la fabrication d'engrais et d'additifs alimentaires (18) (19).

Leur étude est délicate du fait que ces sels sont susceptibles de fixer par substitution des proportions importants de divers anions ou cations et que la plupart admettent un large domaine de non stœchiométrie(19).

On imagine que cette complexité ait retenu l'intérêt de certains chercheurs qui lui ont consacré de nombreuses études académiques. En France, les travaux ont été essentiellement initiés par le Professeur Chaudron, à Vitry, qui cherchait à identifier la phase phosphatée présente dans la minette de Lorraine. Ils ont été surtout poursuivis à Toulouse au Laboratoire de Physico Chimie des Solides(19).

1.5 Phosphate octocalcique :

Le phosphate octocalcique (OCP) est une forme de phosphate de calcium avec la formule $\text{Ca}_8\text{H}_6(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, il est un précurseur potentiel de l'émail dentaire de la dentine et des os et peut se transformer en hydroxyapatite, essentielle à la croissance osseuse (20).

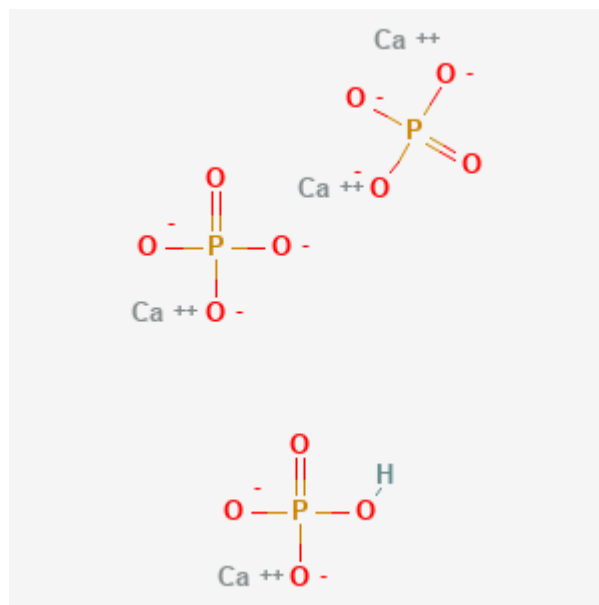


Figure03. structure chimique d'Octocalcium phosphate

La synthèse de l'OCP peut se faire par précipitation, hydrolyse ou vieillissement, nécessitant un contrôle strict des conditions réactionnelles pour éviter la formation d'autres variations de phosphate de calcium (20).

Les cristaux d'OCP présentent différentes structures et propriétés mécaniques, certains étant fragiles et d'autres plus ductiles (20).

Des études précliniques ont démontré la sécurité de l'OCP, notamment dans des composites avec du collagène (20).

Ce mémoire concerne l'étude de la synthèse et de la réactivité du phosphate octocalcique apatitique en vue de son utilisation dans l'industrie pharmaceutique.

En effet, il est destiné à servir de support à un antibiotique, la nétilmicine. Ce type d'implant est appelé médicament à libération prolongée. Le phosphate octocalcique apatitique est synthétisé en milieu eau-éthanol.

Cependant, si sa fabrication est aisée, en laboratoire, des difficultés relevant du génie chimique sont à craindre au cours de l'extrapolation à l'échelle industrielle. L'auteur a donc étudié les effets de la variation des paramètres de la synthèse, sur la qualité du produit obtenu, au cours des étapes de précipitation, lavage et séchage.

1.6 : Hydroxyapatite :

1.6.1 : Apatite :

Dans les domaines de l'anatomie, de l'histologie, de la physiologie, de la biochimie et dans de nombreux manuels d'histologie orale, le composant inorganique de l'émail dentaire, de la dentine et des os est décrit sous le nom d'apatite. Cependant, il ne s'agit pas d'une description précise. L'apatite est un nom de groupe, et même si certains manuels d'histologie et d'histologie orale décrivent le composant inorganique de l'émail et des os comme l'hydroxyapatite, qui est légèrement plus avancée, ce n'est toujours pas précis.

L'hydroxyapatite, membre du groupe des apatites, décrit également un large éventail de phénomènes de substitution d'ions isomorphes dans l'apatite qui se traduisent par une gamme de compositions au sein d'une série de solutions solides. Par exemple, dans la série OH – F, l'hydroxyapatite comprend toutes les combinaisons dans la gamme de composition allant de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ à $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})$.

L'apatite a été étudiée et utilisée dans divers domaines tels que la biologie, l'anatomie et l'histologie, la minéralogie, les biomatériaux, la chimie analytique, les produits pharmaceutiques, l'agriculture et l'exploitation minière industrielle.

Cependant, le nom apatite est devenu confus à cause de l'origine de son étymologie et a été utilisé comme un nom différent dans les nombreux domaines de recherche et industriels dans lesquels il est appliqué ; par conséquent, l'utilisation de ce terme requiert de l'attention.

Ici, pour éviter toute confusion, nous passons en revue l'utilisation historique du terme apatite et soulignons la nécessité d'une compréhension correcte entre les disciplines et d'une définition claire lors de l'utilisation du terme.

Désignant un groupe de minéraux phosphatés de composition variable :

* **Fluor apatite** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ qui est luminescente, fluorescente, phosphorescente.

* **Chloroapatite** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$.

* **Hydroxyapatite** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

L'apatite cristallise dans le système hexagonal et se caractérise par :

*une densité de 3,1 à 3,2

*une dureté moyenne de 5 selon l'échelle de Mohs(21).

1.6.2 Hydroxyapatite :

L'hydroxyapatite est un minéral naturel et le principal composant de l'émail et des os. Il s'agit d'un composé de phosphate de calcium de formule chimique $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ et possède une structure cristalline similaire à la partie inorganique des dents humaines (22). Il a

été utilisé dans diverses applications médicales et dentaires en raison de ses propriétés bioactives, non toxiques et ostéo conductrices qui lui permettent de former des liaisons chimiques directes avec les tissus vivants(22) (23).

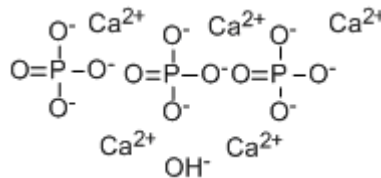


Figure04. Structure chimique d'hydroxyapatite

Dans les produits de soins bucco-dentaires, l'hydroxyapatite est utilisée pour sa capacité à réduire la sensibilité dentaire, à contrôler le biofilm buccal et à blanchir les dents .Il a été démontré qu'il reminéralise l'émail des dents et la dentine, ce qui en fait une alternative efficace aux dentifrices fluorés(24).

De plus, il a été démontré que l'hydroxyapatite inhibe le développement des caries, comble et répare les défauts de surface infimes de l'émail dentaire et protège contre la fixation du biofilm et les taches .Il adhère également et aide à éliminer les bactéries et le biofilm, protégeant ainsi contre la carie dentaire(24).

Il a été démontré que les nanoparticules médicales d'hydroxyapatite obstruent et offrent un revêtement protecteur incomparable sur les tubules dentinaires exposée, offrant un soulagement rapide et efficace de l'hypersensibilité dentaire réfractaire(24).

Les propriétés physiques de l'hydroxyapatite :

1)- incluent sa structure poreuse similaire à l'os naturel, sa biocompatibilité, sa bio activité, et sa capacité à être utilisée dans des applications biomédicales. Chimiquement, l'hydroxyapatite est $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, mais souvent écrite comme $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

2)-Elle est utilisée dans la régénération osseuse et comme matériau implantable, la température et le pH influencent sa structure, l'hydroxyapatite nanométrique est également utilisée pour la libération contrôlée de substances, les propriétés de l'hydroxyapatite la rendent précieuse en ingénierie tissulaire et en médecine régénérative(25).

L'hydroxyapatite est un biomatériau très intéressant grâce à ses propriétés chimiques uniques :

1)-C'est le principal composant minéral des os et des dents chez les mammifères. Sa composition chimique est très similaire à celle de la partie minérale des tissus durs du corps humain, ce qui lui confère une excellente biocompatibilité(26) (27) (28).

2)-Elle présente une structure poreuse et une morphologie qui ressemblent à celles de l'os naturel, permettant une bonne intégration avec les tissus environnants(26) (27).

3)-L'hydroxyapatite est bioactive, c'est-à-dire qu'elle peut se lier aux tissus environnants et faciliter la régénération osseuse. C'est une propriété clé qui explique son utilisation répandue comme substitut osseux(27).

4)-Thermodynamiquement, l'hydroxyapatite est le composé de phosphate de calcium le plus stable dans le corps humain(28).

En résumé, les propriétés chimiques uniques de l'hydroxyapatite en particulier sa similarité avec la partie minérale des os et des dents, en font un biomatériau, notamment en orthopédie et en dentisterie.

Chapitre02 :
Méthode de synthèse de
hydroxyapatite

1.1 Généralités :

Le tissu osseux défaillant reçoit deux sortes de biomatériaux : des substituts osseux et des implants prothétiques.

Les scientifiques ont développé des méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite pour diverses applications, notamment en biomatériaux et en recherche médicale.

Ces méthodes permettent de contrôler la composition chimique, les propriétés physiques et biologiques de l'hydroxyapatite, essentielle pour la fabrication de substituts osseux bioactifs et pour étudier la formation et les propriétés des minéraux osseux.

Les apatites nanocristallines biomimétiques, synthétisées en solution, offrent des avantages pour la recherche et le développement de matériaux biomédicaux avancés(29).

L'hydroxyapatite est la céramique de phosphate de calcium la plus courante utilisée dans les applications biomédicales en raison de sa composition chimique, similaire à celle des os et des dents humaines.

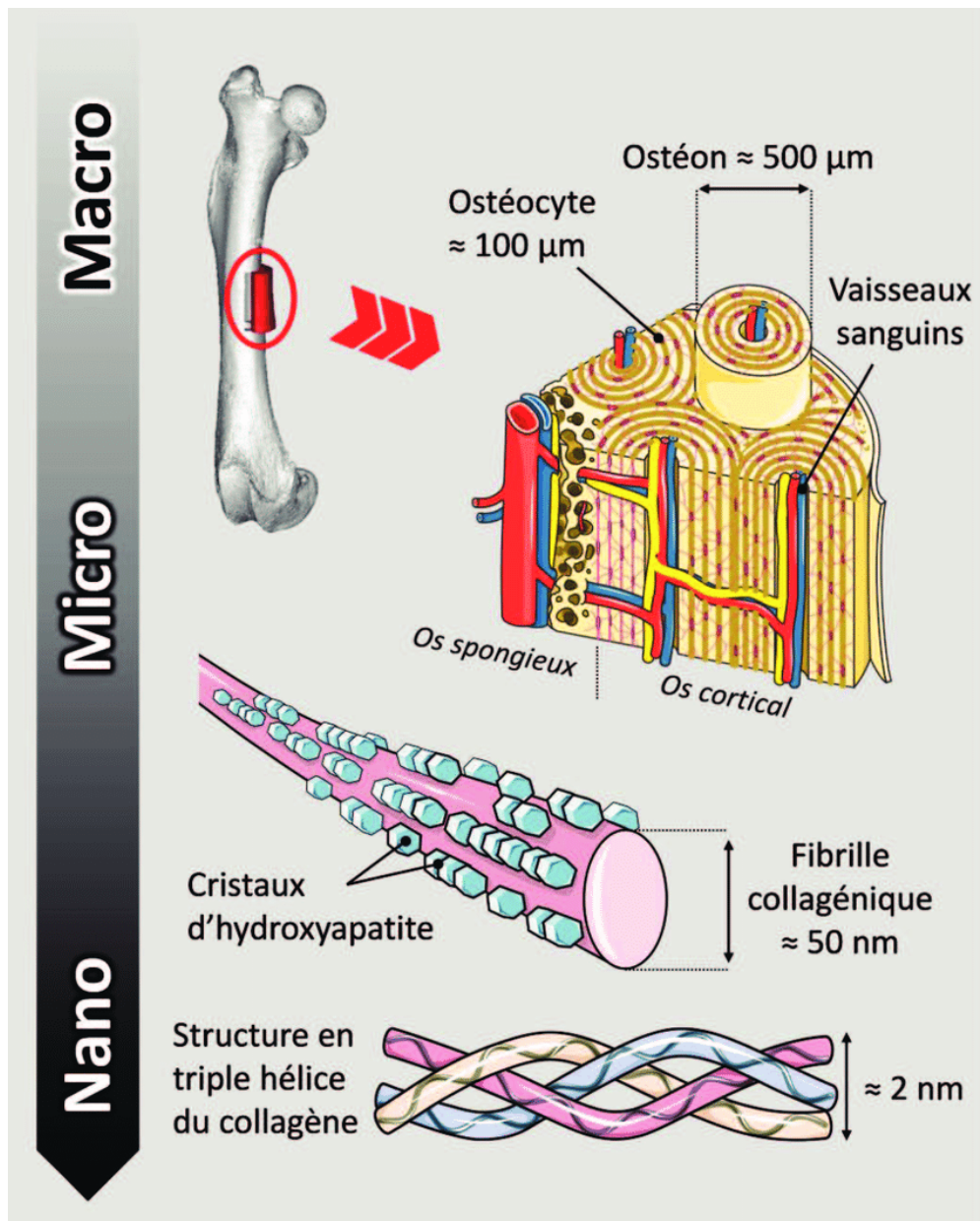


Figure05. Schéma des différentes composantes de l'os naturel à différentes échelles.

1.2 : La voie sèche :

1.2.1 Généralité :

L'hydroxyapatite est la céramique de phosphate de calcium la plus courante utilisée dans les applications biomédicales en raison de sa composition chimique, similaire à celle des os et des dents humaines.

L'hydroxyapatite peut être synthétisée à l'aide de précurseurs chimiques, en particulier de calcium et de phosphore, en utilisant diverses méthodes, notamment sèches, humides, thermiques ou une combinaison de ces méthodes(30).

Au lieu de recourir à la synthèse chimique, le HAp peut également être extrait de sources naturelles, telles que des os et des écailles d'animaux riches en HAp. Différentes méthodes de synthèse aboutissent à différentes morphologies, tailles et cristallinités de phase.

La préoccupation d'obtenir un HAp de taille nanométrique a attiré beaucoup d'attention car le HAp de l'os humain se situe dans la plage de taille nanométrique et le HAp de taille nanométrique présente d'excellentes performances clinique par rapport au HAp de taille micronique(30).

De plus, la production de HAp de taille nanométrique améliore la prolifération cellulaire et l'activité cellulaire dans la croissance osseuse, ce qui le rend plus approprié comme biomatériau pour les implants osseux.

La voie sèche de synthèse de l'hydroxyapatite consiste en une calcination à haute température généralement entre 900°C et 1100°C de réactifs solides(1) (2) (3), Ce procédé est aussi appelé synthèse par voie solide (30).

1.2.2 Les principales étapes de la voie sèche :

Les principales étapes sont :

- 1)-Mélanger les précurseurs solides contenant du calcium et du phosphore dans les proportions stœchiométriques pour obtenir le rapport Ca/P de 1,67 caractéristique de l'hydroxyapatite (30).
- 2)-Calciner le mélange à une température élevée (900-1100°C) pendant plusieurs heures (30).
- 3)-Broyer et tamiser la poudre de l'hydroxyapatite obtenue après calcination (30).

La voie sèche permet aussi d'obtenir de l'hydroxyapatite à partir d'os animaux calcinés à haute température, l'hydroxyapatite ainsi produite à partir de sources naturelles comme l'os bovin ou de dromadaire présente l'avantage d'être biocompatible (30).

En résumé, la voie sèche est une méthode de synthèse solide-solide à haute température permettant d'obtenir simplement de l'hydroxyapatite, y compris à partir de précurseurs naturels comme l'os animal calciné (30).

1.3La voie humide :

1.3.1 Définition :

La synthèse de l'hydroxyapatite par voie humide est une méthode couramment utilisée qui permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres obtenues (31).

Ces méthodes permettent d'obtenir des poudres d'hydroxyapatite de haute pureté et homogénéité, avec un bon contrôle de la taille et de la morphologie des particules (31).

Elles sont plus coûteuses et polluantes que la voie sèche mais offrent une meilleure maîtrise des propriétés du matériau final (31).

1.3.2 : Les précurseurs utilisés pour la synthèse de l'hydroxyapatite par voie humide :

Les principaux précurseurs utilisés pour la synthèse de l'hydroxyapatite par voie humide sont (32) :

1)-Précurseurs de calcium :

*Nitrates de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

*Hydroxydes de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

*Acétates de calcium ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)

2)-Précurseurs de phosphore :

*Hydrogéné phosphate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

*Acide phosphorique (H_3PO_4)

1.3.3 Les techniques :

Les réactions se font en milieu aqueux, à pH et température contrôlés, plusieurs techniques existent dans cette voie humide :

1)-Synthèse par précipitation : mélange des précurseurs de calcium et de phosphore en solution aqueuse

2)-Synthèse par double décomposition : mélange contrôlé de deux solutions aqueuses, l'une contenant un sel de calcium et l'autre un sel phosphaté

3)-Synthèse hydrothermale : réactions à haute température ($>100^\circ\text{C}$) et haute pression dans un milieu aqueux

4)-Synthèse sol-gel : formation d'un sol qui évolue vers un gel, puis un solide poreux après séchage et traitement thermique

En résumé la voie humide permet un bon contrôle des propriétés physiques et chimiques des poudres d'hydroxyapatite obtenues, mais est plus coûteuse et polluante que la voie sèche (33).

1.4 Méthode sol-gel

1.4.1 Généralité :

Nous avons développé une méthode sol-gel innovante et rapide pour produire des nano poudres d'hydroxyapatite qui évite les longs processus conventionnels de vieillissement et de séchage (plus d'une semaine), étant 200 fois plus rapide par rapport à la préparation sol-gel aqueuse conventionnelle et 50 fois plus rapide que l'éthanol, basée sur la synthèse sol-gel(34).

Deux ensembles différents de conditions expérimentales, en termes de valeur de pH (5,5 et 7,5) de température de synthèse (45 et 90 $^\circ\text{C}$) de température de séchage (60 et 80 $^\circ\text{C}$) et de température de calcination (400 et 700 $^\circ\text{C}$) ont été explorés.

Les produits ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par microscopie électronique à balayage (SEM) et par mesures de surface spécifique (SSA).

De l'hydroxyapatite pure ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Hap) a été obtenue pour les poudres synthétisées à pH 7,5 et calcinées à 400 C°, tandis que des mélanges bi phasiques de HAp/ β -phosphate tricalcique ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, TCP) ont été produits à pH 5,5 et (pH 7,5 à température élevée)(34).

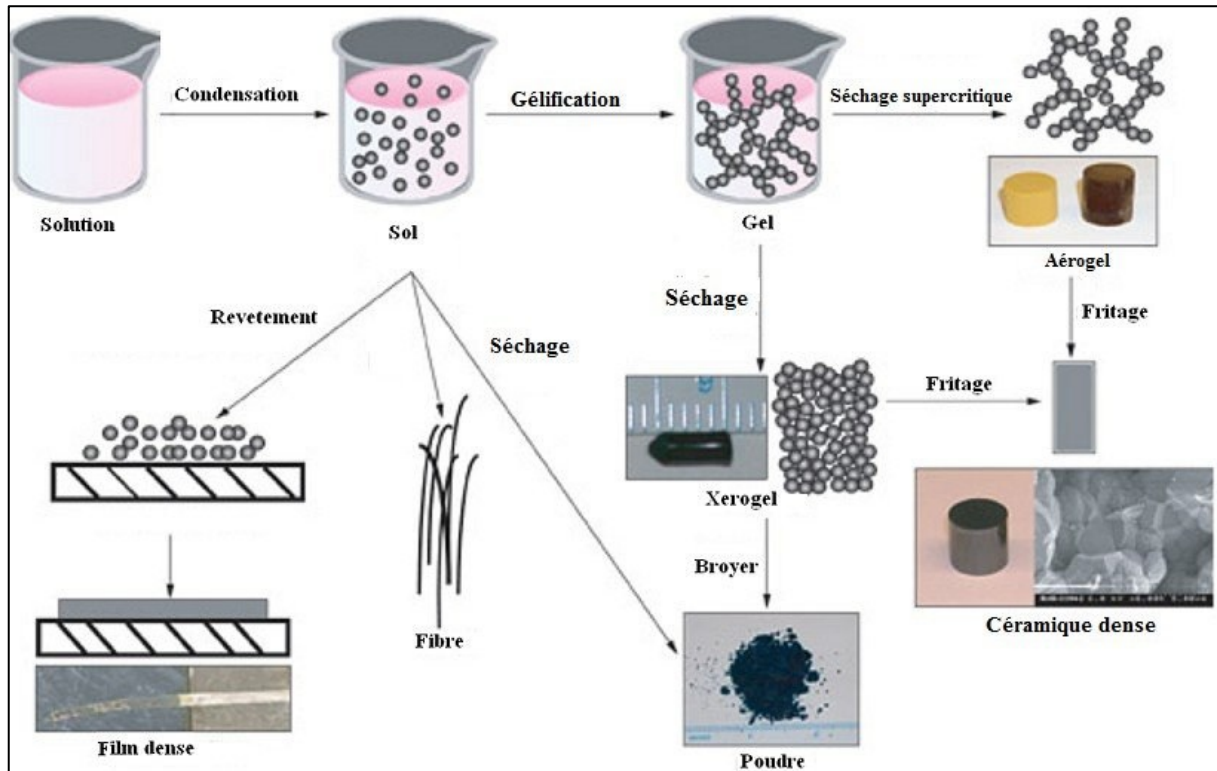


Figure06. Schéma général de procédé sol-gel

1.4.2 : Les principales étapes :

Les principales étapes de cette méthode :

- 1)-Préparation des précurseurs : les réactifs utilisés sont généralement des sels de calcium comme ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et des sels de phosphate comme l'hydrogène phosphate de d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Ils sont dissous dans des solvants usuels comme l'eau ou l'éthanol pour obtenir des mélanges homogènes.
- 2)-Hydrolyse et condensation : le mélange subit une hydrolyse contrôlée des précurseurs organométalliques, suivie d'une condensation qui conduit à la formation d'un gel.
- 3)-Viellissement et séchage : le gel est vieilli puis séché pour obtenir un xérogel.
- 4)-Calcination : le xérogel est calciné à des températures généralement comprises entre 600°C et 1000°C pour obtenir la poudre d'HAP cristallisée.
- 5)-Frittage : un deuxième frittage à plus haute température (750°C-1000°C) peut être réalisé pour améliorer la cristallinité et la densification de la poudre(35).

1.5 La réaction en sels fondus :

1.5.1 Généralité

La méthode de synthèse de l'hydroxyapatite par réaction en sels fondus implique la préparation des apatites phosphocalciques en conditions proches de celles des apatites naturelles(36).

Elle consiste à neutraliser une solution d'acide ortho phosphorique par une solution de lait de chaux, avec un contrôle strict du pH et de la température pour éviter la formation de composés indésirables (36).

Cette méthode offre un pH constant, une stœchiométrie maîtrisée et une cristallinité améliorée grâce à des températures plus élevées, favorisant la qualité du produit final (36).

1.5.2 : Les principaux réactifs dans cette méthode :

Les principaux réactifs utilisés dans la méthode de synthèse de l'hydroxyapatite par réactions en sels fondus sont :

- 1)-Couples de réactifs comme CaO et H₃PO₄ ou Ca(OH)₂ et CaHPO₄
- 2)-Mélange de sels de cations et d'anions dans un rapport Me/XO₄ égal à 1,67 (Me=cation, XO₄=anion).

Cette méthode consiste à chauffer le mélange réactionnel à des températures comprises entre 700 et 1000°C pour permettre une réaction totale et obtenir une poudre d'hydroxyapatite pure, bien cristallisée et de morphologie contrôlée(37).

Le mélange doit être parfaitement homogène pour favoriser une réaction complète, les sels fondus permettent de se rapprocher des conditions de synthèse de certaines apatites naturelle.

1.6 : Les points positifs et négatifs de chaque type :

1)-La voie sèche :

Les avantages :

- 1)- La voie sèche ne nécessite pas l'utilisation d'un solvant, ce qui peut réduire les coûts et les risques de pollution(38).
- 2)- La synthèse de l'hydroxyapatite par voie sèche peut produire des poudres de qualité élevée, avec des propriétés texturales importants, telles que des surfaces spécifiques élevées et des pores de tailles moyenne(38).

Les inconvénients :

- 1)-La voie sèche peut être plus complexe à mettre en œuvre que d'autres méthodes de synthèse, telles que la voie humide(38).
- 2)-La voie sèche peut nécessiter des températures élevées et des durées de traitement plus longues, ce qui peut entraîner des coûts énergétiques plus élevés(38).

3)-La voie sèche peut également entraîner des problèmes de stœchiométrie, avec des poudres de hydroxyapatite qui peuvent être sous- ou sur- stœchiométriques(38).

En conclusion, la voie sèche est une méthode de synthèse de l'hydroxyapatite qui présente des avantages et des inconvénients. Elle peut être plus complexe à mettre en œuvre que d'autres méthodes, mais peut produire des poudres de qualité élevée avec des propriétés texturales importantes.

2)-La voie humide :

Les avantages :

1)-Permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres d'hydroxyapatite(39).

2)-Offre un avantage de production de grandes quantités d'hydroxyapatite(39).

3)-Permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique par la méthode de neutralisation(39).

Les inconvénients :

1)-La méthode par double décomposition est coûteuse et polluante à cause du rejet de nitrate, ions ammonium et phosphate(40).

2)-Nécessite plusieurs étapes successives pour la méthode par double décomposition, avec récupération du précipité et élimination des sels solubles indésirables par lavage et séchage(40).

En résumé, la voie humide permet une bonne maîtrise des propriétés de l'hydroxyapatite et une production à grande échelle, mais certaines méthodes comme la double décomposition sont complexes et génèrent des déchets. Le choix de la méthode dépendra des propriétés souhaitées et des contraintes de coût et d'impact environnemental.

3)-La réaction en sels fondus :

Les avantages :

1)-Les sels fondus comme le $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ sont liquides à haute température, ce qui facilite le mélange et la réaction des réactifs(41).

2)-La réaction en sels fondus permet de produire de l'hydrogène par oxydation partielle catalytique du propane(41).

3)-L'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) est un phosphate de calcium similaire au minéral osseux, biocompatible et utilisé dans les biocéramiques(41).

Les inconvénients :

1)-La réaction en sels fondus avec l'hydroxyapatite est complexe et nécessite un contrôle précis des conditions opératoires comme la température (200-800°C), le temps de passage (1-6 s) et le temps de contact (0.005-0.13 g.s/cm³) (41).

2)-Le comportement dans apatites non-stœchiométriques comme l'hydroxyapatite à haute température dépend de leur composition chimique initiale. Selon le rapport Ca/P, elles peuvent se décomposer en d'autres phosphates de calcium(41).

3)-Les sels fondus posent des problèmes de corrosion et de tenue des matériaux à haute température(41).

En résumé, la réaction en sels fondus avec l'hydroxyapatite présente l'avantage de se dérouler en phase liquide homogène à haute température, mais nécessite un contrôle rigoureux des paramètres et peut entraîner des problèmes de tenue des matériaux. L'hydroxyapatite est un matériau intéressant grâce à sa biocompatibilité, mais son comportement à haute température doit être maîtrisé.

4)-Le procédé sol-gel :

Les avantages :

1)-Le procédé sol-gel permet d'obtenir un produit très pur à basse température, favorisant ainsi la qualité du matériau final(42).

2)-Cette méthode offre la possibilité de contrôler la structure chimique, la cristallinité et la morphologie de l'hydroxyapatite, des aspects cruciaux pour son utilisation en orthopédie et dentisterie(42).

Les inconvénients :

1)-Les inconvénients du procédé sol-gel pour l'hydroxyapatite incluent une dégradation potentielle lors du frittage en raison de sa grande réactivité, ainsi que des problèmes liés à la résistance mécanique des implants poreux en hydroxyapatite(42).

2)-Les pores de l'hydroxyapatite poreuse peuvent améliorer la colonisation tissulaire mais peuvent réduire la résistance mécanique, ce qui a un impact sur la durabilité de l'implant(42).

3)-De plus, la qualité de la poudre d'hydroxyapatite utilisée dans les revêtements dépend de facteurs tels que la composition chimique, la méthode de synthèse et les propriétés des matériaux, influençant considérablement les caractéristiques de l'implant(42).

Chapitre 03 :
Les applications de
l'hydroxyapatite.

1.3.1 : Généralité sur les applications de l'hydroxyapatite.

L'hydroxyapatite est largement utilisée dans les applications biomédicales, cosmétiques et dentaires(43).

En médecine, elle est utilisée pour remplir les défauts osseux, notamment dans les greffes osseuses. Dans l'industrie cosmétique, elle est présente dans les produits de blanchiment des dents, les soins capillaires et les écrans solaires(43).

Sa similitude chimique avec l'émail naturel en fait un matériau précieux pour diverses applications. La préparation de l'hydroxyapatite varie selon les besoins, et ses propriétés bioactives en font un matériau de choix pour la régénération tissulaire et d'autres applications biomédicales(43).

Le tissu osseux défaillant reçoit deux sortes de biomatériaux : des substituts osseux et des implants prothétiques. Après une introduction décrivant quelques généralités sur le tissu osseux et les biomatériaux implantables, nous examinons comment les céramiques à base d'hydroxyapatite peuvent être améliorées en vue de leur utilisation médicale en remplacement de greffons d'origine animale(44).

Une revue des méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite et de vitrocéramiques nous permet ensuite de décrire une synthèse originale d'hydroxyapatite modifiée renforcée avec 10% de vitrocéramique(44).

Nous décrivons la réaction d'un epoxysilane utilisé comme agent de couplage : d'une part le silane se fixe sur les groupes silanes de la surface du biomatériau et d'autre part grâce à sa fonction époxy, le silane réagit sur les fonctions aminées, des molécules biologiques, conduisant ainsi à la formation de particules de biomatériau à surface greffée par liaison covalente(44).

L'analyse in-vitro du comportement d'ostéoblastes humains sur l'apatite greffée par la fibronectine révèle une augmentation de l'adhésion cellulaire(44).

Un test d'implantation de l'apatite greffée dans l'os spongieux du tibia de lapin montre une ostéogénèse précoce. Le greffage de protéines sur des biomatériaux osseux minéraux à base d'apatite se révèle être une nouvelle voie de recherche pour favoriser l'ostéointégration d'implants orthopédiques ou stimuler la régénération osseuse au curé d'un matériau de comblement synthétique(43) (44).

1.3.2 Séparation et purification :

1.3.2.1 Introduction :

L'hydroxyapatite est largement utilisée en chromatographie pour la séparation et la purification des biomolécules, offrant une haute efficacité de séparation et préservant l'activité des biomolécules (45).

Cette méthode est essentielle pour purifier diverses substances telles que les anticorps, les protéines recombinantes et les virus, elle se distingue par sa sélectivité unique permettant la purification d'une large gamme de biomolécules notamment les immunoglobulines, les protéines alcalines et acides, et l'ADN (45).

L'hydroxyapatite chromatographie est une étape puissante pour réduire les impuretés dérivées des cellules hôtes et les produits agrégés (45).

1.3.2.2 Principes de la chromatographie sur l'hydroxyapatite :

L'hydroxyapatite (HAp) est un matériau de chromatographie unique qui exploite à la fois les interactions électrostatiques et l'affinité pour les métaux :

- 1)- Le site P (phosphate) agit comme un ligand d'échange de cations, tandis que le site C (calcium) a une fonction d'échange d'anions et d'affinité pour les métaux.
- 2)-À pH neutre, les protéines basiques sont retenues sur la HA par interaction électrostatique avec le site P, et sont élués avec du NaCl ou du phosphate de sodium ce comportement est similaire à la chromatographie d'échange de cations.
- 3)-Les protéines acides sont retenues par une forte interaction avec le site C et ne sont pas élués par le NaCl nécessitant du phosphate de sodium pour leur élution, leur comportement diffère donc de la chromatographie d'échange d'anions (46).

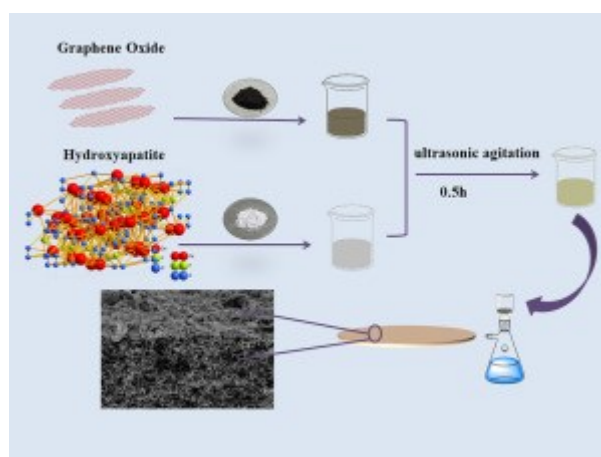


Figure07. Une nouvelle membrane super-hydrophile d'hydroxyapatite pour une séparation efficace des émulsions huile-eau, le dessalage et l'élimination des ions métalliques

1.3.2.3 Optimisation de la séparation sur HAp :

1)-En bloquant le site P les protéines basiques comme le lysozyme et la ribonucléase A ne sont plus retenues, tandis que les protéines acides comme le cytochrome C et la lactoferrine le sont davantage, montrant l'importance des deux sites d'adsorption (47).

2)-Il est possible de moduler la sélectivité en utilisant un gradient de NaCl ce qui permet une meilleure séparation des protéines basiques que la seule utilisation d'un gradient de phosphate (47).

3)-Le HAp offre une sélectivité complémentaire aux techniques plus classiques comme l'échange d'ions ou l'interaction hydrophobe, permettant la purification de biomolécules difficiles comme l'élimination d'agrégats d'anticorps monoclonaux (47).

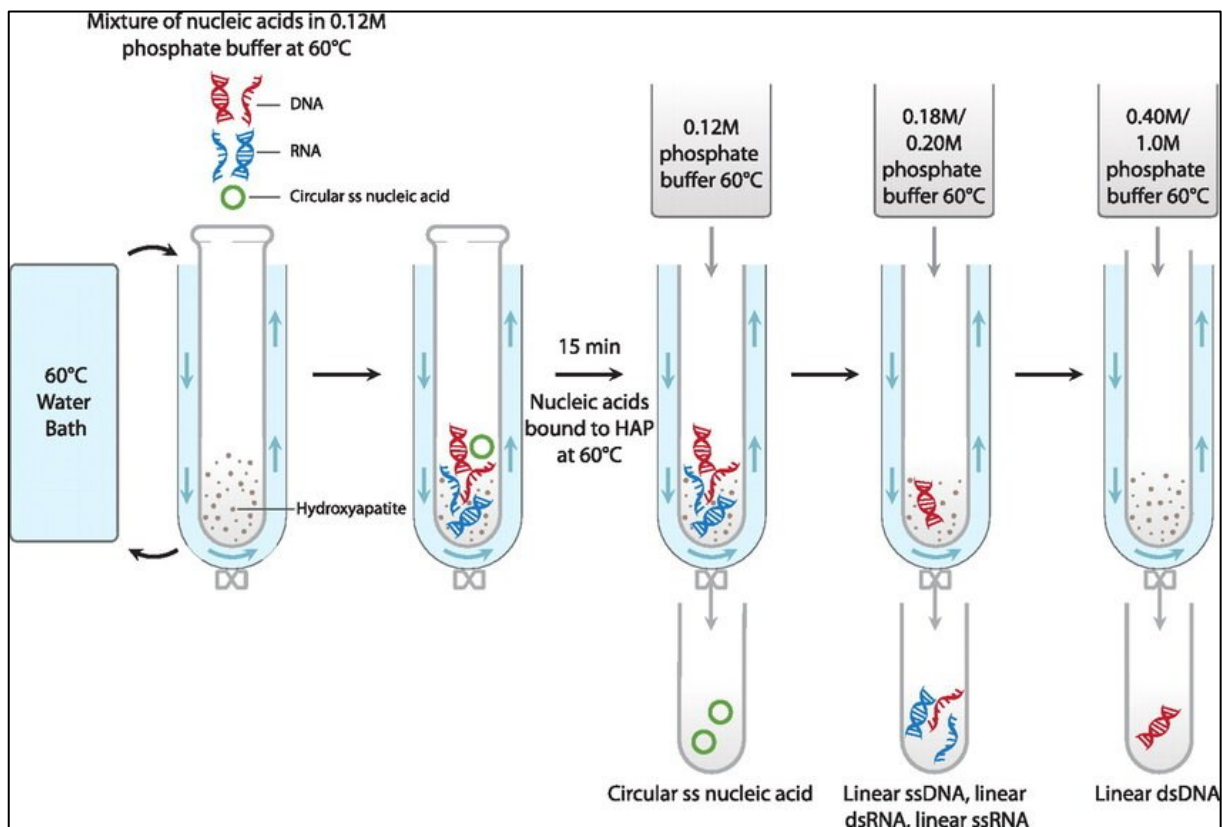


Figure08. Séparation médiée par l'hydroxyapatite des génomes d'ADN double brin, d'ADN simple brin et d'ARN à partir d'assemblages viraux naturels.

1.3.3 Biomédical :

Les phosphates de calcium (Cap) sont des matériaux biocompatibles et biodégradables très prometteurs en matière de régénération osseuse, car ils constituent une bonne alternative à l'utilisation d'autogreffes et d'allogreffes pour guider et soutenir la régénération tissulaire dans les

défauts osseux de taille critique. Cela peut certainement être attribué à leur similitude avec la phase minérale de l'os naturel(48).

Parmi le cap, l'hydroxyapatite (HAp) mérite une attention particulière car elle constitue en réalité le principal composant inorganique du tissu osseux. Cette revue offre un aperçu complet des tendances passées et actuelles dans l'utilisation de HAp comme matériau de greffage, en mettant l'accent sur les stratégies de fabrication et leurs effets sur les propriétés mécaniques des produits finaux(48).

Les progrès récents dans le traitement des matériaux ont permis la production des greffons à base d'HAp sous différentes formes, répondant ainsi aux exigences d'une gamme d'applications cliniques et obtenant des résultats enthousiastes.

En outre, l'intérêt croissant pour l'optimisation des greffons poreux tridimensionnels (3D), imitant l'architecture trabéculaire de l'os humain, a ouvert de nouveaux défis dans le développement d'échafaudages de type osseux présentant des performances mécaniques appropriées pour une utilisation potentielle dans des structures anatomiques porteuses.

HA est largement utilisé dans le domaine biomédical en raison de sa similarité avec la partie minérale de l'os naturel, ses principales applications sont :

- 1)-Implants osseux et substituts osseux : HAp est utilisée pour fabriquer des implants, des greffes osseuses et des substituts osseux en raison de sa biocompatibilité et de sa capacité à s'intégrer avec l'os naturel.
- 2)-Revêtements d'implants : HAp peut être utilisée pour recouvrir des implants métalliques afin d'améliorer leur intégration osseuse.
- 3)-Régénération osseuse : Des scaffolds et matrices à base d'HAp sont utilisés pour favoriser la régénération des tissus osseux.
- 4)-Délivrance de médicaments : HAp peut servir de vecteur pour la libération contrôlée de médicaments, notamment dans le traitement du cancer et des maladies inflammatoires (49).

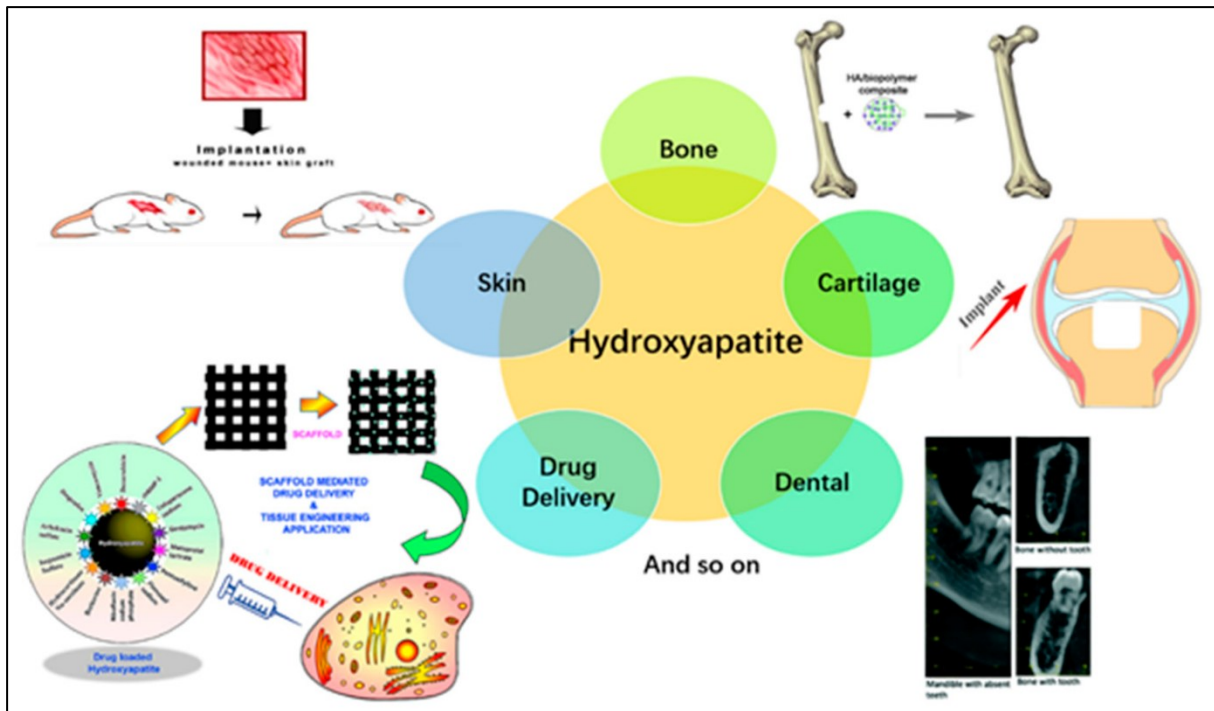


Figure09. Impression tridimensionnelle de composites d'hydroxyapatite pour applications biomédicales.

1.3.4 Bio génération :

Les applications de HAp sont vastes dans le domaine biomédical notamment pour la régénération osseuse, les revêtements d'implants métalliques, la libération contrôlée de médicaments, et l'accélération de l'ostéointégration des implants.

De plus, le HAp est utilisée pour l'ingénierie tissulaire osseuse, la modification de la surface des implants dentaires et en catalyse hétérogène pour des réactions spécifiques.

Ses propriétés uniques en font un matériau de choix pour diverses applications médicales et chimiques, soulignant son importance dans la bio génération(50).

Les applications de HAp bio générée sont nombreuses et variées, voici quelques exemples :

1)-Génération de biomatériaux : Le HAp bio générée peut être utilisée pour produire des biomatériaux avec des propriétés biocompatibles et biodégradables, ce qui en fait un choix idéal pour les applications médicales et dentaires.

2)-Tissu de génie : Les composites hydroxyapatite-polymère sont utilisés pour créer des tissus de génie, des implants et des prothèses car ils offrent une structure poreuse similaire à l'os naturel et des propriétés biocompatibles.

3)-Chirurgie orthopédique : Le HAp bio générée est utilisée pour les applications chirurgicales, telles que la réparation de déficits osseux, la fixation de prothèses et la régénération de tissus osseux.

4)-Dentisterie : Telle que la reconstruction de dents et de maxillaires, la régénération de tissus dentaires et la prévention de la carie.

5)-Applications biomédicales : Telle que la régénération de tissus, la réparation de déficits osseux, la fixation de prothèses et la prévention de la formation de calcifications (51).

1.3.4.3 Les avantages de l'utilisation de HAp bio générée :

L'utilisation du HAp bio généré offre plusieurs avantages par rapport à d'autres sources :

1)-Coûts réduits : L'utilisation de biowastes pour produire le HAp réduit considérablement les coûts de production, car elle utilise des matières premières gratuites ou à faible coût.

2)-Biocompatibilité et bio activité : Le HAp bio généré présente des propriétés biocompatibles et bioactives similaires à celles de l'os naturel, ce qui en fait un choix idéal pour les applications biomédicales.

3)-Régénération de tissus : Le HAp bio généré peut être utilisée pour la régénération de tissus osseux et dentaires car elle est biocompatibles et bioactive.

4)-Applications médicales : Le HAp bio générée est utilisée dans la chirurgie orthopédique et dentaire pour la réparation de déficits osseux, la fixation de prothèses et la régénération de tissus(51) (52).

1.3.5 Catalyse et environnementale :

Le HAp est biomatériau inorganique très utilisé en biologie et en chimie, notamment en tant que catalyseur hétérogène pour des réactions environnementales et industrielles.

Les applications de catalyse et environnementale sont :

1)-Protection de l'air : Des études ont montré que le HAp peut être utilisé pour réduire les polluants de l'air, tels que les oxydes d'azote (NOx), l'ammoniac (NH₃) et l'oxyde d'azote (N₂O).

2)-Photo dégradation de polluants : le HAp dopée au titane a été utilisée pour dégrader des colorants organiques, comme l'Acide Orange 7, par photo catalyse hétérogène.

3)-Synthèse de composés organiques : Le HAp a été utilisée comme catalyseur pour des réactions de synthèse de composés organiques, comme la formation de benzophénone oxime.

4)-Immobilisation de métaux : Le HAp a été utilisée pour immobiliser des métaux lourds dans des sols pollués, ce qui peut aider à réduire la contamination(53).

Ces applications montrent que le HAp est un biomatériau prometteur pour des applications environnementales et industrielles, en particulier dans le domaine de la protection de l'environnement et de la durabilité.

Les propriétés spécifiques du HAp qui en font un bon catalyseur :

1)-Basicité : Les HAP ont des propriétés basiques atypiques qui leur confèrent une très bonne sélectivité pour certaines réactions, comme la conversion de l'éthanol en n-butanol, leur basicité peut être modulée par la synthèse en ajustant des paramètres comme le temps de maturation ou la température.

2)-Stabilité chimique : Les HAP ont une grande stabilité chimique en milieux neutres et basiques, liée à leur faible solubilité qui diminue quand la température augmente, cela en fait de bon supports catalytiques stables dans des conditions réactionnelles variées.

3)-Surface spécifique élevée : Les HAP synthétiques ont généralement une surface spécifique élevée, souvent supérieure à 80 m²/g avec une méso porosité favorable à l'accessibilité des sites actifs, leur surface peut être dopée avec des éléments comme le titane pour améliorer leurs propriétés catalytiques.

4)-Versatilité de composition : La composition des HAP peut être ajustée sur un large domaine, en particulier le rapport Ca/P qui contrôle leur basicité, elles peuvent aussi incorporer d'autres éléments comme le magnésium pour moduler leurs propriétés acido-basiques(54).

En résumé, la combinaison de leur basicité modulable, de leur stabilité, de leur grande surface spécifique et de leur versatilité de composition font des HAP des catalyseurs hétérogènes prometteurs pour de nombreuses applications.

Matériels et méthodes

La source :

Dans ce travail les fémurs de l'os de volaille est utilisé comme source d'hydroxyapatite, dont ces os sont récupérés aux restaurants de la wilaya de Bordj Bou Arreridj.

***Prétraitement :**

Avant de commencer la préparation de l'hydroxyapatite, l'os collecter est nettoyé par l'eau de robinier et puis retiré la viande qui reste à la surface de l'os par un grattoir puis rincer dans l'eau distiller, ensuite séché dans un four da la maison (cuisinière) pour minimiser l'odeur et dégagement des odeurs au cours de calcination.

L'os bien nettoyé est broyé manuellement à l'aide d'un broyeur manuelle jusqu'à l'obtention des petits morceaux d'os pour faciliter la calcination.

***Traitement :**

Les morceaux d'os préparé sont calcinés sous air de four à 800°C pendent diffèrent intervalle de temps 2, 4 et 6h avec un taux de chauffage 10°C/min. Après calcination la poudre préparée est refroidie lentement à l'intérieur du four

***Mesure du rendement :**

On déterminer le rendement (Y) selon l'équation suivante :

$$Y = (W_1 - W_2) / W_1 * 100$$

Que :

W_1 : le poids de l'os avant calcination

W_2 : le poids de l'os après calcination

***Caractérisation physico-chimique :**

Cette partie présente les différentes techniques de caractérisation des poudres préparées.

***Analyse par Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier :**

La spectroscopie infrarouge peut permettre une identification (analyse qualitative) de chaque type de matériau. En outre la taille des pics dans le spectre est une indication directe de la quantité de matériau présent. Dans ce travail, le spectroscopie (IR) a été utilisé pour les analyses des poudres dont elles sont réalisées dans la gamme de longueur d'onde allant de (400-4000 cm-I) pour distinguer la présence ou l'absence de la matière organique dans les poudres préparés aux durées différentes.

***Diffraction des rayons X (DRX) :**

L'analyse des phases cristallines présentes au sein des poudres et de revêtement est réalisée par Diffraction Des Rayons X (DRX). Les diffractogrammes sont acquis avec la radiation $K\alpha$ du cuivre ($CuK\alpha$ 1,54056 Å) sur un diffractomètre (Bruker D8 Advance), dont le spectre est pris à 2θ : $10^\circ - 80^\circ$ avec un pas de 0.02. Cette analyse permet d'identifier la structure et la composition des phases de notre échantillon par comparaison avec la référence de la carte Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS) 00-009-0432.

Le point de charge nulle :

Le pH_{pzc} , ou pH au point de charge zéro, est la valeur de pH à laquelle la charge nette de la surface d'un matériau est nulle. Cela ne signifie pas l'absence totale de charge, mais plutôt la présence de quantités égales de charges positives et négatives. Ce paramètre est crucial pour comprendre les phénomènes et les propriétés d'adsorption, en particulier lorsque des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

La nature d'un matériau peut être acide, neutre ou basique en fonction de son pH_{pzc} . Ce dernier dépend de l'origine du précurseur et de la méthode de préparation (qu'elle soit chimique ou physique). Le pH_{pzc} est un excellent indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels.

Le point de charge zéro (PZC) du biosorbant HA a été déterminé par la méthode d'addition solide, telle que décrite par Vieira [55]. Cette méthode consiste à placer 100 ml d'eau distillée dans des flacons fermés et à ajuster le pH de chacun (avec des valeurs comprises entre 2 et 10) en ajoutant des solutions de NaOH ou HCl (0,1 M). Ensuite, 0,01 g de l'échantillon HA à caractériser est ajouté à chaque flacon. Les suspensions sont maintenues en agitation à température ambiante pendant 24 heures, puis les pH finaux des surnageants sont mesurés. La différence entre les valeurs de pH initiale et finale ($\Delta pH = pH_0 - pH_f$) est tracée en fonction du pH_0 , et le point d'intersection où ΔpH est nul correspond au point de charge zéro, le pH_{pzc} .

Adsorption

ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE BM

Cette étude vise à optimiser les paramètres influençant le phénomène d'adsorption d'un colorant cationique sur un adsorbant préparé à partir d'un déchet agroalimentaire, l'os de volaille, traités par traitement thermique. Réalisée en mode batch, cette étude d'adsorption dont la quantité de colorant adsorbé par le matériau par unité de masse à un temps donné (t) est calculée à l'aide de l'équation suivante [56].

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} * v$$

Quant à la quantité adsorbée au temps d'équilibre est calculée par :

D'où :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * v$$

q_t (mg/g) : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant au temps t

q_e (mg/g) : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre t_e

C_0 (mg/L) : concentration initiale

C_t (mg/L) : concentration résiduelle à l'instant t

C_e (mg/L) : concentration initiale à l'équilibre

v (mL) : volume de l'échantillon

m (g) : la masse de l'adsorbant en g.

Préparation des solutions et test d'adsorption

La solution de colorant, Bleu de Méthylène (BM), a été préparée à partir de sa poudre. L'étude en mode batch a été réalisée dans des Erlenmeyers de 100 ml, où des volumes de solutions de colorants de concentration connue et les masses d'adsorbants souhaitées ont été introduits. Les différentes solutions ont été préparées par dilution de la solution mère de colorant à 100 mg/L. Les Erlenmeyers, une fois prêts et fermés, ont été placés sur une plaque d'agitation multipostes à température ambiante. Une agitation vigoureuse continue à 250 rpm à l'aide d'un barreau magnétique a permis un bon contact entre l'adsorbant (HA) et le polluant (colorant).

Des prélèvements ont été effectués à partir de chaque Erlenmeyer et filtrés à l'aide d'un entonnoir filtrant (pore 4) pour éliminer toutes les particules en suspension de l'adsorbant. L'absorbance UV-Visible de chaque solution a été mesurée après chaque test.

Effet du pH

Parmi les paramètres les plus importants influençant la capacité d'adsorption des matériaux, on trouve le pH, car il agit sur plusieurs facteurs tels que la charge de la surface du matériau, son degré d'ionisation et la dissociation des groupements fonctionnels. Pour étudier l'influence de ce paramètre, le pH des solutions de colorants doit d'abord être ajusté à des valeurs variant de 5 à 9

en utilisant des solutions de HCl et NaOH à 0,1 mol/L. Ensuite, des tests d'adsorption sont effectués selon les conditions décrites dans le tableau.

Tableau 02 : Conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction du pH

Paramètres	Bleu de méthylène
Concentration initial C0 (mg/l)	100mg/l
Dose de l'adsorbant (g/l)	5mg/l
Temps de contact (min)	25 minutes
Vitesse d'agitation (trs/min)	250
Température (K)	293±2
pH	Variable

Effet de la concentration et du temps de contact

Afin d'explorer l'impact de la concentration initiale de BM sur sa rétention par l'adsorbant HA, plusieurs valeurs de concentrations (100, 50 et 25 mg/L) ont été considérées. Les conditions expérimentales détaillées sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 03 : conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction de la concentration et du temps de contact

Paramètres	Bleu de méthylène
Concentration initial C0 (mg/l)	Varie de 100, 50 et 25mg/l
Dose de l'adsorbant (g/l)	5mg/l
Temps de contact (min)	Varie de 5-60 minutes
Vitesse d'agitation (trs/min)	250
Température (K)	293±2
pH	10

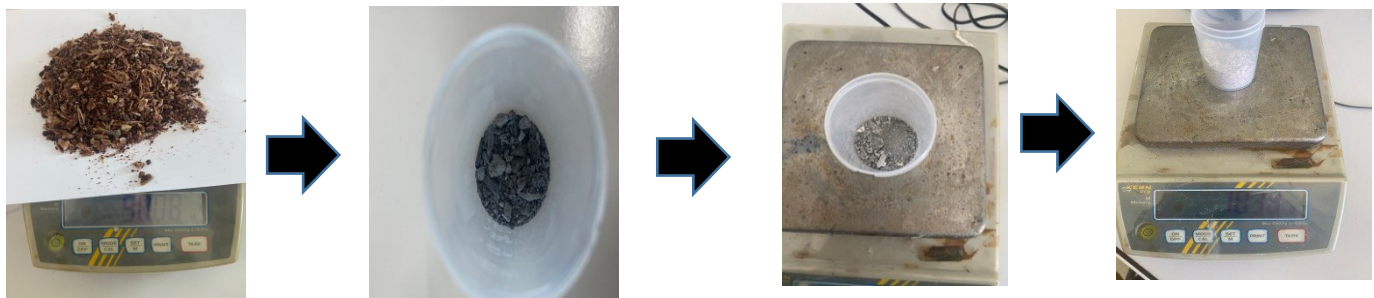
Résultats et discussion

Caractérisation de l'hydroxyapatite d'origine naturelle :

Observation générale

La détermination du temps optimale de préparation de l'hydroxyapatite à partir d'os de volaille est réalisée par traitement thermique à différentes durée du temps (2 , 4 et 6h) à 600°C.

Les cendres d'os de volaille calcinés sont grises, jusqu'à 6 heures de calcinations, elle devient blanche. D'après certaines données bibliographiques, l'hydroxyapatite se caractérise par une nette couleur blanche et la couleur grise est due à la présence de quantité importante du carbone dans la matière [57]. Cela veut dire que le temps de calcination de 6h à 800°C est suffisant. L'élimination de la matière organique et l'obtention du biomatériau « hydroxyapatite » de l'os de volaille est de 6h (voire la figure) à une température de 600 °C. L'obtention de la couleur blanche signifie une élimination totale de la matière organique [58], cette élimination peut être confirmée par l'analyse spectroscopique infrarouge.



Avant la calcination

Après 2h

Après 4

Après 6h

figure10. L'os de volaille avant et après la calcination

Rendement

Le rendement en hydroxyapatite préparé à partir de l'os de volaille à 800°C pendant 2h est (70.25%) et pendant 4h est (66%) et pendant 6h est (63.55%).

D'après les résultats d'autres chercheurs et notre résultat, nous concluons que l'os de volaille est une bonne source pour préparer l'hydroxyapatite plus que l'os de volaille disponible et moins cher.

Spectroscopie infrarouge (IR) :

L'os volaille est une matrice extracellulaire composée principalement de nano cristaux hydroxyapatite et de fibres de collagène. Infrarouge est un bon outil pour les investigations structurales en raison de la connaissance des origines vibratoires des liaisons amides, la sensibilité de certains de ces positions de bande à la conformation [59].

La figure 1 montre les résultats de l'analyse infrarouge d'une hydroxyapatite pure, d'un os brut, os calciné à 800 °C pendant 2h, 4h, 6h. Comme le montre cette figure, il existe des différences nettes entre les spectres de l'os brut de bovin et ceux traités. On peut donc dire qu'il y en avait des changements avaient lieu dans la structure chimique des os en raison des processus de traitement. Le spectre des os traité sont presque similaires à ceux de l'hydroxyapatite pure celui qui signifie le collagène et d'autres composés organiques présents dans les os de volaille ont été éliminés par les procédés de traitement proposés. Comme le montre également la figure, il y a sont l'étirement OH (à 3569 cm^{-1}) et la libération (632 cm^{-1}) bandes et contours de phosphate (de 500 à 1100 cm^{-1}).

Afin d'examiner le degré d'élimination de la matière organique, l'apparition ou la disparition de la matière organique peut être vérifiée par Infrarouge [59]. Les bandes des groupes fonctionnels amide (NH) sont 2860, 2929 et 2913 cm^{-1} [60]. Ils sont présents dans le spectre des cendres osseuses de volaille à 2854 cm^{-1} et 2924 cm^{-1} . Ces bandes d'absorption ne disparaissent pas avant 6 heures de calcination.

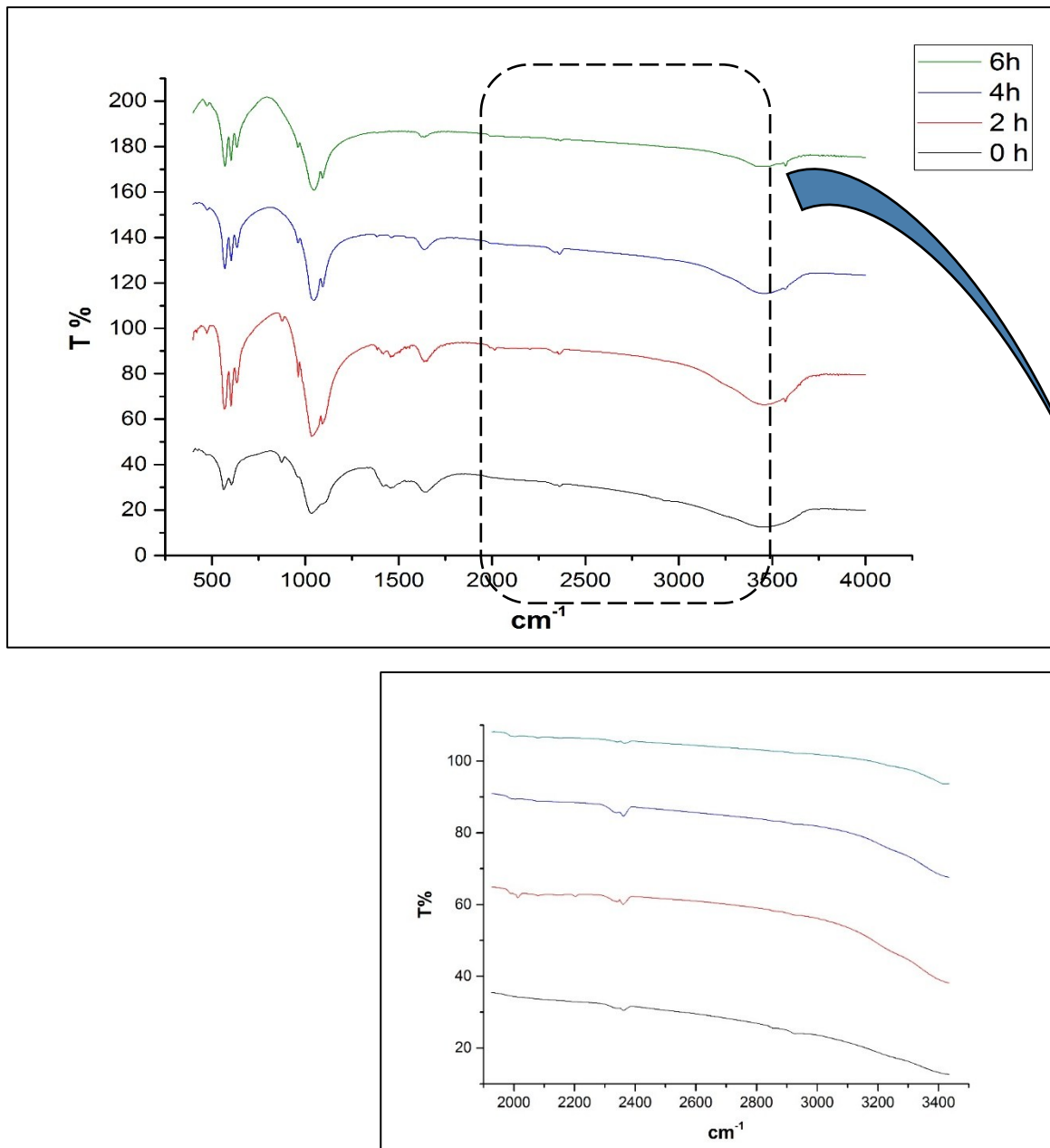


Figure11 : Spectre FTIR des os dromadaires traités à 600 °C pendant différents durée (2, 4 et 6h)

Diffraction des rayons X (DRX) :

Le diffractogramme DRX de l'os de volaille traités à 800°C pendant 6h est représenté sur la figure 3. Ce résultat est comparé à la référence de l'hydroxyapatite JCPDS 00- 009-0432. Tous les pics présents sur le diffractogrammes de l'os calcinés à 800°C correspondent à la phase d'hydroxyapatite et aucune autre phase n'a été observée.

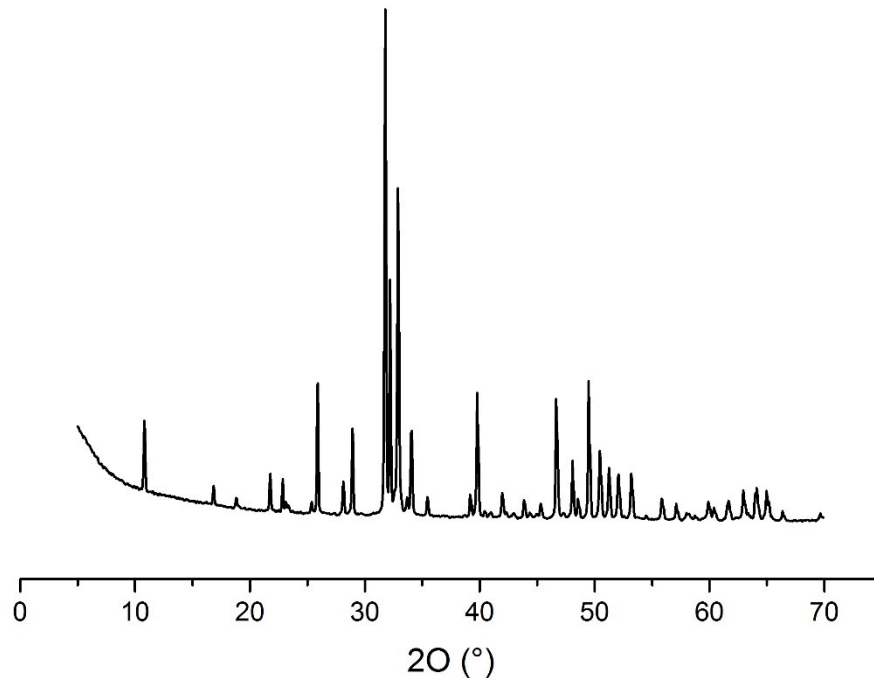


Figure12 : Diffractogramme DRX d'os de volaille calciné à 800°C pendant 6h.

Le pH d'équilibre et point de charge zéro :

Dans la figure, il a été rapporté la différence des valeurs (pH final-pH initial) en fonction du pH initial pour l'adsorbant (HA) à partir duquel le pH_{PZC} est déduit.

L'inspection des résultats montre que la valeur pH_{PZC} du matériau est de 9, ces résultats montrent que l'hydroxyapatite est une surface de caractère basique ce qui est en accord avec les résultats d'autre recherche [61] qui a rapporté une valeur de point de charge nul égale à des hydroxyapatite 7,8 (caractère acide de la surface). Indiquant, lorsque le pH de la solution est supérieur à pH_{PZC}, l'adsorbant présente une surface chargée négativement qui peut attirer les colorants chargés positivement [62].

Tableau04 : Détermination du point isoélectrique

pH avant 24h	5	6	7	8	9
pH après 24h	9,019	9,020	9,060	9,070	9,373
pH finale-PH initial	4,019	3,02	2,06	1,07	0,373

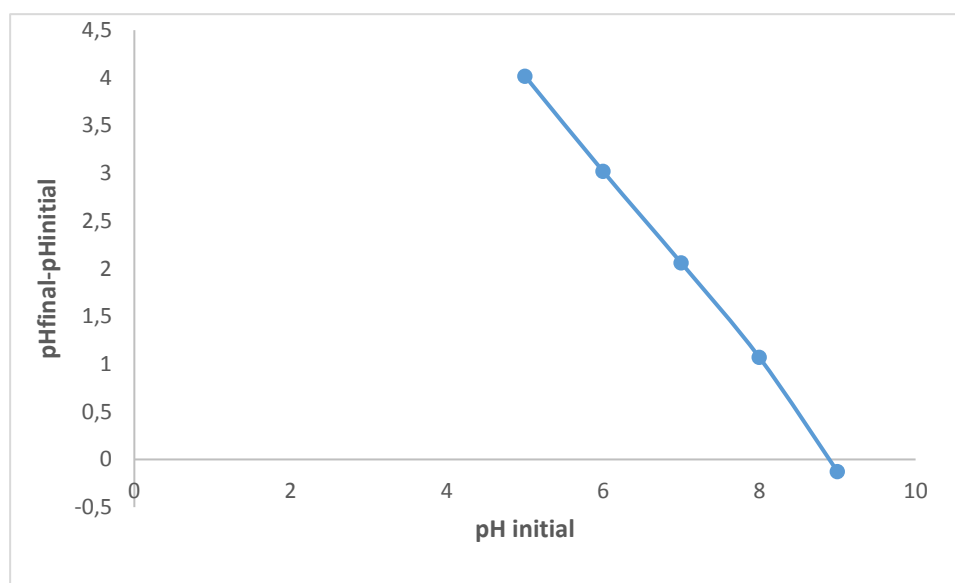


Figure 13 : Détermination du point isoélectrique

Adsorption

Etude de l'effet de la concentration et du temps de contact

La figure 14 montre l'effet de la concentration et du temps sur l'adsorption de bleu de méthylène par l'hydroxyapatite, on a observé une augmentation de la quantité d'hydroxyapatite entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption du bleu méthylène. Cela est dû à l'augmentation de la surface spécifique et du nombre de sites actifs disponibles. Après une concentration prise, l'augmentation de l'hydroxyapatite peut ne pas améliorer l'adsorption, car tous les sites actifs peuvent être saturés. À ce stade, un excès d'adsorbant n'entraîne pas d'augmentation significative de l'adsorption. On a observé aussi que la concentration de bleu méthylène influence la dynamique d'adsorption. À des concentrations plus élevées, la compétition pour les sites d'adsorption peut se produire.

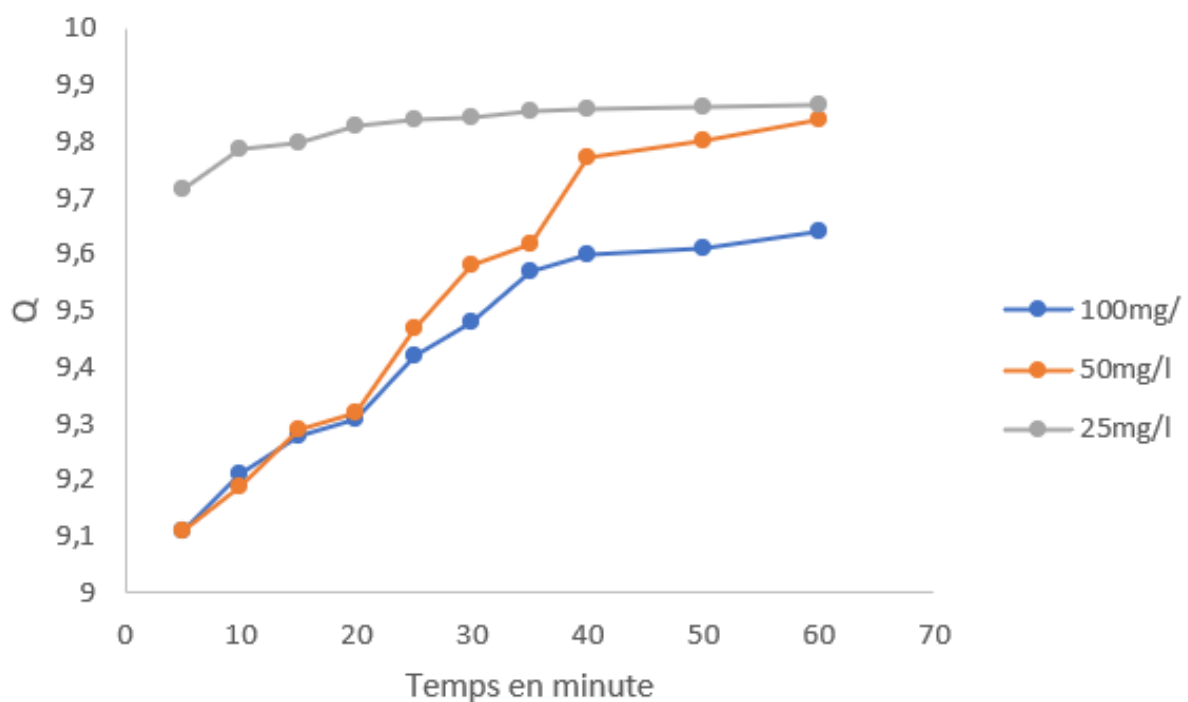


Figure 14 : Effet de la concentration et du temps de contact

Conclusion général

Conclusion général :

Cette étude montre la possibilité d'utiliser les déchets d'os de volaille comme nouvelle source de production d'hydroxyapatite à un coût relativement faible.

L'application de la méthode de calcination à température constante nous a permis d'obtenir (800°C) un matériau d'hydroxyapatite très pur sans aucune autre phase secondaire.

En effet, le temps de traitement thermique présente un effet sur l'élimination des composés organiques. Le traitement à 800°C durant 6h permet l'élimination d'une grande partie des composants organiques sauf les carbonates.

Leur utilisation est acceptable dans plusieurs domaines différents, telles que le domaine médical, le domaine biologique et le domaine environnemental.

On peut conclure aussi que l'hydroxyapatite est une substance efficace dans l'adsorption de bleu de méthylène dissout dans les solutions aqueuses et on peut l'utiliser dans plusieurs domaines

Référence bibliographiques

Référence bibliographiques :

1. AUTEFAGE H., « Rôle ostéoinducteurs d'un revêtement d'apatite carbonatée nanocristalline sur des céramiques de phosphate de calcium biphasique », Thèse de doctorat, Université de Toulouse III- Paule Sabatier, 2009.
2. BORŞA R.-N., « Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de Biomatériaux », Thèse de Doctorat l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
3. ARIOUA M., « Elaboration et caractérisation d'un substitut osseux poreux à base de verre bioactif », Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliqués de Lyon, 2007.
4. BLAISSE A., « Evaluation de la reconstruction osseuses après implantation de bloc poreux de bioverres dans les condyles fémoraux de lapin », Thèse de Doctorat, Université Claude-Bernard-Lyon I, 2008.
5. DIETRICH E., « Synthèse et études physico-chimiques de verres bioactifs denses et poreux. Applications en tant que biomatériaux en sites osseux », Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, 2008.
6. EL AZZOUZI, M., « persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (1999)».
7. Stuffins C., «"The determination of phosphate and calcium in feeding stuffs," *Analyst*, 92[1091] 107-111 (1967)».
8. Ibsen J., Chernyshov D., and Birkedal H., «Apatite formation from amorphous calcium phosphate and mixed amorphous calcium phosphate/amorphous calcium carbonate," *Chemistry–A European Journal*, 22[35] 12347-12357 (2016)».
9. Klaus S., Gerhard B., Thomas S., et Friedrich W., «Phosphoric Acid and Phosphates, dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-Verlag, 15janvier 2008».
10. Destainville, E. Champion, D. Bernache A., et Laborde E., *Materials C and Physic* «vol.80, n°1, 29 avril 2003».
11. Rey C., Combes M., Drouet C., et Grossin H., «1.111-Bioactive Ceramics : physical Chemistry) dans *Comprehensive Biomaterials*, Elsevier 1 janvier 2011».
12. Sergey V. Dorozkhin B., «Amorphous calcium (ortho) phosphates), *Acta Biomaterialia*, Vol.6, n°12, le 1 décembre 2010, p.4457-4475».

13. EL MOUSSAOUI Y., Hélène T., Sophie Q., et Ropers N., «vol. 13, n°12, janvier 2023, p. 1823».
14. Klaus S., Gerhard B., Thomas S., et Friedrich W., «Phosphoric Acid and Phosphates) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH Verlag GmbH CO. KGaA 15 janvier 2008».
15. Marion V., Ivan T., «Service des explorations fonctionnelles physiologique, hopital de Rangueil, CHU de Toulouse, 1, avenue J-Poulhes, 31059 Toulouse Cadex, France».
16. Michel.,K «Synthèse et frotage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicates Mickaël Palard Limoges, 2007».
17. Hiell B., « Les applications industrielles G Bonel Revue de Métallurgie 91 (9), 1211-1211, 1994».
18. Mirail N., «Christèle COMBES, Christian REY,10 avril 2013».
19. Benabdah Y.; «Mémoire de Blida- Synthèse et caractérisation de nono et biomatériaux à base de hydroxyapatite 6 juillet 2009».
20. Vallry M., «Laboratoire de physiue des solides, université Parais sud, Batiment 510, 91405 Orsay, France Service d'urlogie, hopital Sait-Louis, avenue Claude-Vellefaux, 75745 Paris cedex 10, France».
21. Kiffel w., «Laboratoire P-Sue (CEA-CNRS) Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France».
22. Nacker A., «Service de biochimie hospital, AP—HP, 149 rue de sévres 12 janvier 2011».
23. Kaci B., « (synthèse et caractérisation du HA) université Blida 2011».
24. Nickel B., « Hydroxyapatite in Oral Care Products- A Review- PMC – NCBI».
25. Warr, L.N., « (2021)IMA-CNMNC approved mineral symbols Bibcode:2021Min85».
26. EDELIN F., «E.puration physico-chimique l'eau, théorie et technologie, CEBEDOC, 2eme édition, SPRL, (1992)».
27. Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., «fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. Chemosphere. Vol. 36, Issue 2, (1998), Page 357-393».

28. Junquera, Luiz C., «José Carneiro (2003). Foltin, Janet ; Lebowitz, Harriet ; Boyle, Peter J.144».
29. Yimis Q., «laboratoire Paris 11-12-2008».
30. Langmuir L., « (1918). The adsorption of gass, mica and platinumium. J. Am. Chem».
31. Angervall L., Berger S « Rockert Hans (2009) Microradiographic and X-Ray Crystallographic Study of Calcium in the Pinel Body and in Intercarail Tumours».
32. Mckay G., « Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat. Adsorption 5: 409-417».
33. Tklacec M., Sauer R., « Nonniger, H. Schmidt, sol-gel derived hydroxyapatite powders and coating, journal of Materials Science, 36, pp5253-5263, (2001) ».
34. Haka Abigail S., Shafer-Peltier E « Fitzmaurcine, Maryann; Crowe, Joseph (15-09-2002) ».
35. Harja Y., Ciobanu G., «Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous soultions ontho hydroxyapatite, Science of the Total Environnement, 628-629,pp 36-34, (2018)».
36. Koutsopoulos S., «Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods, Journal of Biomedical Materials Research, 62, pp 600–612, 2002».
37. Meski S., Ziani H., «Khirdine Comparative study on the removal of zinc (II) , billy goat bone and synthetic hydroxyapatite, Desalination and Water Treatment, 16, pp, 2011».
38. Y. Chen, F. Wang, L. Duan, H. Yang, J. Gao «Tetracycline adsorption onto rice huskash an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies, Journal of Molecular Liquids, 222, pp 487–494, (2016)».
39. Zhaohui L. Jiin-Shuh J.,« Kao-Hung, Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite, Applied Clay Science, 67–68, pp 158–163, (2012)».
40. Pérez T., Sustainable P « Activated Carbons from Agricultural Residues Dedicated to Antibiotic Removal by Adsorption, Chinese Journal of Chemical Engineering, 20, pp 524-529, (2012) ».
41. Farbod K., Nejadnik L., Jansen C., «Sander. Leeuwenburgh, Interactions novel nanocomposites, Tissue Engineering Part B: Reviews, 20, pp 173–188, (2013) ».
42. Bouyarmane H., «Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants université Agdal, Maroc, (2014)».

43. Chen Y., Zhai S., N. Liu, «Y. Song, Q.D. An, X.W. Song, Dye removal of activated carbonization and H₃PO₄ activation. *Bioresource Technology*, 144, pp 401–409, (2013) ».
44. Ghadim F., Manouchehri, G. Soleimani, H. Hosseini, S.Kimiagar, S. Nafisi « thermodynamic studies, *Plos One*, 8, (2013) ».
45. Pouretedal N., «Effective removal of amoxicillin, cephalixin, tetracycline vine wood, *Journal of Water Process Engineering*, 1, pp 64–73, (2010) ».
46. Margzali M., Esmaili H., Abolghasemi M., «Tetracycline Process Safety and Environment Protection, 102, pp 700–709, (2016) ».
47. Giles H., Smith D., «A general treatment and classification of the solute adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, pp 755-765, (1974) ».
48. Dilin W., «effet de traitement thermique sur la stabilité de la structure de l'hydroxyapatite, mémoire de master, université med Khider Biskra ,2014/2015».
49. Himanshu, P. «Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Eggshell, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2016, 4, 18».
50. River M., Araiza W., « Brostow M.Victor Castano,J.R. Diaz-Estria-Estrada, Universidad Nacional Autonoma de Mexico , *MexicoMaterials Letters* 41 1999 128–134 ».
51. Tiffany L., Huang B.,A. « Latella, M. V. Swain, *Acta Biomaterialia*, Mechanical behaviour of porous hydroxyapatite,4,pp. 577–586, (2008)».
52. Juang R., Tseng, F.C « Liquid phase adsorption of phenol , effet des paramètres de synthèse sur les propriétés d'un biomatériau(2010)».
53. Elisa F., Magnaterra A., «Rahdar, Enrica Verné Francesco *Baino Céramique* 4,542-563,2021».
54. Koshy P, Abdullah H, «Idris M, Lee T: Syntheses of hydroxyapatite from natural sources. *Heliyon* 2019, 5(5)».
55. Vieira R., Santana S., Bezerra C, « Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 1272- 1278».

56. Ghaedi P., Hossainian H., Montazerzohori M «A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soylak, M. Purkait, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination*, 281 (2011) 226-233».
57. Heidari F, Razavi M, Ghaedi M, Forooghi M, Tahriri M, Tayebi L, « Investigation of mechanical properties of natural hydroxyapatite samples prepared by cold isostatic pressing method. *Journal of Alloys and Compounds* 2017, 693:1150-1156».
58. Barakat N A, Khil M. S., Omran A, Sheikh F. A, and «Kim H. Y, "Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods," *Journal of materials processing technology*, 209[7] 3408-3415 (2009)».
59. Brzezińska-Miecznik J, Haberko K, Sitarz M, Bućko MM, Macherzyńska B« Hydroxyapatite from animal bones—Extraction and properties. *Ceramics International* 2015, 41(3):4841-4846».
60. Haberko K, Bućko MM, Brzezińska-Miecznik J, Haberko M, Mozgawa W, Panz T, Pyda A, Zarębski J: «Natural hydroxyapatite—its behaviour during heat treatment. *Journal of the European Ceramic Society* 2006, 26(4-5):537-542».
61. Arshadi M, Faraji A, Amiri M, Mehravar M, Gil A: «Removal of methyl orange on modified ostrich bone waste—a novel organic–inorganic biocomposite. *Journal of Colloid and Interface Science* 2015, 446:11-23».
62. Blanco-Flores A, Colín-Cruz A, Gutiérrez-Segura E, Sánchez-Mendieta V, Solís-Casados D, Garrudo-Guirado M, Batista-González R: «Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral. *Environmental technology* 2014, 35(12):1508-1519».

Résumé :

L'hydroxyapatite est considérée comme un matériau d'une grande importance dans de nombreuses applications, notamment dans le domaine biomédical.

Le but de ce travail est d'extraire l'hydroxyapatite d'une source naturelle, nous avons donc choisi l'os de volaille et selon les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX), l'os de volaille contient une quantité importante d'hydroxyapatite, donc nous pouvons l'utiliser comme source naturelle

Summary:

Hydroxyapatite is considered a material of great importance in many applications, especially the medical field.

The goal of this work is to extract hydroxyapatite from a natural source, therefore we chose poultry bone and according to the results obtained from spectroscopy (FTIR) and ray diffraction X (DRX), and poultry bone contains a significant amount of hydroxyapatite, so we can use it as a natural source.

ملخص:

يعتبر الهيدروكسيباتيت مادة ذات أهمية كبيرة في العديد من التطبيقات، وخاصة في مجال الطب الحيوي الهدف من هذا العمل هو استخلاص الهيدروكسيباتيت من مصدر طبيعي، لذلك اخترنا عظام الدواجن ووفقاً للنتائج التي تم الحصول عليها بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) وحيود الأشعة السينية (XRD)، فإن عظم الدواجن يحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكسيباتيت، حتى نتمكن من استخدامه كمصدر طبيعي.