



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arréridj
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie et des Sciences de la
Terre et de l'Univers
Département des Sciences Biologiques
Laboratoire Caractérisation et Valorisation des Ressources Naturelles



Thèse

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat
Domaine S.N.V.
Filière : Sciences Biologiques
Spécialité : Biochimie

INTITULE

Modélisation, Elaboration et caractérisation de revêtement bioactif d'apatite obtenu par projection plasma : applications aux implants biomédicaux

Présentée par : GHEDJEMIS Amina

Soutenue le 21/01/2021 Devant le Jury :

Président	BENTABET Abdeelhahab	Professeur	Université de Bordj Bou Arréridj
Directeur de thèse	BENOUADAH Ali	Professeur	Université Alger 1
Co-directeur de thèse	FENINECHE Nouredine	Professeur	Université TBM
Examineur 1	OUAKOUAK Abdelkader	MCA	Université El-Oued
Examineur 2	DIAFET Abdelouhab	MCA	Université de Bordj Bou Arréridj
Invité (e)	AYECHE Riad	MCA	Université de Bordj Bou Arréridj

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon très cher Père, à ma Mère, mon marie, mes sœurs et à toute ma famille.

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En premier lieu, je voudrais exprimer ma sincère gratitude à mon directeur de thèse le Professeur **BENOUADAH Ali** (Université Alger 1) et mon co-directeur de thèse le Professeur **FENINECHE Nouredine** (Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, France) qui m'ont encadré tout au long de la période de préparation de ma thèse, qu'ils soient aussi remercié pour leur gentillesse, leur disponibilité permanente et pour ces nombreux encouragements qu'ils m'ont prodigué. Ils m'ont tous les deux donné des conseils importants et partagé avec moi leur vaste connaissance.

Je remercie tous les nombreux collègues qui m'ont aidé toutes ces années : Dr. **Meriem ZERROUG**, **Maya KEBAILI**, **Nadjet RIGHI**, **Faiza BAALI**, **Manelle RADJAI** et **Wafa FENENICHE**.

Je remercie tous les membres du laboratoire de recherche et développement de projection thermique, Serdivan/Sakarya/Turquie pour leur disponibilité. En particulier, je remercie le Dr. **Fatih ERDEM BASTAN** et le Professeur **Fatih USTEL** pour leur aide continue au laboratoire, ils m'ont appris tous les aspects pratiques de la projection plasma.

Je remercie tous les membres de l'équipe d'électrochimie et de biomatériaux, Université de Chouaib DOUKKALI El Jadida au Maroc, en particulier le professeur **Zyneb HATIM**, Dr. **Abdelazize LOUAHLI**, Dr. **Hassan HAFFAD** et Dr. **Rajaa CHOURAK**.

Mes sincères remerciements vont au professeur **Laurent FREDERIC GIL** de l'Université de Federal de Ouro Preto, professeur **Hakim LOUNICI** de l'Université de Akli Mohand Oulhadj Bouira, Professeur **BENTABET Abdelouahab** et Dr. **Riadh AYECH** de l'Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi.

Je remercie vivement **la faculté des sciences de la nature et de la vie et sciences de la terre et de l'univers** de l'Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi, pour m'avoir donné l'occasion de bénéficier de trois stages de perfectionnement à l'étranger (Maroc, Turquie).

Je tiens à exprimer mes remerciements à **BENTABET Abdelouahab** pour avoir accepté de présider la soutenance de cette thèse.

Mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et de me donner de leur temps et de leur attention attentive pour examiner ce travail. Je les remercie infiniment de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

OOUAKOUAK Abdelkader de l'Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued

DIAFET Abdelouahab de l'Université Mohamed El-Bachir El Ibrahimi de BBA

AYECHE Riad de l'Université de Mohamed El-Bachir El Ibrahimi de BBA

Je remercie tous les amis avec qui j'ai passé de bons moments ces dernières années. J'aimerais exprimer mes remerciements surtout à mes vieux amis et aussi à tous les amis que j'ai rencontrés en chemin.

Je n'oublie pas à remercier mes enseignants durant tous mon cursus éducatif, et j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches.

Résumé

L'objectif de nos travaux de thèse porte sur la préparation, la caractérisation physico-chimique et la valorisation de l'hydroxyapatite extraite à partir de l'os dromadaire par traitement thermique. La poudre d'hydroxyapatite obtenue est appliquée d'un part, sur la réalisation de revêtement déposé sur un substrat métallique par projection thermique et d'autre part, comme bio-adsorbant utilisé pour l'élimination des colorants des eaux polluées. L'élaboration d'une poudre d'hydroxyapatite d'origine naturelle destinée à la réalisation de revêtement par projection plasma, nous a mené à réaliser et caractériser des poudres ayant des granulométries variables, produites par traitement thermique de l'os dromadaire à différentes températures et durées différentes. La microstructure de revêtement réalisé par projection thermique ainsi que les phases constitutives ont été caractérisé par différentes méthodes. Parmi les poudres obtenues, uniquement celle produite à partir de l'os traité à une température de 1000°C (durant 24h) présente les caractéristiques (notamment la taille des particules) convenables à la préparation de revêtement par projection thermique. Concernant l'étude du phénomène d'adsorption, les résultats obtenus révèlent d'une part, que l'hydroxyapatite à haute surface spécifique offre une élimination relativement élevée des deux colorants cristal violet et rouge de Congo de l'eau traitée à une température ambiante. D'autre part, l'étude des isothermes d'adsorption du cristal violet décrites par Brunauer-Emmett-Taller avec une capacité maximale d'adsorption 266mg/g et Freundlich pour le rouge de Congo avec une capacité maximale d'adsorption 900mg/g, montre que les deux colorants suivent bien le modèle pseudo deuxième ordre. A la lumière des résultats obtenus, Il apparait que l'os dromadaire représente une nouvelle source naturelle de production d'hydroxyapatite bien adaptée à la réalisation de revêtement sur support métallique par projection plasma et également pour l'application de l'adsorption des colorants dans le domaine de la dépollution de l'environnement.

Mots clés : Valorisation, os dromadaire, hydroxyapatite, revêtement, projection thermique, bio-adsorbant, adsorption.

الملخص

الهدف من عملنا هو إعداد، إجراء تحليلات فيزيائية وكيميائية وتثمين هيدروكسيباتيت المستخرج من عظام الجمل بواسطة المعالجة الحرارية. يتم استخدام مسحوق الهيدروكسيباتيت الذي تم الحصول عليه من ناحية، لإنتاج طلاء يوضع على دعامة معدنية باستخدام الرذاذ الحراري ومن ناحية أخرى استخدامه كمادة ماصة بيولوجية لإزالة الملونات من المياه الملوثة.

بهدف إنتاج الطلاء عن طريق رذاذ البلازما تم إعداد مساحيق هيدروكسيباتيت من أصل طبيعي بعدة أحجام للجزيئاتها، تم إنتاجها عن طريق المعالجة الحرارية لعظم الجمل عند درجات حرارية مختلفة ولمدة مختلفة. وقد تم وصف البنية المجهرية للطلاء الناتجة عن الرذاذ الحراري وكذلك الطبقات المكونة لها من خلال تحليلات مختلفة. من بين المساحيق التي تم الحصول عليها، المسحوق التي تم إنتاجه من العظام المعالجة عند درجة حرارة 1000 درجة مئوية (لمدة 24 ساعة) هو الوحيد الذي يتمتع بالخصائص (على وجه الخصوص حجم الجزيئات) المناسبة لتحضير طلاء بالرذاذ الحراري. فيما يتعلق بدراسة ظاهرة الامتصاص، كشفت النتائج التي تم الحصول عليها، من ناحية، أن الهيدروكسيباتيت الذي يمتاز بمساحة سطح عالية يوفر إزالة عالية نسبيًا للملون البلوري الأرجواني والأحمر الكونغو من المياه في درجة حرارة معتدلة. من ناحية أخرى، كشفت نتائج الدراسة أن نموذج Brunner-Emmett-Taller توافق بشكل مثالي مع النتائج النظرية بقدرة امتصاص قصوى تصل إلى 266 ملغ/غ للأرجواني البلوري و Freundlich لأحمر الكونغو مع قدرة امتصاص قصوى 900 ملغ/غ، يوضح أن الملونين يتبعان نموذج الترتيب الثاني. في ضوء النتائج التي تم الحصول عليها، يبدو أن عظم الجمل يمثل مصدرًا طبيعيًا جديدًا لإنتاج هيدروكسيباتيت مناسب تمامًا لإنتاج الطلاء على دعامة معدنية عن طريق الرذاذ بالبلازما وأيضًا يستعمل لامتصاص الملونات من المياه في مجال إزالة التلوث البيئي.

الكلمات الرئيسية: تثمين، عظام الجمل، هيدروكسيباتيت، طلاء، رذاذ حراري، مادة ماصة بيولوجية، الامتصاص.

Abstract

The purpose of this thesis is the preparation, the characterization and the valorization of hydroxyapatite extracted from dromedary bone by heat treatment. The obtained powder of hydroxyapatite is applied in the elaboration of coating deposit on a metal substrate by thermal spray, it is also utilized like bio-adsorbent to remove dyes from polluted water. The development of the natural hydroxyapatite powder intended for the realization of coating by thermal spray, led us to prepare and characterize powders with variable particle size, produced by heat treatment of dromedary bone at different temperatures and different durations. The coating microstructure produced by thermal spray as well as the constituent phases were characterized by different methods. Among the obtained powders, only that produced from bone treated at 1000°C for 24 hours has the characteristics suitable for the preparation of hydroxyapatite coating by thermal spray (in particular the size of particles). Regarding the study of the adsorption phenomenon, the results obtained reveal firstly, the hydroxyapatite with a high specific surface shows relatively high removal of both Crystal violet and Congo red dyes from treated water at room temperature. Secondly, the study of adsorption isotherm for Crystal violet described by Brunauer-Emmett-Teller with a maximum adsorption capacity 266mg/g and freundlich for Congo red with a maximum adsorption capacity 900mg/g, the kinetics of two dyes followed the pseudo-second-order model. In the light of the results obtained, it appears that the dromedary bone represents a new natural source for hydroxyapatite preparation well adapted for coating production on a metallic substrate by thermal spray and also for the adsorption application like adsorbent of dyes in the field of environmental decontamination.

Key words: Valorization, dromedary bone, hydroxyapatite, coating, thermal spray, bio-adsorbent, adsorption.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Dédicaces.....	2
Remerciement	3
Liste des abréviations	I
Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux	VIII
Introduction.....	1
I. L'état de l'art.....	4
I.1. Phosphate de Calcium	6
I.1.1. Généralités	6
I.1.2. Hydroxyapatite	8
I.2. Adsorption	18
I.2.1. Généralité sur l'adsorption	18
I.2.2. Colorants étudiés	19
I.2.3. Les étapes de transfert	21
I.2.4. Facteurs affectant l'adsorption	22
I.2.5. Isotherme d'adsorption	25
I.3. Revêtement bioactif d'apatite	27
I.3.1. Généralité.....	27
I.3.2. Les techniques d'élaboration de revêtement.....	28
II. MODELISATION NUMERIQUE	34
II.1. Généralité	34
II.2. Méthode de calcul DFT	35
II.3. Codes de simulation	39

II.4. Simulation numérique des propriétés physico-chimiques du calcium	41
II.4.2. Les propriétés structurales du calcium :	41
II.4.3. Les propriétés élastiques du calcium :	42
III. Procèdes d'élaboration et moyens de caractérisations :	46
III.1. Elaboration des poudres d'hydroxyapatites à partir de l'os bovin et dromadaire	46
III.1.1. Présentation et localisation.....	46
III.1.2. Préparation de l'hydroxyapatite	46
III.1.3. Détermination du rendement.....	46
III.2. Elaboration de revêtement, par projection plasma d'hydroxyapatite produit à partir de l'os dromadaire.....	48
III.2.1. Choix et préparation de substrat.....	48
III.2.2. Revêtement par projection plasma	49
III.3. Caractérisations physico-chimiques des poudres et la surface du dépôt.....	52
III.3.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR).....	52
III.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)	52
III.3.3. Analyse des éléments inorganiques par Spectrométrie de fluorescence X (XRF)	53
III.3.4. Pycnomètre	53
III.3.5. Analyse thermogravimétrique et différentielle (DTG)	53
III.3.6. Granulométrie laser.....	54
III.3.7. Microscope électronique à balayage	55
III.3.8. Détermination du pH de point de charge nulle	58
III.4. Application de l'élimination des colorants par adsorption sur l'hydroxyapatite extrait de l'os dromadaire.....	60
III.4.1. Préparation des solutions de Cristal Violet et Rouge de Congo	60
III.4.2. Courbes de calibration	60
III.4.3. Etude de l'effet des paramètres d'adsorption.....	61
III.4.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	64
III.4.5. Isotherme et cinétique d'adsorption	65
IV. Résultats expérimentaux et discussion.....	68

IV.1. Caractérisation de l'hydroxyapatite d'origine naturelle :	68
IV.1.1. Observation générale :	68
IV.1.2. Changements de poids (Rendement) :	68
IV.1.3. Analyse par spectroscopie infra rouge (FTIR) :	69
IV.1.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :	71
IV.1.5. Analyse par XRF :	75
IV.1.6. Densité :	77
IV.1.7. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique ATD/DTG :	77
IV.1.8. Effet de la température sur la taille des particules	78
IV.1.9. Microscope Electronique à balayage :	80
IV.1.10. pH de point de charge nulle :	81
IV.2. Caractérisation du revêtement obtenu à partir de l'hydroxyapatite préparée par de l'os dromadaire :	83
IV.2.1. Caractérisation de la poudre de revêtement par MEB :	83
IV.2.2. Observation visuelle de la surface de revêtement :	83
IV.2.3. Identification des phases constitutives de revêtement :	84
IV.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :	85
IV.2.5. La morphologie de la surface de revêtement :	86
IV.3. Application de l'hydroxyapatite d'origine naturelle à l'élimination des colorants (cristal violet et rouge de Congo) par adsorption :	89
IV.3.1. Détermination des longueurs d'onde d'absorption des deux colorants :	89
IV.3.2. Effet du pH	89
IV.3.3. Effet de la concentration d'adsorbant :	91
IV.3.4. Effet du temps de contact sur le phénomène d'adsorption :	92
IV.3.5. Cinétique de l'adsorption :	93
IV.3.6. Isotherme d'adsorption :	97
III.3.7. Les modélisations des isothermes :	98
IV.3.8. Comparaison avec d'autres adsorbants :	102
Conclusion générale et perspectives	104
REFERENCE	106
ANNEXES	126

Liste des abréviations

FAO : Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture.

DRX : Diffraction des rayons X.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformé de fourier.

ATG : Analyse thermique gravimétrique.

ATD : Analyse thermique différentielle.

MEB : Microscope électronique à balayage.

EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie.

MCPM : Phosphate monocalcique monohydraté.

MCPA : Phosphate monocalcique anhydre.

DCPD : Phosphate dicalcique déshydraté.

D CPA : Phosphate dicalcique anhydre.

ACP : Phosphates de calcium amorphes

OCP : Phosphate octacalcique.

B-TCP : Phosphate tricalcique β .

A-TCP : Phosphate tricalcique α .

CDHA : Hydroxyapatite carencée en calcium.

TTCP : Phosphate tétracalcique.

OHAp : Oxyhydroxyapatite.

OAP : Oxyapatite.

FDA : Administration des aliments et des médicaments.

ISO : Organisation internationale de normalisation.

IUPAC : Union internationale de la chimie pure et appliquée

pH_{pzc} : pH de point de charge nulle.

t_e : Temps d'équilibre.

Y : Rendement.

W₁ : Poids de l'os avant calcination.

W₂ : Poids de l'os après calcination.

JCPDS : Joint commitee on power diffraction standards.

D : La taille des cristaux.

K : Facteur de correction.

FWHM : Largeur à mi-hauteur.

λ : Longueur d'onde.

Θ : Angle de bragg.

ρ_w : Densité de l'eau.

W_s : Le poids de pycnomètre avec l'échantillon.

W_a : Le poids de pycnomètre à vide.

W_{sw} : Le poids de pycnomètre avec l'échantillon rempli par l'eau.

RC : Rouge de Congo.

CV : Cristal Violet.

D.O : Densité optique.

C : Concentration.

q_e : La quantité adsorbée par le bioadsorbant (mg/g).

C_0 : La concentration initiale (mg/l).

V : Le volume de la solution.

C_e : La concentration d'équilibre (mg/L).

M (g) : La masse du bioadsorbant utilisé.

R%: Taux d'élimination de colorant.

C_0 : Concentration initiale.

C_e : Concentration à l'équilibre.

K_1 : Constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption de RC et CV en (min⁻¹).

q_e : Quantité de RC et CV adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_t : Quantité de RC et CV adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t : Temps de contact en (min).

K_2 : Constante de vitesse de réaction de deuxième ordre d'adsorption.

R : Coefficient de corrélation.

BET : Brunauer-Emmett-Teller.

b : L'énergie constante liée à la chaleur d'adsorption.

Q_{max} : La quantité maximale d'adsorption d'adsorbat par unité de poids de l'hydroxyapatite.

K : Indique la capacité d'adsorption selon théorie de Freundlich.

n : Reflète l'intensité de l'adsorption selon la théorie de Freundlich.

C_{BET} : La constante isotherme d'adsorption BET.

C_s : La concentration de saturation en adsorbat (mg/L).

q_{BET} : La capacité théorique de saturation en isotherme (mg/g).

SSA : Surface spécifique.

rpm ; tour par minute

Psi : Pound per square inch

Liste des figures

Figure I.01 : La classification des ressources biologiques pour l'extraction de l'hydroxyapatite	10
Figure I.02 : Projection de la structure d'hydroxyapatite	12
Figure I.03 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH d'après les travaux de recherche	16
Figure I.04 : Les principaux types d'isotherme	26
Figure I.05 : Système de projection plasma	33
Figure II.6 : Organigramme représentant le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn Sham	38
Figure II.7 : la structure cfc du calcium	41
Figure II.8 : optimisation du paramètre de maille du calcium par minimisation de l'énergie totale.	42
Figure III.09 : Diagramme résumant les différentes étapes de préparation de la poudre de l'hydroxyapatite à partir d'os à différentes températures et de son histoire thermique	47
Figure III.10 : Substrat de titanium avant et après sablage	49
Figure III.11 : Eléments constitutifs de la projection plasma.....	51
Figure III.12: Spectroscopie FTIR (IRAffinity-1S SHIMADZU CORP 01154).....	52
Figure III.13 : Analyse thermogravimétrie et Différentielle (SHIMADZU 60H DTG)	54
Figure III.14 : Granulométrie laser (Cilas, Particule Size Analyzer 1090)	54
Figure III.15 : Microscope électronique à balayage	56
Figure III.16 : (CRESSINGTON SPUTTER COATER 108 AUTO)	56
Figure III.17 : Tronçonneuse (Struers, Labotom-3)	56
Figure III.18 : La presse d'enrobage (Struers, CitoPress-10).....	57
Figure III.19 : Polisseuse automatique (STRUERS, Tegraforce-5).....	57
Figure III.20 : Echantillon après traitement métallographique	58
Figure IV.21 : Changement de la couleur après la calcination de l'os de dromadaire à 600°C pendant 12h	68
Figure IV.22 : Le rendement en hydroxyapatite préparé à partir de deux types d'os à différents températures	69

Figure IV.23 : Spectre de FTIR des os dromadaire traités à 600 °C pendant différents durée (3, 6, 9 et 12h)	70
Figure IV.24 : Spectre FTIR de l'os de dromadaire traité par traitement thermique	71
Figure IV.25. Le spectre FTIR d'os de bovin traité par traitement thermique	71
Figure IV.26 : DRX diffractogramme d'os dromadaire traités par calcination à différentes températures	72
Figure IV.27 : DRX diffractogramme d'os bovin traités par calcination à différentes températures	73
Figure IV.28 : Effet de la température sur la taille des cristaux de l'hydroxyapatite préparée à partir de l'os dromadaire.	74
Figure IV.29 : Effet de la température sur la taille des cristaux de l'hydroxyapatite préparée à partir de l'os bovin.	74
Figure IV.30: Courbes ATG/ATD de la poudre d'hydroxyapatite préparé à partir de l'os bovin.....	78
Figure IV.31: Courbes ATG/ATD de la poudre d'hydroxyapatite préparé à partir de l'os dromadaire.....	78
Figure IV.32 : Répartition granulométrique de la poudre d'hydroxyapatite préparé à partir de l'os dromadaire (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 900°C et(d) 1000°C.....	79
Figure IV.33 : Répartition granulométrique de la poudre d'hydroxyapatite préparé à partir de l'os bovin(a) 600°C, (b) 800°C, (c) 900°C et(d) 1000°C.....	80
Figure IV.34: MEB images de l'hydroxyapatite préparées à partir de l'os de dromadaire à différentes températures : à 600 ° C, b 800 ° C, c 900 ° C et d 1000 ° C (temps de calcination : 12 h).....	81
Figure IV.35 : Le point de charge zéro-potentielle (pH _{ZPC}) d'hydroxyapatite d'origine naturelle.....	82
Figure IV.36 : MEB images de l'hydroxyapatite fritté à 1000°C pendant 24h	83
Figure IV.37 : Photographie de revêtement d'hydroxyapatite préparé à partir de l'os dromadaire.....	84
Figure IV.38 : Diagramme de revêtement d'hydroxyapatite préparé par projection plasma..	85
Figure IV.39 : Le spectre FTIR de revêtement d'hydroxyapatite préparé à partir de l'os dromadaire.....	86
Figure IV.40: MEB image de la morphologie de surface de revêtement d'hydroxyapatite préparé par projection plasma	87
Figure IV. 41 : Analyse EDS-MEB de revêtement d'hydroxyapatite	88

Figure IV.42 : MEB image de la coupe transversale de revêtement (hydroxyapatite/Ti)	88
Figure IV.43 : Spectre d'adsorption de a. cristal violeta, b. rouge de Congo	89
Figure IV.44 : Evolution de l'adsorption de CV sur hydroxyapatite en fonction du pH	90
Figure IV.45 : Evolution de l'adsorption de RC sur hydroxyapatite en fonction du pH.....	91
Figure IV.46 : Evolution de l'adsorption de CV sur l'hydroxyapatite naturelle en fonction de la dose d'adsorbant	91
Figure IV.47 : Evolution de l'adsorption de CV sur l'hydroxyapatite naturelle en fonction de la dose d'adsorbant	92
Figure IV.48 : Evolution de l'adsorption de CV sur l'hydroxyapatite naturelle en fonction du temps	93
Figure IV.49 : Evolution de l'adsorption de RC sur l'hydroxyapatite naturelle en fonction du temps	93
Figure IV.50 : Modèle pseudo-premier ordre adapté pour l'adsorption de CV sur hydroxyapatite.....	95
Figure IV.51 : Modèle pseudo-deuxième ordre adapté pour l'adsorption de CV sur hydroxyapatite.....	95
Figure IV.52 : Modèle pseudo-premier ordre adapté pour l'adsorption de RC sur hydroxyapatite.....	96
Figure IV.53 : Modèle pseudo-deuxième ordre adapté pour l'adsorption de RC sur hydroxyapatite.....	96
Figure IV.54 : L'adsorption isotherme non linéaire pour l'adsorption de CV sur l'hydroxyapatite	98
Figure IV.55 : L'adsorption isotherme non linéaire pour l'adsorption de RC sur l'hydroxyapatite	98
Figure IV.56: Linéarisation des isothermes d'adsorption de CV sur l'adsorbant hydroxyapatite selon le modèle de Langmuir	99
Figure IV.57: Linéarisation des isothermes d'adsorption de RC sur l'adsorbant hydroxyapatite selon le modèle de Langmuir	100
Figure IV.58: Linéarisation des isothermes d'adsorption de CV sur l'adsorbant hydroxyapatite selon le modèle de Freundlich.....	100
Figure IV.59: Linéarisation des isothermes d'adsorption de RC sur l'adsorbant hydroxyapatite selon le modèle de Freundlich.....	101
Figure IV.60: Linéarisation des isothermes d'adsorption de CV sur l'adsorbant hydroxyapatite selon le modèle BET	101

Figure IV.61: Linéarisation des isothermes d'adsorption de RC sur l'adsorbant hydroxyapatite selon le modèle BET 102

Liste des tableaux

Tableau I.01 : Principales familles de phosphate de calcium.	08
Tableau I.02: Compositions chimiques en pourcentage massique de l'os, de la dentine et de l'émail humain, ainsi que d'une apatite stoechiométrique de synthèse	12
Tableau I.03: Caractéristiques physico-chimiques du cristal violet et rouge de Congo.....	21
Tableau II.4 : les principales méthodes de calcul.....	35
Tableau III.05 : Paramètres optimaux retenus pour la projection de poudres d'apatites par la torche plasma.....	50
Tableau III.06. Gamme de polissage des revêtements de l'hydroxyapatite d'origine naturelle	58
Tableau III.07 : Conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction du pH.....	62
Tableau III.08 : Conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction de la concentration et du temps de contact.....	62
Tableau III.09 : Conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat.....	63
Tableau III.10 : Conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction de la masse de biosorbant.....	63
Tableau III.11: Taille des cristaux et FWHM de l'hydroxyapatite préparé à partir de l'os dromadaire à différentes températures 600, 800, 900 et 1000 ° C pendant 12 h	75
Tableau IV.12: Taille des cristaux et FWHM de l'hydroxyapatite préparé à partir de l'os bovin à différentes températures 600, 800, 900 et 1000 ° C pendant 12 h	75
Tableau IV.13: Concentration des éléments sous forme d'oxyde présents dans l'hydroxyapatite d'origine naturelle	76
Tableau IV.14: Effet de la température sur la taille des particules et la surface spécifique...80	
Tableau IV.15 : Capacité d'adsorption de CV par hydroxyapatite, constante de vitesse et coefficient de corrélation obtenus à partir des modèles cinétiques étudiés.....	97
Tableau IV.16: Paramètres isothermes pour l'adsorption du CV et RC sur l'adsorbant hydroxyapatite.....	102
Tableau IV.17: Comparaison des capacités maximales d'adsorption pour CV et RC avec les données de la littérature.....	103

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

Au cours des dernières décennies, la forte demande mondiale en produits chimiques industriels, en matières premières et en énergie a été alimentée par une industrialisation rapide et une croissance démographique à travers le monde. Dans ce contexte, la durabilité environnementale à long terme exige l'élaboration des stratégies durables d'utilisation des ressources [1]. Le secteur agricole est une source majeure de produits sous-utilisés ou à faible valeur qui accompagnent la production des aliments et d'autres produits de la biomasse. L'agriculture animale en particulier constitue une partie substantielle de l'ensemble du secteur agricole notamment, les déchets générés tout au long de la chaîne d'approvisionnement : abattage, manutention, restauration et équarrissage [2]. L'élevage représente une part importante de l'ensemble du secteur agricole, avec une quantité non négligeable de sous-produits non utilisés. Ces déchets doivent être stockés pour le moment sur des sites de stockage qui posent énormément de problèmes de toxicité, d'esthétique et financier[3].

L'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), principal constituant inorganique de l'os (60%-70%) [4-8] est valorisé et exploité dans diverses applications et dans différents domaines. Dans le domaine biomédical, il est utilisé [9], précisément en orthopédie sous forme d'un matériau poreux ou granulaire, additif de polymère organique ou bien comme revêtement préparé par projection thermique [10]. En raison de sa similitude physico-chimique en composition inorganique des tissus durs tel que les dents et l'os et son excellente biocompatibilité, ostéoconductivité, bioactivité, il est appliqué pour le remplacement osseux, la régénération et la reconstruction de l'os [4, 7, 9]. D'autre part, des recherches ont été menées dans le domaine environnemental, pour trouver des adsorbants alternatifs rentables et efficaces qui puissent être facilement synthétisés et régénérés pour éliminer les colorants d'une solution aqueuse [11, 12], tels que le charbon actif préparé à partir des algues d'eau de mer (Nemchi et al. 2012), phosphonate de titane mésoporeux périodique [13], chitosane[14], bentonite [15] et déchets agricoles, noyau de graines de mangue, grignons de pommiers [16], écorces de banane [17], graines de papaye [18], écorces d'orange [19], sciure de bois [20], poix de coco [21].

En raison de sa structure et de certaines de ses propriétés, l'hydroxyapatite attire beaucoup d'attention notamment en matière d'adsorption de divers ions, molécules organiques et polymères, propriété d'échange ionique, affinité d'adsorption et capacité de produire une liaison avec des molécules organiques de tailles différentes [22]. Cependant, la préparation et l'application d'hydroxyapatite restent difficiles. Le coût élevé des

hydroxyapatites produites au laboratoire et des hydroxyapatites disponibles dans le commerce pose certains problèmes inhérents à l'utilisation de réactifs de haute pureté. A cet effet, d'autres méthodes et procédures sont utilisées pour produire des hydroxyapatites à partir de matériaux peu coûteux et recyclables [23] telles que l'os bovin, os de porc, os d'autruche, coquille d'œuf, poisson brésilien et poisson japonais [24-26]. C'est dans cette optique que notre projet est initié afin de produire un matériau d'origine naturelle à partir des rejets de l'os dromadaire. L'Algérie occupe une position mondiale importante dans la production de viande de chameau. Selon les statistiques de la FAO, la production algérienne de viande de chameau et de dromadaire est passée de 3 900 tonnes en 2000 à 4 380 tonnes en 2010 [27]. Les chameaux et les produits à base de dromadaire ont une énorme quantité d'os en raison de leur morphologie, qui constitue une source importante de production et d'extraction d'hydroxyapatite. À notre connaissance, peu d'attention a été accordée à la valorisation de l'os de dromadaire dans le domaine médical ou environnemental.

Le présent travail de recherche est réalisé au laboratoire de recherche « Caractérisation et Valorisation de Ressource Naturelle à l'Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi, BBA » en étroite collaboration avec l'équipe d'électrochimie et des biomatériaux, Université Mohamed Chouaib Doukkali, El-jedida/Maroc pour la caractérisation des poudres d'hydroxyapatite et le Laboratoire de Recherche et de développement de projection thermique, Serdivan/Sakarya/Turquie, en vue d'élaborer et de caractériser des revêtements d'hydroxyapatite d'origine naturelle par projection thermique. Le travail est divisé en quatre principales parties : la première consiste en l'étude des propriétés élastique de l'élément principale de l'hydroxyapatite (calcium) par la modélisation et la deuxième partie est sur l'extraction et la caractérisation de ce matériau préparé à partir d'os de dromadaire et l'os bovin. La caractérisation permet l'identification de l'hydroxyapatite ainsi que la détermination de sa carte d'identité. Les multiples voies de caractérisation reposent sur des techniques physico-chimiques.

La troisième partie concerne l'utilisation de la poudre d'hydroxyapatite comme revêtement élaboré par projection plasma sur des implants biomédicaux à base de titane.

La quatrième partie est consacrée à la valorisation de l'hydroxyapatite de l'os dromadaire comme bioadsorbant à faible coût pour la dépollution des eaux contaminées par les colorants organiques (le rouge de Congo et le cristal violet) ainsi que l'étude de l'effet de divers paramètres : pH initial, temps, concentration en colorant et masse de l'adsorbant sur l'efficacité de l'élimination du colorant.

INTRODUCTION GENERALE

Le premier chapitre de ce manuscrit, est consacré à une synthèse bibliographique des recherches publiées dans le domaine. La première partie de ce chapitre est dédiée à l'apatite. Après un rappel général sur les apatites, la composition, la structure, les différentes méthodes de synthèse, propriétés et les différentes applications de l'hydroxyapatite ont été présentées. Les propriétés d'adsorption des ions et des molécules organiques sont aussi brièvement décrites en deuxième partie. La troisième partie du chapitre bibliographique, contient un rappel détaillé sur les méthodes de synthèse des revêtements bioactif d'apatite.

Le chapitre 2 sera dédié pour la partie théorique de la modélisation et l'étude des propriétés élastique de l'élément essentiel de l'hydroxyapatite (calcium).

La troisième partie de ce manuscrit porte sur préparation de l'hydroxyapatite à partir de l'os dromadaire et bovin pour différents temps de préparation et à différentes températures ainsi que leur caractérisation par différentes techniques physico-chimiques adéquates à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse thermique (ATG et ATD), l'analyse chimique et élémentaire (XRF), granulométrie laser et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'utilisation de ce biomatériau dans le domaine médical comme revêtement élaboré par projection plasma et dans le domaine environnemental comme bioadsorbant ont été également traitées dans ce chapitre.

Les résultats obtenus et leurs interprétations seront analysés dans le quatrième chapitre. Une partie des résultats fait l'objet d'une publication scientifique. En fin, l'ensemble de ce travail est clôturé par une conclusion générale avec des perspectives de recherche envisageables.

ETAT DE L'ART

I. L'état de l'art

L'utilisation par l'humanité des matériaux pour soigner ou réparer le corps humain remonte à l'antiquité. Des matériaux naturels tels que le bois ont été utilisés pour tenter de remplacer structurellement les tissus perdus à cause des maladies ou des accidents. Historiquement, le choix du matériau était basé sur la disponibilité et l'ingéniosité de l'individu qui fabrique et applique la prothèse. Au début du XX^e siècle, les matériaux d'origine naturelle ont commencé à être remplacés par des polymères synthétiques, des céramiques et des alliages métalliques, qui offrent des meilleures performances, une fonctionnalité accrue et une plus grande reproductibilité que leurs homologues d'origine naturelle. Ces progrès ont conduit à une augmentation marquée de la gamme d'utilisation et de l'efficacité des biomatériaux, à la suite de laquelle des millions de vies ont été sauvées ou améliorées par des dispositifs tels que les stents vasculaires, les implants dentaires, les hanches artificielles et le contact lentilles. Sur la base de leur application, les biomatériaux ont été définis comme des types de matériaux utilisés dans un dispositif médical. Les biomatériaux métalliques utilisés pour les traitements médicaux remontent à environ 20 ans [28]. Environ 70 à 80% des implants dans le domaine médical sont constitués de biomatériaux métalliques. En raison de leur résistance et de leur durabilité élevée, ils sont extrêmement cruciaux pour la fixation des fractures, la réparation osseuse et la défaillance des tissus, en particulier des tissus durs défaillants et pour l'amélioration de la qualité de vie des patients.

Les biomatériaux métalliques pratiques et représentatifs peuvent être classés dans les groupes suivants; acier inoxydable (316L), alliages à base de cobalt et alliages à base de titane [29]. Les premières recherches et les accidents fortuits ont relié la chimie des matériaux à la réponse biologique, ils ont fourni une base rationnelle pour le développement de substrats biologiquement inertes et ont fourni une base scientifique pour les biomatériaux en tant que discipline intellectuellement distincte. La révolution de la biologie moléculaire des années 1970 et les progrès de la génomique dans les années 1990 et 2000 ont considérablement affecté la manière dont les biomatériaux sont conçus et utilisés [28]. Aujourd'hui, l'importance croissante des biomatériaux dans notre société peut être suivie de plusieurs façons, y compris la croissance des biomatériaux à la fois en tant que discipline universitaire et en tant qu'industrie importante. De plus, l'appréciation croissante de la fonctionnalité et de la complexité des systèmes biologiques a amené les chercheurs en biomatériaux à considérer à nouveau la nature comme source d'inspiration pour la conception [30]. Des molécules spécifiques ont été impliquées dans des processus cliniquement importants à titre d'exemple,

la protéine morphogénétique osseuse dans l'ostéogénèse a été incorporée dans des matériaux en tant que composants bioactifs [31]. Ces produits de combinaison s'interfacent directement avec les cellules et les tissus par des voies moléculaires bien définies pour diriger les réponses biologiques. L'un de ces produits, le dispositif de greffe osseuse, qui combine des composants synthétiques avec des protéines morphogénétiques osseuses, a représenté plus de 760 millions de dollars de ventes en 2007 et il est probablement proche du milliard de dollars [28]. Simultanément, beaucoup d'études sont concentrées sur la liaison entre l'implant et l'hôte dont la surface de l'implant est la première partie qui interagit avec l'hôte; par conséquent, les modifications de surface sont essentielles pour améliorer les propriétés ainsi que la biocompatibilité et l'ostéoconductivité de différents dispositifs médicaux [32]. La fixation biologique est définie comme le processus par lequel les composants prothétiques deviennent fermement liés à l'os par la prolifération des cellules sans l'utilisation des ciments osseux. À la fin des années 1960, le concept de fixation biologique d'implants porteurs utilisant des revêtements bioactifs de phosphate de calcium a été proposé comme alternative à la fixation cimentée. La force de liaison entre la couche de revêtement et le substrat métallique est un facteur très critique. La principale raison de l'utilisation du revêtement de phosphate de calcium (hydroxyapatite) sur des substrats métalliques est de conserver les propriétés mécaniques du métal et en même temps, de tirer parti de la similitude chimique du revêtement et de la biocompatibilité avec l'hôte [33]. Contrairement à la plupart des matériaux artificiels, les matériaux d'origine naturelle utilisés dans les systèmes vivants sont souvent multifonctionnels et dynamiques, et sont produits selon des méthodes de fabrication adéquates. Les matériaux eux-mêmes et les processus biophysiques impliqués dans leur formation inspirent la conception et la synthèse de nouveaux types de produits utiles dans une large gamme d'applications médicales et non médicales [28].

Parmi les applications non médicales des phosphates de calcium, les utilisations environnementales comme adsorbant pour l'élimination des colorants [34]. Les colorants organiques sont couramment utilisés dans de nombreuses activités industrielles telles que le cuir, le papier, le textile, le bois, les plastiques, ainsi que dans les cosmétiques (produits de coloration capillaire), les cellules photoélectrochimiques, la technologie alimentaire et le domaine pharmaceutique [35, 36]. À ce contexte, le problème de la pollution de l'environnement et de la santé est principalement affecté par les colorants organiques [36, 37]. De plus, la plupart de ces colorants sont des substances toxiques non dégradables [38]. Environ 5 à 25% des colorants appliqués sur les tissus ne sont pas fixés et se retrouvent dans les eaux usées et ils sont susceptibles de polluer l'eau et les espèces aquatiques dont la faune

et la flore [36]. Des techniques de traitement telles que les méthodes biologiques, chimiques et physiques sont utilisées pour l'élimination des colorants organiques des eaux usées, parmi ces traitements on trouve l'adsorption, l'oxydation, la floculation, la précipitation, la filtration membranaire, l'échange d'ions, l'irradiation et la précipitation chimique, etc [39, 40]. En raison du coût raisonnable, du rendement élevé, de la faible énergie et de la simplicité de conception / opération, la technique d'adsorption est la plus favorable [26][38]. Le charbon actif commercial est largement rapporté comme l'un des adsorbants le plus efficace en matière de décontamination. Bien que ces adsorbants offrent des taux d'élimination élevés, ils présentent également un gros inconvénient; le coût élevé qui limite leurs applications dans les systèmes à grande échelle [34].

Ces dernières années, des recherches approfondies ont été menées pour trouver des adsorbants alternatifs rentables et efficaces qui peuvent être facilement synthétisés et régénérés pour l'élimination des colorants à partir d'une solution aqueuse [11, 12] tels que les charbons actifs préparés à partir d'algues d'eau de mer [41] et les déchets agricoles, écorces de banane [17] et écorces d'orange [19]. Une grande attention a été portée au développement des matériaux intelligents et efficaces pour les applications médicales et le traitement des eaux usées. Un examen approfondi de la littérature a rapporté une grande variété de biomatériaux utilisés efficacement comme revêtement et adsorbant pour l'élimination d'une large gamme de polluants dans l'eau [42]. Par conséquent, la recherche alternative à faible coût est un besoin urgent. En raison des coûts élevés inhérents à l'utilisation des réactifs de haute pureté, le phosphate de calcium produit au laboratoire ainsi que l'hydroxyapatite de synthèse disponible dans le commerce, posent un sérieux problème [43]. Pour pallier aux problèmes de coût, l'utilisation des déchets intéresse de nombreux chercheurs en raison de leur abondance, de leur prix bas, de leur bonne résistance mécanique et chimique. L'utilisation des déchets comme source d'élaboration des biomatériaux est conforme avec la réglementation environnementale qui est de plus en plus stricte en matière de limitation des pratiques d'élimination ou rejet dans l'eau [42].

I.1. Phosphate de Calcium

I.1.1. Généralités

Le phosphate de calcium est un groupe de biominéraux contenant les anions orthophosphate (PO_4^{-3}) et les cations calcium (Ca^{+2}) [44]. Ces composés ont fait l'objet de nombreuses recherches au cours des dernières années, notamment en raison du rôle dominant

dans diverses applications [4, 45]. Ils sont utilisés comme des biomatériaux pour des applications biomédicales [46], également comme des adsorbants pour le traitement des eaux polluées [22, 47, 48]. Dans la nature, les phosphates de calcium sont la forme la plus abondante des minéraux phosphatés se trouvent dans divers environnements [49], tels que source biologique et dépôts secondaires dans les roches métamorphiques (roches sédimentaires et roches magmatiques) [50, 51].

Les phosphates de calcium ont souvent une forte capacité d'immobiliser des ions, quand elles sont mises en contact de solutions aqueuses [52]. Ils forment une famille variables de minéraux de structure, de composition chimique et de solubilité dans l'eau [53, 54]. Il existe onze phosphates de calcium bien connus dans le système ternaire de formule générale $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [55], ils sont fréquemment classés selon le rapport atomique calcium sur phosphate, qui est caractéristique de leur stœchiométrie [56] dont les principales sont illustrées dans le tableau I.01.

Tableau I.01 : Principales familles de phosphate de calcium [56].

Nom utilisé	symbole	Formule chimique	Ca/P
Phosphate monocalcique monohydraté	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5
Phosphate monocalcique anhydre	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0.5
Phosphate di-calcique di-hydraté	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
Phosphate dicalcique anhydre	DCPA	CaHPO_4	1
Phosphates de calcium amorphes	ACP	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1.2-2.2
Phosphate octacalcique	OCP	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33
Phosphate tricalcique β	B-TCP	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5
Phosphate tricalcique α	A-TCP	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5
Hydroxyapatite carencée en calcium	CDHA	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$	1.5-1.6
Hydroxyapatite	HAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67
Phosphate tétracalcique	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2

I.1.2. Hydroxyapatite

Les apatites appartiennent au groupe des phosphates [57], ils se trouvent dans la nature sous forme de roches de phosphate à base de fluoroapatite carbonatée ou bien sous forme de tissu solide constituant la matière inorganique de l'os et de l'émail dentaire [4, 58]. Le terme apatite provient d'un terme grec signifiant «apatân» signifiant «déception» ou «tromperie» [59]. Ce terme a été donné à une famille de minéraux répondant à la formule générique $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ dans laquelle « Me » représente un cation divalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} et Zn^{2+} ...), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} et AsO_4^{3-}) et Y un anion monovalent (OH^- , Cl^- et F^-) [60-62]. L'une des plus intéressantes formules d'apatite est l'hydroxyapatite en raison de sa similitude physico-chimique de la phase minérale présente dans les tissus durs tels que les dents et l'os.

Sa formule stœchiométrique est $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, avec une structure hexagonale, une densité de 3.156 et un rapport Ca/P de 1,67 [63].

Le développement de l'hydroxyapatite dans le domaine médical ou environnemental requiert plusieurs modes de synthèse, la méthode est choisie selon les propriétés désirées pour une application précise [5, 64]. Il existe deux familles de méthodes de synthèse soit par attitude chimique ou par attitude naturelle [65].

a. Attitude chimique

Elaboration de l'hydroxyapatite stœchiométrique par attitude chimique est très coûteuse à cause de l'utilisation de réactifs de haute pureté et l'exigence d'un contrôle précis des paramètres de synthèse (pH, température et pureté de la matière première) [5, 8, 66]. Plusieurs méthodes de synthèse d'hydroxyapatite sont présentées dans la littérature, qui sont classées en deux voies, humide et sèche [64, 67].

Voie humide

La synthèse de l'hydroxyapatite par la voie humide consiste à faire réagir l'ensemble des précurseurs à l'état liquide [67]. Actuellement deux modes de synthèse dans cette voie ont été distingués : synthèse par neutralisation, synthèse par double décomposition.

- Synthèse par neutralisation : dans cette méthode, le lait de chaux (hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)) est utilisé comme précurseur de calcium qui est neutralisé par l'ajout de la solution de l'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique.

- Synthèse par double décomposition : cette méthode comporte plusieurs étapes successives à commencer, par l'ajout de façon contrôlée d'une solution du sel de cation Me (précurseur de calcium) dans une solution d'un sel soluble de l'anion XO_4 (précurseur de phosphore). Après la récupération du précipité, les sels solubles indésirables tels que le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) ou le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) sont éliminés par lavage et séchage successif de précipité [68]. Cette méthode est coûteuse et polluante à cause du rejet de nitrate, ions ammonium et phosphate [69].

Voie sèche

La synthèse de l'hydroxyapatite par voie sèche consiste à mélanger les précurseurs à l'état solide et traiter le mélange réactionnel à haute température (1050°C) pendant plusieurs heures. Cette voie sert à l'élaboration d'une grande quantité d'hydroxyapatite. Des recherches

approfondies sur cette méthode ont montré que la variation de certains facteurs peut influencer la pureté du produit final qui dépend de la pureté des précurseurs et l'homogénéisation de mélange. Ces différents facteurs peuvent potentiellement limiter la formation du produit final souhaité. En général, les réactions à l'état solide donnent habituellement des produits stoechiométriques bien cristallisés [70].

b. Attitude naturelle

L'hydroxyapatite d'origine naturelle est non stœchiométrique, ce qui est dû à la présence de traces d'ions trouvés dans la source naturelle tels que Na^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Si^{2+} , Ba^{2+} , F^- , CO_3^{2-} , etc [71]. La présence de ces ions influe directement sur les propriétés de l'hydroxyapatite [50, 62]. Récemment, de nombreuses recherches ont été consacrées à la synthèse, à la caractérisation et à l'application de l'hydroxyapatite substituée par des ions présents dans des sources naturelles de l'hydroxyapatite [72]. Les ions peuvent remplacer les ions Ca^{2+} à l'intérieur de la structure cristalline ou peuvent remplacer les ions PO_4^{3-} ou les ions OH^- , qui sont habituellement appelés substitution de type A ou de type B, respectivement [73]. Extraction de l'hydroxyapatite à partir de réservoirs biologiques naturels peu coûteux tels que des os des mammifères, des poissons, des coquilles d'œufs, des coquillages et des plantes. Les os contiennent de 65 à 70% d'hydroxyapatite et de 30 à 35% de composés organiques. Le collagène est le principal composé organique présent dans l'os naturel (95%). En outre, il existe d'autres composés organiques qui se trouvent en petites concentrations, telles que sulfate de kératine et lipide.... Une simple classification des ressources biologiques pour l'extraction de l'hydroxyapatite est illustrée dans la figureI.01.

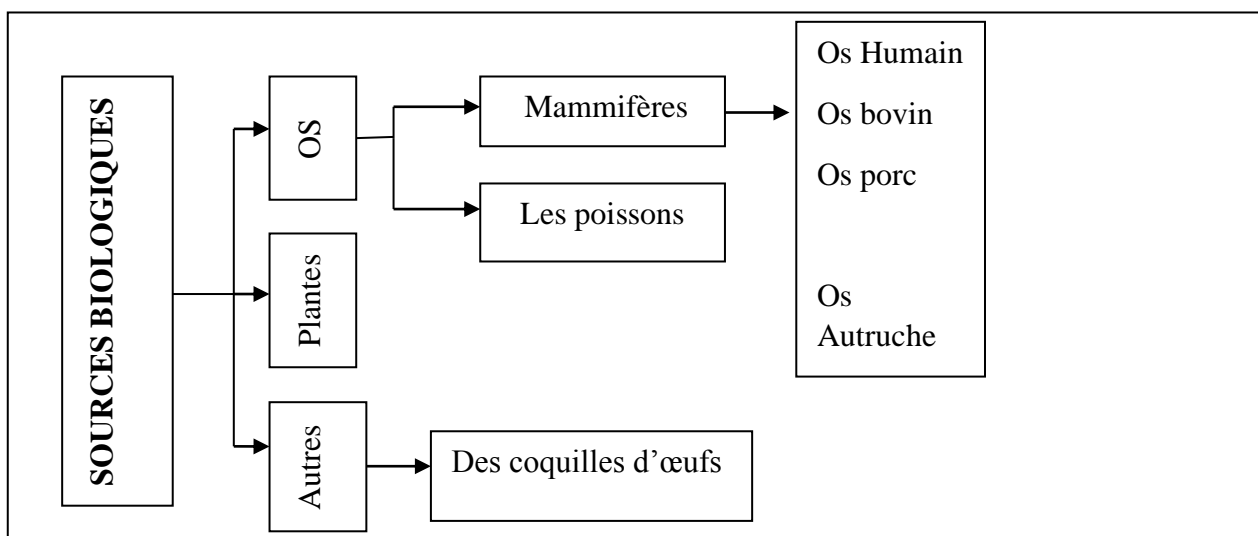


Figure I.01 : la classification des ressources biologiques pour l'extraction de l'hydroxyapatite.

Selon la technique d'extraction, la température de traitement et la nature de l'os, l'hydroxyapatite d'origine naturelle présente des propriétés différentes (efficacité, pureté de phase et distribution de la taille de ses particules). Il existe trois méthodes d'extraction à partir d'une source naturelle : Calcination, Ebullition dans l'eau, hydrolyse alcaline [50, 74].

➤ **Calcination**

La calcination est le procédé le plus ancien et le plus couramment utilisé dans le domaine biomédicale pour l'élimination total ou partielle de la matière organique et l'amélioration de la cristallinité, tout en évitant la décomposition thermique du produit final [66]. En outre, le traitement de calcination permet également de détruire les agents pathogènes susceptibles de la transmission des maladies du bétail au patient [9, 71]. Le traitement thermique est effectué généralement dans le four à des températures différentes entre 600°C jusqu'à 1400°C [74].

➤ **Ebullition dans l'eau**

L'ébullition de la poudre d'os dans l'eau est une méthode de déprotéinisations qui ne permet pas seulement l'élimination de la totalité des éléments organiques qu'elle renferme, mais perdre également une forte proportion d'éléments minéraux, elle dénature profondément la composition minérale du système qui y est soumis. Dans cette méthode la poudre d'os lavée par l'eau chaude constamment pendant 8 jours [75].

➤ **Hydrolyse alcaline**

L'hydrolyse alcaline est une méthode de déprotéinisation par l'ébullition de l'os dans la glycérine additionnée à 6% de potasse jusqu'à brunissement puis blanchiment des particules. Elle formera une nouvelle stratégie respectueuse de l'environnement pour obtenir des molécules minérales d'hydroxyapatite sans modification structurale (nanostructure) [76].

L'hydroxyapatite d'origine naturelle, telle que celle présente dans les os et les dents, contient de nombreuses impuretés [44]. Plusieurs recherches ont montrés que la concentration de ces importés varie en fonction des espèces, de l'âge, du régime alimentaire, et également de la localisation de la pièce osseuse considérée (Tableau I.02) [9, 46].

La structure de l'hydroxyapatite stœchiométrique est rapportée par Geros [77], déterminée par Beevers [78] et précisée par Kay [79]. Elle est caractérisée par l'empilement hexagonal dans le groupe d'espace $P6_3/m$ des groupements phosphate PO_4 [80], cette structure

est présentée dans la figure 2. Les paramètres de maille de l'hydroxyapatite sont $a=b= 9.432 \text{ \AA}$, $c=6.881 \text{ \AA}$ [81].

La maille de l'hydroxyapatite contient dix atomes de Ca qui ont deux sites cristallographiquement différents (Ca (I), Ca (II)), six de PO_4 et deux hydroxyles. Le cadre squelettique de la structure de l'hydroxyapatite est formé par la disposition des atomes de phosphore en deux tunnels différents stabilisés par des cations Ca^{+2} , dont le premier tunnel est occupé par quatre ions de Ca_I par maille. Ces atomes sont entourés par neuf atomes d'oxygène dont le diamètre de ce tunnel est 2.5 \AA . Le second tunnel a pour sa part un diamètre plus grand, compris entre 3 et $3,5 \text{ \AA}$. Il contient six atomes de Ca_{II} , qui sont entourés de six atomes d'oxygène des groupements tétraédriques PO_4 et du groupement anionique OH[82].

La taille des tunnels confère aux apatites des propriétés d'échangeur d'ions et d'accepteur de petites molécules [83].

Tableau I.02 : Compositions chimiques en pourcentage massique de l'os, de la dentine et de l'émail humain, ainsi que d'une apatite stoechiométrique de synthèse [84].

Elément (%massique)	Ca	P	Na	Mg	K	F	Cl
Os	34.8	15.2	0.9	0.72	0.03	0.03	0.13
Dentine	35.1	16.9	0.6	1.23	0.05	0.06	0.01
Email	36.5	17.7	0.5	0.44	0.08	0.01	0.3
hydroxyapatite stœchiométrique	39.6	18.5	/	/	/	/	/

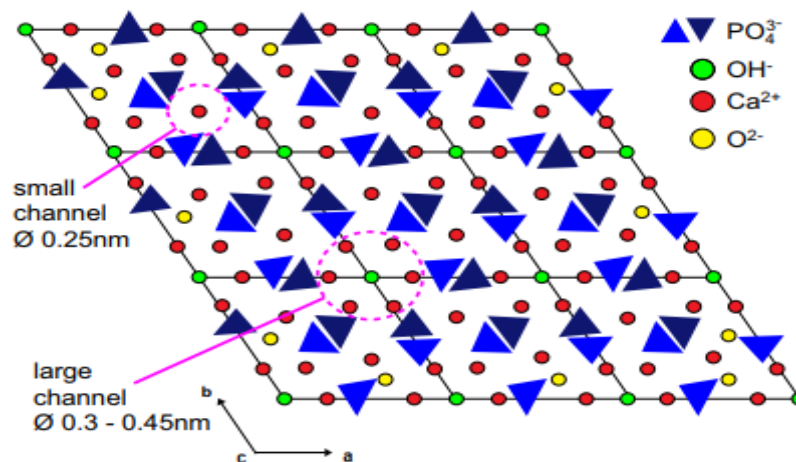


Figure I. 02 : Projection de la structure d'hydroxyapatite[85].

I.1.2.1. Intérêt et application

En raison de ses caractéristiques de surface (différents groupement fonctionnels de surface, charge de la surface, caractère hydrophile et porosité) [86], l'hydroxyapatite est largement utilisé dans divers domaines d'applications (Lazić *et al.* 2001), parmi ces applications :

a) Domaine biomédical

En raison de sa nature bioactive et biocompatible, l'hydroxyapatite est utilisée dans de nombreuses applications biomédicales [87]. L'hydroxyapatite prend différentes formes en fonction de son application, en effet, il est utilisé sous forme de revêtement pour les implants dentaires ou les prothèses pour améliorer la fixation de la prothèse sur le tissu osseux et réduire la libération d'ions métalliques à partir de l'alliage de l'implant vers l'organisme vivant (augmentation de la durée de vie de l'implant) [88]. En outre, il peut être utilisé sous forme de granules pour le comblement en chirurgie réparatrice [89, 90]. En orthopédie, l'hydroxyapatite poreux est utilisé comme substitue osseux pour la formation osseuse [91].

b) Domaine environnemental

plusieurs recherches ont montré l'efficacité de l'hydroxyapatite à retenir différentes espèces polluantes (ions métalliques ou colorant) à partir des sols ou des eaux polluées grâce à sa capacité d'échanges ioniques [92].

I.1.2.2. Propriétés

Les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration [93].

➤ Bioactivité

La bioactivité de l'hydroxyapatite est assurée et confirmée par des tests *in vitro* et *in vivo*, ainsi que par des essais cliniques. L'hydroxyapatite a la capacité de se lier directement avec les tissus osseux par la formation à leur surface d'une apatite nanocristalline (hydroxyapatite carbonaté) semblable au minéral osseux, au contact de fluides biologiques [94, 95]. La formation de la phase apatite se fait en plusieurs étapes : (1) existence d'un environnement sursaturé en ions calcium et phosphate ; (2) la précipitation à la surface du matériau d'une apatite carbonée nanocristalline ; (3) organisation et incorporation de cette

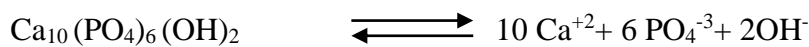
phase avec la matrice organique de l'os nouvellement formée. La première étape est réalisée naturellement et les fluides biologiques en contact avec un implant sont sursaturés en apatite nanocristalline susceptible de se former. La deuxième étape dépend des propriétés de nucléation de la surface, ils sont particulièrement importants pour l'hydroxyapatite et autres phosphates de calcium susceptibles de favoriser la croissance des cristaux d'apatite. Cependant, la capacité d'une surface à favoriser la germination d'une phase d'apatite peut être améliorée par la libération d'ions inorganiques du biomatériau lui-même [88], qui commence par l'interaction du matériau avec le collagène et ensuite l'accumulation de protéines et de cellules à la surface du matériau, suivie de la résorption du matériau et de la formation osseuse [67].

Il existe plusieurs facteurs qui affectent la réactivité biologique de l'hydroxyapatite, et les plus courants sont :

- La composition et le degré de cristallinité de l'hydroxyapatite : un hydroxyapatite stœchiométrique et hautement cristallin est presque stable dans un environnement biologique, un hydroxyapatite à une faible cristallinité peut subir une dégradation rapide [96].
- La présence de phases secondaires et la microstructure (surface, porosité, taille des grains) [88].

➤ Solubilité et stabilité

Selon la littérature, la solubilité de l'hydroxyapatite phosphocalcique est très faible par rapport aux autres orthophosphates de calcium [67,96]. Lorsque l'hydroxyapatite ou d'autres phosphates de calcium est placé en contact d'une solution aqueuse, les ions du réseau peuvent subir diverses réactions d'hydrolyse en solution qui se généralise sous la forme [97]:

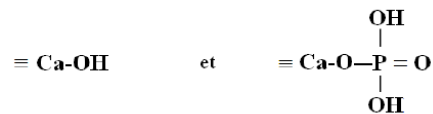


En effet, les ions de phosphate et de calcium libérés ou fixés contrôlent l'équilibre de dissolution [88]. La solubilité de l'hydroxyapatite est peut modifiable par la substitution d'un autre élément dans sa structure, notons par exemple que la présence de carbonates dans l'hydroxyapatite augmente sa solubilité [83] et elle dépend aussi de l'environnement (pH, température, ions en solutions). La solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque le pH augmente [98].

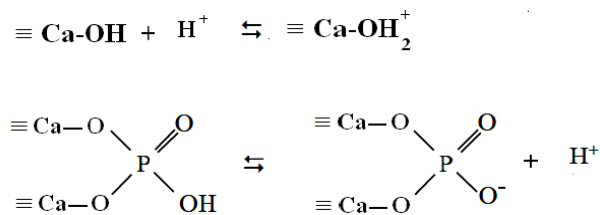
➤ **Adsorption et capacité d'échange de la surface**

Les propriétés de surface des minéraux jouent un rôle très important dans sa réactivité chimique [90, 99], plus la surface spécifique est grande, plus les poudres peuvent être considérées comme réactives [100]. En effet, la surface spécifique de l'hydroxyapatite diminue par la calcination et aussi par l'augmentation de son rapport massique Ca/P [101]. L'hydroxyapatite possède une charge de surface qui est déterminé par des mesures de potentiel zéta [102].

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

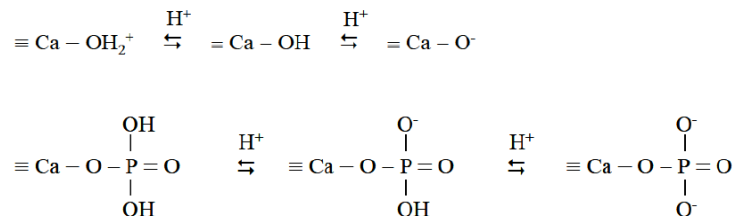


Ces derniers sont susceptibles d'adsorber ou de libérer des ions hydrogène selon les réactions suivantes :



Les groupements $\equiv\text{PO}^-$ et $\equiv\text{CaOH}_2^+$ sont les sites prédominants pour une valeur de pH proche du pH_{ZPC} (charge nulle de la surface). Les sites $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{CaOH}$ deviennent PO^- et CaOH_2^+ , respectivement pour une valeur de pH inférieure et supérieure au pH_{ZPC} (Figure I.03) [103].

Les recherches précédentes ont montré que les groupements phosphates peuvent être liés à un seul atome de calcium de surface pour assurer l'électro-neutralité de l'interface. Les équilibres de protonation et déprotonation des groupements de surface ont été définis comme suit :



En fonctions de l'élément adsorbé et les conditions naturelles, les chercheurs ont distingué différents mécanismes de piégeage des ions par l'hydroxyapatite. Telle que, la libération des ions d'hydroxyapatite dans la solution favorise le piégeage des autres ions présents dans la solution par réaction de dissolution [104]. Parfois, plusieurs phénomènes sont mentionnés simultanément, reflétant la difficulté à distinguer entre ces différents mécanismes [104, 105].

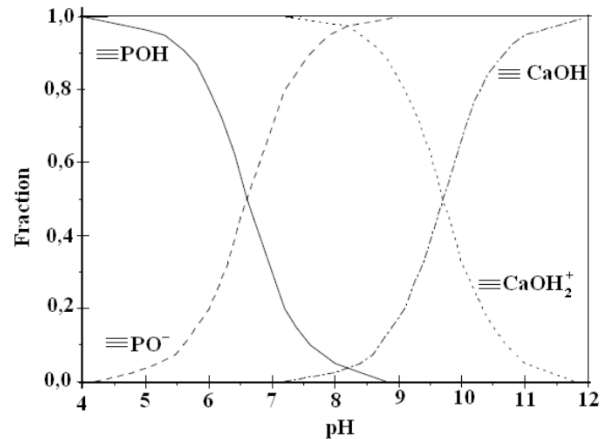
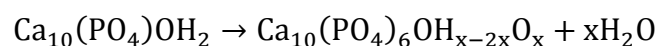
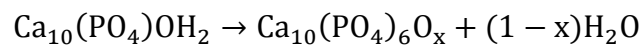


Figure I.03: Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH d'après les travaux de recherche [103].

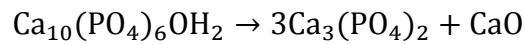
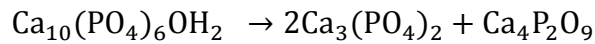
➤ Stabilité thermique

Des traitements thermiques sont généralement impliqués dans les méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite à fin d'augmenter sa cristallinité et éliminer les importés ou dans l'élaboration des revêtements. Ces traitements susceptibles de dégrader l'hydroxyapatite par la déshydroxylation et la décomposition. L'eau dans l'hydroxyapatite est présente à la surface et dans le réseau cristallin. En effet, à haute température l'hydroxyapatite perd graduellement les groupes hydroxyle (OH) avec la formation de l'oxahydroxyapatite (OHAp) puis oxyapatite (OAp) selon les deux réactions suivantes :

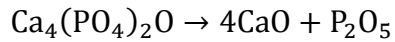
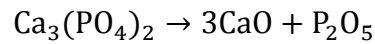


Ces réactions peuvent être réversibles ou non réversibles selon la température impliquée, si la température ne dépasse pas un point critique (<800°C), les nouvelles phases peuvent être retransformées en hydroxyapatite en présence d'eau. Si la température critique est dépassée (800-1350°C), la structure cristalline de l'hydroxyapatite se modifie et subit une déshydroxylation complète et irréversible. Dans le cas où la température augmente encore,

deux phases tels que tricalcium de phosphate TCP et tétracalcium de phosphate TTCP sont apparues, ou il peut se décomposer en un mélange de TCP et CaO par les réactions suivantes :



Ces phases peuvent à leur tour se décomposer en oxyde de calcium et en pentoxyde de phosphore



Cependant, plusieurs recherches rapportent que divers facteurs ont une forte influence sur les températures de décomposition. Parmi ces facteurs la vitesse de chauffage, l'état initial de l'hydroxyapatite (cristallinité, Ca/P et la substitution) et l'environnement (atmosphère contenant les vapeurs d'eau) [106-108].

I.2. Adsorption

I.2.1. Généralité sur l'adsorption

Le terme "adsorption" désigne l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (interface liquide-solide ou interface gaz-solide), où un fluide multi-composants (gaz ou liquide) est attaché à la surface d'un solide pour former des attachements par liaison physique ou chimique. La substance qui s'accumule à l'interface s'appelle l'adsorbat et le solide sur lequel se produit l'adsorption est l'adsorbant [109, 110].

L'adsorption est une technique importante dans un certain nombre des systèmes naturels et industriels tels que les études biologiques, procédés de séparation et de purification, récupération des composés chimiques et procédé de traitement des déchets [111]. La force de ce phénomène et la nature de ces forces d'attraction imposent une distinction de deux types d'adsorption: l'adsorption chimique et l'adsorption physique [112]. L'adsorption chimique ou la chimisorption est illustrée par la formation des liaisons chimiques fortes entre les molécules ou des ions de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, ce qui est généralement dû à l'échange d'électrons et donc l'adsorption chimique est généralement irréversible. L'adsorption physique ou la physisorption est caractérisée par des liaisons faibles intraparticulaires de Van Der Waals entre adsorbat et adsorbant et les forces électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique, donc elles sont réversibles dans la plupart des cas [113-115]. Le type de ces interactions dépend de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat [116]. En outre, de la nature des forces attractives influençant l'origine de l'adsorption, il y a la nature du milieu conditionné dans lequel se déroule l'adsorption, qui influe aussi sur sa classification. Et selon ce milieu, on distingue deux types d'adsorption : adsorption en batch, adsorption en continu dont le premier type fera l'objet de notre étude, il est à régime statique qui se déroule dans une cuve, où l'adsorbant est mis en contact avec un adsorbat de concentration initiale connue. Le deuxième type à régime dynamique qui se déroule dans une colonne où l'adsorbant est en contact avec un adsorbat de concentration connue, mais circulant en continu à travers le lit d'adsorbant [117, 118].

L'adsorption sur la plupart des adsorbants, y compris les sous-produits agricoles, est contrôlée par des forces à l'exception de la chimisorption [109]. Les principales forces physiques du contrôle de l'adsorption sont constituées par les forces de van der Waals, les

liaisons hydrogène, la polarité, l'interaction dipole–dipole, etc. [114]. Ce processus fournit une alternative attrayante pour le traitement des eaux polluées, en particulier si l'adsorbant est bon marché et ne nécessite pas de prétraitement supplémentaire avant son application. En ce qui concerne la dépollution environnementale, les techniques d'adsorption sont largement utilisées pour éliminer certaines classes de contaminants chimiques dans les eaux, en particulier celles qui ne sont pas pratiquement affectés par les traitements biologiques des eaux usées. L'adsorption est la meilleure technique de traitement des eaux en termes de flexibilité et de simplicité de conception, de coût initial, insensibilité aux polluants toxiques et facilité d'utilisation. Adsorption aussi ne produit pas de substances nocives [26, 38].

I.2.2. Colorants étudiés

➤ Le cristal violet

Le cristal violet (CV) est également appelé violet basique³, violet de gentiane, et méthyl violet 10B. Son IUPAC nom (Union internationale de chimie pure et appliquée) est N-[4-[bis [4-diméthylamino) - phényl] méthylène] -2,5-cyclohexadiène-1-ylidine] -N-méthchlorure de ylméthanaminium et appartient à la classe des triarylméthane des colorants [119]. Le nom de « violet de gentiane" est utilisé à l'origine pour un mélange de colorants Pararosanine (violet de méthyle), maintenant il est souvent considéré comme un synonyme de cristal violet. Le nom fait référence à sa couleur, étant semblable à celle des pétales d'une fleur de gentiane, il n'est pas fait de gentiane ou de violette [120]. C'est un colorant cationique [121] largement utilisé dans différentes applications telles que la teinture de vêtements et de textiles, l'impression sur papier, la coloration biologique, l'agent dermatologique, la médecine vétérinaire, les parasites intestinaux et les champignons, etc [37, 122].

➤ Rouge de Congo

Le rouge de congo (RC) nommé acide [1-naphtalènesulfonique, 3,30- (4,40-biphénylènebis (azo)) bis (4-amino-) sel disodique] est un colorant anionique [123] qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitué [120]. Ils sont générés à partir de certaines industries, y compris les industries du textile, de l'impression, de la teinture, du papier, du plastique, etc. Il est toxique pour de nombreux organismes et constitue un colorant cancérigène et mutagène douteux. En raison de sa complexité

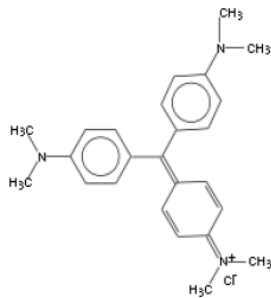
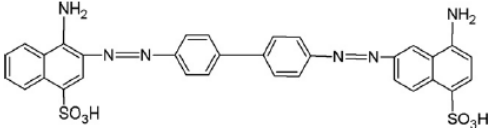
aromatique de structure, le RC est très stable à la dégradation biologique [124]. Les structures moléculaires du RC sont diverses en solution aqueuse avec différents pH [125]. En particulier, il est très sensible aux acides et sa couleur sera bleue à la place de rouge en présence d'acides. Les variations de couleur peuvent être attribuées à la résonance entre des structures canoniques chargées ou la protonation de ses groupes amino [124, 126, 127].

Le choix des colorants étudiés repose sur les critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure : cationique pour CV et anionique pour RC.
- Tension de vapeur : faible

Les propriétés physicochimiques de ces deux colorants sont représentées dans le tableau I.03.

Tableau I.03 : Caractéristiques physico-chimiques du cristal violet et rouge de Congo.

	Cristal violet	Rouge de Congo
Nom chimique	chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène]diméthylammonium	3,3'-[[1,1'-biphényl]-4,4'-diylbis(azo)]bis(4 aminonaphtalène-1-sulfonate) de disodium
Index de Couleur	42555	22120
Formule chimique	C ₂₅ H ₃₀ C ₁ N ₃	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Masse molaire	407.99 g.mol ⁻¹	696.663
Longueur d'onde (nm)	592	497
Type	Colorant cationique	Colorant anionique
Structure molaire		

I.2.3. Les étapes de transfert

L'adsorption est une méthode de séparation des mélanges à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle où se produit un phénomène de surface qui peut être défini comme l'augmentation de concentration d'un composant particulier à l'interface entre deux phases. L'adsorption des colorants dépend des propriétés du colorant et la chimie de surface de l'adsorbant [128].

Le mécanisme d'adsorption du colorant sur l'adsorbant dans les processus d'élimination des colorants s'opère en plusieurs étapes: diffusion des molécules de colorant à travers la solution sur la surface extérieure des adsorbants; adsorption des molécules à la

surface des matériaux à travers les interactions moléculaires; le colorant se déplace dans les pores des particules et diffusion des molécules de colorant de la surface à la surface intérieure de l'adsorbant, la dernière étape est l'adsorption d'un colorant à un site actif sur la surface du matériau par échange d'ions. La concentration et l'agitation du colorant peuvent affecter la première étape de l'adsorption. La deuxième étape dépend de la nature des molécules de colorant, telles que la structure anionique et cationique. La troisième étape est généralement considérée comme étape de détermination de la vitesse dans le processus d'adsorption, qui ne devrait pas affecter l'adsorption des colorants sur les substrats [129, 130].

La résistance au transfert de masse dans les processus d'adsorption peut être décrite par deux processus, la résistance due au transfert externe de masse et résistance due à la diffusion intraparticulaire. Le transfert externe de masse est décrit par deux méthodes utilisant isothermes linéaires et non linéaires. Les différences principales dans les deux modèles de résistance sont dues au mécanisme de diffusion intraparticulaire proposé, à savoir diffusion des pores, diffusion solide ou une combinaison des deux. La diffusion en phase solide est l'effet dominant dans les transferts intraparticules de masse. Le modèle de diffusion solide homogène du film suppose une dominance du transfert de masse externe dans le stade d'adsorption et le nombre de ces modèles de diffusions solides ont été développés par divers chercheurs. Les paramètres du processus, y compris le taux d'agitation, la concentration en colorant et le rapport de phase ont été étudiés avec les résultats étant modélisés à l'aide d'une double résistance externe de transfert de masse et d'un modèle de diffusion solide [131].

I.2.4. Facteurs affectant l'adsorption

La distribution d'une molécule organique entre adsorbant et les phases solvants résulte de son affinité relative pour chaque phase, qui à son tour se rapporte à la nature des forces qui existent entre les molécules du soluté et celles des phases solvant et adsorbant [116].

Il existe de nombreux facteurs qui affectent l'adsorption des molécules de colorant tels que le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, le dosage d'adsorbant et la température. L'étude approfondie et l'optimisation de ces paramètres aident au développement d'un processus de traitement à l'échelle industrielle pour l'élimination des colorants. Ainsi, ces facteurs seront discutés dans la section suivante [110, 132].

a) Effet de pH de la solution

Le pH est une mesure de l'acidité ($\text{pH} < 7$) ou de la basicité ($\text{pH} > 7$) d'une solution aqueuse [128]. Le pH de la solution est un paramètre le plus important dans le processus d'adsorption, en particulier pour l'adsorption de colorant [122]. L'amplitude des charges électrostatiques qui sont en contact avec les molécules de colorant ionisé est contrôlée par le pH de la solution [39]. En conséquence, le taux d'adsorption varie en fonction du pH du milieu utilisé [133]. En général, à faible pH, le pourcentage d'élimination du colorant diminue pour l'adsorption de colorant cationique, tandis que pour les colorants anioniques, le pourcentage d'élimination augmente. En revanche, un pH élevé en solution est préférable pour l'adsorption de colorants cationiques mais montre une efficacité inférieure pour l'adsorption de colorants anioniques. À pH élevé de la solution, la charge positive à l'interface de la solution diminue tandis que la surface d'adsorbant apparaît chargée négativement. En conséquence, l'adsorption de colorant cationique montre une augmentation et l'adsorption de colorant anionique diminue. À faible pH, la charge positive sur l'interface de la solution augmente et la surface d'adsorbant apparaît chargée positivement, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption du colorant cationique et une augmentation de l'adsorption du colorant anionique [134].

La capacité d'adsorption de la surface et le type de surface sont indiqués par le facteur significatif connu sous le nom de pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) [38], À ce point, la surface n'a pas de charge et le total des charges négatives est égal au total des charges positives [121]. La valeur du pH est utilisée pour décrire seulement le pH_{pzc} pour les systèmes dans lesquels H^+/OH^- sont les ions déterminants le potentiel. En raison de la présence de groupes fonctionnels tels que les groupes OH^- et COO^- , l'adsorption cationique de colorant est favorisée à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, tandis que l'adsorption de colorant anionique est favorisée à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ où la surface devient chargée positivement [110].

b) Effet de la concentration initiale du colorant

L'efficacité de l'élimination du colorant dépend fortement de la concentration initiale du colorant [128]. L'effet de la concentration initiale de colorant dépend de la relation immédiate entre la concentration de colorant et les sites de liaison disponibles sur la surface d'adsorbant. L'efficacité d'élimination diminue avec une augmentation de la concentration initiale de colorant en raison de la saturation des sites d'adsorption sur la surface d'adsorbant

[109]. Il existe des sites de liaison inoccupés sur la surface de l'adsorbant à une faible concentration de colorant, et lorsque la concentration de colorant initiale augmente, il n'y a pas de sites suffisants pour l'adsorption des molécules de colorant, diminuant ainsi l'efficacité d'élimination du colorant. D'autre part, l'augmentation de la concentration initiale de colorant entraîne une augmentation du gradient de masse entre la solution et l'adsorbant [110].

c) Effet du temps de contact

Le temps de contact affecte considérablement le processus d'adsorption. De plus, le temps de contact peut influencer l'efficacité économique du processus ainsi que la cinétique d'adsorption. Par conséquent, le temps de contact est un autre facteur déterminant les performances dans le processus d'adsorption [133]. Au cours du processus, la surface de l'adsorbant est progressivement bloquée par les molécules d'adsorbat, devient couverte après un certain temps. Quand cela arrive, l'adsorbant ne peut plus adsorber les molécules de colorant. En général, la capacité d'adsorption augmente avec le temps. Après un certain temps, elle atteint une valeur constante où plus aucun colorant n'est retiré de la solution. À ce point, la quantité de colorant adsorbée sur le matériau est dans un état d'équilibre avec la quantité de colorant désorbée par l'adsorbant. Le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre est appelé le temps d'équilibre (t_e) et la quantité de colorant adsorbée reflète la capacité maximale d'adsorption de colorant par l'adsorbant sous ces conditions [130].

d) Effet de la concentration d'adsorbant

Le dosage d'adsorbant est un paramètre important pour déterminer la capacité de l'adsorbant pour une quantité donnée d'adsorbat dans les conditions opératoires. En général, l'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, où la quantité de sites de sorption à la surface de l'adsorbant augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, ce qui augmente en conséquence le pourcentage d'élimination du colorant de la solution [130]. Plusieurs chercheurs ont suggéré que l'augmentation de la dose d'adsorbant fournit une grande surface, conduisant ainsi à une augmentation du nombre de sites de liaison pour l'adsorption des polluants [133]. L'analyse de l'effet de la concentration d'adsorbant donne une idée sur la quantité de colorant adsorbée avec la quantité minimale d'adsorbant, de manière à identifier la capacité d'adsorption d'un colorant d'un point de vue économique [110].

e) Effet de la température

La température est un facteur important qui sert d'indicateur pour savoir si l'adsorption est un processus exothermique ou endothermique. Si l'adsorption est un processus endothermique, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température. Cela peut être dû à l'augmentation du nombre de sites actifs et à la mobilité des molécules de colorant à plus haute température. En revanche, si l'adsorption est un processus exothermique, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température. Dans ce cas, une température plus élevée peut diminuer les forces d'adsorption entre les molécules de colorant et les sites actifs sur la surface d'adsorbant [110].

I.2.5. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une significative pour expliquer comment l'adsorbant va interagir avec l'adsorbat et donner une idée sur les propriétés et l'équilibre d'adsorption. Elle joue un rôle important dans la compréhension du mécanisme d'adsorption. La phase de surface peut être considérée comme monocouche ou multicouche surface [109, 128, 135, 136]. L'équilibre d'adsorption est établi lorsque la quantité de colorant adsorbée sur l'adsorbant est égale à la quantité à désorbée. Il est possible de représenter les isothermes d'adsorption à l'équilibre en traçant la concentration du colorant dans la phase solide par rapport à celle de la phase liquide. La distribution de la molécule de colorant entre la phase liquide et l'adsorbant est une mesure de la position d'équilibre dans le processus d'adsorption et peut être généralement exprimée par un ou plusieurs éléments d'une série des modèles isothermes. La forme d'une isotherme peut être envisagée en vue de prédire si un système de sorption est « favorable » ou "défavorable". La forme d'isotherme peut également fournir des informations qualitatives sur la nature de l'interaction soluté-surface [130].

La classification d'isothermes d'adsorption la plus populaire de solutés dans des solutions aqueuses est proposée par Giles et al. [137, 138]. Les quatre classes caractéristiques sont identifiées, sur la base de la configuration de la partie initiale de l'isotherme (c'est-à-dire, classe S, L, H, C). Les sous-groupes concernent le comportement à des concentrations plus élevées [130, 139].

➤ **La classe L (Langmuir)** : est la plus répandue dans le cas de l'adsorption des molécules des colorants dans l'eau, et est caractérisée par une région initiale, concave à l'axe de la concentration (Figure I.04) dont le rapport entre la concentration du composé restant en solution et adsorbée sur le solide diminue lorsque la concentration de soluté augmente. Il y a deux sous-groupes, l'un de ce sous-groupe montre que le solide a une capacité d'adsorption limitée et dans l'autre sous-groupe le solide ne montre pas clairement une capacité d'adsorption limitée. Le type L suggère également qu'il n'y a pas de forte concurrence entre l'adsorbat et le solvant pour occuper les sites d'adsorption et une saturation progressive du solide.

➤ **La classe H (haute affinité)** : Ceci n'est qu'un cas particulier de l'isotherme « L », où la pente initiale est très élevée (Figure I.04), elle résulte d'une adsorption extrêmement forte à très faibles concentrations. Les isothermes de type H suggèrent l'adsorption des polluants par des matériaux grâce aux forces chimiques plus que l'attraction physique.

➤ **La classe S** : La courbe est sigmoïde et elle a donc un point d'inflexion (Figure I.04). Ce point illustre la concentration pour laquelle l'adsorption surmonte la complication. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés.

➤ **La classe C** : La courbe est une ligne d'origine zéro (Figure I.04). Il signifie que le rapport entre la concentration du composé restant en solution et adsorbée sur le solide est le même à n'importe quelle concentration [135].

Plusieurs modèles d'isothermes sont disponibles pour analyser les données expérimentales et décrire l'équilibre d'adsorption, y compris Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson,[130].

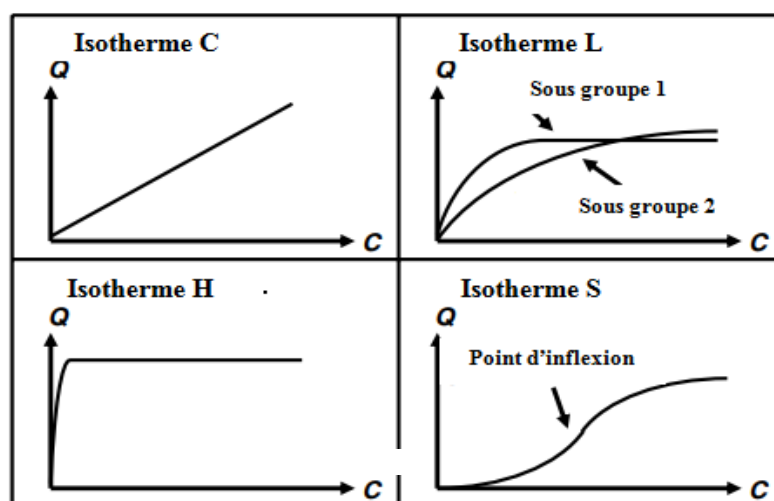


Figure I.04 : Les principaux types d'isotherme [135, 138].

I.3. Revêtement bioactif d'apatite

I.3.1. Généralité

Afin de réduire le déficit en xélogreffes et allogreffes et de limiter le risque de transmission des maladies, des chercheurs ont mis au point des matériaux artificiels, tels que des greffes de substituts osseux (articulations artificielles de la hanche, plaques osseuses et implants dentaires) [108, 140-142]. Classiquement les appareils orthopédiques les plus utilisés sont en acier inoxydable (SS), alliage à base de cobalt, de titane (Ti). Ces alliages présentent d'excellentes propriétés mécaniques par rapport aux céramiques bioactives, qui sont intrinsèquement faibles et fragiles [143-145]. Cependant, ces implants métalliques ont des problèmes de corrosion et d'usure dans l'environnement biologique [145, 146], impliquant la libération de produits de corrosion toxiques et allergènes, pouvant provoquer des réactions inflammatoires ce qui conduit à la nécessité d'une seconde intervention chirurgicale pour le retrait de l'implant. Cela augmente les risques d'infection et également le fardeau financier du patient et/ou du système de santé [147]. Pour surmonter ces problèmes liés à la surface, diverses techniques de modification de surface ont été utilisées sur des implants métalliques, notamment le traitement chimique, les méthodes physiques et biologiques [145, 148, 149].

Au cours des dernières décennies, la recherche sur les biomatériaux s'est concentrée sur l'amélioration des caractéristiques de conception d'implant [150, 151]. La surface de l'implant est la première partie qui interagit avec l'hôte. Par conséquent, des modifications de surface sont essentielles pour améliorer les propriétés (biocompatibles et ostéoconductivité) de différents dispositifs médicaux [152, 153]. De nombreuses techniques ont été élaborées pour améliorer la compatibilité de surface des implants avec l'os [154]. Ainsi, à la fin des années 1960, le concept de fixation biologique d'implants porteurs utilisant des revêtements de phosphate de calcium bioactifs a été proposé comme alternative à la fixation cimentée pour induire une stabilisation rapide de l'implant et d'éliminer l'utilisation des ciments osseux [155-157]. Depuis que Furlong et Osborn ont commencé leurs premiers essais cliniques avec des implants recouverts d'hydroxyapatite en 1985, il a été signalé que les revêtements à base d'hydroxyapatite pouvaient augmenter le succès clinique, et diminuer le taux d'échec à un niveau inférieur à 2% [155, 158]. Cependant, en raison de la nature très fragile des céramiques en vrac à base d'hydroxyapatite, elles ne peuvent pas être utilisées dans les appareils orthopédiques qui doivent résister à des forces importantes pendant leur durée de vie [159]. Néanmoins, en tant que revêtement, l'hydroxyapatite permet l'amélioration significative

de l'ostéoconductivité des implants métalliques car il est chimiquement très similaire à la matrice osseuse inorganique [160-162]. Le revêtement d'hydroxyapatite doit répondre aux exigences minimales comme décrit par l'Administration des aliments et Médicaments(FDA) des États-Unis et l'Organisation internationale de normalisation (ISO) [145].

I.3.2. Les techniques d'élaboration de revêtement

Une méthode pour la modification de surface de matériaux biomédicaux cliniques consiste à utiliser un revêtement d'hydroxyapatite [163, 164]. Il existe plusieurs procédés pour préparer les revêtements d'hydroxyapatite, notamment par des méthodes physiques telles que dépôt par ablation laser et la projection thermique, et également par des méthodes chimiques telles que les procédés sol-gel et électrodéposition [158, 165].

I.3.2.1. Procédé sol-gel

La technique sol-gel implique l'immersion du substrat dans un liquide qui est une solution concentrée de texture semblable à un gel [147, 166]. Dans cette technique deux solutions de précurseurs de calcium et de phosphore sont préparées en suite les deux solutions sont mélangées par l'ajout goutte à goutte de la solution de calcium dans la solution de phosphore. Le mélange réactionnel est chauffé à diverses températures qui dépendent de la nature chimique des précurseurs pour l'obtention de la phase d'apatite [144]. De plus, les solvants sont évaporés jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse pour obtenir sol-gel. Les échantillons à revêtir sont plongés plusieurs fois dans le sol-gel avec séchage pour chaque trempage pour obtenir un revêtement de phosphate de calcium [147].

I.3.2.2. Électrodéposition

La technique de dépôt par électrodéposition consiste à préparer des revêtements et des films minces dans le domaine biomédical par méthode anodique ou cathodique [144, 167]. La méthode de dépôt cathodique regroupe deux procédés de recouvrement électrophorétique basées sur l'utilisation de suspensions de particules de céramique et le procédé électrolytique qui commence à partir de solutions de sels métalliques [144, 168]. Le potentiel anodique élevé peut affecter la surface de substrat ce qui a conduit des chercheurs à l'utilisation de procédé cathodique [169]. Le principe de cette technique repose sur la préparation d'une solution de mélange des précurseurs de calcium et de phosphore dans l'eau avec un rapport de Ca/P souhaité. Le filtrat résultant utilisé comme électrolyte dans une solution électrochimique

[147]. Au cours du processus, un courant électrique est passé à travers les électrodes immergées dans un électrolyte pour susciter le déplacement des particules chargées vers l'un des électrodes. En fonction de la tension du courant et de la composition chimique de l'électrolyte, la durée d'immersion est variable [147].

I.3.2.3. Dépôt par ablation laser

L'ablation au laser est une technique physique utilisée pour déposer des films minces de phosphate de calcium sur des substrats métalliques qui seront impliqués comme implants pour la reconstruction osseuse [170]. La technologie de dépôt par ablation laser est basée sur l'irradiation d'un liquide ou solide par un faisceau laser pulser. Ainsi, le processus de formation de film mince par ablation laser peut généralement être divisé en trois étapes : au début le phosphate de calcium est évaporé et dissocié de la surface de la cible par chauffage sous l'action de faisceau laser pulser. Ensuite, le matériau émis tend à se déplacer vers le substrat. La troisième étape est importante pour déterminer la qualité du film mince. Les espèces à haute énergie éjectées frappent la surface du substrat et peuvent induire divers types de dommages au substrat. Ces espèces énergétiques pulvérisent une partie des atomes de surface et une région de collision entre le flux incident et les atomes pulvérisés. Le film se développe après la formation d'une région thermisée. La région sert de source pour la condensation de particules [145, 171].

I.3.2.4. Projection thermique :

Le principe fondamental de la projection thermique consiste à envoyer un matériau sous forme de poudre ou fil pour recouvrir la surface d'un substrat. Cependant, les particules de poudre ou de fils (matière première) sont souvent chauffées jusqu'à l'état de fusion par une température et une vitesse élevées induite par une source de chaleur, se déposant sur un substrat, se solidifiant et s'agglomérant [172-174]. Le procédé de projection thermique permet une application rapide de haute performance du matériau projeté avec une épaisseur de quelques millimètres à plus de 50 mm d'épaisseur sur des substrats très divers en termes de taille et de géométrie [172].

I.3.2.4.1. Différents procédés de projection thermique

La source de chaleur doit pouvoir fournir suffisamment de chaleur pour chauffer le matériau et produire un jet gazeux capable de transporter le matériau jusqu'au substrat. Plusieurs procédés de projection thermique peuvent être différenciés par la source d'énergie [175], la chaleur peut être générée par un gaz combustibles ou par l'énergie électrique [176], selon la source les procédés de projection thermique se regroupent en trois grandes catégories: la projection à la flamme, La projection à la flamme supersonique, la projection à arc électrique et la projection plasma [33, 177, 178].

a) La projection à flamme

La projection à flamme est chronologiquement la première technique de projection. Cette technique a été utilisée pour les métaux à un faible point de fusion, comme l'étain ou le plomb, elle a été ensuite étendu à des métaux plus réfractaires et même à la céramique [177]. Ce procédé utilise la combustion d'un gaz pour porter le matériau à déposer à sa température de fusion et le projeter sur le substrat [179]. Il est possible de projeter le matériau sous forme de poudre ou de fils. Ce procédé est le plus simple et le moins couteux parmi les techniques de projection thermique. Mais il est limité en température et en vitesse de projection [180].

b) La projection à la flamme supersonique

La projection à la flamme supersonique est un ajout relativement récent à la famille des procédés de projection thermique. Au début des années 1980, Browning et Witfield, ont introduit une méthode unique de projection de poudres métalliques, la technique était connue sous le nom de High Velocity Oxy-Fuel (HVOF). Le procédé utilise une combinaison d'oxygène avec divers gaz combustibles, notamment l'hydrogène, le propane, le propylène et même le kérosène [181].

La projection thermique HVOF est une technique par lequel le matériau en poudre est fondu et propulsé à grande vitesse, avec l'utilisation d'oxygène et des mélanges de gaz combustible, vers une surface [182]

La température de la flamme varie de 2500 °C à 3200 °C, en fonction du combustible, du rapport gaz combustible/oxygène et la pression du gaz [181]. En raison de la vitesse élevée et de l'impact élevé de la poudre pulvérisée, le revêtement produit est moins poreux et a une force d'adhésion plus élevée que celle produite par d'autres méthodes [182].

c) La projection à l'arc électrique

Elle utilise un arc électrique comme source de chaleur pour fondre les matériaux entre deux électrodes qui se présentent sous forme de fils consommables. Ce procédé de projection est simple et économique. Le matériau fondu est accéléré par l'air ou un gaz neutre comprimé. Ce procédé est limité aux matériaux conducteurs [183, 184].

d) La projection plasma

Le processus de projection plasma implique la fusion de céramiques ou de poudres métalliques en utilisant la chaleur de gaz inerte ionisé (plasma). Les poudres fondues sont ensuite pulvérisées sur la surface à revêtir, formant la couche protectrice qui fournit une barrière contre la corrosion, l'usure ou les hautes températures. La technique offre des avantages tels qu'un faible coût et un taux de dépôt rapide [173]. La projection plasma a été la première méthode utilisée pour la production de revêtements de phosphate de calcium, comme le revêtement d'hydroxyapatite, en raison de sa facilité d'application. Les revêtements d'hydroxyapatite préparés par projection plasma sont biocompatibles et capables de se lier directement à l'os, ce qui rend la projection plasma un choix favorable parmi les nombreuses techniques disponibles pour l'élaboration de revêtement d'hydroxyapatite sur des substrats métalliques [29, 145]. Des études récentes sur les revêtements d'hydroxyapatite préparés par projection plasma sur le titane ont montré des résultats positifs dans les applications d'implants orthopédiques. Ces études ont indiqué qu'un nouvel os pourrait se former directement sur les revêtements d'hydroxyapatite [33].

➤ Principe de la projection plasma

Pendant la projection plasma, le flux de gaz plasmagène est créé par un arc électrique brûlant entre une cathode en tungstène et une anode en cuivre à l'intérieur du brûleur. Les gaz de plasma utilisés sont des gaz nobles (argon, hélium) ou des mélanges avec des gaz diatomiques (azote, hydrogène). La poudre est transportée par un courant de gaz dans ce flux de plasma à haute énergie. Les particules de poudre injectées entrent à l'état fondu et le matériau est déposé sur la surface du substrat rugueux (Figure I.05) [185, 186]. La préparation de revêtement par cette méthode est réalisée par quatre étapes différentes :

- **La première étape est la génération du plasma** : Un arc électrique de forte intensité est généré entre l'anode et la cathode à l'aide d'une alimentation électrique afin

d'ioniser les gaz (argon, hydrogène, hélium ou azote). Le plasma créé est électriquement neutre et constitué d'un mélange de molécules, d'ions, d'atomes et d'électrons. Les plasmas ont des propriétés de hautes températures, de vitesses élevées, et possèdent de bonnes conductivités thermique et électrique. La nature des gaz joue un rôle important sur les propriétés du plasma. L'ajout d'hydrogène entraîne par exemple une augmentation de l'enthalpie du plasma. De par sa conductivité thermique, l'hydrogène favorise aussi le transfert de quantité de chaleur aux particules. L'ajout d'hélium dans les gaz, sert à augmenter la viscosité du jet.

- **La deuxième étape est l'injection de la poudre à l'aide d'un gaz porteur** : le matériau sous forme de poudre est injecté dans le plasma à l'aide d'un gaz porteur, soit à l'intérieur, soit à l'extérieur de l'anode. Afin d'augmenter le temps de contact entre le plasma et les particules ou encore permettre d'éviter le colmatage des particules fondues sur l'anode, des angles différents entre l'injecteur de poudre et l'axe de plasma jet, peuvent être ajustés. Le débit de gaz porteur joue alors un rôle important sur la trajectoire des particules.
- **La troisième étape est le chauffage et l'accélération des particules dans le jet de plasma** : les particules sont fondues et accélérées par le jet de plasma. L'état de fusion des particules dépend de la température du jet de plasma et du temps de séjour des particules dans le jet. Les autres paramètres jouent aussi un rôle sur le chauffage, par exemple : la morphologie de la poudre ou encore la conductivité thermique du matériau.
- **La quatrième étape est la construction du dépôt** : Le dépôt réalisé par projection plasma se construit par empilements de lamelles issues des particules plus ou moins bien fondues. En effet, lors de la collision des particules avec le substrat, celles-ci prennent une forme écrasée ressemblant à des lamelles [184].

➤ Principaux paramètres en projection plasma

Les performances (qualité) du revêtement dépendent de la composition et des caractéristiques (taille et forme) des poudres de charge, ainsi que des conditions de pulvérisation tels que le type de pistolet à plasma, la puissance du pistolet, la composition et le débit du gaz plasma et le taux d'alimentation en poudre [187].

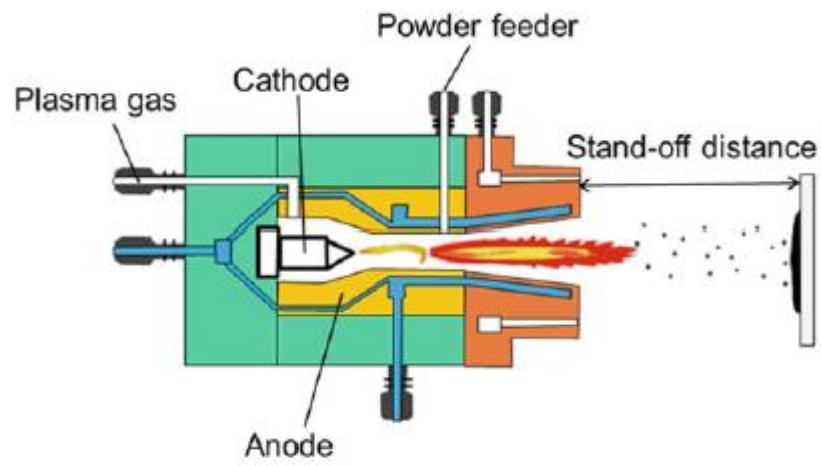


Figure I.05 : Système de projection plasma [186]

Modélisation Numérique

II. MODELISATION NUMERIQUE

II.1. Généralité :

La chimie numérique ou chimie informatique, parfois aussi chimie computationnelle, est un domaine de la chimie qui développe des outils et méthodes informatiques pour saisir, de manière théorique, les objets chimiques : molécules, macromolécules, solide, etc. L'objectif de la chimie numérique porte sur la désignation des activités scientifiques utilisant l'informatique comme outil. La synthèse planifiée et la gestion informatique des données chimiques peuvent se connecter à la chimie informatique comme modélisation de la structure et de la réactivité des objets chimiques.

La chimie computationnelle prend forme à partir des années 1970. L'expression elle-même est employée, à partir des années 1980, non seulement dans les articles et les communications scientifiques, mais encore dans les offres d'emplois académiques et industriels et les rapports institutionnels des centres de calcul. Cela rend compte de la reconnaissance d'un nouveau type de chimiste. La constitution de cette nouvelle branche de la chimie, en lien avec l'évolution technologique des ordinateurs, s'appuie sur deux aspects distinctes : chimie quantique et mécanique moléculaire[1].

Ces deux aspects, quantique et mécanique, fixent les bornes extrêmes des méthodes de modélisation en chimie computationnelle qui peuvent être subdivisées en trois groupes[2] :

1. Les méthodes ab-initio (de premier principe), qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

2. les méthodes empiriques, utilisant la donnée expérimentale pour trouver les valeurs des paramètres physiques d'un modèle.

3. Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées.

4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Tableau II.04 : les principales méthodes de calcul [1]

Méthodes Caractéristiques	Ab initio	Empirique	Semi-empirique	DFT
Epoque d'émergence de la méthode	1950	1960	1970	1990
Premier logiciel populaire utilisant la méthode	GAUSSIAN 70	MM2 (1977)	MOPAC (1990)	ADF (1995)
Formulation théorique	Quantique sans paramétrisation	Classique avec paramétrisation par type d'atome	Quantique avec paramétrisation partielle	Quantique avec paramétrisation globale
Objets modélisés	Petites molécules	Macromolécules	Grosses molécules	Grosses molécules
Critère de performance	Représentation avec adéquation avec théorie quantique	Prédiction conformationnelle	Prédiction thermodynamique	Prédiction électronique

II.2. Méthode de calcul DFT :

a. Généralité :

Les méthodes de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) sont les méthodes standard et les techniques théoriques les plus utilisées pour calculer les structures électroniques de la matière (atome, molécules et solide) [3]. Aussi, elles sont des méthodes choisies pour une énorme gamme d'applications. Le formalisme de la DFT et son extension aux indices de réactivité font l'objet de recherche intensive et de nombreux concepts empiriques tels que l'électronégativité, le potentiel chimique et la dureté sont désormais formellement définis dans le cadre de la DFT, dont la densité électrique est définie comme la probabilité de trouver l'un des N électrons dans le volume d'un élément.

L'amélioration de corrélation d'échange fonctionnelle et mécanique quantique/mécanique moléculaire (QM / MM) avec respect à la méthodologie et aux

développements sont toujours les principaux sujets de recherche de nombreux théoriciens. Les estimations des propriétés chimiques basées sur DFT sont maintenant bien établies, et même les propriétés optiques sont accessibles par la généralisation de DFT, qui est de nos jours mis en œuvre dans de nombreux codes informatiques différents.

La merveilleuse capacité du DFT pour traiter des systèmes complexes, de nombreux systèmes sont encore intraitables au stade actuel de développement de la technologie informatique. Biosystèmes, adsorption processus, nanostructures, dynamique moléculaire, et agrégats avec des milliers d'atomes, sont des champs dans lesquels les méthodes ab initio ne peuvent pas être utilisées avec des modèles chimiques adéquats. Pour cette gamme de systèmes, les méthodes semi-empiriques semblent avoir leur applicabilité. Les méthodes semi-empiriques aux nombreux paramètres empiriques sont ajustées à un ensemble de propriétés moléculaires, estimées soit théoriquement ou expérimentalement. Par conséquent, l'applicabilité de telles méthodes est limitée [4].

b. Origine de DFT :

La théorie DFT a été développée dans le cadre de la théorie quantique. L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné [5]. Mais malheureusement, elle possède une solution exacte seulement pour des systèmes atomiques ou moléculaires qui comporte un seul électron. Pour ce fait, dans la majorité des cas l'équation est trop compliqués pour admettre une solution analytique de sorte que sa résolution est approchée et/ou numérique, c'est-à-dire pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important la structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multi-électronique [6].

d. Théorèmes de DFT :

La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Hohenberg- Kohn (HK) :

Le point de départ de toute discussion sur le DFT est le théorème de Hohenberg-Kohn (HK). Il représente le plus élémentaire d'un certain nombre de théorèmes d'existence qui garantissent que les systèmes stationnaires à plusieurs particules peuvent être caractérisés (entièrement) par l'état fondamental densité et quantités étroitement liées[7]. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn (HK) sont prouvés pour un système de N électrons dans un champ électrostatique externe [5].

Kohn-Sham :

Les théorèmes de HK constituent alors la base de la théorie fonctionnelle de densité de Kohn-Sham. Ce théorème constitue une description alternative de la cartographie à partir du système d'interaction avec l'un des fermions (particule de spin demi-entier) de même densité de système. Le point de départ de la théorie est l'hypothèse d'existence du système et d'introduire un système de particules sans interaction et dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité que celle de l'état fondamental réel [5].

e. Résolution numérique des équations de Kohn Sham :

Afin de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système. Une procédure de résolution numérique est nécessaire consistant à résoudre les équations de Kohn Sham, en choisissant une base d'une grille de points k et une énergie de coupure E_{cut} donnée, pour représenter la densité électronique $\rho(r)$, le potentiel $V_{eff}(r)$ et les orbitales de Kohn Sham $\psi_i(r)$. La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale $\rho_{in}(r)$, on calcule à l'aide de cette densité le potentiel effective $V_{eff}(r)$, par la suite les valeurs propres et les fonctions d'ondes sont déterminées, ainsi une nouvelle densité $\rho_{out}(r)$ est construite en sommant les carrés des modules sur tous les états occupés.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, la densité de sortie $\rho_{out}(r)$ est mélangée avec une certaine proportion avec la densité d'entrée $\rho_{in}(r)$, Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée (tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure est représenté sur la figure 01.

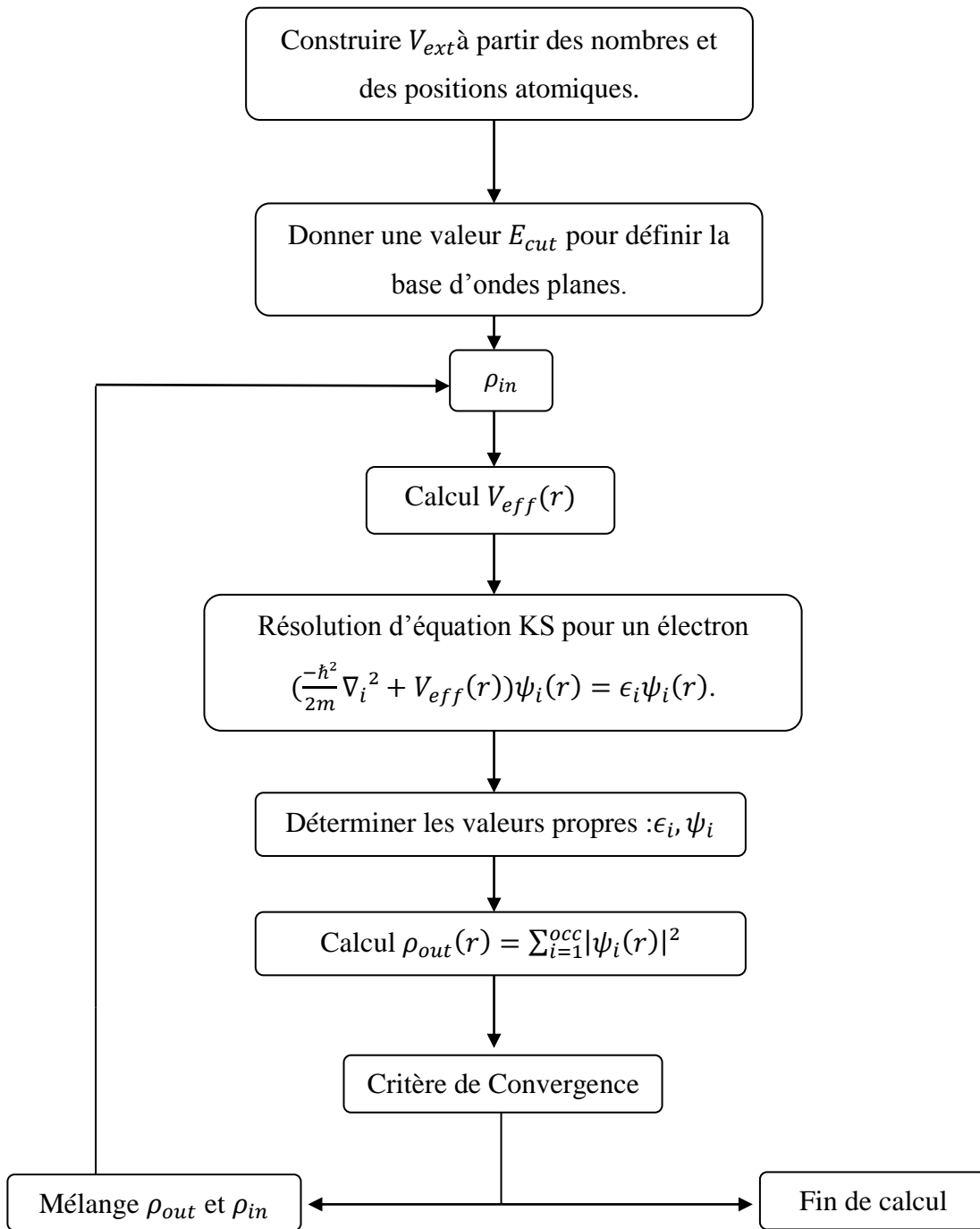


Figure II.06 : Organigramme représentant le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de Kohn Sham.

II.3. CODES DE SIMULATION :

Plusieurs recherches sont concentrées sur l'étude des problèmes de l'élaboration de revêtement par la modélisation des procédés de projection plasma tels que :

- La détermination des propriétés thermo-physiques du gaz plasmagène ;
- L'injection des particules.
- L'échange de quantité de mouvement et de chaleur entre le plasma et les particules dans la flamme du plasma.
- La formation du dépôt sur le substrat.

Les logiciels les plus utilisés pour résoudre ces problèmes sont :

Jets_et_Poudres_2004 et **T&TWinner** sont utilisés pour la modélisation des propriétés thermo-physiques du plasma, ils sont développés dans l'université de Limoge dans l'équipe de Professeur B. Pateyron à la base de code *GENMIX*, pour résoudre les problèmes se rapportant aux propriétés du gaz plasmagène : la densité, la viscosité, la capacité de chaleur et la conductivité thermique du gaz plasmagène et les champs de vitesses et de températures de la flamme du plasma. Ainsi, les données initiales pour le *GEMNIX* sont :

- le débit et la nature du gaz plasmagène ;
- la nature de l'atmosphère ambiante autour de la flamme du plasma ;
- l'intensité du courant ;
- la puissance de l'arc de la torche.
- L'efficacité du transfert de l'énergie électrique au gaz plasmagène.

Plasma 2000 est utilisé pour la modélisation du transfert de la quantité de mouvement et de chaleur entre le plasma et la particule, il est développé dans ENISE dans l'équipe de Professeur I. Smurov, pour résoudre le problème de l'injection des particules et, en utilisant les données reçues des logiciels précédents. Il contient deux modèles : le modèle du mouvement de la particule dans la flamme du plasma et le modèle du transfert de la chaleur entre la particule et le gazplasmagène.

Coating_2000 est utilisé pour la modélisation de la formation du dépôt sur le substrat, il est développé dans l'université de Sheffield dans l'équipe de Professeur J. Harding, pour résoudre le problème de l'impact de la particule liquide avec la surface froide dans la modélisation. Les résultats de ce logiciel est basé sur les résultats de modélisation trouvé par le logiciel plasma 2000[8, 9].

Code Abinit :

Le travail a adopté comme tableau de bord le simulateur « ABINIT », qui est un code de simulations des propriétés électroniques, cinétiques et optiques de systèmes périodiques basé sur l'approche Kohn Sham de la DFT. Ce code open-source régit sous la licence GNU General Public License (GPL) (consulter : le site web, www.abinit.org, ou les articles [10-11], cette caractéristique de gratuité a permis non seulement sa large diffusion, mais aussi a contribué à son développement au fil de temps de la part de la communauté scientifique internationale. Ce code ne cesse de se développer, ce qui a lui permis une grande fonctionnalité dans le cadre de la recherche scientifique notamment en physique des matériaux. Ce code implémente la DFT en résolvant les équations de Kohn-Sham qui décrivent le comportement des électrons dans un matériau. Cette résolution est faite dans une base d'ondes planes et le code utilise la méthode du gradient conjugué auto-cohérent pour déterminer le point d'énergie minimum. Une bonne efficacité calculatoire est obtenue par l'utilisation de transformées de Fourier rapides [10] et de pseudopotentiels pour décrire les électrons de cœur. Comme alternative aux pseudopotentiels standards, la méthode du projecteur augmented-wave [11] (PAW) peut être utilisée. En plus de l'énergie totale, les forces ainsi que les tenseurs de contraintes sont aussi calculés. Cela permet d'effectuer des optimisations de structure et de la dynamique moléculaire ab initio.

Le code CASTEP :

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Kohn Sham. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes déterminées en utilisant les conditions aux limites périodiques (PBC). En outre, ce code utilise les procédures de minimisation directes de l'énergie pour obtenir les fonctions d'onde électroniques et la densité de charge correspondante. Le potentiel électronique est basé sur la méthode du pseudopotentiel (à norme conservée et ultradoux). CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [12]. Il est à noter que le code Castep implémente deux algorithmes SCF (Self-consistent Field) pour déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudiés : -DensityMixing (DM) [13]. Dans cet algorithme, la somme des valeurs propres électroniques est minimisée, en basant sur le gradient conjugué (conjugate gradient-based approach), au lieu de la minimisation autocohérente de l'énergie totale.

II.4. Simulation numérique des propriétés physico-chimiques du calcium

II.4.1. Introduction :

L'une des plus intéressantes formules d'apatite est l'hydroxyapatite en raison de sa similitude physico-chimique de la phase minérale présente dans les tissus durs tels que les dents et l'os. Sa formule stœchiométrique est $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, avec une structure hexagonale, une densité de 3.156 et un rapport Ca/P de 1,67 [14].

En raison des limites en moyens informatiques disponibles au laboratoire et des données structurales de l'hydroxyapatite notamment en matière du nombre et tailles importantes des molécules, nos travaux concernant la modélisation portent sur la détermination des propriétés élastique de l'atome principale de l'hydroxyapatite (le calcium).

II.4.2. Les propriétés structurales du calcium :

Le calcium est un matériau céramique qui se cristallise dans la plusieurs structures :

alpha: Cubique à faces centrées $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$

béta : Cubique centré $\text{Im}\bar{3}\text{m}$

gamma: Hexagonal compact $\text{P6}_3/\text{mmc}$

Le calcium se cristallise généralement à la structure $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ à une température 573 K et à une température de 723 K pour les autres structures

Pour des raisons de simplifications, nous avons utilisé la première structure (alpha).

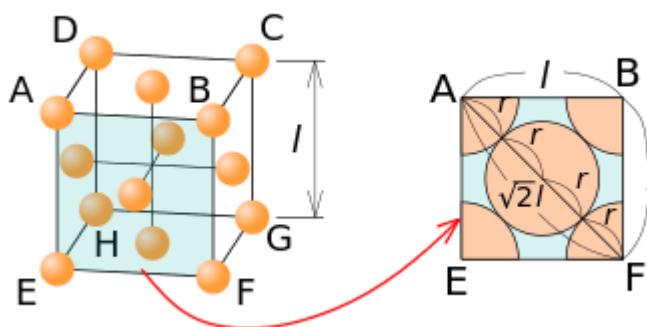


Figure II.07 : la structure cfc du calcium

Pour ce faire, nous avons calculé le paramètre de maille du calcium en se basant sur la procédure de minimisation de l'énergie totale du système électronique du matériau en question en utilisant le code ABINIT avec une énergie de coupure qui est égale à 15 Ha. La

figure 02 montre que l'énergie décroît en fonction du paramètre de maille jusqu'à une valeur critique puis croît. Par conséquent, selon cette figure, le paramètre de maille optimal à l'équilibre est : $a=9.85$ unité de Bohr ce qui est équivalent à 5.2124 \AA .

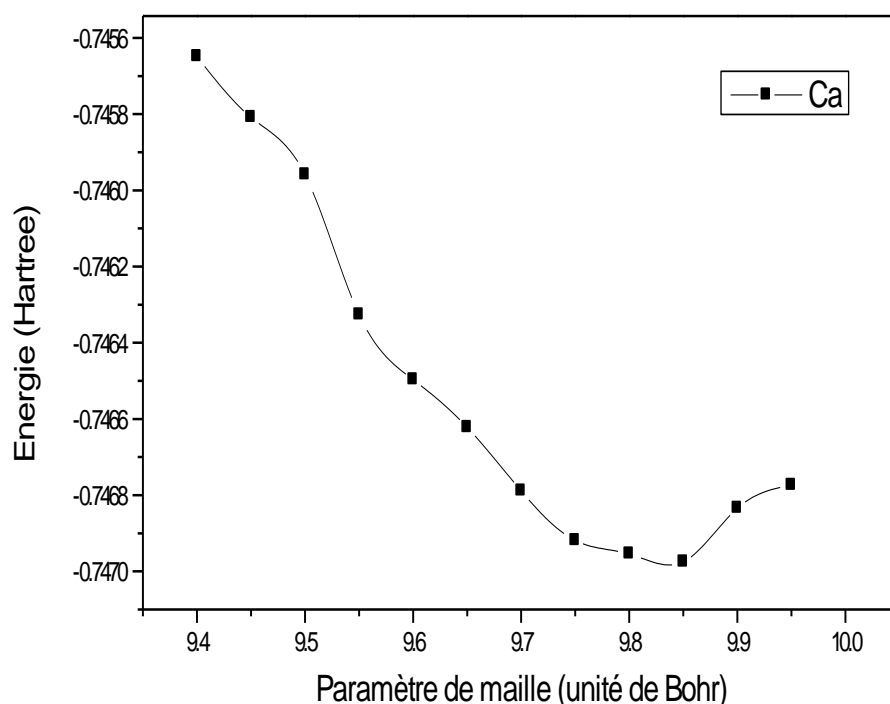


Figure II.08 : optimisation du paramètre de maille du calcium par minimisation de l'énergie totale.

II.4.3. Les propriétés élastiques du calcium :

Petit rappel sur les constantes élastiques et les propriétés mécaniques :

Les propriétés élastiques des matériaux sous pression permettent de mieux comprendre certaines connaissances physiques comprenant les forces interatomiques, les caractéristiques mécaniques, les transitions de phase etc. Cependant, les mesures des propriétés élastiques sous pression sont généralement très difficiles et le manque de données expérimentales peut être compensé par des méthodes de calcul [15]. Généralement, les modules d'élasticité isotropes sont inaccessibles par des calculs ab-initio direct. Donc, le seul moyen pour établir ces paramètres est de calculer d'abord les constantes élastiques monocristallines C_{ij} puis transformer ces données à des quantités macroscopiques en utilisant des méthodes basées sur

la mécanique statistique. Les méthodes le plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticité isotropes à partir des C_{ij} sont la méthode de Voigt [16], la méthode de Reuss [17] et la méthode de Hill [18].

Via la connaissance des constantes élastiques à l'équilibre, on peut facilement, prédire plusieurs paramètres mécaniques (module de rigidité, module de Young, coefficient de poisson, etc...), et d'autres paramètres qui dépendent de ces constantes, telles que les vitesses de propagation des ondes élastiques, la température de Debye, la stabilité mécanique, etc. Ces derniers peuvent être exprimés comme une combinaison linéaire des constantes élastiques.

L'une des caractéristiques d'un corps, définissant la variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée est le module de compressibilité ($\beta = -VdP/dV$) Où : V est le volume du corps à une pression appliquée. Le module de compressibilité mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe. Notons que B est très grande pour les gaz, faible pour les liquides et très faible pour les solides usuels [19]. La compressibilité B est définie par $B=1/\beta$, plus B augmente plus le matériau est moins compressible. Par ailleurs, le module de cisaillement (G) définit la résistance au changement de forme causée par une force de cisaillement.

Le module d'Young (E) est la résistance aux tensions uniaxiales et donne le degré de rigidité, c'est-à-dire, plus la valeur de E est élevée, plus le matériau est rigide. Le coefficient de Poisson (ν) est le rapport entre la déformation transversale et la déformation longitudinale dans la direction de chargement élastique, il fournit des connaissances détaillées sur le comportement de la force de liaison dans les solides ($\nu = 0,25$ et $\nu = 0,5$ sont respectivement la limite inférieure et la limite supérieure de ces valeurs). En pratique, il est très proche de $0,25$ pour les matériaux ayant des liaisons ioniques, alors que ν pour les matériaux ayant des liaisons covalentes est faible ($\nu = 0,1$). De plus, Frantsevich et al [20] ont relié le comportement soit ductilité ou fragilité à la valeur de coefficient de Poisson ν en constatant que : pour les matériaux fragiles $\nu < 1/3$ et il est considéré ductile ailleurs.

La température de Debye (θ_D où T_D) est un paramètre fondamental important étroitement lié à beaucoup de propriétés physiques telles que : la chaleur spécifique, les constantes élastiques, la température de fusion, etc....

À basse température, l'excitation vibratoire résulte seulement des modes acoustiques, et par conséquent, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée à partir des mesures de la chaleur spécifique.

Puisque la ductilité et la fragilité jouent un rôle clé lors de la fabrication des matériaux Il est également très important d'évalué la nature ductile (fragile) de nos matériaux sous pression. Habituellement, les matériaux fragiles ne sont pas déformables ou moins déformables devant la rupture. À ce stade, le rapport de Pugh est une limite déterminant le comportement ductile (fragile) et a un usage commun dans la littérature. Si le rapport B/G est d'environ 1,75 ou plus, le matériau est ductile, sinon le matériau devient fragile.

Résultats de la simulation :

Nos résultats sont obtenus en utilisant le code CASTEP en se basant sur la méthode (GGA-PBE) et à norme conservée.

La matrice des constantes élastiques :

Pour une structure de symétrie cubique (cas de Ca), le tenseur des constantes élastiques prend la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix}$$

Les résultats obtenus sont présentés sur la matrice suivante :

39.02850	26.89295	26.89295	0.00000	0.00000	0.00000
26.89295	39.02850	26.89295	0.00000	0.00000	0.00000
26.89295	26.89295	39.02850	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	39.82870	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	39.82870	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	39.82870

Les constantes élastiques :

A partir de la matrice des constantes élastiques on peut déduire les constantes élastiques C₁₁, C₁₂ et C₄₄ comme suit

i	j	C _{ij} (GPa)
1	1	39.02850
4	4	39.82870
1	2	26.89295

a. La ductilité du calcium :

Pour le système cubique, le module de compression B et le module de cisaillement G peuvent être exprimés par une combinaison linéaire des deux constantes élastiques C₁₁ et C₁₂:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3, \quad G = (C_{11} - C_{12})/2$$

Donc : B=30.9381, G= 6.022775

Pour identifier le calcium comme matériau fragile ou ductile on doit calculer le rapport : B/G

On a B/G= 5.13685 donc le calcium dans la structure CFC est un matériau ductile.

b. Le module de Young : Le module d'Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope.

Le calcium (d'après nos calculs) est :

$$E = 17.08630 \text{ GPa}$$

Le coefficient de Poisson : Le coefficient de Poisson fait partie des constantes élastiques. Il est nécessairement compris entre -1 et 0,5. Le coefficient du Poisson du calcium (d'après nos calculs) est de : $\nu = 0.4080$ (GPa)

Le coefficient de poisson montre que le calcium est un matériau ductile.

Le module d'élasticité isostatique (bulk modulus) :

Le module d'élasticité isostatique est la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau isotrope soumis à une compression isostatique. Le module d'élasticité isostatique du calcium (d'après nos calculs) est de : $K = 30.93813$ (GPa)

La compressibilité (1/GPa) : La compressibilité est une caractéristique d'un corps quantifiant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée.

Le module d'élasticité isostatique du calcium (d'après nos calculs) est : 0.03232 (1/GPa).

**PROCEDES D'ELABORATION ET MOYENS DE
CARACTERISATIONS**

III. Procèdes d'élaboration et moyens de caractérisations :

III.1. Elaboration des poudres d'hydroxyapatites à partir de l'os bovin et dromadaire

Cette partie englobe les procédures et les techniques expérimentales adoptées pour la réalisation de cette étude. Le protocole et les conditions de préparation d'hydroxyapatite à partir de l'os de dromadaire et l'os bovin sont décrit dans cette partie.

III.1.1. Présentation et localisation

Les fémurs de l'os dromadaire et bovin constituent la source utilisée dans cette étude. Les deux types d'os ont été collectés de la boucherie. L'élevage des deux animaux est situé dans la région du sud-est de l'Algérie, dans la wilaya d'Oued Souf.

III.1.2. Préparation de l'hydroxyapatite

L'extraction de la matière minérale osseuse est réalisée à partir des os du fémur dromadaire et bovin par la méthode de calcination. La figure III.09 présente les étapes de la méthode utilisée pour obtenir la poudre d'hydroxyapatite. L'os est traité par un chalumeau à gaz pour éliminer la matière grasse présente en surface et réduire l'odeur des gaz dégagée au cours de leur calcination. Les os sont, en suite, broyé en poudre par un broyeur mécanique avec une vitesse de 300rpm pendant une heure pour faciliter la calcination complète. La poudres d'os est calciné dans l'air de four (Nabertherm) aux différentes températures (600, 800, 900 et 1000°C) pendant 3, 6, 9 et 12 heures avec un taux de chauffage de 10°C/min. Après calcination, la poudre préparée est refroidie lentement à l'intérieur du four.

III.1.3. Détermination du rendement

Afin de déterminer le rendement en hydroxyapatite, l'os brut est pesé avant et après calcination à la température ambiante (28 ± 2 °C). Le rendement (Y) est évalué selon l'équation suivante :

$$Y = W_2 / W_1 * 100 \quad (\text{III.01})$$

D'où :

W_1 : le poids de l'os avant calcination

W_2 : le poids de l'os après calcination [46].

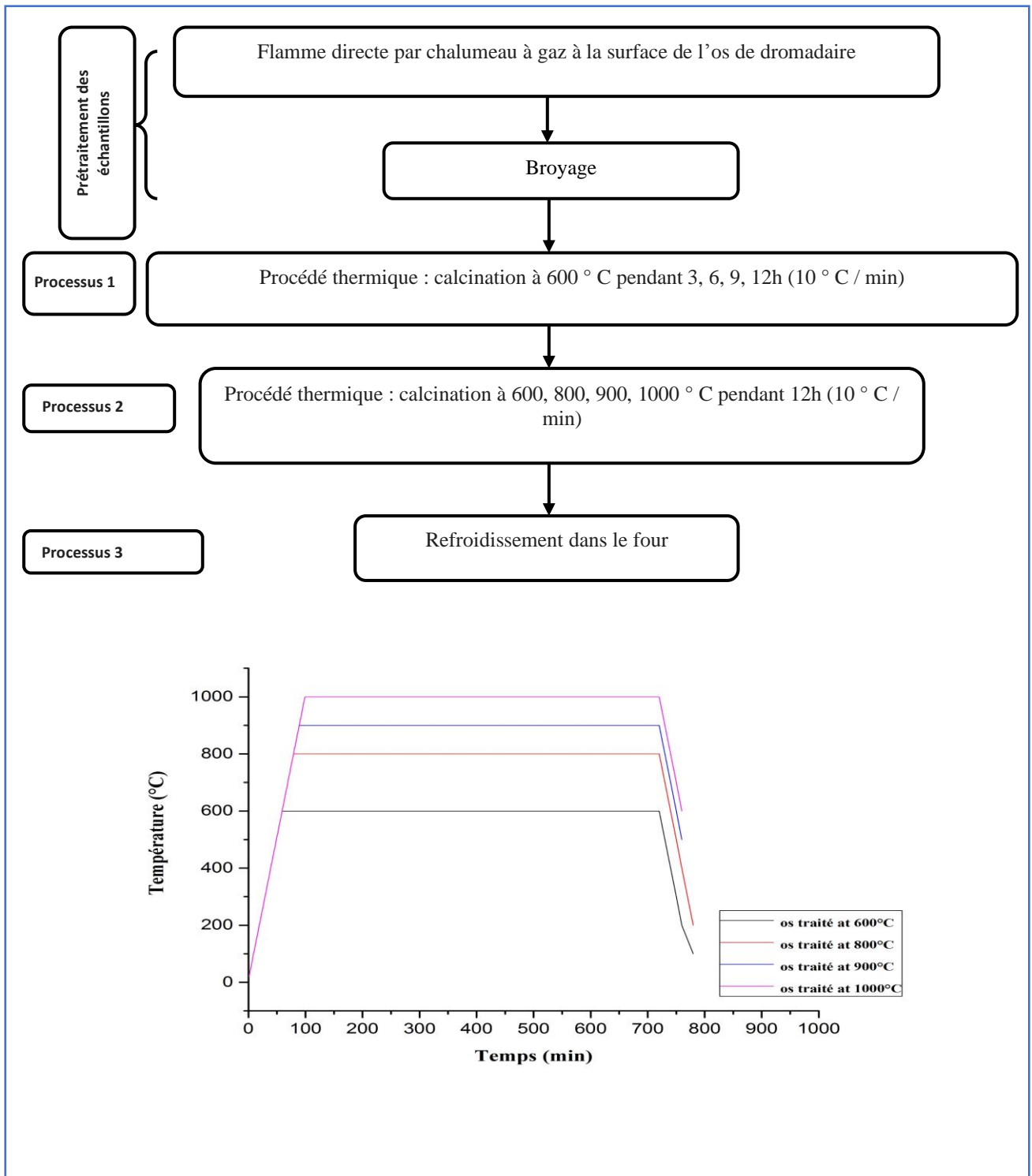


Figure III.09 : Diagramme résumant les différentes étapes de préparation de la poudre de l'hydroxyapatite à partir d'os à différentes températures.

III.2. Elaboration de revêtement, par projection plasma d'hydroxyapatite produit à partir de l'os dromadaire

Pour la préparation de revêtement, nous avons d'abord essayé de préparer un revêtement d'hydroxyapatite par projection plasma en utilisant deux poudres d'hydroxyapatite préparées à partir de l'os dromadaire calciné à 900 et 1000°C pendant 12h cela n'a pas donné de résultat probant ce qui nous a emmené à procéder à une modification de la méthode de préparation par l'augmentation de temps de traitement et ce pour améliorer la flexibilité et augmenter la taille des particules d'hydroxyapatite. Ce qui est obtenu par frittage de l'hydroxyapatite traité à 1000°C pour différentes durées jusqu'à 24h à 1000°C.

Le revêtement, réalisé, à l'aide d'hydroxyapatite d'os dromadaire, par projection plasma sur substrat en titane de faible épaisseur par méthode dit « classique » à partir de poudre micrométrique qu'il est caractérisé par rayon X (DRX), Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) et Microscope électronique à balayage et Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

III.2.1. Choix et préparation de substrat

L'oxyde de Titane (TiO_2) est pris comme substrat métallique destiné à la réalisation des revêtements qu'il s'agit du matériau le plus couramment utilisé pour appliquer des revêtements à partir de l'hydroxyapatite, en raison de sa biocompatibilité et son excellente résistance mécanique. Les substrats sont sous forme de rectangle (bande) de longueur (5 cm) et largeur (2.3 cm) d'épaisseur (1cm).

Avant l'élaboration de revêtement, la surface du substrat est sablée (FerroECOBLast, BLAST 0.5) par l'alumine (Al_2O_3) à angle de sablage (90°C) degré avec une pression de (100 psi) pendant 2 à 3 min pour rendre la surface de substrat de titane rugueux. La figure III.10 montre la section de substrat avant et après le sablage.

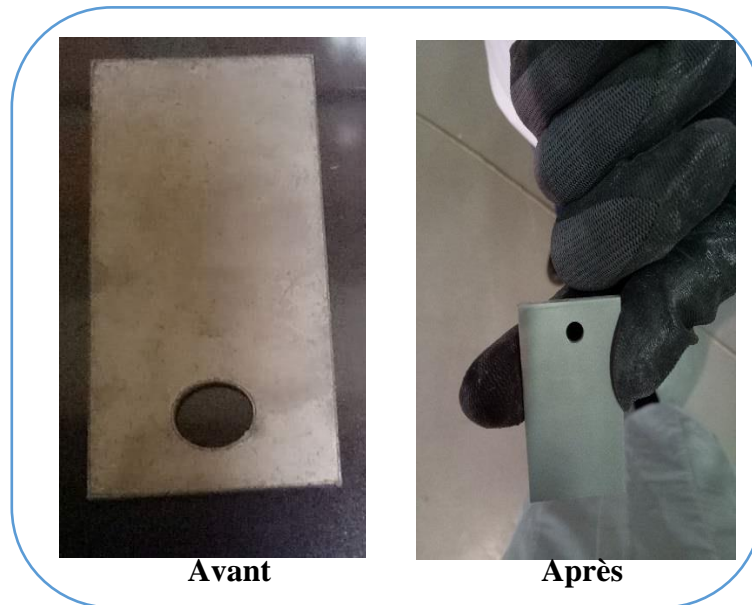


Figure III.10 : Substrat de titanium avant et après sablage.

III.2.2. Revêtement par projection plasma

III.2.2.1. Choix des paramètres de projection

Le revêtement par projection plasma est effectué au laboratoire de recherche et de développement de projection thermique, Serdivan/Sakarya/Turquie. La projection plasma est réalisée en utilisant une machine commerciale Metco, F4-MB. De nombreux travaux évoquent l'influence des paramètres de projection sur les propriétés du dépôt [188-190]. Il existe, en effet, une cinquantaine de paramètres qui peuvent présenter un impact sur la microstructure des revêtements dont l'évaluation est délicate à réaliser. Toutefois, des études préalables de l'effet de ces paramètres, menées par nos collaborateurs Professeur Fatih Ustel et Doctor Fatih Erdem Bastan (laboratoire de recherche et de développement de projection thermique, Serdivan/Sakarya/Turquie), ont permis de déterminer les conditions optimales de projection de poudres d'apatite de granulométrie 50-150 μm . Le courant d'entrée est fixé à 540 A. l'argon de haute pureté (Ar) est utilisé comme gaz vecteur ou comme gaz primaire pour génération de plasma et l'hydrogène en tant que gaz secondaire pour le blindage. La tension de l'arc plasma est maintenue à (75 V) pendant la projection. Une unité de refroidissement par eau est utilisée pour refroidir la disposition en anode en cuivre. Principalement, un arc est produit entre la cathode en tungstène et l'anode en cuivre, et il transfère à un chemin de courant continu. Les détails des paramètres de processus sont donnés dans le tableau (III.05). En raison de la différence de potentiel élevée ; un arc pilote est initié entre la cathode en tungstène et l'anode en cuivre refroidie à l'eau en continu. Le gaz primaire,

plasmagène (Ar) est passé entre la cathode et l'anode, et ionisé. Ce gaz d'argon ionisé fournit un chemin de courant continu pour l'arc de plasma transféré principal. Dans nos expériences, L'hydrogène est utilisé comme gaz secondaire (le gaz de protection pour protéger contre l'oxydation). La poudre d'alimentation externe, chaude et partiellement fondue, est entraînée par la pression du gaz (Ar) et collée couche par couche sur le substrat sous forme de mèches. Ensuite, les lamelles sont refroidies à l'air pour permettre le développement de revêtements.

Tableau III.05 : Paramètres optimaux retenus pour la projection de poudres d'apatites par la torche plasma

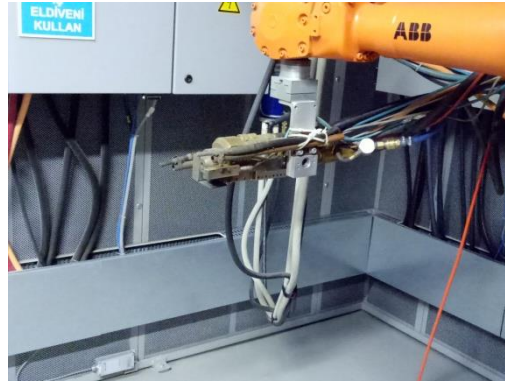
Débit de gaz plasmagène Ar (l/min)	55
Débit de He (l/min)	10
Intensité de courant (A)	540
Débit de poudre (g/min)	1.5
Distance de projection (cm)	12
Nombre de passages	20
La tension de l'arc plasma (V)	75

III.2.2.2. Elaboration de revêtement

La projection plasma est un processus qui combine la fusion, la trempe et la consolidation des particules en une seule opération. Le processus implique l'injection de poudre particules (poudres métalliques ou céramiques) dans le jet de plasma créé en chauffant un gaz dans un arc électrique confiné dans une buse refroidie à l'eau. La température au cœur du jet de plasma est comprise entre 10 000 et 15 000 °K. Les particules injectées dans le jet de plasma subissent une fusion rapide et en même temps sont fortement accélérées. Ces gouttelettes fondues se déplaçant à hautes vitesses (supérieures à 100 m/s) vont venir impactées la surface du substrat formant un enrobage. L'élaboration du revêtement d'hydroxyapatite est obtenue après 20 passages de la torche (Figure III.11).



La chambre de la projection thermique



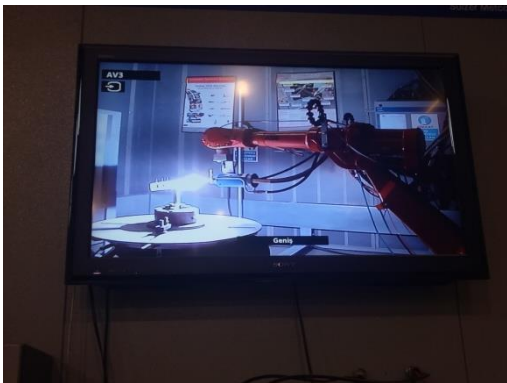
La torche de projection



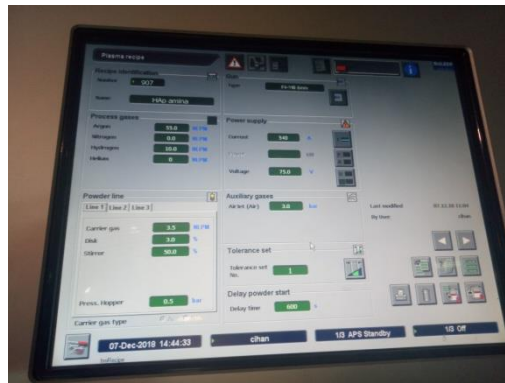
Support du substrat



Distributeur de poudre



Ecran à l'extérieur de la chambre de projection thermique



Commande numérique des paramètres de projection

Figure III.11 : Éléments constitutifs de la projection plasma

III.3. Caractérisations physico-chimiques des poudres et la surface du dépôt

Cette partie présente les différentes techniques de caractérisation des poudres et de revêtement élaboré.

III. 3.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR)

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 FTIR (KBr pellet method, Bio-Rad Win-IR Pro) a été utilisé pour les analyses des poudres dont elles sont réalisées dans la gamme de longueur d'onde allant de $(400-4000\text{ cm}^{-1})$ pour distinguer la présence ou l'absence de la matière organique dans les poudres de deux types d'os préparés aux durées et températures différentes.

L'analyse de revêtement par spectroscopie FTIR (IRAffinity-1S SHIMADZU CORP 01154) (Figure III.12) est réalisée sur la poudre après grattage du revêtement.



Figure III.12: Spectroscopie FTIR (IRAffinity-1S SHIMADZU CORP 01154).

III.3.2. 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 ($\text{CuK}\alpha\ 1,54056\ \text{\AA}$) sur un diffractomètre (Bruker D8 Advance), dont le spectre est pris à $2\theta: 10^\circ - 80^\circ$ avec un pas de 0.02. Cette analyse permet d'identifier la

structure et la composition des phases de nos échantillons par comparaison avec la référence de la carte Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS) 00-009-0432.

La taille des cristaux est déterminée selon l'équation de Scherrer [191],

$$D = \frac{k\lambda}{FWHMCos\theta}, \quad (III.02)$$

Dont :

D est la taille des cristaux,

k = 0,9 est un facteur de correction pour tenir compte de la forme des particules,

FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic (002),

λ la longueur d'onde du rayonnement

θ est l'angle de Bragg.

III.3.3. Analyse des éléments inorganiques par Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

Les éléments chimiques inorganiques sous forme d'oxyde présents dans l'hydroxyapatite préparé à 600°C (os bovin et dromadaire) sont analysés par spectromètre de fluorescence X (Bruker AXS GmbH). Afin de préparer des échantillons pour l'analyse XRF, la poudre est compactée dans une machine de pressage en forme de disque de 30 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur.

III.3.4. Pycnomètre

L'utilisation de pycnomètre permet de mesurer la densité des poudres d'hydroxyapatite préparé à partir des deux types d'os (bovin et dromadaire) en utilisant la formule suivante [192] :

$$\rho_s = \rho_w(W_s - W_a) / [W_{sw} - (W_s - W_a)] \quad (III.03)$$

Dont :

ρ_w : Densité de l'eau,

W_s : Le poids de pycnomètre avec l'échantillon,

W_a : Le poids de pycnomètre à vide

W_{sw} : Le poids de pycnomètre avec l'échantillon rempli par l'eau.

III.3.5. Analyse thermogravimétrique et différentielle (DTG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD) sont deux techniques de caractérisation destinée à déterminer les transformations d'un échantillon par le suivi de la variation de la masse en fonction de la température et l'évolution de la différence de la

température entre l'échantillon étudié et un corps témoins inerte. Ces analyses reposent sur un haut degré de précision pour trois types de mesures : la masse, la température et la variation de température. Le comportement thermique des poudres d'hydroxyapatite préparés à partir de l'os bovin et l'os dromadaire à 600°C a été suivi par thermogravimétrie et différentielle. Ces analyses ont été réalisées par l'appareillage SHIMADZU 60H DTG (Figure III.13). Pour cette analyse, la vitesse de montée et de descente de température est fixée à 5°C/min dans l'air et les analyses des échantillons sont paramétrées jusqu'à 1500°C.



Figure III.13 : Analyse thermogravimétrie et différentielle (SHIMADZU 60H DTG)

III.3.6. Granulométrie laser

Les poudres d'hydroxyapatite préparées à partir de l'os dromadaire sont analysées par granulométrie laser (Cilas, Particule Size Analyzer 1090) (Figure III.14) pour déterminer l'effet de la température sur la distribution de la taille de leurs particules.



Figure III.14 : Granulométrie laser (Cilas, Particule Size Analyzer 1090).

III.3.7. Microscope électronique à balayage

Les caractérisations par Microscope Electronique à Balayage (MEB) de l'hydroxyapatite ont été réalisées sur un appareil de type Leo 1530, Carl Zeiss, Germany (Figure III.15) au sein du laboratoire de recherche et de développement de projection thermique de l'Université Sakarya, Serdivan, Turquie. Les poudres d'hydroxyapatite ont été recouvertes avec une fine couche d'or à l'aide d'un métalliseur (Figure III.16) afin de réduire les charges électrostatiques des échantillons et améliorer l'émission des électrons (amélioration de la conductivité).

L'observation de revêtement en microscopie est réalisée sur la zone centrale du revêtement afin de s'affranchir de tout effet de bord. Avant d'accéder à l'analyse par MEB, l'échantillon a subi une préparation métallographique par enrobage et polissage. Avant polissage, l'échantillon est découpé par tronçonneuse (Struers, Labotom-3) (Figure III.17) et enrobé par la presse d'enrobage (Struers, CitoPress-10) dans des moules de 30 mm de diamètre avec bakélite (anhydride de polyoxybenzylméthylèneglycol) (Figure III.18). Le polissage, proprement dit, est réalisé sur une polisseuse automatique (STRUERS, Tegraforce-5) (Figure III.19) en utilisant successivement des disques abrasifs de différentes granulométries, en présence d'eau comme lubrifiant, puis de savon. La gamme de préparation pour polissage des échantillons est présentée dans le Tableau 06. Cependant, l'échantillon (Figure III.20) devant être des conducteurs électriques, une mince couche d'or a été appliquée. Pour cette étude, un microscope électronique à transmission (Leo 1530, Carl Zeiss, Germany) possédant une source à émission de champ et permettant de travailler avec une tension d'accélération de 20.00 keV a été utilisé avec une distance de travail de 15mm. Ce microscope est également capable de fonctionner en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), c'est-à-dire de balayer le faisceau transmis sur une surface de l'échantillon. Cette caractéristique permet par analyse EDS d'obtenir la fraction de chaque élément dans le revêtement. L'analyse a été effectuée sur trois zones de l'échantillon à un faible grossissement ($\times 100$) de revêtement d'hydroxyapatite naturelle, et le résultat peut être considéré comme étant représentatif.



Figure III.15 : Microscope électronique à balayage



Figure III.16 : Métalliseur (CRESSINGTON 108 AUTO).



Figure III.17 : Tronçonneuse (Struers, Labotom-3).



Figure III.18 : La presse d'enrobage (Struers, CitoPress-10).



Figure III.19 : Polisseuse automatique (STRUERS, Tegraforce-5).



Figure III.20 : Echantillon après traitement métallographique.

Tableau III.06 : Gamme de polissage des revêtements de l'hydroxyapatite d'origine naturelle.

Etape	Disques abrasifs	Force (N)	Temps (min)	Vitesse rotation (rpm)
01	220	10	2	300
02	600	10	4	300
03	1200	10	6	300
04	lorgo	10	3	300
05	DAC	10	4	300
06	NAP	10	6	300

III.3.8. Détermination du pH de point de charge nulle

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du matériau est nulle (ça ne signifie pas qu'il y a une absence de toute charge, mais plutôt la présence de quantités égales de charges positives et négatives) [193, 194]. Ce paramètre est très important pour comprendre les phénomènes et les propriétés d'adsorption, la nature du matériau peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{pzc} . Le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels [195]. Le point de charge zéro du bioadsorbant hydroxyapatite a été déterminé

par la méthode d'addition solide [102]. Six solutions d'eau distillée de pH 2 à 12 ont été préparées par l'ajout d'une solution de HCl ou de NaOH (0,1 M). A 100 ml de chacune de ces solutions, 0,1 g de bioadsorbant a été utilisé. Les suspensions obtenues sont laissées sous agitation pendant 24 h à température ambiante (28 ± 2 °C), puis le pH des solutions est déterminé. En pratique, le pH_{ZPC} correspond au point d'intersection résultant $\Delta pH = 0$ pour laquelle la courbe du $pH_{initial} - pH_{final} = f(pH_{initial})$.

III. 4. Application de l'élimination des colorants par adsorption sur l'hydroxyapatite extrait de l'os dromadaire

Nous avons étudié l'utilisation de l'hydroxyapatite extrait à partir de l'os dromadaire comme adsorbant pour l'élimination des colorants cationiques et anioniques en solution aqueuse. L'effet de divers paramètres : pH initial, temps de contact, concentration en colorant et la masse de l'adsorbant ont été étudiés pour l'optimisation des paramètres pouvant influencer le phénomène d'adsorption des deux types de colorants étudiés. On se basant sur les résultats de surface spécifique des particules de l'hydroxyapatite par granulométrie laser, l'hydroxyapatite utilisé dans cette étude est l'hydroxyapatite préparé à partir de l'os dromadaire traité thermiquement à 600°C pendant 12h.

III.4.1. Préparation des solutions de Cristal Violet et Rouge de Congo

Des solutions mères du CV et de RC avec une concentration de 1000 mg/l pour CV et 3000 mg/l pour RC ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de CV ou RC avec de l'eau distillée. La solution mère est convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration désirée.

III.4.2. Courbes de calibration

Pour le suivi de la concentration des deux colorants, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus aisée à utiliser. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Les analyses sont effectuées sur spectrophotomètre (SecomamUviLine 9400). Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre (200-800 nm). Une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique est utilisée. Pour mesurer la concentration du CV ou de RC restante après l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnage. L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite analysées par spectrophotométrie. La droite d'étalonnage est déduite de la densité optique D.O mesurée au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration initiale (C).

On mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage sa concentration est extrapolée. Dans le cas où l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

III.4.3. Etude de l'effet des paramètres d'adsorption

➤ **Effet du pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption**

L'effet du pH de la solution sur la capacité d'absorption de CV et RC du bioadsorbant est étudié aux valeurs de pH variant de 4-9. On note que le pH est ajusté à la valeur souhaitée par ajout de quelques gouttes de HCl ou de NaOH 0.1 M pour chacun. Les tests sont effectués en mode 'batch' de CV et RC pour des concentrations de 100 mg/l et 400 mg/l et volume de 100 ml et 25 ml de la solution respectivement avec une masse de bioadsorbant de 50 mg. Le mélange est agité pendant 40 minutes pour le CV et 240 min pour le RC. Après agitation, la suspension est centrifugée (Sigma 3-30KS) pendant 10 minutes à 4000 tr/min; la phase liquide est ensuite analysée par spectrophotométrie UV-Vis (SecomamUviLine 9400) à la longueur d'onde requise 590 et 498 nm, pour CV et RC respectivement [38].

La quantité adsorbée sur l'hydroxyapatite est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \text{ (III.4)}$$

Où :

q_e est la quantité adsorbée par le bioadsorbant (mg/g),

C_0 est la concentration initiale (mg/l),

V est le volume de la solution,

C_e est la concentration d'équilibre (mg/L)

M (g) est la masse du bioadsorbant utilisé.

On peut également quantifier la quantité adsorbée sur l'hydroxyapatite. Le rendement ou le taux d'élimination des colorants est défini par :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{(III.5)}$$

Tableau III.07 : Conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction du pH

Paramètres	Cristal Violet	Rouge de Congo
Concentration initial C_0 (mg/l)	100	400
Dose de l'adsorbant (g/l)	0.5	2
Temps de contact (min)	40	240
Vitesse d'agitation (trs/min)	250	250
Volume de la solution (ml)	100	25
Température (K)	293±2	293±2
pH	4-9	4-9

➤ **Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants**

Les tests d'adsorption en fonction du temps d'adsorption ont été exécutés avec le même protocole expérimental de la section précédente. Une quantité de 50 mg de bioadsorbant est utilisée pour 100 ml de solution de CV avec différentes concentrations initiales (10, 50, 100 mg/l) à pH 8,5 et la durée d'agitation est variable de zéro à 60 minutes et pour 25 ml de la solution RC avec différentes concentrations initiales (100, 400, 500 mg/l) à pH 4.5 et la durée d'agitation est également variable de zéro à 360 min.

Tableau III.08 : conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction de la concentration et du temps de contact.

Paramètres	Cristal Violet	Rouge de Congo
pH	8.5	4.5
Dose de l'adsorbant (g/l)	0.5	2
Vitesse d'agitation (trs/min)	250	250
Température (K)	293±2	293±2
Volume de la solution (ml)	100	25
Temps de contact (min)	0-60	0-360
Concentration initial C_0	10, 50, 100 mg/l	100, 400, 500 mg/l

➤ **Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des colorants**

L'effet de la concentration initiale est étudié pour des concentrations de solutions (CV) de 10 mg/L à 600 mg/L et pour des concentrations de solutions (RC) de 400 mg/g à 2400 mg/l avec 50 mg de bioadsorbant afin de déterminer les isothermes d'adsorption avec le même

protocole expérimental de la section 2.1. Le temps d'agitation est fixé à 40 minutes pour (CV) et 240 min pour (RC), ce qui correspond au temps d'équilibre à pH 8,5 et 4.5 pour (CV) et (RC) respectivement.

Tableau III.09 : conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat.

Paramètres	Cristal Violet	Rouge de Congo
pH	8.5	4.5
Dose de l'adsorbant (g/l)	0.5	2
Vitesse d'agitation (trs/min)	250	250
Température (K)	293±2	293±2
Volume de la solution (ml)	100	25
Temps de contact (min)	40	240
Concentration initial C_0	10-600 mg/l	400-2400 mg/l

➤ **Effet de la masse du biosorbant sur la capacité d'adsorption des colorants**

Les tests d'adsorption en fonction de la masse de bioadsorbant ont été réalisés en mode 'batch' dans des absorbeurs hermétiques, avec des masses de 50 à 450 mg de bioadsorbant et une concentration de 100 mg/l à pH 8,5 de la solution pour (CV) et pour (RC) les masses utilisées sont 10 à 500 mg de bioadsorbant avec une concentration de 400 mg/l à pH 4.5 du colorant avec le même protocole expérimental que celui décrit à la section précédente.

Tableau III.10 : conditions expérimentales des tests d'adsorption des colorants en fonction de la masse de biosorbant.

Paramètres	Cristal Violet	Rouge de congo
pH	8.5	4.5
Dose de l'adsorbant (g/l)	0.5-4.5	0.4-20
Vitesse d'agitation (trs/min)	250	250
Température (K)	293±2	293±2
Volume de la solution (ml)	100	25
Temps de contact (min)	40	240
Concentration initial C_0	100 mg/l	400 mg/l

III.4.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales. Les mécanismes de contrôle du processus d'adsorption, tel que la réaction chimique, le contrôle de diffusion et le transfert de masse ont été examinés. Nous avons adopté deux modèles de cinétique, ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre et modèle de pseudo-deuxième-ordre.

a- Le modèle de pseudo premier ordre :

L'équation du premier ordre ou ce qui s'appelle l'équation cinétique de Lagergren est basée sur l'hypothèse que le taux de changement d'adsorption de soluté dans le temps est directement proportionnel à la différence de concentration de saturation et à la quantité d'adsorption de solide adsorbé avec le temps. L'expression est donnée par Lagergren [196]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{III. 6})$$

D'où :

K_1 : Constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption de RC et CV en (min⁻¹).

q_e : Quantité de RC et CV adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_t : Quantité de RC et CV adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t : Temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient

$$q_t = q_e (1 - e^{-kt}) \quad (\text{III. 7})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad (\text{III. 8})$$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k et q_e .

Dans ce modèle, l'adsorption n'est réalisée que sous la forme d'une monocouche et un ion s'adsorbe uniquement sur un seul site de la surface de l'adsorbant (modèle de Langmuir).

Dans la plupart des études réalisées, ce modèle n'est adapté qu'au début de l'adsorption (20 - 30 première minutes).

b- Le modèle de pseudo-deuxième-ordre

Suite aux travaux de Lagergren, un modèle du pseudo second ordre a été développé par Ho et McKay (1999) [197] afin d'approcher le plus possible du mécanisme réactionnel réel.

L'équation cinétique peut être exprimée suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III. 9})$$

D'Où :

k_2 : Constante de vitesse de réaction de deuxième ordre d'adsorption en (g/mg/min).

q_t : Quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

t : Temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$q_t = 1 - \frac{1}{kq_e t + 1} \quad (\text{III. 10})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{III. 11})$$

$h = kq_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g min).

On trace $\frac{t}{q_t} = f(t)$, on obtient une droite qui donne k et q_e

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre prend en considération les deux réactions différentes qui peuvent être associées à des sites de surface différents ou à des mécanismes différents applicables à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [198]. Les vitesses de transfert se décomposent en deux phases, une première phase correspondant à la fixation rapide des adsorbants sur les sites les plus réactifs et une autre phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie [199].

III.4.5. Isotherme et cinétique d'adsorption

Plusieurs formalismes sont exposés dans la littérature pour évaluer la relation entre la concentration en adsorbant d'équilibre sur l'adsorbant et dans la solution [200]. Les données relatives à l'équilibre ont été analysées dans la plupart des cas en utilisant les modèles : Langmuir, Freundlich et Brunauer-Emmett-Teller (BET) à une température déterminée.

Le comportement d'adsorption de surfaces homogènes est décrit par l'équation de Langmuir. Le modèle de Langmuir par adsorption est appliqué sur l'adsorption où :

- Chacun des sites d'adsorption peut adsorber une seule molécule et une seule couche de molécules peut se former ;
- Chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution

- aucune interaction latérale entre les molécules adsorbées [201].

La forme linéaire de cette isotherme est représentée comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (\text{III.12})$$

Où

Q_{\max} (mg/g) et b (L/mg) sont les constantes de Langmuir, représentant la quantité maximale d'adsorption d'adsorbat par unité de poids d'hydroxyapatite et l'énergie constante liée à la chaleur d'adsorption, respectivement, tandis que C_e (mg/L) est la concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre et q_e (mg/g) est la quantité de colorant adsorbé sur la phase solide à l'équilibre, respectivement.

Les valeurs de Q_{\max} et b peuvent être déterminées à partir de l'interception et de la pente du graphique C_e/q_e par rapport à C_e à partir de l'équation de Langmuir.

L'isotherme de Freundlich approuve l'hétérogénéité de la surface et il suppose que l'absorption a lieu sur des sites avec une énergie d'adsorption différente. La zone de couverture influence l'énergie d'adsorption [202]. L'équation (III.13) représente l'isotherme de Freundlich.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.13})$$

Où

q_e (mg/g) représente la quantité de colorant adsorbé sur la phase solide à l'équilibre.

C_e (mg/g) est la concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre.

K [mg/g (L/mg)^{1/n}] indique la capacité d'adsorption.

n reflète l'intensité de l'adsorption selon la théorie de Freundlich, ce qui donne une idée de la favorabilité de l'adsorption. Si la valeur de $1/n$ se situe dans la plage de 0 à 1, cela indique que l'adsorption est favorable.

Les valeurs de k_f et $1/n$ sont calculées à partir de l'interception et de la pente du graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$.

Brunauer-Emmett-Teller (BET) est une forme spéciale d'isotherme de Langmuir qui peut expliquer l'adsorption multicouche. Toutes les hypothèses relatives à l'uniformité de la surface, à la répartition des sites et à l'influence négligeable du site occupé sur les sites voisins sont les mêmes que pour l'adsorption monocouche de Langmuir. L'énergie d'une monocouche est différente de celle de la seconde couche ou d'autres couches. L'isotherme BET peut être exprimé sous sa forme linéaire comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e (C_s - C_e)} = \frac{C_{BET} - 1}{q_{BET} C_{BET}} \frac{C_e}{C_s} + \frac{1}{C_{BET} q_{BET}} \quad (\text{III.14})$$

Où C_{BET} , C_s , q_{BET} et q_e sont la constante isotherme d'adsorption BET (L/mg), la concentration de saturation en adsorbant (mg/L), la capacité théorique de saturation en isotherme (mg/g) et la capacité d'adsorption d'équilibre (mg/g), respectivement.

RESULTATS ET DISCUSSION

IV. Résultats expérimentaux et discussion

IV.1. Caractérisation de l'hydroxyapatite d'origine naturelle :

IV.1.1. Observation générale :

La détermination de la température optimale de préparation de l'hydroxyapatite à partir de deux types d'os est réalisée par traitement thermique à différentes températures (600, 800, 900 et 1000°C). Nous avons d'abord déterminé le temps optimal de préparation par calcination des os à différents intervalles de temps (3, 6, 9 et 12 h) à 600°C. Les cendres d'os bovin calcinés pendant 6h sont blanches mais la couleur des cendres de dromadaires demeure grise, jusqu'à 12 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 [203]. Cela veut dire que le temps de calcination de 6h à 600°C est insuffisant. L'élimination de la matière organique et l'obtention du biomatériau « hydroxyapatite » de l'os dromadaire est de 12h (Voir la figure IV.21) à une température de 600 °C. L'obtention de la couleur blanche signifie une élimination totale de la matière organique [46], cette élimination peut être confirmée par l'analyse spectroscopique infrarouge.



Figure IV.21 : Variation de la couleur des cendres après calcination de l'os dromadaire à 600°C pendant 12h (a. après traitement par chalumeau, b. Après broyage, c. Après calcination).

IV.1.2. Changements de poids (Rendement) :

Le rendement en hydroxyapatite préparé à partir de deux types d'os à différentes températures est présenté à la figure IV.22. Le rendement en hydroxyapatite préparé à partir de l'os dromadaire à 1000°C pendant 12h est de 31%. Il est inférieur au rendement

d'hydroxyapatite préparé à partir de l'os bovin (38.8%). En fait, le rendement en hydroxyapatite préparé à partir de l'os bovin est **diffère** à celui de la littérature [50] (62.5%) [22], qui indique que le rendement moyen de l'hydroxyapatite préparé à partir de l'os bovin est de 66%. Cette variation en taux de rendement peut être expliquée par plusieurs facteurs, dont l'âge, le sexe, le type d'os et la région de l'élevage. A la lumière de nos résultats obtenus [9], nous pouvons conclure que l'origine de l'os est le facteur principal des variations en matière de rendement en hydroxyapatite.

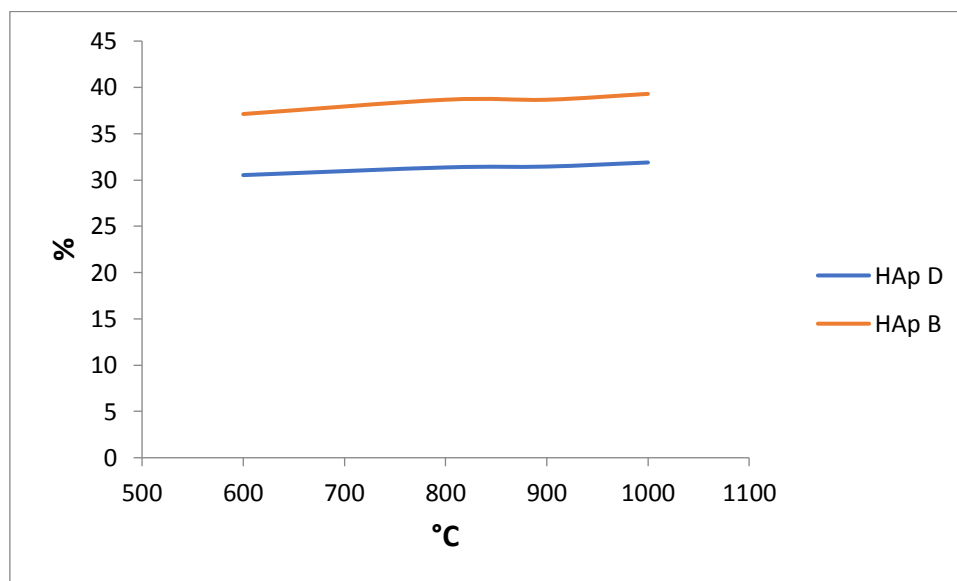


Figure IV.22 : Le rendement en hydroxyapatite préparé à partir de deux types d'os à différentes températures.

IV.1.3. Analyse par spectroscopie infra rouge (FTIR) :

La figure IV.23 présente les spectres infrarouges des cendres osseuses dromadaire avant et après calcination à différentes durées. Afin d'examiner le degré d'élimination de la matière organique, l'apparition ou la disparition de la matière organique peut être vérifiée par FTIR [65]. Les bandes des groupes fonctionnels amide (NH) sont 2860 , 2929 et 2913cm^{-1} [10, 204]. Ils sont présents dans le spectre des cendres osseuses dromadaire à 2854cm^{-1} et 2924cm^{-1} . Ces bandes d'absorption ne disparaissent pas avant 12 heures de calcination.

Les résultats de la calcination de l'os bovin et dromadaire durant 12h à différentes températures (figure IV.24 et IV.25) montrent que toute la matière organique contenue dans l'os est éliminée à partir d'une température de 600°C , à l'exception des groupes de carbonate, insérés dans les sites phosphate et hydroxyle correspondant aux bandes de transition : 871 , 1460 et 1417cm^{-1} , ce qui explique le passage de la couleur noir à la couleur blanche. La

présence de groupe carbonate dans l'hydroxyapatite présente une influence principalement sur le comportement de l'hydroxyapatite en milieu biologique [205]. Certaines données de la littérature ont montré que l'élimination de la matière organique présente dans l'os ne se faisait qu'à partir de 800°C. Cette différence peut être due au type d'os et à son origine ou au temps de calcination [9, 10]. Les groupes carbonate (CO_3^{2-}) peuvent se substituer au site phosphate (type B) ou au site hydroxyle (type A) et aux deux sites (type AB) [206, 207]. Les bandes typiques de ces substitutions sont situées à 871 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} et 1417 cm^{-1} respectivement [45, 93, 191]. Ces bandes sont présentes dans le spectre des deux types d'os étudiés.

Les bandes dues aux vibrations du phosphate PO_4 : 474, 565, 603, 959, 1031 et 1100 cm^{-1} [9, 10, 208] sont présentés dans tous les spectres des cendres d'os bovin et dromadaire, ces bandes deviennent plus fortes et plus étroites avec l'augmentation de la température du traitement thermique. De plus, la calcination des cendres induit l'hydratation de la matière minérale des deux types d'os, les bandes correspondantes étant de 634 et 3572 cm^{-1} , ces bandes ne sont pas présentes dans l'os brut et apparaissent après calcination. L'intensité du pic à 3572 cm^{-1} augmente proportionnellement avec l'augmentation de la température. Ceci est probablement dû à la croissance de la cristallinité de l'hydroxyapatite [192, 209]. La bande d'absorption de l'eau ($3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$) [210] disparaît après un traitement thermique à 900°C et sa présence dans l'os dromadaire est peut être due à l'humidité du KBr.

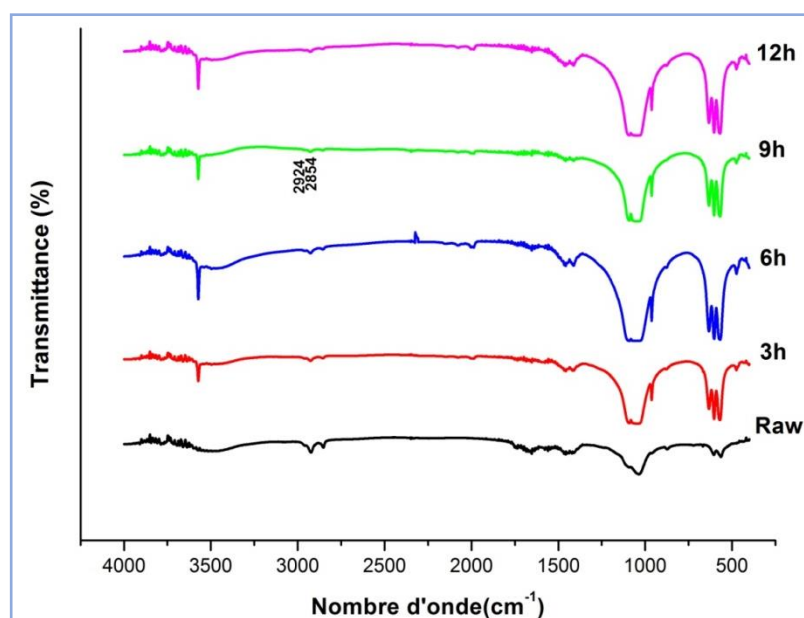


Figure IV.23 : Spectre FTIR des os dromadaires traités à 600°C pendant différentes durées (3, 6, 9 et 12h).

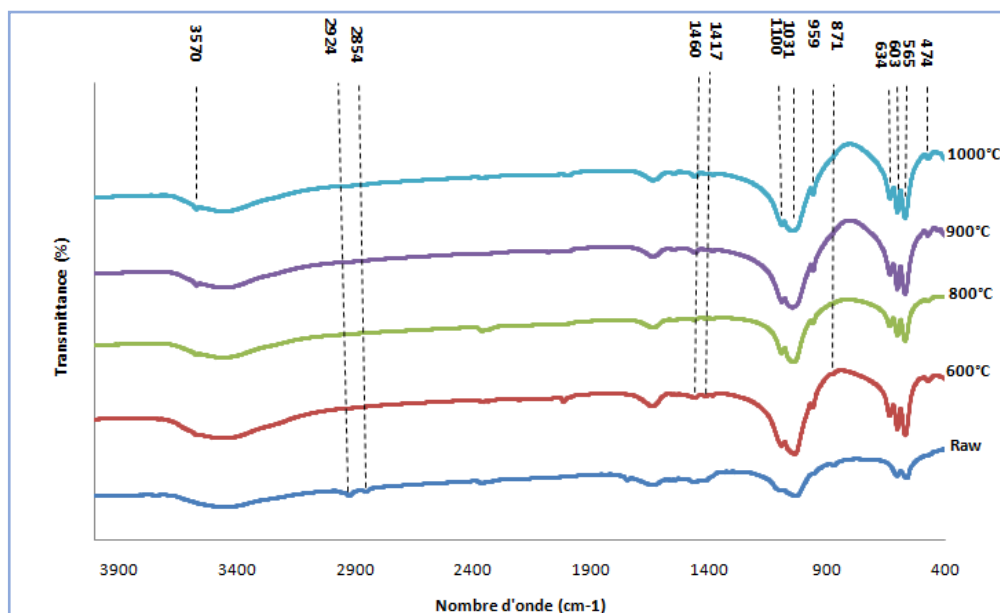


Figure IV.24 : Spectre FTIR de l'os dromadaire traité thermiquement.

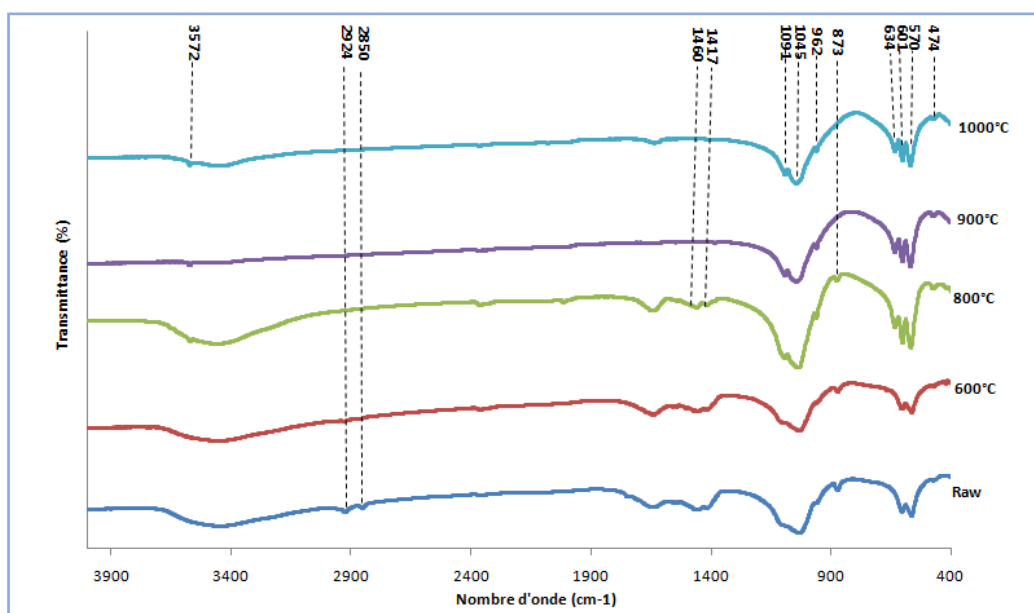


Figure IV.25 : Le spectre FTIR d'os bovin traité thermiquement.

IV.1.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes DRX de l'os bovin et dromadaire traités à différentes températures (600, 800, 900, 1000 °C), sont représentés sur les figures IV.26 et IV.27 respectivement. Ces résultats sont comparés à la référence de l'hydroxyapatite JCPDS 00-009-0432. Tous les pics présents sur les diffractogrammes de l'os calcinés à 600, 800, 900 et 1000°C correspondent à la phase d'hydroxyapatite et aucune autre phase n'a été observée. Certains autres travaux révèlent la présence de deux phases parasites dues aux impuretés

(CaO, NaCaPO₄) dans les cendres d'os bovin traitées à une température supérieure à 800°C et confirment l'absence de phosphate tricalcique (TCP) dans les cendres traitées à 1000°C [7, 9, 10]. Les résultats DRX montrent également l'effet du traitement thermique sur la cristallinité et la taille des grains : les pics des cendres traitées à 600°C sont larges et présentent donc une faible cristallinité et de gros grains, ce qui est probablement due à la présence de carbonate qui est identifié dans l'analyse FTIR. A température élevée, les pics deviennent plus étroits, donc une meilleure cristallinité de l'hydroxyapatite et de petits grains [4, 46, 93].

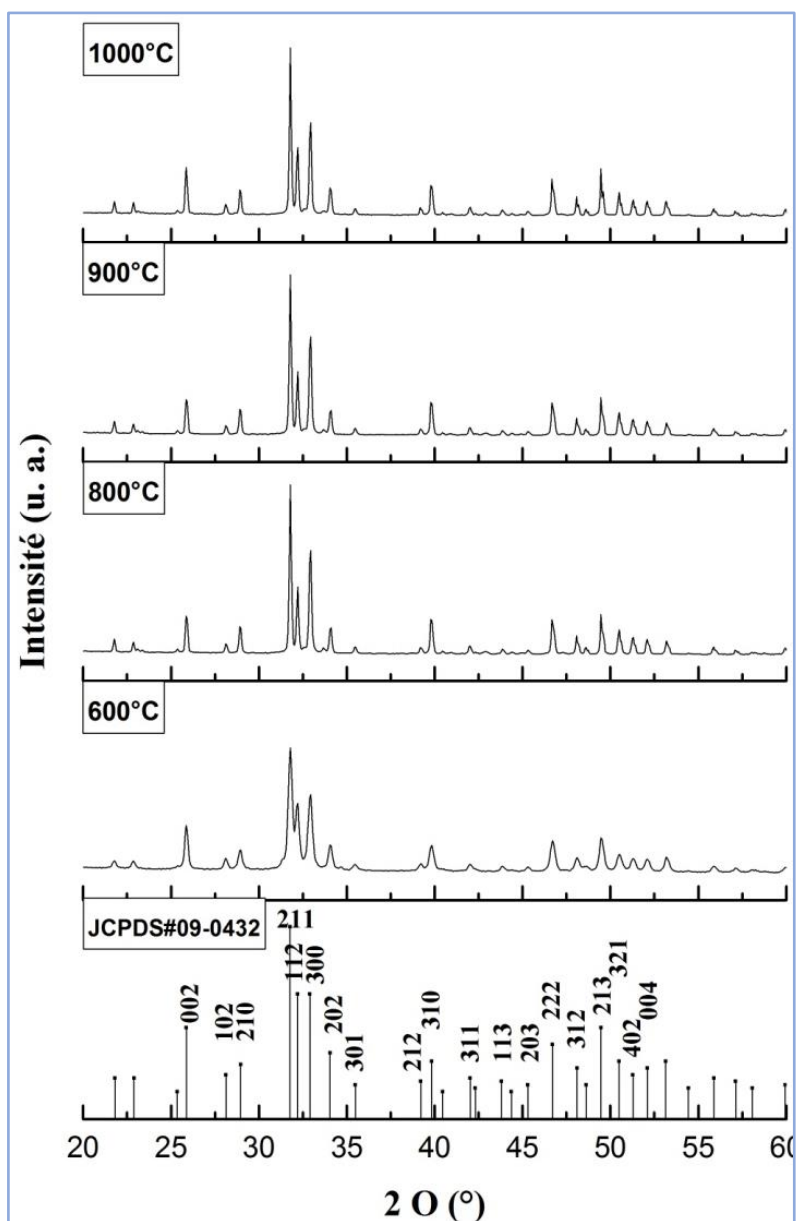


Figure IV. 26 : Diffractogramme DRX d'os dromadaire calcinés à différentes températures.

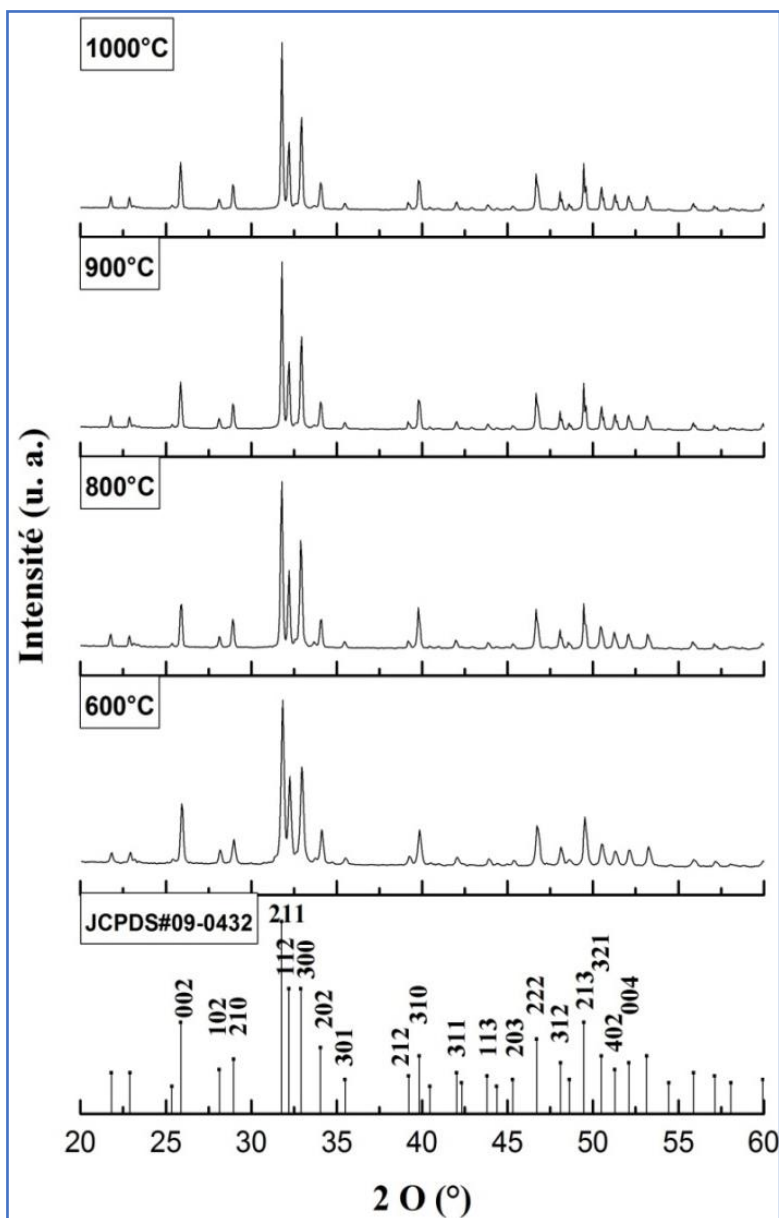


Figure IV.27 : Diffractogramme DRX d'os bovin calcinés à différentes températures.

L'élargissement du pic est un paramètre important pour l'évaluation du changement dans les caractéristiques structurales avec l'augmentation de la température. La largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics spécifiés est utilisée pour déterminer la fraction de phase cristalline. Telle quelle est connue, il existe une relation inverse entre ce paramètre et le degré de cristallinité [211].

D'après les résultats de DRX et de l'équation de Scherrer, nous avons calculé la taille des cristaux de l'hydroxyapatite préparés à partir de l'os dromadaire et de l'os bovin à différentes températures sur plans (002) (Figures IV.28 et IV.29). La taille cristalline d'hydroxyapatite préparée à partir de l'os dromadaire à 600, 800 et 900 °C est de 34, 45, 74 et 74 nm et pour l'hydroxyapatite préparé à partir de l'os bovin est 34, 68, 70 et 74nm

respectivement. La taille des cristaux présente une relation linéaire avec la température de calcination, dont elle est augmentée avec l'augmentation de la température. Le changement de la taille des cristaux est dû à certains facteurs chimiques. Parmi ceux-ci, la dénaturation de la matrice osseuse au cours du traitement thermique, dans laquelle les cristaux minéraux recristallisés influencent la taille des cristaux de l'os traité [9]. Ces résultats sont compatibles avec les changements structuraux considérables du minéral osseux survenant entre 600 et 1000°C, comme indiqué dans la littérature [4, 191].

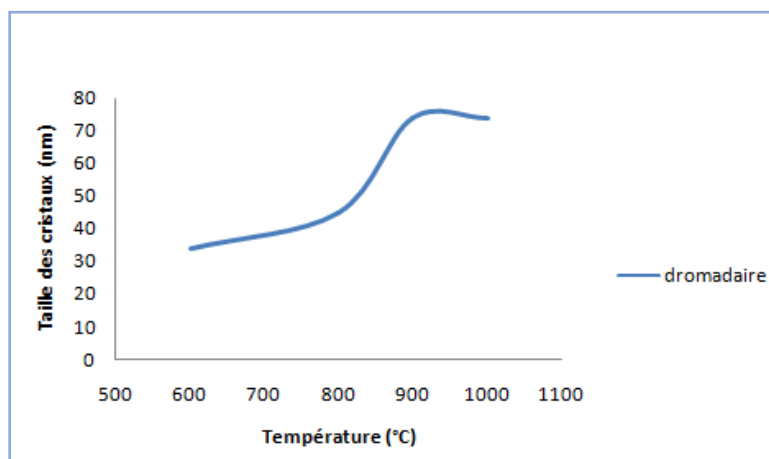


Figure IV.28 : Effet de la température sur la taille cristalline de l'hydroxyapatite préparée à partir de l'os dromadaire.

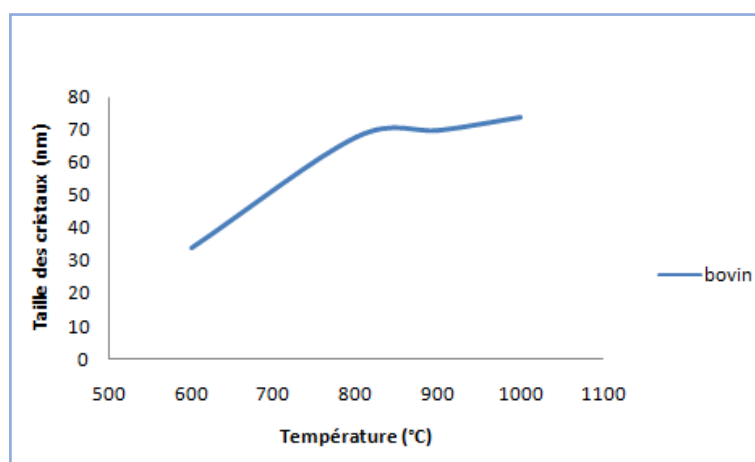


Figure IV.29 : Effet de la température sur la taille cristalline de l'hydroxyapatite préparée à partir de l'os bovin.

Les tableaux IV.11 et IV.12 montrent les valeurs FWHM pour le pic (002) situé à 25,9° à différentes températures. La valeur de FWHM diminue avec l'augmentation de la température de 600 à 1000°C. Cette diminution peut être expliquée par la transformation des cristaux nanométriques aux cristaux micro-dimensionnés [212]. De plus, l'augmentation de la température de calcination supérieure à 900°C n'a aucune influence sur la valeur FWHM de l'hydroxyapatite préparé à partir de l'os dromadaire et une faible augmentation pour

l'hydroxyapatite préparé à partir de l'os bovin. Le processus de déshydroxylation de l'hydroxyapatite est effectué à la température de calcination de 900-1000°C [213]. Une grande diminution de la FWHM est attendue en raison de la perte de groupe hydroxyle, mais le FWHM pour l'hydroxyapatite préparé à partir de l'os de dromadaire ne présente aucun changement dans cette région. Cela pourrait être dû au processus de déshydroxylation lent à ces températures et en raison de la réhydroxylation par l'interaction de l'échantillon avec l'air. Ces résultats sont en accord avec les autres travaux [212].

Tableau IV.11 : taille des cristaux et FWHM de l'hydroxyapatite préparée à partir de l'os dromadaire à différentes températures 600, 800, 900 et 1000°C pendant 12 h.

La température de calcination (°C)	FWHM (°)	La taille des cristaux (nm)
600	0.2401	34
800	0.1801	45
900	0.1102	74
1000	0.1102	74

Tableau IV.12: taille des cristaux et FWHM de l'hydroxyapatite préparée à partir de l'os bovin à différentes températures 600, 800, 900 et 1000°C pendant 12 h.

La température de calcination (°C)	FWHM (°)	La taille des cristaux (nm)
600	0.2401	34
800	0.1201	68
900	0.1151	70
1000	0.1102	74

IV.1.5. Analyse par XRF :

L'analyse de la composition chimique en minéraux sous forme d'oxyde de l'hydroxyapatite préparée à partir de l'os dromadaire et bovin est effectuée par fluorescence des rayons X. Comme montre le tableau IV.13, le calcium et le phosphore sont les principaux constituants. D'autres composants mineurs dans l'hydroxyapatite d'origine naturelle, tels que le sodium et le magnésium, ainsi que le soufre, le strontium, le zinc et le potassium sont sous forme de traces.

Par rapport à certaines études réalisées sur la composition de l'os bovin, et de nos résultats on constate que le taux de strontium et de zinc obtenu est relativement élevé dans l'os dromadaire 0.131% et 0.024% contrairement à l'os bovin dont les taux sont situés autour de : 0.015% et 0.02%. Le strontium est naturellement présent dans la structure de l'os. Son comportement dans le corps est très proche de celui du calcium [23]. La substitution de l'émail dentaire du calcium par le strontium améliore la résistance aux attaques chimiques [73].

Des recherches ont montré que cet élément minéral (strontium) améliore les propriétés mécaniques de l'os et joue un rôle très important dans la biocompatibilité de l'hydroxyapatite [192] et permet également in vivo un meilleur lien entre les revêtements d'hydroxyapatite et les tissus [23, 71]. Les cristaux d'hydroxyapatite enrichis en strontium sont plus stables. Des études in vitro comparant des céramiques de silicate de calcium substituées par Mg^{2+} , Zn^{2+} ou Sr^{2+} ont montré que la présence du strontium stimule la différenciation des ostéoblastes et augmente de manière significative l'expression de marqueurs ostéoblastiques tels que la phosphatase alcalin, comparativement au dopage au magnésium ou au zinc [23].

Le rapport molaire Ca/P d'hydroxyapatite obtenu à partir de l'os dromadaire et l'os bovin est de 1,62 et 1.64 respectivement. Ces résultats sont en accord avec les résultats des recherches réalisées sur le rapport Ca/P de l'os bovin obtenus [46], ils sont cependant inférieurs au rapport molaire d'hydroxyapatite obtenu à partir d'os de porc (1,95), de dents humaines (1,84) [214] et os de bovin (2,23) [209] et de l'hydroxyapatite théorique (1,67) [9]. Cette différence peut être due à des facteurs biologiques tels que la nutrition, le sexe, l'âge, la race de l'animal [9, 74] et la présence de maladies [204].

Tableau IV.13: Concentration des éléments sous forme d'oxyde présents dans l'hydroxyapatite d'origine naturelle.

	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MgO	SO ₃	SrO	ZnO	K ₂ O	Ca/P
Hydroxyapatite bovin (% massique)	54,044	42,092	1,346	1,2	0,102	0,015	0,02	0,01	1,64
Hydroxyapatite dromadaire (% massique)	54.192	41.842	1.258	1.126	0.159	0.131	0.024	0.021	1.62

IV.1.6. Densité :

Les densités d'hydroxyapatite préparées à partir de l'os dromadaire et bovin sont très proches (3.178 g/cm^3) et (3.186 g/cm^3) respectivement. Notons que la densité de l'hydroxyapatite de synthèse est de $3,16 \text{ g/cm}^3$ [9, 215]. Ces résultats révèlent une différence très peu significative entre la densité de l'hydroxyapatite d'origine naturelle et l'hydroxyapatite de synthèse [9, 216].

IV.1.7. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie ATD/DTG :

Les courbes thermogravimétriques des deux échantillons (hydroxyapatite bovin et dromadaire) calcinés à 600°C sont illustrées dans les figures IV.30 et IV.31 respectivement, ainsi que les profils de flux thermiques correspondants, de 20 à 1500°C . On distingue pour les deux échantillons trois pertes de masse en fonction de la température avec une perte de masse continue tout au long de la montée de la température. La première perte massique de 0.6% pour la poudre préparée à partir de l'os bovin et 0.8% pour la poudre préparée à partir de l'os dromadaire est observée entre la température ambiante et 300°C . Cette perte est due à la déshydratation de l'hydroxyapatite (élimination de l'eau libre contenue dans les pores ou à la surface de l'hydroxyapatite).

La deuxième perte d'environ 0.6% , 0.5% pour la poudre d'hydroxyapatite préparée à partir de l'os dromadaire et de l'os bovin respectivement, observée entre la température 300°C et 600°C correspond à l'eau fortement liée (eau intracristalline). En outre, entre 600°C et 1500°C l'apparition de troisième perte qui est d'environ 4.7% (hydroxyapatite bovin) et 4.5% (hydroxyapatite dromadaire), qui peut être attribuée à la décomposition du carbonate.

La perte totale est d'environ 5.9% (hydroxyapatite dromadaire) et 5.8% (hydroxyapatite bovin). Il est à noter, que ces pertes sont relativement faibles, jusqu'à 1500°C , ce qui indique la grande stabilité thermique des échantillons. Ces résultats sont en bon accord avec les spectres FTIR précédents, qui ont montré la présence de très faibles bandes relatives aux groupements carbonates.

Les deux courbes ATD relatives à l'apatite préparée à partir de l'os dromadaire et de l'os bovin montrent la présence d'un effet endothermique à une température entre 900°C et 1000°C pour l'hydroxyapatite préparée à partir de l'os bovin et dromadaire respectivement, attribuable à la décomposition du carbonate et le départ de composés carbonés tels que le dioxyde de carbone [217].

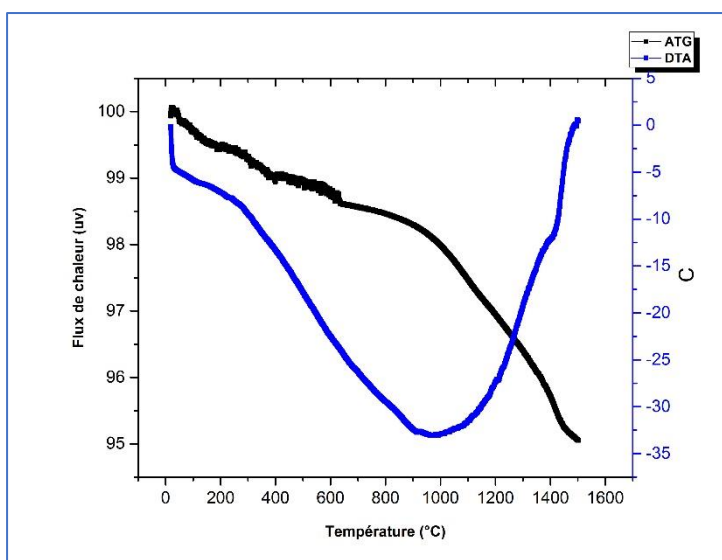


Figure IV.30: Courbes ATG/ATD de la poudre d'hydroxyapatite préparé à partir de l'os bovin.

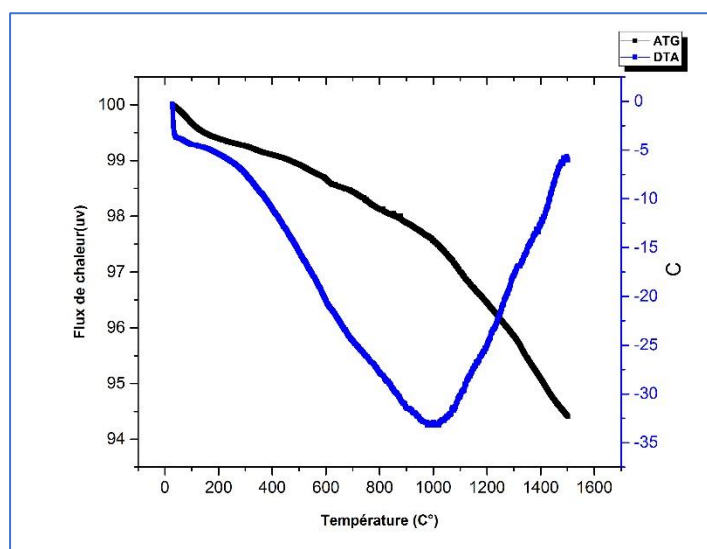


Figure IV.31: Courbes ATG/ATD de la poudre d'hydroxyapatite préparé à partir de l'os dromadaire.

IV.1.8. Effet de la température sur la taille des particules

La taille des particules de la poudre d'hydroxyapatite obtenue après traitement thermique des os, peut déterminer l'efficacité de la poudre pour une application particulière [9, 66]. La distribution granulométrique des poudres préparé est mesurée après le traitement thermique des os bovin et dromadaire aux différents températures (600, 800, 900 et 1000°C). Les données statistiques de la distribution granulométrique de la poudre ainsi que de la surface spécifique (SSA) extraite de la figure IV.32 et figure IV.33 sont présentées dans le tableau IV.14. Selon ces données, la taille des particules de l'hydroxyapatite préparé à partir

de l'os de dromadaire (90%) est 20 μ m, 26 μ m, 39 μ m, 263 μ m à 600, 800, 900 et 1000°C, respectivement et 57, 77, 94 et 116 μ m à 600, 800, 900 et 1000°C, respectivement pour l'hydroxyapatite préparé à partir de l'os bovin. Ces résultats indiquent la présence d'une corrélation positive entre la température et la taille des particules qui sont en accord avec les résultats d'autres recherches [215, 218]. L'augmentation en granulométrie des poudres traitées par des températures élevées pourrait être expliquée par l'agglomération des particules. Nos résultats montrent que la température de traitement d'os présente également un effet sur la surface des particules dont la corrélation entre la température et la surface spécifique des particules est négative.

Le contrôle de la taille des particules de l'hydroxyapatite au cours de la synthèse ou la préparation est très important car chaque application spécifique correspond à une taille donnée de l'hydroxyapatite. Ainsi, l'hydroxyapatite d'une taille de 32 μ m est utilisée comme revêtement par l'oxy-carburant et l'hydroxyapatite. Celle d'une taille comprise entre 150 et 200 μ m est utilisée comme revêtement projeté au plasma [219]. D'autre part, la surface désirable est aussi choisie selon l'application. Par exemple, une grande surface de l'hydroxyapatite améliore la capacité d'adsorption des métaux lourds, ou des colorants [100, 220].

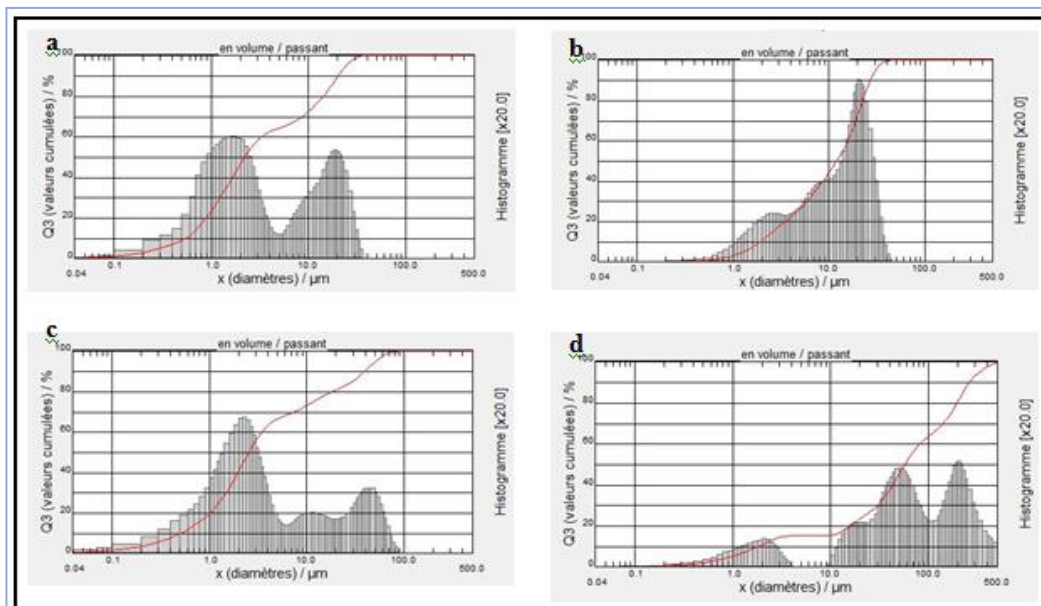


Figure IV.32. Répartition granulométrique de la poudre de l'hydroxyapatite préparé à partir de l'os dromadaire (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 900°C et(d) 1000°C.

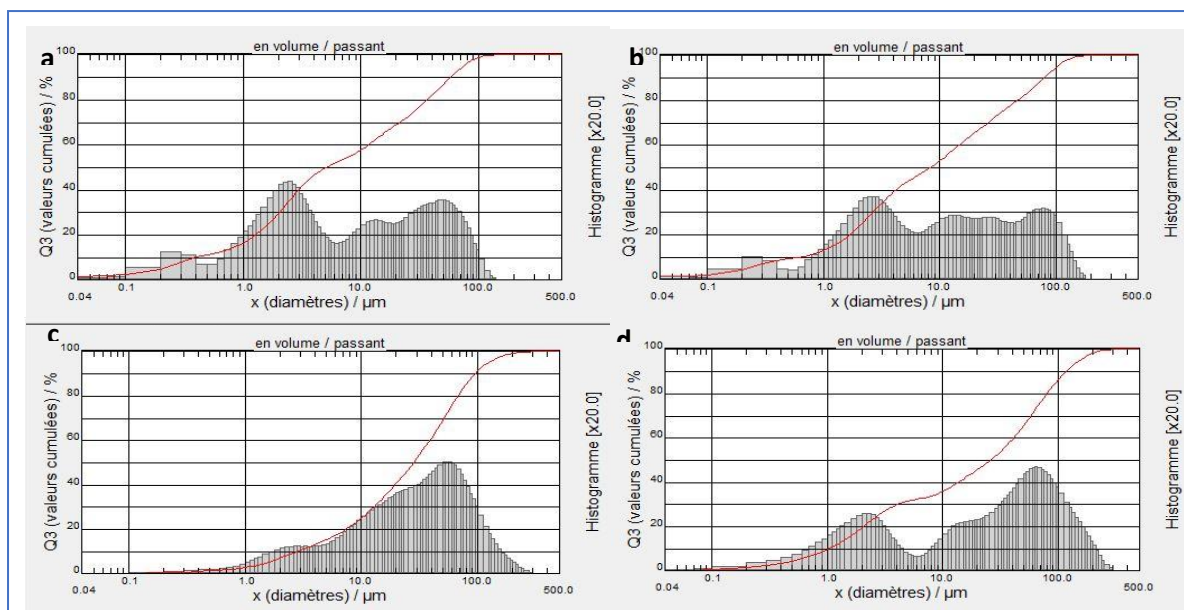


Figure IV.33. Répartition granulométrique de la poudre de l'hydroxyapatite préparé à partir de l'os bovin (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 900°C et(d) 1000°C.

Tableau IV.14 : Effet de la température sur la taille des particules et la surface spécifique.

	Température de préparation	600°C	800°C	900°C	1000°C
Os dromadaire	La taille moyenne (um)	20	26	39	263
	Surface spécifique (cm ² /g)	21300	20936	5518	4458
Os bovin	La taille moyenne (um)	57	77	94	116
	Surface spécifique (cm ² /g)	26798	23294	3582	8511

IV.1.9. Microscope Electronique à balayage :

La morphologie de l'hydroxyapatite préparée à partir de l'os dromadaire traitée à différentes températures 600, 800, 900 et 1000 °C est illustrée sur la figure IV.34. La taille des particules d'hydroxyapatite augmente avec l'augmentation de la température de calcination. La formation de particule de grande taille à haute température peut être expliquée par un effet d'agglomération des petites particules d'hydroxyapatite. Certaines recherches [22] ont trouvé la même dépendance de la taille des particules d'hydroxyapatite d'origine naturelle avec la température de calcination. En outre, la température n'affecte pas la forme des particules de l'hydroxyapatite préparée à partir de l'os de dromadaire, elle apparaît comme une forme non régulière [211].

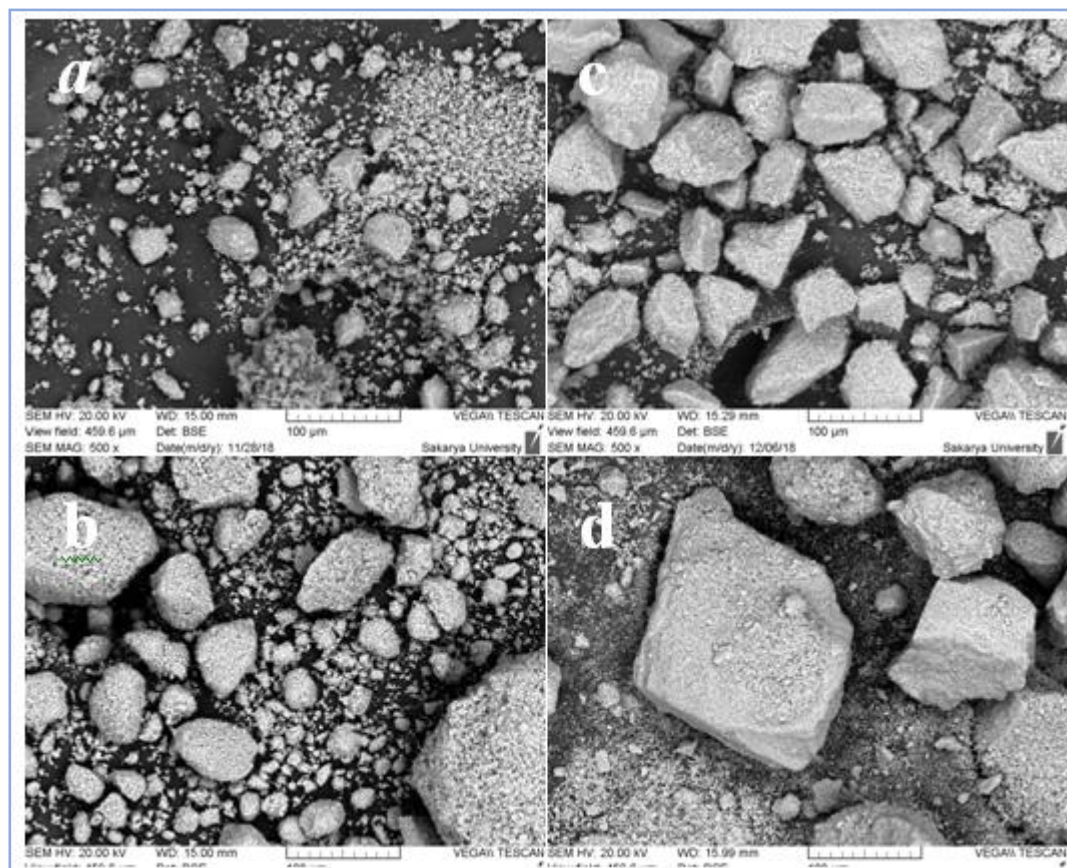


Figure IV.34 : MEB images de l'hydroxyapatite préparées à partir de l'os dromadaire à différentes températures : à 600 °C, b 800 °C, c 900 °C et d 1000 °C (temps de calcination : 12 h).

IV.1.10. pH de point de charge nulle :

Le point de charge nulle (pH_{PZC}) est utilisé pour caractériser un matériau adsorbant [38]. À ce pH, la surface n'a pas de charge et le total des charges négatives est égal au total des charges positives [121]. 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 [38]. La valeur de point de charge nulle de l'hydroxyapatite préparée à partir de l'os dromadaire est de 8 (Figure IV.35), ce résultat est en accord avec les résultats de l'étude sur l'os d'autruche (7.8) [26] et supérieur à celle de l'hydroxyapatite synthétique (7.2) [220] (7.4) [40].

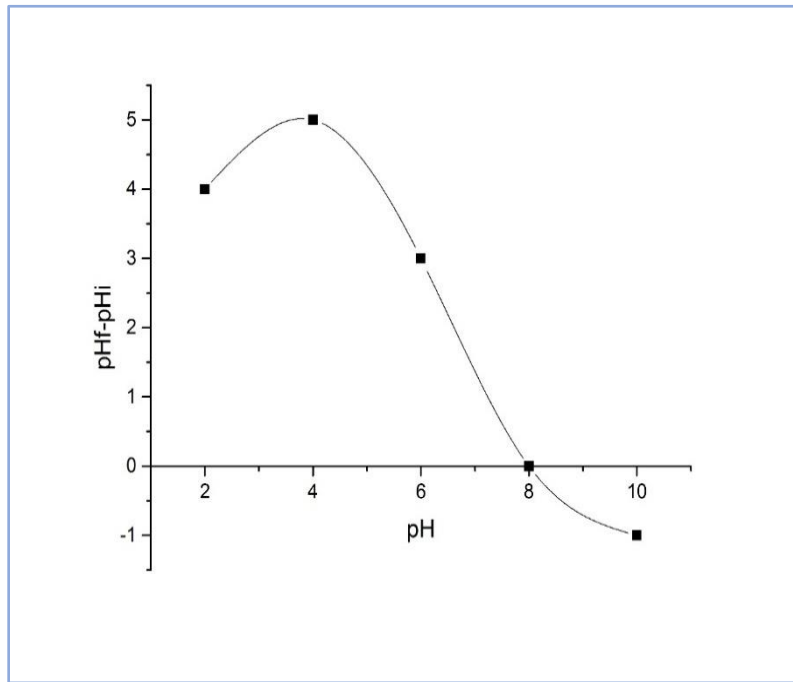


Figure IV.35 : Le point de charge zéro-potentielle (pHZPC) d'hydroxyapatite d'origine naturelle.

IV.2. Caractérisation du revêtement obtenu à partir de l'hydroxyapatite préparée par de l'os dromadaire :

IV.2.1. Caractérisation de la poudre de revêtement par MEB :

La forme et la taille des particules d'hydroxyapatite destinée à la préparation de revêtement par projection plasma est illustré dans la figure IV.36. Après le frittage, la taille et la forme des particules d'hydroxyapatite sont modifiées dont la taille est augmentée par la densification des particules pour donner une morphologie sphérique.

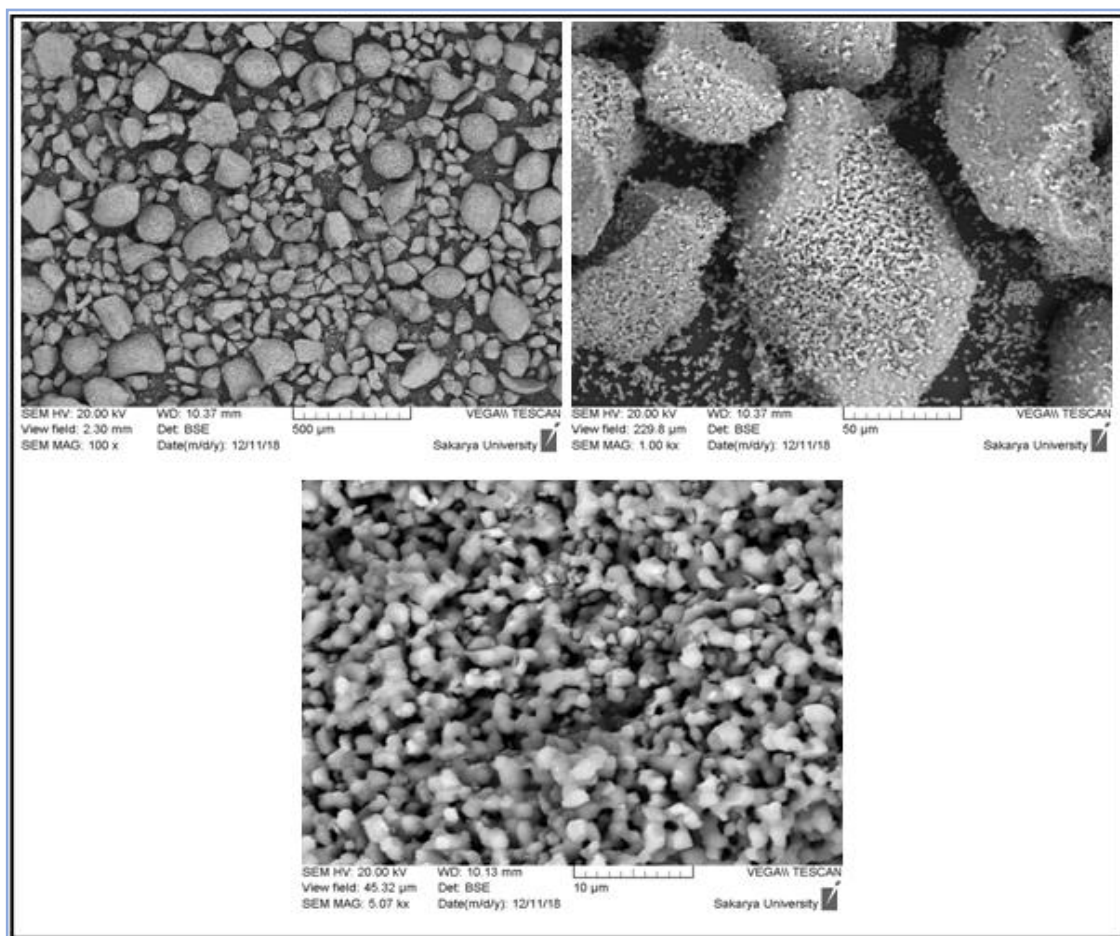


Figure IV.36 : MEB images de l'hydroxyapatite fritté à 1000°C pendant 24h.

IV.2.2. Observation visuelle de la surface de revêtement :

On constate une bonne répartition des particules d'hydroxyapatite d'origine naturelle sur toute la surface de substrat métallique et également une bonne homogénéité du revêtement observées à l'œil nu. La figure IV.37 montre une vue macroscopique de revêtement d'hydroxyapatite d'origine naturelle élaboré par le processus de projection plasma. Le

grattage manuel du dépôt est difficile ce qui prouve une bonne adhérence des dépôts sur la surface du substrat.



Figure IV.37 : photographie de revêtement d'hydroxyapatite préparé à partir de l'os dromadaire.

IV.2.3. Identification des phases constitutives de revêtement :

La figure IV.38 montre le diagramme de diffraction des rayons X effectuée sur le revêtement. Les spectres de l'hydroxyapatite, CaO, TiO₂ et TCP de référence sont également inclus sur cette figure pour comparaison par l'utilisation de la base des données suivantes : hydroxyapatite de référence (00-009-0432), CaO (00-0028-0775), TCP (00-029-0359) et TiO₂ (00-029-1360). Des pics bien définis et relativement larges avec une intensité élevée sont observés indiquant la nature nanocristalline de la couche déposée d'hydroxyapatite sur le substrat. La majorité des pics présents sur le diffractogramme du revêtement est indexée dans la structure cristalline hexagonale avec le groupe d'espace P₆₃/m qui est conforme à la carte JCPDS n° 00-009-0432. En outre, l'analyse des phases montre la présence de quelques pics supplémentaires à environ 37.5°, 29.9° et 30.9° dans le revêtement. L'apparition de pics supplémentaires sur le spectre XRD du dépôt peut être liée à la décomposition de l'hydroxyapatite au cours du processus de projection plasmas.

La phase principale de revêtement est l'hydroxyapatite avec la présence d'autres phases supplémentaires telles l'oxyde de calcium (CaO) et Tricalcium de phosphate.

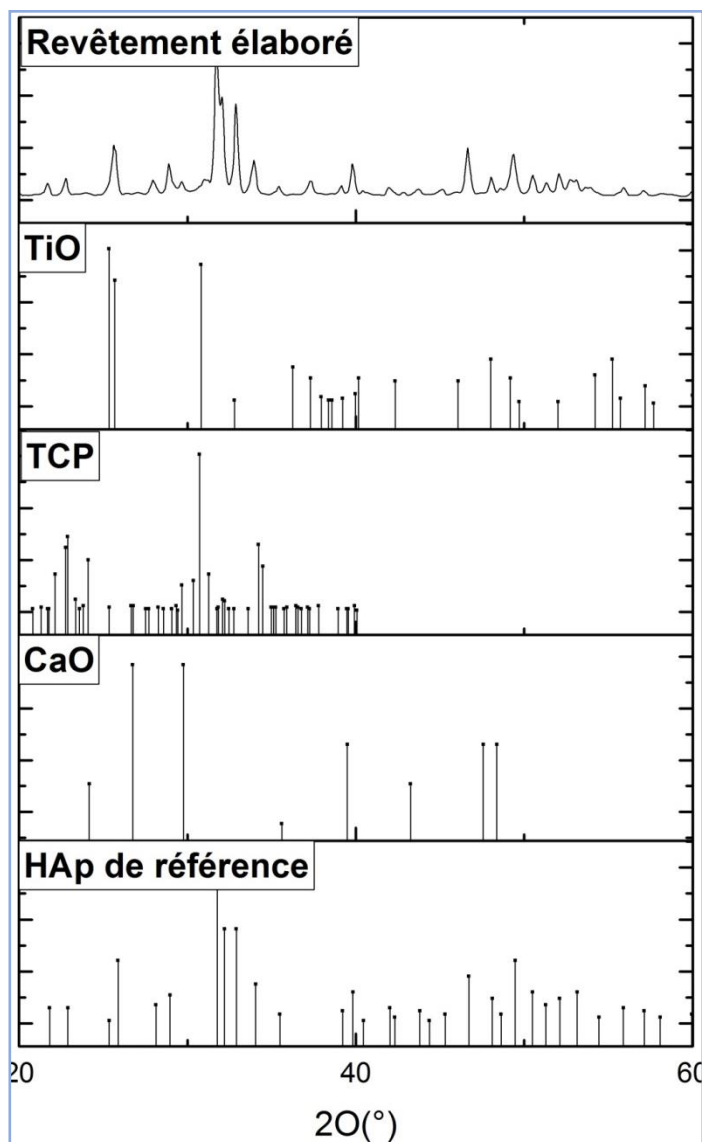


Figure IV.38 : diagramme de revêtement d'hydroxyapatite préparé par projection plasma.

IV.2.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Le spectre d'absorption FTIR de la poudre récupérée par grattage de revêtement est présenté dans la figure IV.39. Les pics à 560, 599, 960 et 1020 cm^{-1} sont associés au groupe de phosphate. La présence de la bande d'absorption à 630 cm^{-1} est associée à la bande d'hydroxyle indiquant la formation de l'hydroxyapatite. L'absence de la bande d'absorption OH près du 3500 cm^{-1} pourrait indiquer la déshydroxylation partielle de l'hydroxyapatite. La disparition des bandes de carbonates (871, 1460 et 1417 cm^{-1}) dans le spectre FTIR de revêtement peut être expliquée par la décomposition de l'hydroxyapatite en oxyde de calcium.

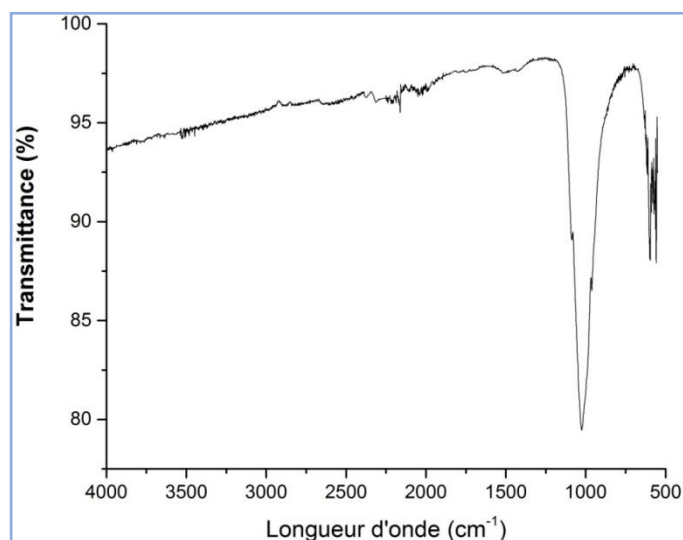


Figure IV.39 : Le spectre FTIR de revêtement d'hydroxyapatite préparé à partir de l'os dromadaire.

IV.2.5. La morphologie de la surface de revêtement :

La morphologie du revêtement d'hydroxyapatite observée par MEB, représentée sur la figure IV.40, montre un aspect rugueux du dépôt avec une disposition irrégulière des particules. L'observation de la morphologie de la surface du dépôt d'hydroxyapatite d'origine naturelle révèle une microstructure lamellaire caractéristique des revêtements par projection thermique. En outre, le revêtement d'hydroxyapatite présente, principalement en surface, des particules d'hydroxyapatite entièrement fondu sous forme arrondie et écrasée (splat) et quelques petites particules globulaires, qui sont probablement des particules non fondues ou semi-fondues. Celles-ci proviennent des grandes particules qui semblent subir un léger frittage à la surface durant la projection plasma, telles que rapportées dans des recherches antérieures [221, 222] ce qui est souvent rencontrées dans le cas de dépôts par projection plasma.

La figure IV.41 montre les résultats de l'analyse par spectroscopie à Dispersion d'Energies ou EDS sur plusieurs endroits du dépôt d'hydroxyapatite d'origine naturelle. Cette analyse confirme la présence de tous les éléments chimiques principaux constitutifs d'hydroxyapatite (Ca, P et O) et l'absence d'éléments de pollution dans toute la surface de substrat.

Des mesures dimensionnelles de revêtement ont été possibles sur la section après traitement métallographique du revêtement d'hydroxyapatite d'origine naturelle. Les résultats de ces mesures présentés dans la figure IV.42 révèlent une épaisseur moyenne du dépôt d'environ 95 μm , ce qui correspond à certains résultats d'autres recherches [223, 224]. Par ailleurs, il est à constater que le dépôt présente toujours une surface non lisse même après polissage, ce qui est très probablement dû à la porosité interne du revêtement. Cette structure poreuse pourrait être bénéfique pour les applications biomédicales impliquant une fixation par croissance osseuse [225].

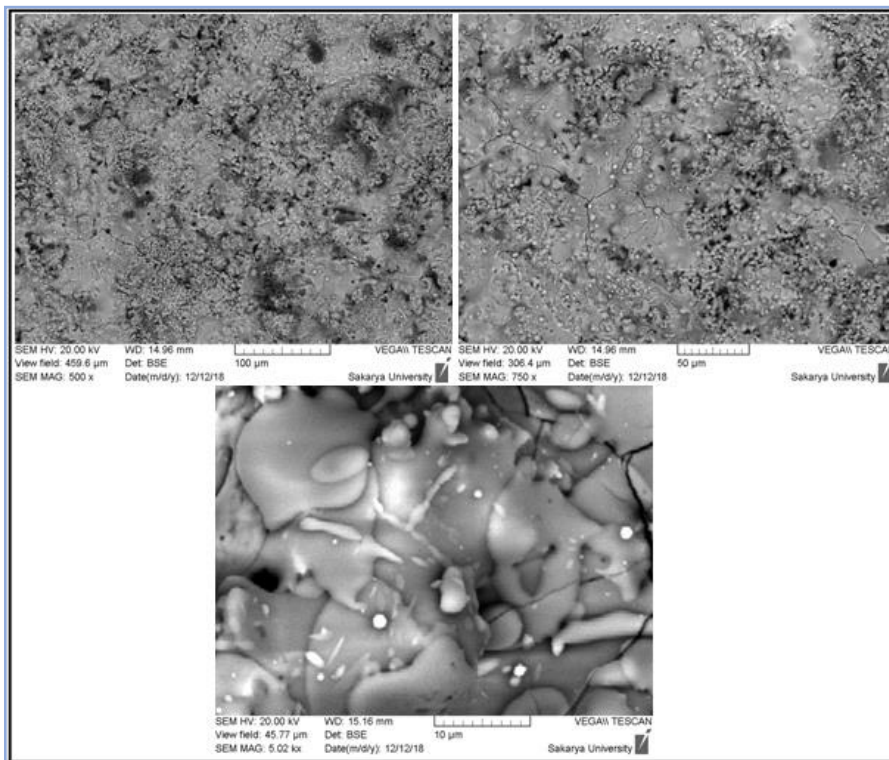


Figure IV.40 : MEB image de la morphologie de surface de revêtement d'hydroxyapatite préparé par projection plasma.

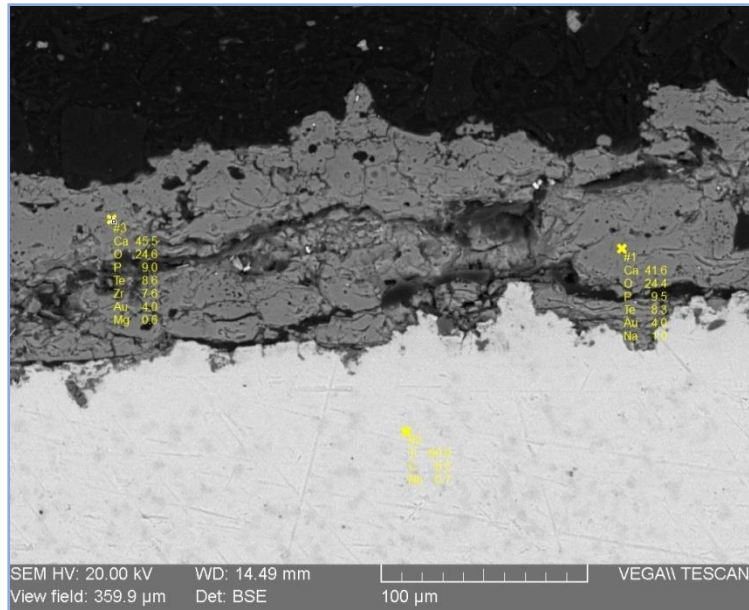


Figure IV.41 : Analyse EDS-MEB de revêtement d'hydroxyapatite.

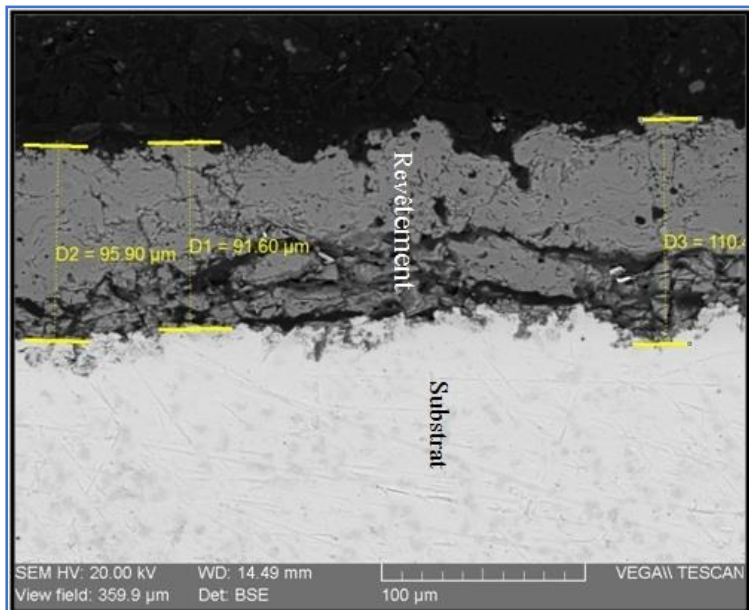


Figure IV.42 : MEB image de la coupe transversale de revêtement (hydroxyapatite/Ti).

IV.3. Application de l'hydroxyapatite d'origine naturelle à l'élimination des colorants (cristal violet et rouge de Congo) par adsorption :

IV.3.1. Détermination des longueurs d'onde d'absorption des deux colorants :

Les longueurs d'ondes d'absorption maximale sont déterminées par balayage (200 nm à 800 nm) sur un spectrophotomètre UV-Visible direct pour une concentration connue de 10 mg/l pour le cristal violet (CV) et de 40 mg/l pour rouge de Congo (RC) aux pH naturels des colorants pH (CV)=7.9, pH (RC)= 6.

La figure IV.43 (a et b) illustre la variation de l'absorbance (E) en fonction de la longueur d'onde de deux colorants.

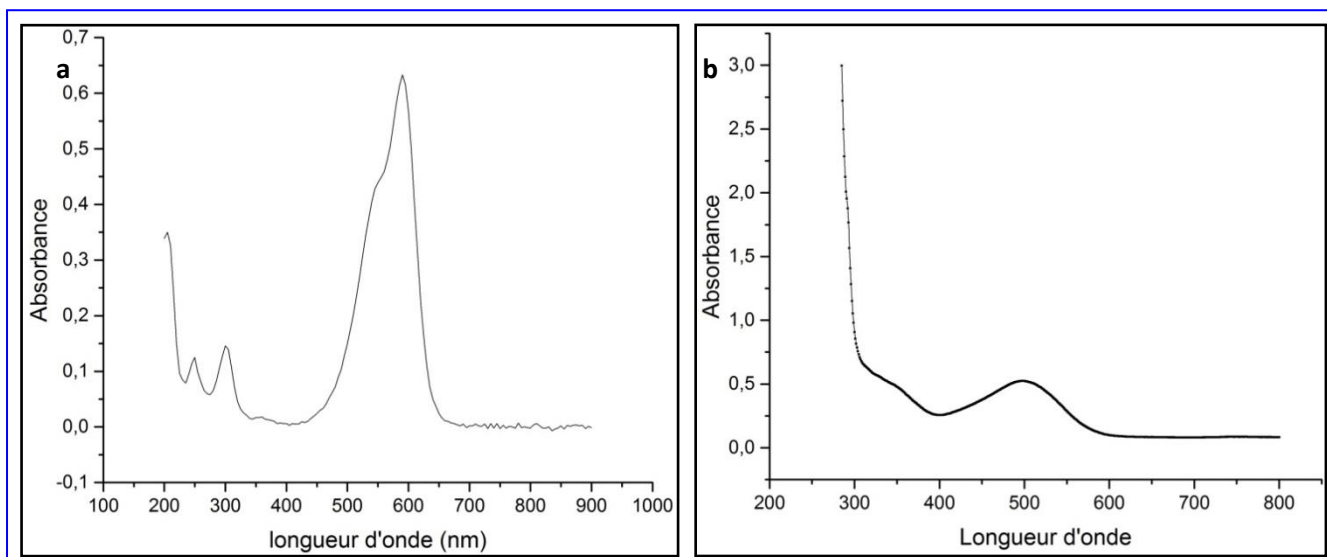


Figure IV.43 : Spectre d'adsorption de a. cristal violet, b. rouge de Congo

IV.3.2. Effet du pH

Le pH de la solution de colorant est l'un des facteurs les plus importants influant sur le processus d'adsorption notamment sur la capacité de fixation adsorption [122]. Le pH de la solution n'affecte pas seulement la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation des colorants présents dans la solution et la dissociation des groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant, mais elle présente aussi un effet sur la chimie du colorant en solution. Les ions hydrogène et hydroxyle sont adsorbés assez fortement, et par conséquent, l'adsorption d'autres ions est affectée par le pH de la solution. Il est communément connu que les colorants anioniques sont adsorbés favorablement par l'adsorbant à pH plus bas en raison de la présence d'ions H^+ . Aux pH élevés, les colorants cationiques sont adsorbés en raison de la charge négative des sites de surface de l'adsorbant [39, 226].

Les résultats (Figure IV.44 et IV.45) indiquent que la capacité d'adsorption de CV et RC sur l'hydroxyapatite d'origine naturelle est inférieure à l'intervalle de pH de 4.5-7 à celle de 8-9 et 5.5-9.5 à celle de 4.5-5.5 respectivement. Cette observation est en accord avec la valeur de pH_{pzc} de l'hydroxyapatite qui est égale à 8. Un biosorbant dans une solution aqueuse à pH inférieur à pH_{pzc} présente une surface chargée positivement. La charge positive du colorant CV dans les solutions aqueuses ne change pas si le pH du milieu ne dépasse pas 9.4 [227]. Par conséquent, la biosorption du CV se produit lorsque la surface du biosorbant est chargée négativement. Ceci peut s'expliquer par l'attraction électrostatique entre le groupe chargé positivement ($N^+(CH_3)_2$) du colorant et la surface chargée négativement de l'hydroxyapatite d'origine naturelle plus significative à un pH de 8.5; par conséquent, le pourcentage d'adsorption de colorant augmente. Au contraire, lorsque le milieu est acide, les sites de surface sur l'hydroxyapatite sont chargés positivement et les cations CV sont soumis à des répulsions électrostatiques qui ne favorisent pas l'adsorption des CV. En effet, lorsque la solution est acide, la compétition de l'excès de protons (H^+) avec les cations CV pour les sites actifs d'adsorption dans l'hydroxyapatite d'origine naturelle pourrait également expliquer la diminution de l'adsorption [39]. Tandis que, l'adsorption du colorant rouge du Congo est favorisée à $pH < pH_{pzc}$, en raison de la forte attraction électrostatique entre le colorant anionique et le groupe fonctionnel de surface de l'hydroxyapatite chargé positivement.

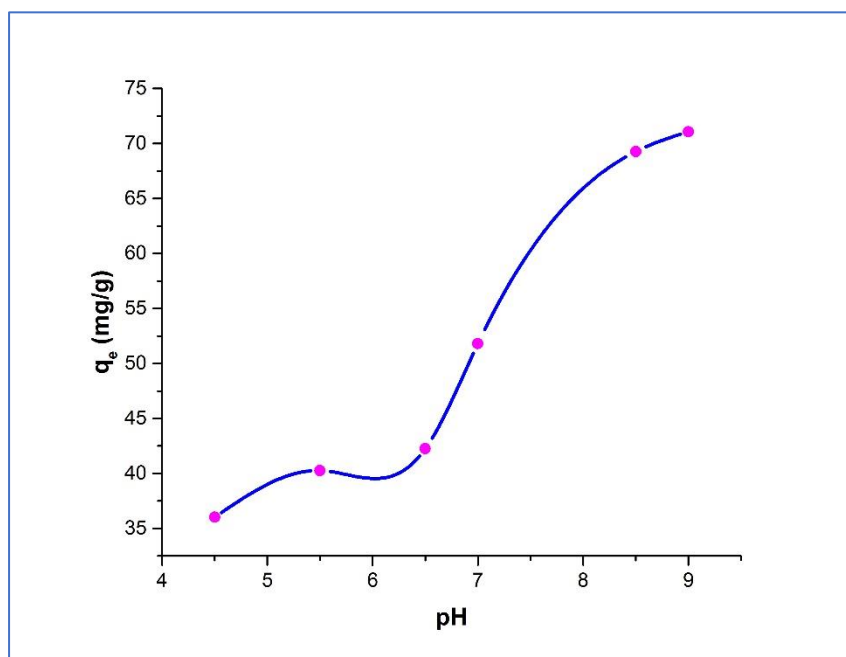


Figure IV.44 : Evolution de l'adsorption de CV sur hydroxyapatite en fonction du pH.

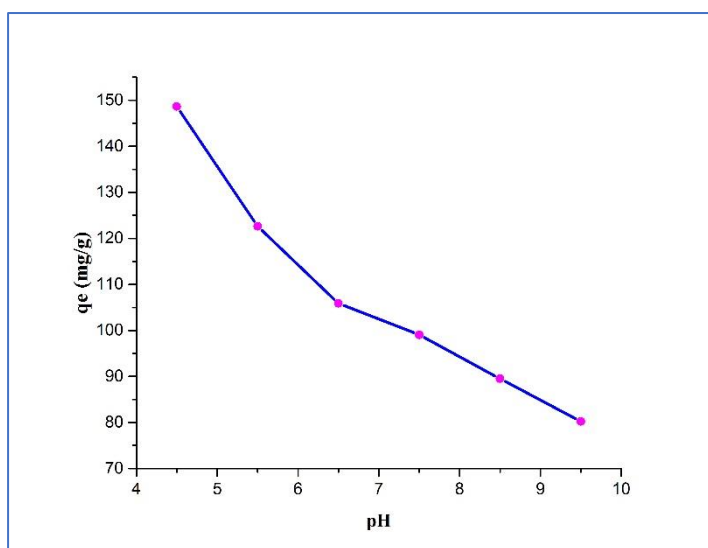


Figure IV.45 : Evolution de l'adsorption de RC sur hydroxyapatite en fonction du pH.

IV.3.3. Effet de la concentration d'adsorbant :

L'adsorption de CV et RC sur l'hydroxyapatite d'origine naturelle est étudiée avec différentes doses d'adsorbant (0.5 à 4.5g/l et 0.4-20g/l) à pH constant (8.5, 4.5) et à des concentrations de colorants de 100 mg/l et 400mg/l, respectivement (figures IV.46 et III.47). L'efficacité de l'élimination des CV et RC sont améliorées avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant en raison de l'augmentation des sites d'adsorption disponibles. Cependant, la capacité d'adsorption est diminuée de 69 mg/g à 14 mg/g et 250mg/g à 20mg/g avec une augmentation de la dose d'adsorbant de 0,5 à 4,5 g/l et 0.4 à 20g/l pour CV et RC respectivement. Cette diminution pourrait être due à la compétition d'adsorption entre l'adsorbant et le gradient de concentration [13].

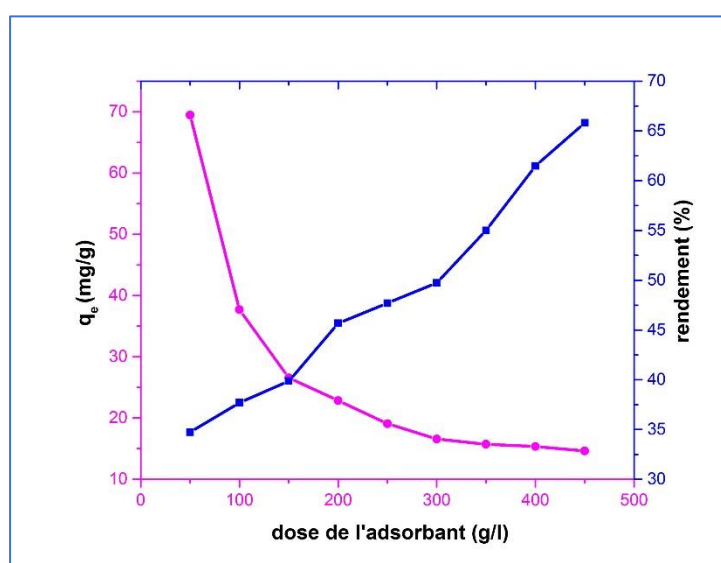


Figure IV.46 : Evolution de l'adsorption de CV sur l'hydroxyapatite naturelle en fonction de la dose d'adsorbant

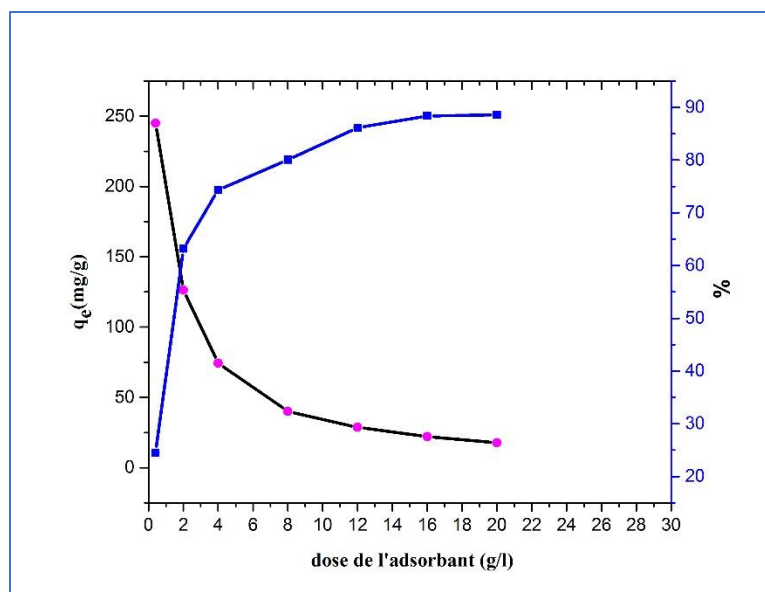


Figure IV.47 : Evolution de l'adsorption de RC sur l'hydroxyapatite en fonction de la dose d'adsorbant.

IV.3.4. Effet du temps de contact sur le phénomène d'adsorption :

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du cristal violet et du rouge Congo par l'hydroxyapatite est étudié à des concentrations de 10, 50 et 100 mg/l et 100, 400 et 500mg/l aux pH initiaux 8.5 et 4.5, respectivement à 25°C.

Les figures IV.48 et IV.49 présentent des graphiques de la capacité de l'adsorption des colorants CV et RC (q_t) en fonction du temps (t) de contact (min) à pH=8,5 et 4.5 respectivement sur l'hydroxyapatite d'origine naturelle. Les résultats obtenus indiquent l'augmentation rapide de la capacité d'adsorption avec le temps de contact CV-hydroxyapatite dont la vitesse de la réaction est rapide durant les 20 premières minutes (0-20min) par rapport à la durée de 30min (0-30min) pour RC-hydroxyapatite, ce qui est probablement dû à la disponibilité des sites d'adsorption non saturés à la surface de l'hydroxyapatite d'origine naturelle. Ces sites se saturent progressivement, ce qui entraîne une faible croissance de la capacité d'adsorption dans l'intervalle du temps 20 à 40 min pour CV et 30-240min pour RC jusqu'à ce que l'équilibre soit effectué (CV : 40 min) et (RC : 240min). Aucune adsorption significative n'est observée au-delà de 40min et 240min, respectivement pour le violet cristal et le rouge Congo. À ce stade, la quantité de colorant adsorbée atteint un état d'équilibre avec la quantité de colorant en solution, aucune autre adsorption nette ne se produit et les taux de l'adsorption et la désorption seront égaux [18]. Cette étape caractérise une diffusion intraparticulaire du matériau, dans laquelle les particules de l'absorbant sont transférées à

travers la surface interne et la surface apparente du bioadsorbant[36]. Dans l'industrie, ce temps de contact est très important pour l'optimisation des processus.

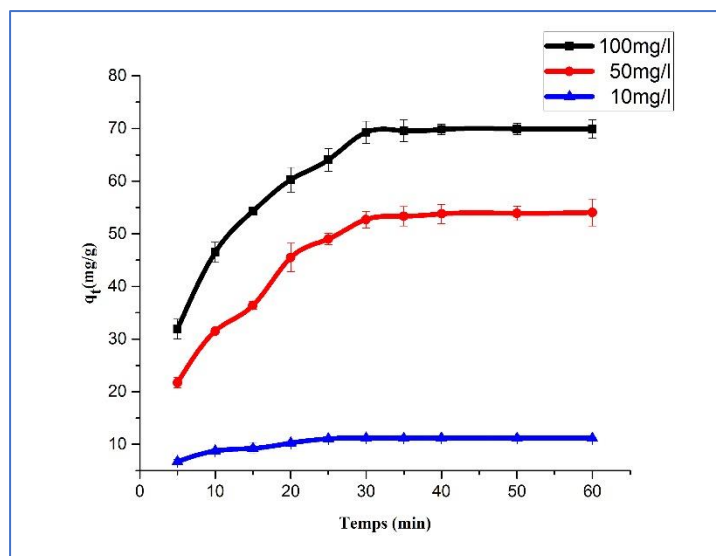


Figure IV.48 : Evolution de l'adsorption de CV sur l'hydroxyapatite en fonction du temps.

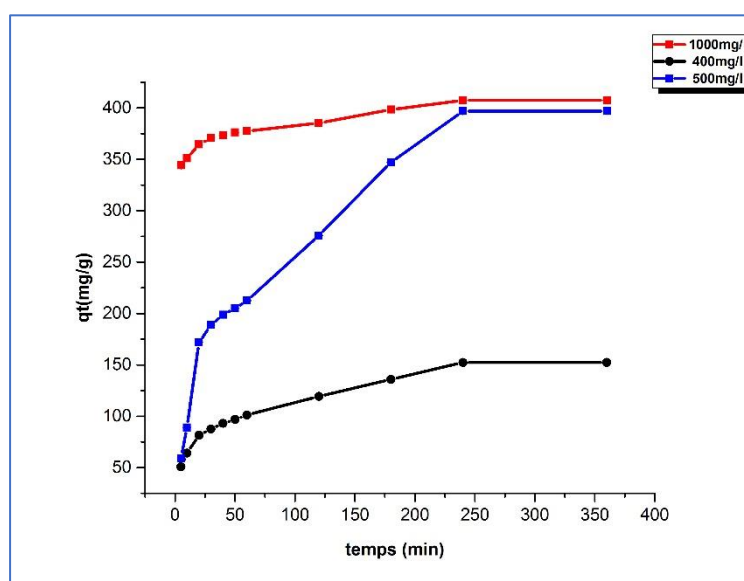


Figure IV.49: Evolution de l'adsorption de RC sur l'hydroxyapatite d'origine naturelle en fonction du temps.

IV.3.5. Cinétique de l'adsorption :

L'information cinétique de la biosorption des colorants CV et RC sur le biosorbant hydroxyapatite d'origine naturelle est obtenue en appliquant deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre. Le modèle pseudo-premier ordre est la première équation utilisée pour les données cinétiques du système actuel [228]. La forme linéaire utilisée pour l'analyse des données cinétiques est

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - K_1 \cdot \frac{t}{2.303}$$

Où q_e et q_t représentent la capacité d'adsorption (mg/g) à l'équilibre et au temps t , respectivement. K_1 est la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

Les figures 47 et 49 montrent l'évolution de $\log (q_e - q_t)$ en fonction de temps (t). À partir de ces figures, les valeurs de K_1 et q_e peuvent être extraites à toutes les concentrations de cristal violet et rouge de Congo et elles sont présentées dans le tableau 14. La forme linéaire de l'équation du taux cinétique des chimisorptions de pseudo-deuxième ordre est exprimée comme [229]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Où q_e (mg/g) et q_t (mg/g) sont les quantités d'adsorbant adsorbé à l'équilibre et au temps t , respectivement, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse d'équilibre du pseudo-deuxième ordre de l'adsorption.

La courbe linéaire de pseudo-deuxième ordre de t/q_t en fonction de t , donne les valeurs de q_e , et k_2 de l'ordonnée à l'origine et de la pente, respectivement. Les courbes présentes dans les figures IV.51 et IV.53 donnent une excellente relation en ligne droite pour l'adsorption de CV et RC sur l'hydroxyapatite.

Les coefficients de corrélation globales obtenus avec le modèle pseudo-deuxième ordre (respectivement 0.988, 0.975, 0.994 pour la concentration de colorant CV 100, 50 et 10 mg/l et 0.999, 0.984, 0.986 pour la concentration de colorant RC 1000, 500 et 400mg/l), qui sont nettement supérieurs à ceux obtenus par le modèle de pseudo-premier ordre (-0.22, 0.57, 0.011 pour la concentration de CV 100, 50 et 10 mg/l et -0.1, -0.12 -0.11 pour la concentration de RC 1000, 500 et 400mg/l, respectivement). Cela signifie que le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre est mieux adapté pour décrire l'adsorption de CV et RC sur le bioadsorbant naturel (hydroxyapatite). De plus, les valeurs de q_e déterminées à partir de modèle pseudo-deuxième ordre (70, 60, 11 mg/g pour la concentration de CV 100, 50 et 10 mg/l et 406, 195 et 142 pour la concentration RC 1000, 500 et 400mg/l, respectivement) sont plus cohérentes avec les valeurs expérimentales d'adsorption (CV :69, 54, 11 mg/g, RC : 407, 190 et 152mg/g) que ceux calculés à partir du modèle de pseudo-premier ordre (1, 0.9, 0.97 mg/g pour la concentration de CV 100, 50 et 10mg/l, 0.99, 0.99, 1mg/g pour concentration de RC 1000, 500 et 400mg/l, respectivement). Par conséquent, selon ce dernier modèle, nous

pouvons affirmer que l'adsorption de CV et RC sur l'hydroxyapatite d'origine naturelle implique le processus d'adsorption chimique.

Les résultats obtenus concordent avec différentes études, qui ont montré que le modèle pseudo-deuxième ordre représente le meilleur modèle pour décrire l'adsorption de colorants cationiques et anionique par d'autres biosorbants, comme l'adsorption au bleu de méthylène sur des déchets de pignons de pin [18], ainsi que le bleu de méthylène et CV sur de la paille de blé estérifiée avec de l'acide citrique [230].

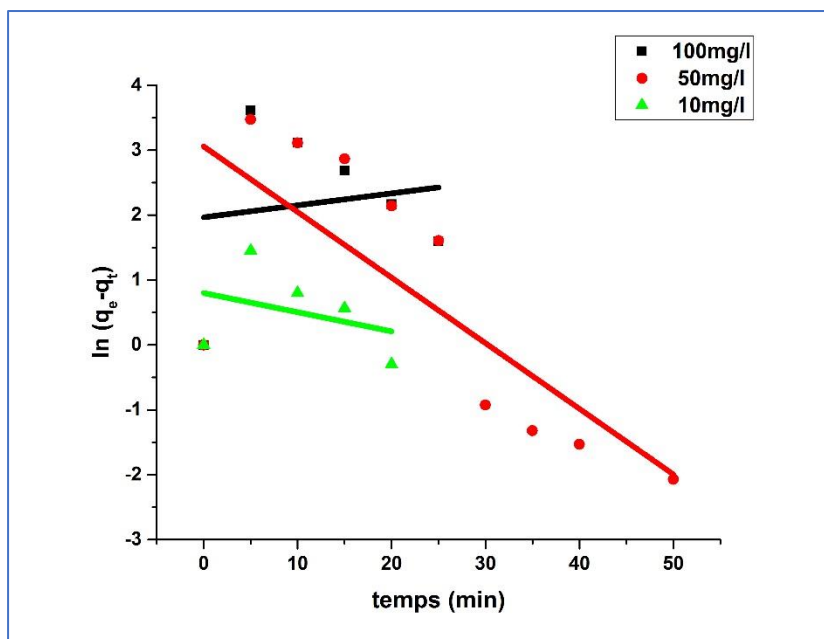


Figure IV.50 : Modèle pseudo-premier ordre adapté pour l'adsorption de CV sur l'hydroxyapatite.

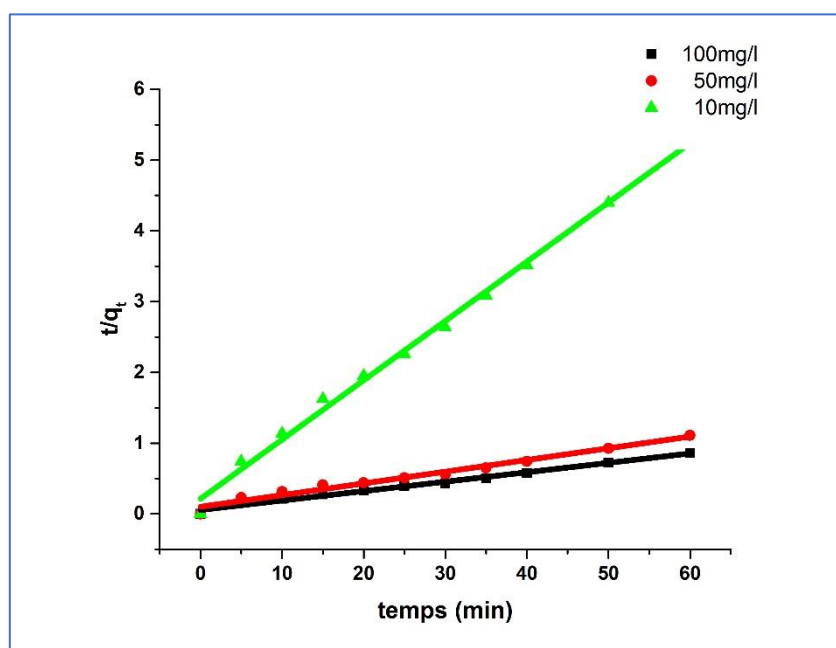


Figure IV.51 : Modèle pseudo-deuxième ordre adapté pour l'adsorption de CV sur l'hydroxyapatite.

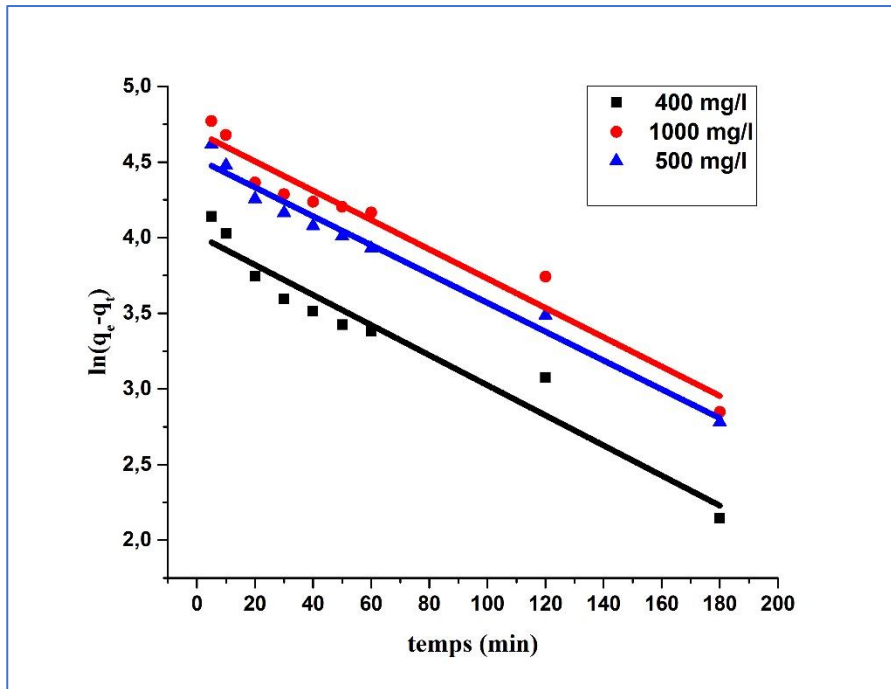


Figure IV.52 : Modèle pseudo-premier ordre adapté pour l'adsorption de RC sur l'hydroxyapatite.

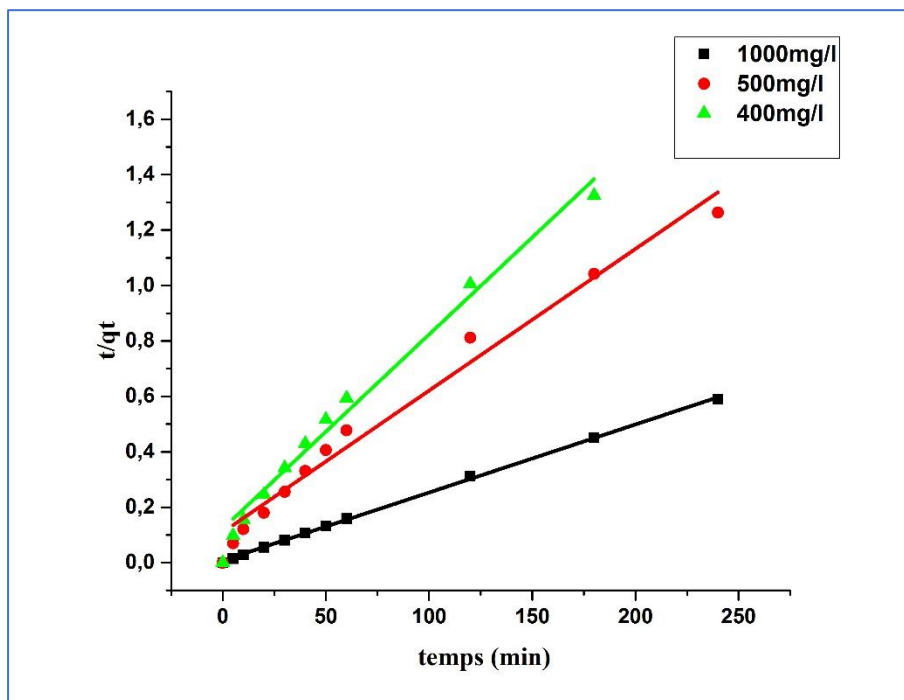


Figure IV.53 : Modèle pseudo-deuxième ordre adapté pour l'adsorption de RC sur l'hydroxyapatite.

Tableau IV.15 : Capacité d'adsorption de CV par l'hydroxyapatite, constante de vitesse et coefficient de corrélation obtenus à partir des modèles cinétiques étudiés.

	Concentration (mg/l)	q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
			q _{e,calc} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e,calc} (mg/g)	K ₂ (g/min·mg)	R ²
CV	100	69	1	1.9	-0.22	70	0.055	0.988
	50	54	0.9	3.05	0.57	60	0.1	0.975
	10	11	0.97	0.7	0.11	11	0.21	0.994
RC	1000	407	0.99	3.25	-0.10	406	0.007	0.999
	500	190	0.99	3.8	-0.12	195	0.1	0.984
	400	152	1	3.66	-0.11	142	0.12	0.986

IV.3.6. Isotherme d'adsorption :

La forme des isothermes est le premier outil expérimental à diagnostiquer la nature d'un phénomène spécifique d'adsorption. Les isothermes ont été classées selon Giles dans quatre groupes principaux : L, S, H et C. Les figures IV.54 et IV.55 montrent l'isotherme non linéaire d'adsorption pour le colorant CV et RC sur l'hydroxyapatite, respectivement. La répartition des molécules CV et RC entre les phases liquide et solide est décrite dans la courbe. L'élimination maximale des molécules de colorant CV et RC par l'hydroxyapatite est de 266,66mg/g et 900mg/l respectivement. D'après la forme des courbes non linéaires des isothermes pour le cristal violet et le rouge de Congo, on conclut que l'isotherme des deux colorants est de classe S. De plus, Les résultats reflètent également que la quantité adsorbée de CV et RC augmente tout d'abord avec la concentration d'équilibre, puis elle atteint une région de plateau ensuite elle revient à l'augmentation. Cette constatation pourrait s'expliquer par l'épuisement des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant menant à un phénomène de concurrence et à des difficultés pour les molécules de colorant à être adsorbées. Elles sont par la suite adsorbées au niveau d'autre couche sur l'hydroxyapatite. Ce phénomène pourrait

également être attribué à l'adsorption de CV et RC en multicouche sur l'adsorbant naturel hydroxyapatite.

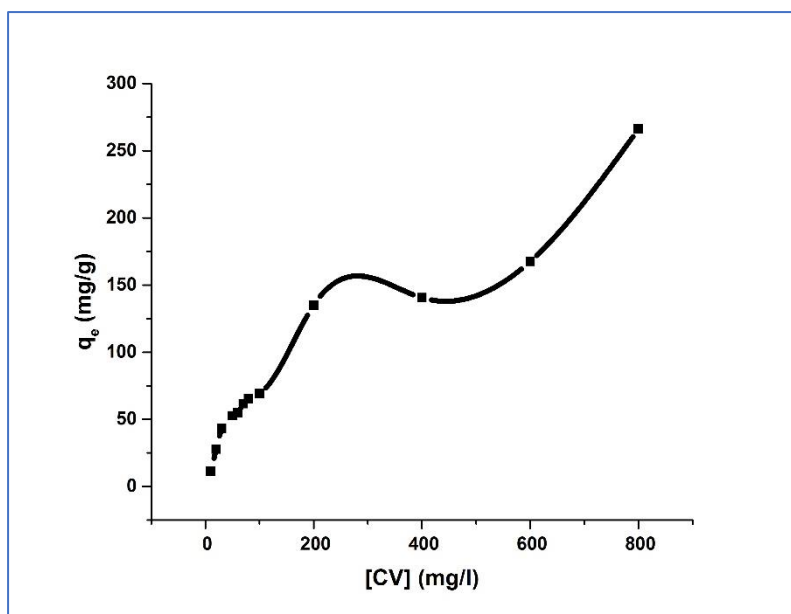


Figure IV.54 : L'adsorption isotherme non linéaire de CV sur l'hydroxyapatite.

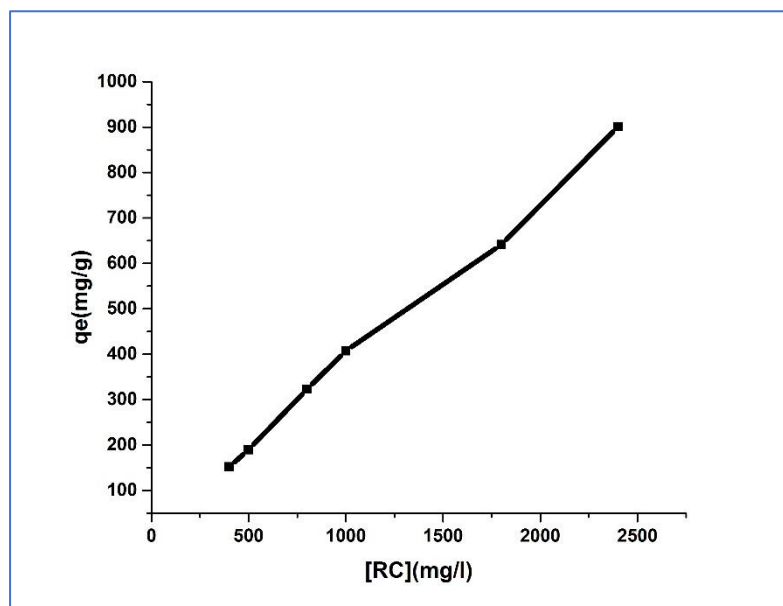


Figure IV.55 : L'adsorption isotherme non linéaire de RC sur l'hydroxyapatite.

III.3.7. Les modélisations des isothermes :

Dans le but d'identifier le mécanisme de rétention des deux colorants et identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption des molécules de colorants sur le support hydroxyapatite d'origine naturelle, trois modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir Langmuir, Freundlich et Brunauer-Emmett-Taller (BET), les résultats sont comme suit :

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption de CV et RC par l'hydroxyapatite est présentée sur les figures : Langmuir (IV.56 et IV.57), Freundlich (IV.58 et IV.59) et BET (IV.60 et IV.61). Les valeurs de la quantité maximale q_{\max} (mg/g), les constantes des modèles et les coefficients de corrélation R^2 sont déduits graphiquement, et regroupés dans le tableau IV.16. L'élimination maximale des molécules de colorant CV par l'hydroxyapatite est de 266,66 mg/g, pour RC est de 900 mg/g. En comparant la qualité de modélisation des isothermes de Langmuir, Freundlich et BET en termes de coefficient de corrélation R^2 , ce coefficient est proche de l'unité pour l'isotherme BET de CV indiquant une bonne représentation des résultats expérimentaux par ce modèle et pour le colorant RC le coefficient de corrélation de modèle Freundlich est le plus élevé, nous pouvons dire que le modèle de Freundlich est adéquat pour une bonne description des isothermes d'adsorption de RC par l'hydroxyapatite. La corrélation avec les modèles BET et Freundlich suppose l'adsorption à multicouche de deux colorants sur le bioadsorbant naturel (hydroxyapatite).

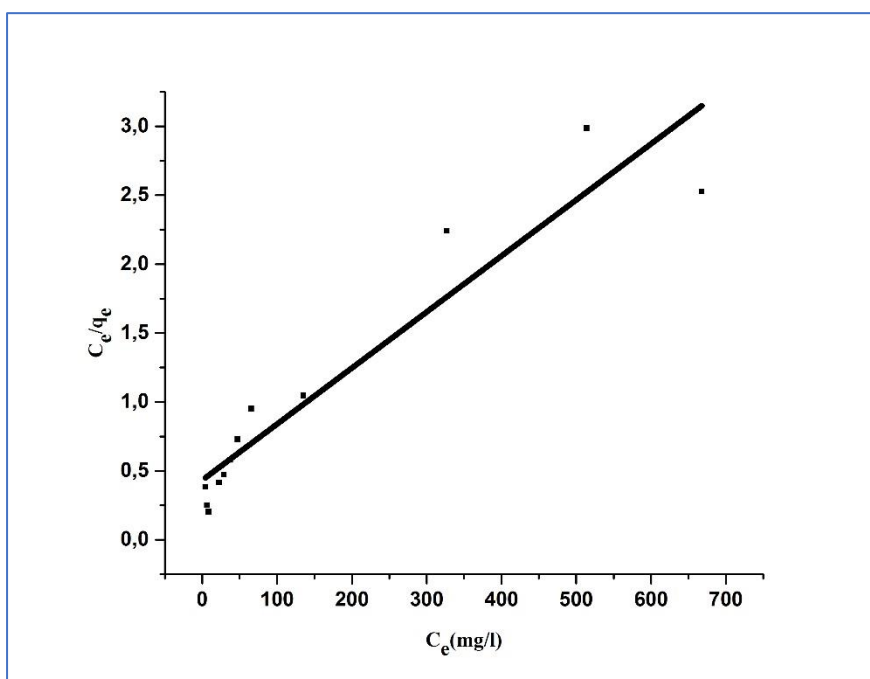


Figure IV.56: Linéarisation des isothermes d'adsorption de CV sur l'adsorbant hydroxyapatite selon le modèle de Langmuir.

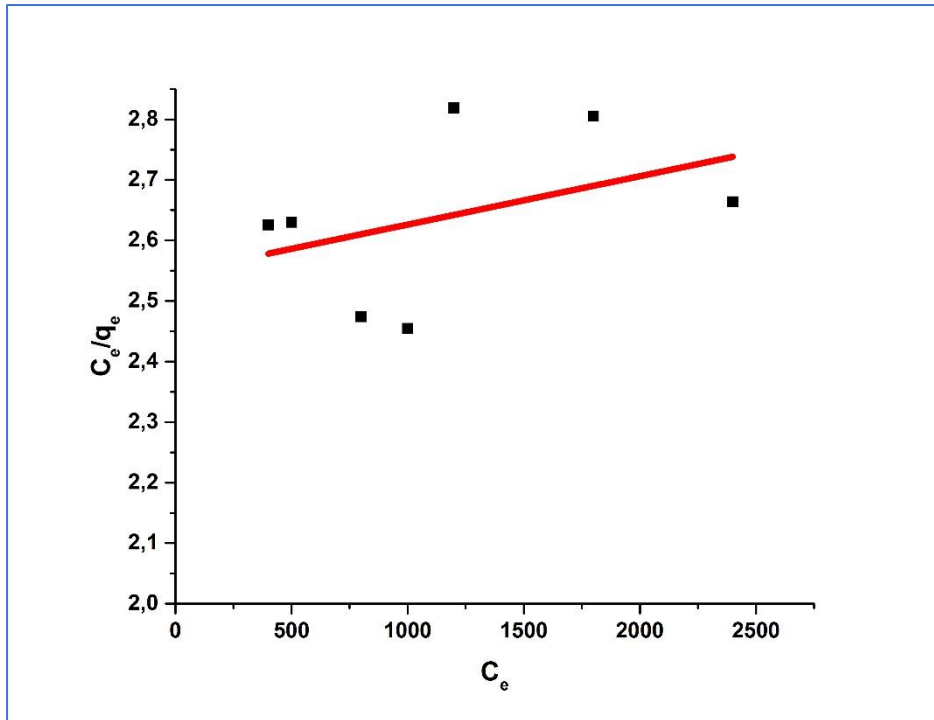


Figure IV.57: Linéarisation des isothermes d'adsorption de RC sur l'adsorbant hydroxyapatite selon le modèle de Langmuir.

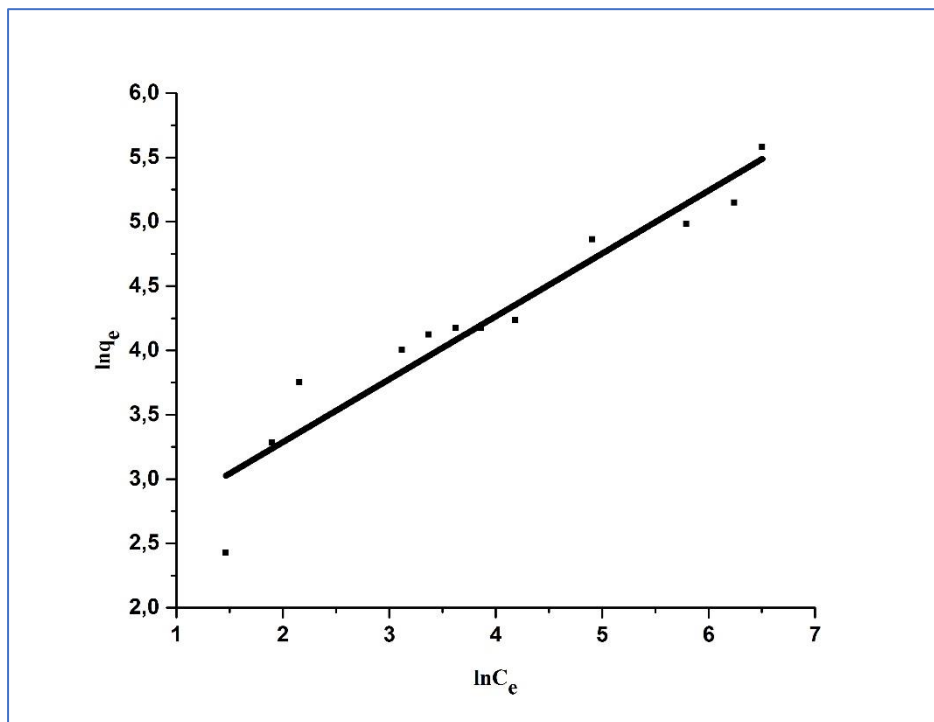


Figure IV.58: Linéarisation des isothermes d'adsorption de CV sur l'adsorbant hydroxyapatite selon le modèle de Freundlich.

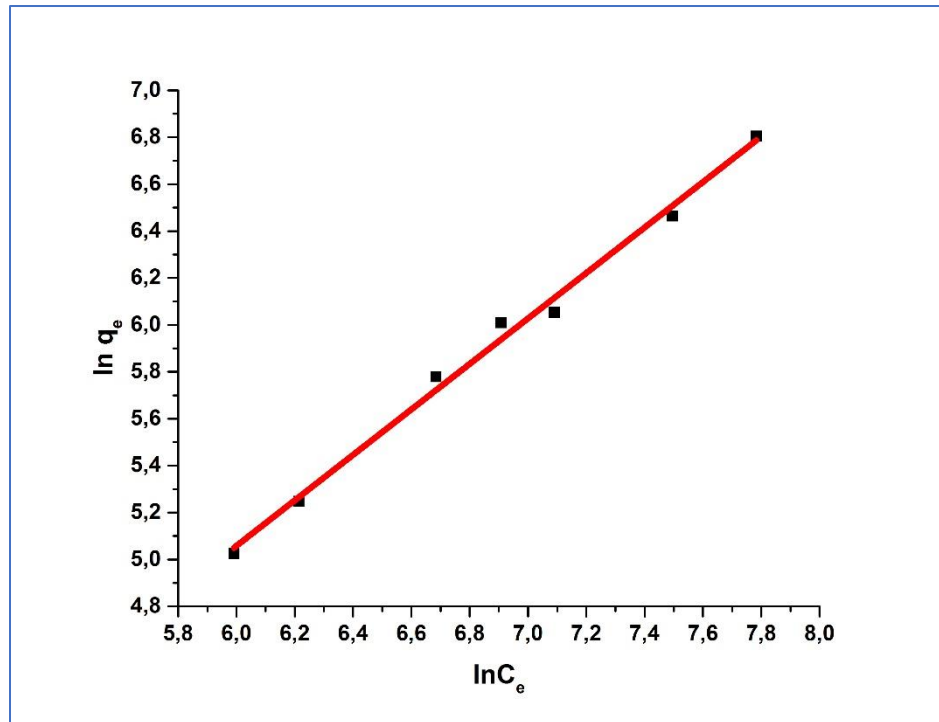


Figure IV.59: Linéarisation des isothermes d'adsorption de RC sur l'adsorbant hydroxyapatite selon le modèle de Freundlich.

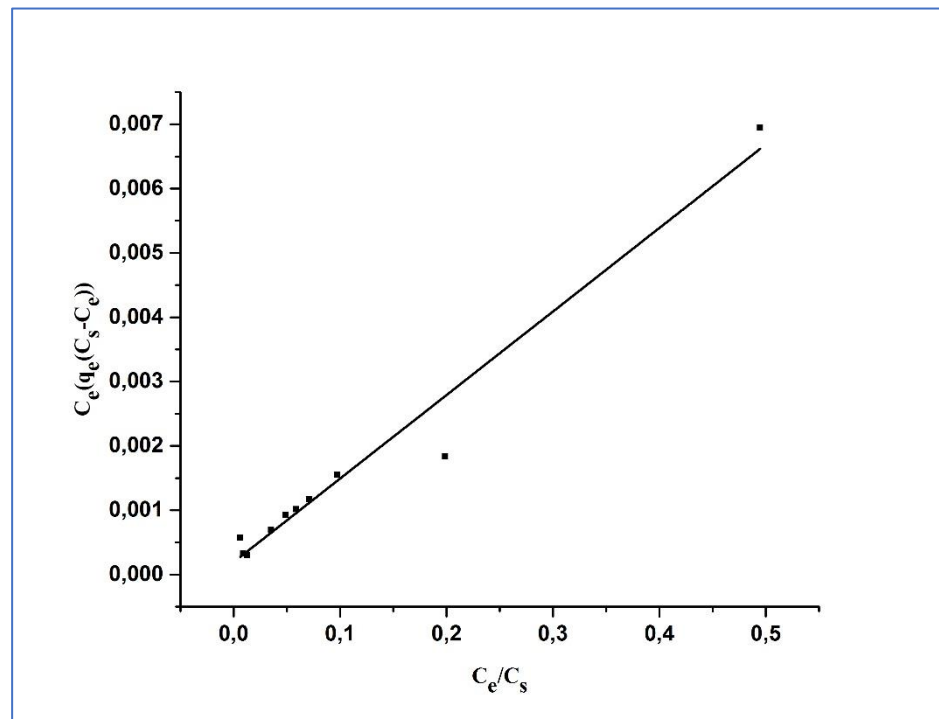


Figure IV.60: Linéarisation des isothermes d'adsorption de CV sur l'adsorbant hydroxyapatite selon le modèle BET.

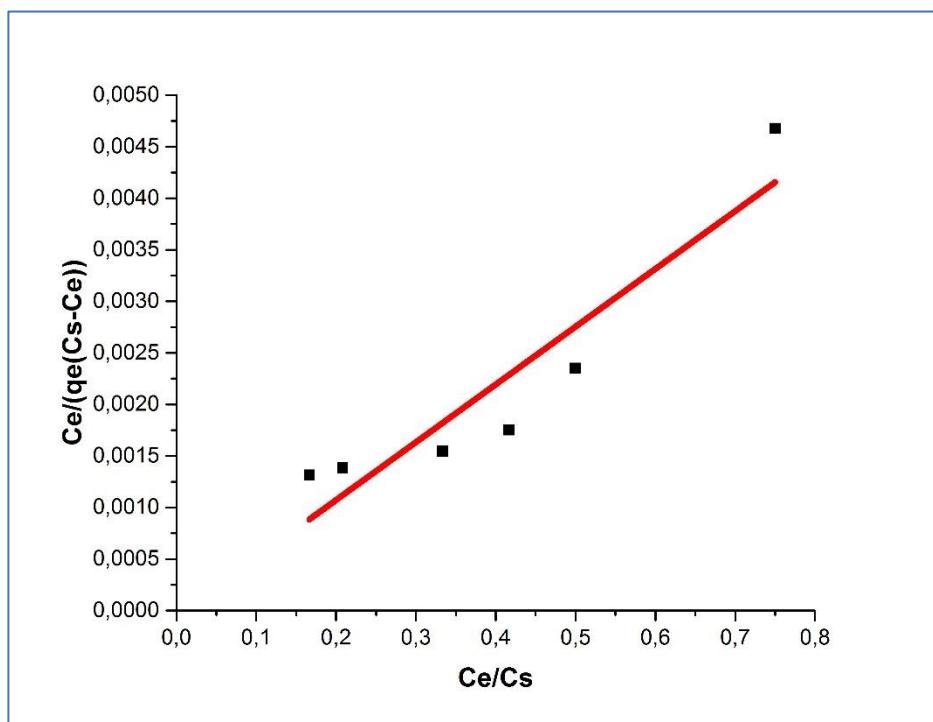


Figure IV.61: Linéarisation des isothermes d'adsorption de RC sur l'adsorbant hydroxyapatite selon le modèle BET.

Tableau IV.16: Paramètres isothermes pour l'adsorption du CV et RC sur l'adsorbant hydroxyapatite.

	Langmuir			Freundlich			BET		
	q_{max} (mg/g)	b (l/mg)	R^2	K_F [mg/g(L/mg) ^{1/n}]	n	R^2	C_{BET} (l/mg)	q_{BET} (mg/g)	R^2
CV	245.7	0.0094	0.887	10.06	2.046	0.815	68	73.53	0.999
RC	1470	0.0004	0.206	0.496	1.03	0.99	-112	197.84	0.84

IV.3.8. Comparaison avec d'autres adsorbants :

Les capacités maximales d'adsorption pour le CV et RC obtenues dans cette étude et celles rapportées dans la littérature ont été présentées dans le tableau IV.17. L'hydroxyapatite d'origine naturelle a montré une capacité moyenne d'adsorption de CV et une capacité très élevée pour le RC par rapport aux autres matériaux adsorbants. Parmi les matériaux adsorbants mentionnés dans le tableau, deux d'entre eux présentent une capacité d'adsorption

de CV plus élevée que l'hydroxyapatite d'origine naturelle. En comparaison, avec les sciures de bois, pyrophyllite, polyuréthane oxyde de chitosane-graphite, zéolites, charbon actif, déchet de thé, Charbon actif préparé à partir de pulpe de noix de coco, Montmorillonite et la poudre de coquille de crevette, le CV et le RC sont relativement facile à être adsorbés sur l'hydroxyapatite d'origine naturelle, donc ce précurseur à faible valeur marchande peut être très efficace dans l'élimination de différents polluants.

Tableau IV.17: Comparaison des capacités maximales d'adsorption pour CV et RC avec les données de la littérature.

Adsorbant	Colorant	Qmax (mg/g)	Référence
Hydroxyapatite d'origine naturelle	CV	245.7	Présente étude
AlPOs	CV	46.08	[231]
Ecorces de pomme de terre	CV	555	[232]
Sciures de bois	CV	60	[233]
Pyrophyllite	CV	9	[234]
Poudre de grain d'avocat	CV	95.5	[122]
Tuf vitreux mineral	CV	170	[121]
Polyuréthane oxyde de chitosane-graphite	CV	64	[235]
EDTA dianhydride	CV	327	[38]
Zéolites à partir des cendres de charbon	CV	19	[236]
Opale	CV	101.13	[237]
Bentonite	CV	108.57	[238]
Carbon active préparé à partir de riz	CV	64	[239]
Hydroxyapatite préparé à partir de l'os de dromadaire	RC	1470	Cette étude
Déchet de thé	RC	43.48	[200]
Charbon active préparé à partir de pulpe de noix de coco	RC	6.7	[21]
Montmorillonite	RC	714.28	[124]
La poudre de coquille de crevette	RC	288.2	[127]

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

La valorisation des déchets agro-alimentaires est au cœur des enjeux du 21^{ème} siècle, et c'est dans ce contexte que viennent ces travaux de thèse. Un biomatériau (hydroxyapatite) est préparé à partir d'une ressource non négligeable (os dromadaire) et caractérisé au moyen de techniques physico-chimiques afin d'une part, de démontrer la faisabilité de le déposer comme un revêtement biomatériau naturel sur un substrat en titane par projection plasma et d'autre part, d'examiner cette poudre d'hydroxyapatite comme étant un bio-adsorbant destiné à l'élimination par adsorption les colorants (cristal violet et rouge de Congo) des eaux.

Dans la première partie, nous avons confirmé la possibilité d'utiliser l'os dromadaire comme nouvelle source de production d'hydroxyapatite à un coût relativement réduit. L'application de la méthode de calcination à différentes températures nous a permis d'obtenir (jusqu'à 1000°C) un matériau d'hydroxyapatite très pure sans aucune autre phase secondaire. En effet, le temps de traitement thermique présente un effet sur l'élimination des composés organiques. Le traitement à 600°C durant 12h permet l'élimination d'une grande partie des composants organiques sauf les carbonates substitués dans les sites de phosphate ou hydroxyle. Nous avons noté que l'augmentation de la température provoque l'agglomération et par conséquent l'augmentation de la taille des particules d'hydroxyapatite. Dans la deuxième partie, l'élaboration d'un revêtement d'hydroxyapatite d'origine naturelle à granulométrie bien définie sur un substrat en titane par projection plasma avec les caractéristiques suivantes :

- Une bonne répartition et une bonne homogénéité des particules d'hydroxyapatite sur toute la surface de substrat métallique.
- Une bonne adhérence des dépôts sur la surface métallique.
- La diffraction des rayons X a montré que la phase principale de revêtement est l'hydroxyapatite avec cependant la présence d'autres phases secondaires d'oxyde de calcium et tricalcium de phosphate en faibles proportions.
- La disparition des bandes de carbonates au cours de l'élaboration de revêtement.
- L'étude métallurgique montre que le revêtement d'hydroxyapatite présente une structure lamellaire avec des particules entièrement fondu sous forme arrondie et écrasé et quelques particules non fondues.
- L'épaisseur de dépôt est d'environ 95µm.

En raison de l'importance de la granulométrie qui représente le facteur principal dans le choix du matériau utilisé comme bio-adsorbant. La troisième partie de notre travail porte sur l'étude de l'adsorption de deux colorants : le cristal violet et le rouge de Congo par l'hydroxyapatite sous l'influence de divers paramètres à savoir pH, la concentration en polluant et la dose de l'adsorbant. A la lumière des résultats obtenus, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- Le point de charge nulle de bio-adsorbant (pH_{PZC}) est de 8 ce qui signifie une présence de groupements fonctionnels.
- La capacité d'adsorption de cristal violet a atteint le maximum au bout de 40 minutes à un pH de 8.5, par contre le rouge de Congo a présenté une capacité maximale d'adsorption au bout de 240 minutes à un pH 4.5. Pour les gammes de charges initiales examinées, les données expérimentales sont bien interprétées par le modèle de Brunauer-Emmett-Taller (BET) pour le cristal violet et de Freundlich pour le rouge de Congo.
- La cinétique d'adsorption des deux colorants est aussi étudiée en utilisant les équations du pseudo-premier-ordre et pseudo-deuxième-ordre. L'adsorption suit bien le modèle pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation proche de l'unité.

En perspective d'autres travaux complémentaires sont réalisables :

- Il serait intéressant de développer les conditions de projection optimales pour la poudre d'hydroxyapatite d'origine naturelle avec le système de projection plasma.
- Des analyses de caractérisation plus spécifiques comme la mesure de porosité, la dureté, le test de cohésion et de résistance à la fatigue des revêtements.
- L'utilisation des outils statistiques tels que le plan d'expériences serait grandement recommandé afin de développer les paramètres de l'adsorption.
- Faire les tests d'adsorption en colonne et sur une eau récupérée directement des usines de textiles.
- La régénération de bio-adsorbant après plusieurs adsorptions et l'évaluation de la capacité d'adsorption de l'adsorbant régénéré.

REFERENCE

1. Ruiz HA, Rodríguez-Jasso RM, Fernandes BD, Vicente AA, Teixeira JA: Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013, 21:35-51.
2. Mekonnen T, Mussone P, Bressler D: Valorization of rendering industry wastes and co-products for industrial chemicals, materials and energy. *Critical reviews in biotechnology* 2016, 36(1):120-131.
3. Poëy J, Philibert C: Toxicité des métaux. *Revue Française des Laboratoires* 2000, 2000(323):35-43.
4. Khoo W, Nor F, Ardhyanta H, Kurniawan D: Preparation of natural hydroxyapatite from bovine femur bones using calcination at various temperatures. *Procedia Manufacturing* 2015, 2:196-201.
5. Yousif AE, Kareem MM: Extraction of Hydroxyapatite from Bovine Femur Bone by Thermal Decomposition Method. *i-Manager's Journal on Future Engineering and Technology* 2011, 7(2):13.
6. Sobczak A, Kowalski Z, Wzorek Z: Preparation of hydroxyapatite from animal bones. *Acta Bioeng Biomech* 2009, 11(4):31-36.
7. Chung C-J, Long H-Y: Systematic strontium substitution in hydroxyapatite coatings on titanium via micro-arc treatment and their osteoblast/osteoclast responses. *Acta biomaterialia* 2011, 7(11):4081-4087.
8. Manalu JL, Soegijono B, Indrani DJ: Characterization of hydroxyapatite derived from bovine bone. *Asian Journal of Applied Sciences (ISSN: 2321-0893)* 2015, 3(04).
9. Bahrololoom M, Javidi M, Javadpour S, Ma J: Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash. *J Ceram Process Res* 2009, 10(2):129-138.
10. 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.
11. Wanyonyi WC, Onyari JM, Shiundu PM: Adsorption of Congo Red Dye from aqueous solutions using roots of *Eichhornia crassipes*: kinetic and equilibrium studies. *Energy Procedia* 2014, 50:862-869.

12. Srilakshmi C, Saraf R: Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: Synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 2016, 219:134-144.
13. Ren T-Z, Zhu X-H, Ma T-Y, Yuan Z-Y: Adsorption of methylene blue from aqueous solution by periodic mesoporous titanium phosphonate materials. *Adsorption Science & Technology* 2013, 31(6):535-548.
14. Wang L, Wang A: Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 147(3):979-985.
15. Bulut E, Özacar M, Şengil İA: Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 154(1-3):613-622.
16. Robinson T, Chandran B, Nigam P: Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water research* 2002, 36(11):2824-2830.
17. Annadurai G, Juang R-S, Lee D-J: Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 2002, 92(3):263-274.
18. Hameed B: Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 162(2-3):939-944.
19. Arami M, Limaee NY, Mahmoodi NM, Tabrizi NS: Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005, 288(2):371-376.
20. Batzias F, Sidiaras D: Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology* 2007, 98(6):1208-1217.
21. Namasivayam C, Kavitha D: Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and pigments* 2002, 54(1):47-58.
22. Barakat NA, Khalil K, Sheikh FA, Omran A, Gaihre B, Khil SM, Kim HY: Physicochemical characterizations of hydroxyapatite extracted from bovine bones by three different methods: extraction of biologically desirable HAp. *Materials Science and Engineering: C* 2008, 28(8):1381-1387.

23. Geng Z, Wang R, Li Z, Cui Z, Zhu S, Liang Y, Liu Y, Huijing B, Li X, Huo Q: Synthesis, characterization and biological evaluation of strontium/magnesium-co-substituted hydroxyapatite. *Journal of biomaterials applications* 2016, 31(1):140-151.
24. Ramirez-Gutierrez C, Londoño-Restrepo S, del Real A, Mondragón M, Rodriguez-García M: Effect of the temperature and sintering time on the thermal, structural, morphological, and vibrational properties of hydroxyapatite derived from pig bone. *Ceramics International* 2017, 43(10):7552-7559.
25. Hosseini B, Mirhadi SM, Mehrazin M, Yazdanian M, Motamedi MRK: Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite Using Eggshell and Trimethyl Phosphate. *Trauma Monthly* 2017, 22(5).
26. 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.
27. Faye B, Abdelhadi O, Raiymbek G, Kadim I: Viandes & Produits Carnés. 2013.
28. Huebsch N, Mooney DJ: Inspiration and application in the evolution of biomaterials. *Nature* 2009, 462(7272):426-432.
29. Harun W, Asri R, Alias J, Zulkifli F, Kadirgama K, Ghani S, Shariffuddin J: A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. *Ceramics International* 2018, 44(2):1250-1268.
30. Anderson JM, Rodriguez A, Chang DT: Foreign body reaction to biomaterials. In: *Seminars in immunology: 2008*. Elsevier: 86-100.
31. Ratner BD, Bryant SJ: Biomaterials: where we have been and where we are going. *Annu Rev Biomed Eng* 2004, 6:41-75.
32. Surmenev RA, Surmeneva MA, Ivanova AA: Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis—a review. *Acta biomaterialia* 2014, 10(2):557-579.
33. Mohseni E, Zalnezhad E, Bushroa AR: Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti–6Al–4V implant: A review paper. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2014, 48:238-257.
34. Pai S, Kini MS, Selvaraj R: A review on adsorptive removal of dyes from wastewater by hydroxyapatite nanocomposites. *Environmental Science and Pollution Research* 2019:1-15.

35. Barka N, Qourzal S, Assabbane A, Nounah A, A T-ICHOU Y: Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *Journal of Environmental Sciences* 2008, 20(10):1268-1272.
36. Kifuani KM, Mayeko AKK, Vesituluta PN, Lopaka BI, Bakambo GE, Mavinga BM, Lunguya JM: Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 2018, 12(1):558-575.
37. Liu G, Xue C, Zhu P: Removal of Carmine from Aqueous Solution by Carbonated Hydroxyapatite Nanorods. *Nanomaterials* 2017, 7(6):137.
38. Gusmão KAG, Gurgel LVA, Melo TMS, Gil LF: Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: kinetic and equilibrium aspects. *Journal of environmental management* 2013, 118:135-143.
39. Allam K, El Bouari A, Belhorma B, Bih L: Removal of Methylene Blue from Water Using Hydroxyapatite Submitted to Microwave Irradiation. *Journal of Water Resource and Protection* 2016, 8(03):358.
40. El-Zahhar AA, Awwad NS: Removal of malachite green dye from aqueous solutions using organically modified hydroxyapatite. *Journal of environmental chemical engineering* 2016, 4(1):633-638.
41. Nemchi F, Bestani B, Benderdouche N, Belhakem M, de Minorval LC: Adsorption of Supranol yellow 4GL from aqueous solution onto activated carbons prepared from seawater algae. *Adsorption Science & Technology* 2012, 30(1):81-95.
42. Bensalah H, Younssi SA, Ouammou M, Gurlo A, Bekheet MF: Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies. *Journal of environmental chemical engineering* 2020:103807.
43. Wang G, Yang L, Jiang L, Shi M, Wei Z, Zhong W, Li S, Cui J, Wei W: Simple combination of humic acid with biogenic hydroxyapatite achieved highly efficient removal of methylene blue from aqueous solution. *RSC Advances* 2016, 6(72):67888-67897.
44. Eliaz N, Metoki N: Calcium phosphate bioceramics: a review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications. *Materials* 2017, 10(4):334.

45. Obadia L, Triaud F, Dupas C, Pilet P, Lamy B, Bouler J, Grimandi G: Étude comparative des caractéristiques physicochimiques de substituts osseux phosphocalciques. *ITBM-RBM* 2005, 26(5-6):312-318.
46. 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.
47. Peld M, Tõnsuaadu K, Bender V: Sorption and desorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ ions in apatite-aqueous systems. *Environmental science & technology* 2004, 38(21):5626-5631.
48. Mekmene O, Quillard S, Rouillon T, Bouler J-M, Piot M, Gaucheron F: Effects of pH and Ca/P molar ratio on the quantity and crystalline structure of calcium phosphates obtained from aqueous solutions. *Dairy Science & Technology* 2009, 89(3-4):301-316.
49. Aydin I, Imamoglu S, Aydin F, Saydut A, Hamamci C: Determination of mineral phosphate species in sedimentary phosphate rock in Mardin, SE Anatolia, Turkey by sequential extraction. *Microchemical Journal* 2009, 91(1):63-69.
50. Akram M, Ahmed R, Shakir I, Ibrahim WAW, Hussain R: Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural resources. *Journal of materials science* 2014, 49(4):1461-1475.
51. Dissanayake C, Chandrajith R: Phosphate mineral fertilizers, trace metals and human health. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka* 2009, 37(3):153-165.
52. Fernane F, Boudia S, Saouli H: Interactions between calcium phosphate and heavy metal ions in aqueous solution. In: *MATEC Web of Conferences: 2013*. EDP Sciences: 04034.
53. Klein CP, de Blicq-Hogemrst J, Wolket J, De Groot K: Studies of the solubility of different calcium phosphate ceramic particles in vitro. *Biomaterials* 1990, 11(7):509-512.
54. Bohner M: Physical and chemical aspects of calcium phosphates used in spinal surgery. *European Spine Journal* 2001, 10(2):S114-S121.
55. Tung MS: Calcium phosphates: structure, composition, solubility, and stability. In: *Calcium phosphates in biological and industrial systems*. Springer; 1998: 1-19.
56. Canillas M, Pena P, Antonio H, Rodríguez MA: Calcium phosphates for biomedical applications. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 2017, 56(3):91-112.
57. Yang X, Laukkanen J, Torppa A, Enkhzul B, Lkhagvasuren B, Margai D: Mineralogy and Beneficiation of Vein-Type Apatite Rare Earth Element Ore from Mushgia Khudag, Mongolia. In: *Rare Earths Industry*. Elsevier; 2016: 377-392.

58. Cazalbou S, Eichert D, Drouet C, Combes C, Rey C: Minéralisations biologiques à base de phosphate de calcium. *Comptes Rendus Palevol* 2004, 3(6-7):563-572.
59. Zhu C, Anderson G: Environmental applications of geochemical modeling: Cambridge University Press; 2002.
60. Gopi D, Kavitha L, Rajeswari D: Synthesis of pure and substituted hydroxyapatite nanoparticles by cost effective facile methods. *Handbook of Nanoparticles* 2015:1-20.
61. Mizane A, Rehamnia R: Study of some parameters to obtain the P₂O₅ water-Soluble from partially acidulated phosphate rocks (PAPRs) by sulfuric acid. *Phosphorus Research Bulletin* 2012, 27:18-22.
62. Šupová M: Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: a review. *Ceramics international* 2015, 41(8):9203-9231.
63. Singh R, Tolouei R, Tan CY, Aw K, Yeo WH, Sopyan I, Teng WD: Sintering of hydroxyapatite ceramic produced by wet chemical method. In: *Advanced Materials Research: 2011*. Trans Tech Publ: 1856-1861.
64. Nasiri-Tabrizi B, Fahami A, Ebrahimi-Kahrizsangi R: A comparative study of hydroxyapatite nanostructures produced under different milling conditions and thermal treatment of bovine bone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014, 20(1):245-258.
65. 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.
66. Fathi M, Hanifi A: Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol-gel method. *Materials Letters* 2007, 61(18):3978-3983.
67. Thamaraiselvi T, Rajeswari S: Biological evaluation of bioceramic materials-a review. *Carbon* 2004, 24(31):172.
68. Zakaria K: Caractérisation d'un nouveau matériau et valorisation dans les barrières perméables réactives. Ecole centrale de Lille; 2012.
69. Bernard L, Freche M, Lacout J, Biscans B: Preparation of hydroxyapatite by neutralization at low temperature—influence of purity of the raw material. *Powder Technology* 1999, 103(1):19-25.
70. Fihri A, Len C, Varma RS, Solhy A: Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* 2017, 347:48-76.

71. Asha S, Prakash B, Ananth AN, Jose SP, Jayasree R, Rajan M: Bio-compatible carbonate rich colloidal nano hydroxyapatite: extraction and investigations. *Journal of Green Science and Technology* 2015, 2(1):49-55.
72. Stipniece L, Narkevica I, Salma-Ancane K: Low-temperature synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite: Effect of Mg and Sr content. *Journal of the American Ceramic Society* 2017, 100(4):1697-1706.
73. Barinov S, Rau J, Cesaro SN, Ďurišin J, Fadeeva I, Ferro D, Medvecký L, Trionfetti G: Carbonate release from carbonated hydroxyapatite in the wide temperature range. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2006, 17(7):597-604.
74. Beaulieu M, Brasseur H, Dallemagne M, Melon J: Critique des méthodes de minéralisation de l'os. *Archives Internationales de Physiologie* 1950, 57(4):411-418.
75. Beaulieu M, Brasseur H, Dallemagne MJ, Melon J: Critique des Méthodes de Minéralisation de L'Os. *Archives Internationales de Physiologie* 2008, 57(4):411-418.
76. Venkatesan J, Qian ZJ, Ryu B, Thomas NV, Kim SK: A comparative study of thermal calcination and an alkaline hydrolysis method in the isolation of hydroxyapatite from *Thunnus obesus* bone. *Biomedical Materials* 2011, 6(3):035003.
77. LeGeros RZ, LeGeros JP: Dense hydroxyapatite. In: *An introduction to bioceramics*. World Scientific; 1993: 139-180.
78. Beevers C, McIntyre D: The atomic structure of fluor-apatite and its relation to that of tooth and bone material.(With Plates XVI-XVIII.). *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society* 1946, 27(194):254-257.
79. Kay M: RA Young and AS Posner. *Nature Q* 1964, 2(4):1050.
80. Leventouri T: Synthetic and biological hydroxyapatites: crystal structure questions. *Biomaterials* 2006, 27(18):3339-3342.
81. Calderin L, Stott M, Rubio A: Electronic and crystallographic structure of apatites. *Physical Review B* 2003, 67(13):134106.
82. Montel G, Bonel G, Trombe J-C, Heughebaert J-C, Rey C: Progrès dans le domaine de la chimie des composés phosphorés solides à structure d'apatite. Application à la biologie et au traitement des minerais. *Pure and Applied Chemistry* 1980, 52(4):973-987.
83. Salhamen F: Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium: Conditions, quantifications et mécanismes. 2012.
84. Dorozhkin S: Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine. *Materials* 2009, 2(2):399-498.

85. Chappard D, Bizot P, Mabilieu G, Hubert L: Aluminum and bone: Review of new clinical circumstances associated with Al³⁺ deposition in the calcified matrix of bone. *Morphologie* 2016, 100(329):95-105.
86. Lazić S, Zec S, Miljević N, Milonjić S: The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid. *Thermochimica Acta* 2001, 374(1):13-22.
87. Haider A, Haider S, Han SS, Kang I-K: Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review. *Rsc Advances* 2017, 7(13):7442-7458.
88. Dubois GG, Lerch A: HA-TCP Augmented Cage-Role on Fusion in Cervical Spine. In: *Cervical Spine*. Springer; 2016: 179-191.
89. Burstein FD, Cohen SR, Hudgins R, Boydston W: The use of porous granular hydroxyapatite in secondary orbitocranial reconstruction. *Plastic and reconstructive surgery* 1997, 100(4):869-874.
90. Ferraz M, Monteiro F, Manuel C: Hydroxyapatite nanoparticles: a review of preparation methodologies. *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics* 2004, 2(2):74-80.
91. Giannoudis PV, Dinopoulos H, Tsiridis E: Bone substitutes: an update. *Injury* 2005, 36(3):S20-S27.
92. Hou H, Zhou R, Wu P, Wu L: Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite. *Chemical Engineering Journal* 2012, 211:336-342.
93. Mezahi F-Z, Oudadesse H, Harabi A, Le GY, Cathelineau G: Sintering effects on physicochemical properties of bioactivity of natural and synthetic hydroxyapatite. *Journal of the Australasian Ceramic Society* 2011, 47(1):23-27.
94. Kokubo T, Takadama H: How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials* 2006, 27(15):2907-2915.
95. Takadama H, Kokubo T: In vitro evaluation of bone bioactivity. In: *Bioceramics and their clinical applications*. Elsevier; 2008: 165-182.
96. Samavedi S, Whittington AR, Goldstein AS: Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: a review of properties and their influence on cell behavior. *Acta biomaterialia* 2013, 9(9):8037-8045.
97. Chander S, Fuerstenau D: Interfacial properties and equilibria in the apatite-aqueous solution system. *Journal of Colloid and Interface Science* 1979, 70(3):506-516.

98. Elliott JC: Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, vol. 18: Elsevier; 2013.

99. Becker U, Rosso KM, Hochella Jr MF: The proximity effect on semiconducting mineral surfaces: a new aspect of mineral surface reactivity and surface complexation theory? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2001, 65(16):2641-2649.

100. Feng Y, Gong J-L, Zeng G-M, Niu Q-Y, Zhang H-Y, Niu C-G, Deng J-H, Yan M: Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 2010, 162(2):487-494.

101. Skwarek E, Janusz W, Sternik D: The influence of the hydroxyapatite synthesis method on the electrochemical, surface and adsorption properties of hydroxyapatite. *Adsorption Science & Technology* 2017, 35(5-6):507-518.

102. Vieira AP, Santana SA, Bezerra CW, Silva HA, Chaves JA, de Melo JC, da Silva Filho EC, Airoidi C: Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 166(2-3):1272-1278.

103. Wu L, Forsling W, Schindler PW: Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution: 1. Surface protonation at fluorapatite—water interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 1991, 147(1):178-185.

104. Achelhi K: Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux. 2012.

105. Fernane F, Mecherri M, Sharrock P, Hadioui M, Lounici H, Fedoroff M: Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxylapatite particles. *Materials Characterization* 2008, 59(5):554-559.

106. Tonsuaadu K, Gross KA, Plūduma L, Veiderma M: A review on the thermal stability of calcium apatites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2011, 110(2):647-659.

107. Cattini A: Coatings of bioactive glasses and hydroxyapatite and their properties. Limoges; 2013.

108. Akram M, Ahmed R, Shakir I, Ibrahim WAW, Hussain R: Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural resources. *Journal of Materials Science* 2013, 49(4):1461-1475.

109. Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM: Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science* 2014, 209:172-184.

110.Seow TW, Lim CK: Removal of dye by adsorption: a review. *International Journal of Applied Engineering Research* 2016, 11(4):2675-2679.

111.Noroozi B, Sorial GA: Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. *Journal of Environmental Sciences* 2013, 25(3):419-429.

112.Kausar A, Iqbal M, Javed A, Aftab K, Bhatti HN, Nouren S: Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. *Journal of Molecular Liquids* 2018, 256:395-407.

113.Mangel A: Identifying physical and chemical phenomena with gravimetric water sorption analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 2000, 62(2):529-537.

114.Ghorbani M, Seyedin O, Aghamohammadhassan M: Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: A review. *Journal of environmental management* 2020, 254:109814.

115.Sims RA, Harmer SL, Quinton JS: The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide. *Polymers* 2019, 11(3):410.

116.Delle Site A: Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 2001, 30(1):187-439.

117.Ali I: Water treatment by adsorption columns: evaluation at ground level. *Separation & Purification Reviews* 2014, 43(3):175-205.

118.Goel J, Kadirvelu K, Rajagopal C, Garg VK: Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* 2005, 125(1-3):211-220.

119.Mittal A, Mittal J, Malviya A, Kaur D, Gupta V: Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, 343(2):463-473.

120.Meroufel-Zenasni B: Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes. Université de Lorraine; 2015.

121.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.

122.Bazzo A, Adebayo MA, Dias SL, Lima EC, Vaghetti JC, de Oliveira ER, Leite AJ, Pavan FA: Avocado seed powder: characterization and its application for crystal violet

dye removal from aqueous solutions. *Desalination and water treatment* 2016, 57(34):15873-15888.

123.Meroufel B, Benali O, Benyahia M, Benmoussa Y, Zenasni M: Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *J Mater Environ Sci* 2013, 4(3):482-491.

124.Khaniabadi YO, Basiri H, Nourmoradi H, Mohammadi MJ, Yari AR, Sadeghi S, Amrane A: Adsorption of Congo Red Dye from aqueous solutions by montmorillonite as a low-cost adsorbent. *International journal of chemical reactor engineering* 2018, 16(1).

125.Spólnik P, Stopa B, Piekarska B, Jagusiak A, Konieczny L, Rybarska J, Król M, Roterman I, Urbanowicz B, Zięba-Palus J: The Use of Rigid, Fibrillar Congo Red Nanostructures for Scaffolding Protein Assemblies and Inducing the Formation of Amyloid-like Arrangement of Molecules. *Chemical biology & drug design* 2007, 70(6):491-501.

126.Purkait MK, Maiti A, Dasgupta S, De S: Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 145(1-2):287-295.

127.Zhou Y, Ge L, Fan N, Xia M: Adsorption of Congo red from aqueous solution onto shrimp shell powder. *Adsorption Science & Technology* 2018, 36(5-6):1310-1330.

128.Salleh MAM, Mahmoud DK, Karim WAWA, Idris A: Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* 2011, 280(1-3):1-13.

129.Allen S, McKay G, Khader K: Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environmental Pollution* 1989, 56(1):39-50.

130.Crini G, Badot P-M: Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in polymer science* 2008, 33(4):399-447.

131.Sanghi R, Bhattacharya B: Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Coloration Technology* 2002, 118(5):256-269.

132.Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P: Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology* 2001, 77(3):247-255.

133.Iftekhar S, Ramasamy DL, Srivastava V, Asif MB, Sillanpää M: Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. *Chemosphere* 2018, 204:413-430.

134. Yu L, Luo Y-M: The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *Journal of environmental chemical engineering* 2014, 2(1):220-229.
135. Limousin G, Gaudet J-P, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M: Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry* 2007, 22(2):249-275.
136. Basu S, Shivhare U, Mujumdar A: Models for sorption isotherms for foods: a review. *Drying technology* 2006, 24(8):917-930.
137. Giles CH, Smith D, Huitson A: A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* 1974, 47(3):755-765.
138. Giles CH, D'Silva AP, Easton IA: A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science* 1974, 47(3):766-778.
139. Hinz C: Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* 2001, 99(3-4):225-243.
140. Venkatesan J, Quian ZJ, Ryu B, Thomas NV, Kim SK: A comparative study of thermal calcination and an alkaline hydrolysis method in the isolation of hydroxyapatite from Thunnus obesus bone. *Biomedical Materials* 2011, 6(3):035003.
141. Cook EA, Cook JJ: Bone graft substitutes and allografts for reconstruction of the foot and ankle. *Clinics in podiatric medicine and surgery* 2009, 26(4):589-605.
142. Titsinides S, Agrogiannis G, Karatzas T: Bone grafting materials in dentoalveolar reconstruction: a comprehensive review. *Japanese Dental Science Review* 2019, 55(1):26-32.
143. Geetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK: Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review. *Progress in materials science* 2009, 54(3):397-425.
144. Asri R, Harun W, Hassan M, Ghani S, Buyong Z: A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol-gel and electrochemical depositions on biocompatible metals. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2016, 57:95-108.
145. Surmenev RA: A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication. *Surface and Coatings technology* 2012, 206(8-9):2035-2056.
146. Manivasagam G, Dhinasekaran D, Rajamanickam A: Biomedical implants: corrosion and its prevention—a review. *Recent patents on corrosion science* 2010.

147. Shadanbaz S, Dias GJ: Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: a review. *Acta biomaterialia* 2012, 8(1):20-30.
148. Sodhi RN: Application of surface analytical and modification techniques to biomaterial research. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* 1996, 81(3):269-284.
149. Yang J, Cui F, Lee IS: Surface modifications of magnesium alloys for biomedical applications. *Annals of biomedical engineering* 2011, 39(7):1857-1871.
150. Tathe A, Ghodke M, Nikalje AP: A brief review: biomaterials and their application. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 2010, 2(4):19-23.
151. Katti KS: Biomaterials in total joint replacement. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* 2004, 39(3):133-142.
152. Duan K, Wang R: Surface modifications of bone implants through wet chemistry. *Journal of materials chemistry* 2006, 16(24):2309-2321.
153. Rizzi G, Scrivani A, Fini M, Giardino R: Biomedical coatings to improve the tissue-biomaterial interface. *The International journal of artificial organs* 2004, 27(8):649-657.
154. Tang L, Thevenot P, Hu W: Surface chemistry influences implant biocompatibility. *Current topics in medicinal chemistry* 2008, 8(4):270-280.
155. Yang Y, Kim K-H, Ong JL: A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process—an alternative to plasma spraying. *Biomaterials* 2005, 26(3):327-337.
156. Navarro M, Michiardi A, Castano O, Planell J: Biomaterials in orthopaedics. *Journal of the royal society interface* 2008, 5(27):1137-1158.
157. Burg KJ, Porter S, Kellam JF: Biomaterial developments for bone tissue engineering. *Biomaterials* 2000, 21(23):2347-2359.
158. Habibovic P, Barrere F, Van Blitterswijk CA, de Groot K, Layrolle P: Biomimetic hydroxyapatite coating on metal implants. *Journal of the American Ceramic Society* 2002, 85(3):517-522.
159. Oktar FN, Göller G: Sintering effects on mechanical properties of glass-reinforced hydroxyapatite composites. *Ceramics International* 2002, 28(6):617-621.
160. Woodard JR, Hildore AJ, Lan SK, Park C, Morgan AW, Eurell JAC, Clark SG, Wheeler MB, Jamison RD, Johnson AJW: The mechanical properties and osteoconductivity of hydroxyapatite bone scaffolds with multi-scale porosity. *Biomaterials* 2007, 28(1):45-54.

161. Suchanek W, Yashima M, Kakihana M, Yoshimura M: Hydroxyapatite/hydroxyapatite-whisker composites without sintering additives: Mechanical properties and microstructural evolution. *Journal of the American Ceramic Society* 1997, 80(11):2805-2813.

162. Kuroda K, Okido M: Hydroxyapatite coating of titanium implants using hydroprocessing and evaluation of their osteoconductivity. *Bioinorganic Chemistry and Applications* 2012, 2012.

163. Song Y, Shan D, Han E: Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application. *Materials letters* 2008, 62(17-18):3276-3279.

164. De Lange G, Donath K: Interface between bone tissue and implants of solid hydroxyapatite or hydroxyapatite-coated titanium implants. *Biomaterials* 1989, 10(2):121-125.

165. Zhang J, Guan R, Zhang X: Synthesis and characterization of sol-gel hydroxyapatite coatings deposited on porous NiTi alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 2011, 509(13):4643-4648.

166. Lacefield W: Hydroxyapatite coatings. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1988, 523(1):72-80.

167. Zhitomirsky I: Electrophoretic and electrolytic deposition of ceramic coatings on carbon fibers. *Journal of the European Ceramic Society* 1998, 18(7):849-856.

168. Boccaccini AR, Zhitomirsky I: Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2002, 6(3):251-260.

169. Hornberger H, Virtanen S, Boccaccini A: Biomedical coatings on magnesium alloys—a review. *Acta biomaterialia* 2012, 8(7):2442-2455.

170. Cleries L, Fernandez-Pradas J, Morenza J: Behavior in simulated body fluid of calcium phosphate coatings obtained by laser ablation. *Biomaterials* 2000, 21(18):1861-1865.

171. Bao Q, Chen C, Wang D, Ji Q, Lei T: Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films. *Applied Surface Science* 2005, 252(5):1538-1544.

172. Herman H, Sampath S: Thermal spray coatings. In: *Metallurgical and ceramic protective coatings*. Springer; 1996: 261-289.

173. Heimann RB: Plasma-spray coating: principles and applications: John Wiley & Sons; 2008.

- 174.Li C-J, Yang G-J, Li C-X: Development of particle interface bonding in thermal spray coatings: a review. *Journal of thermal spray technology* 2013, 22(2-3):192-206.
- 175.Schneider KE, Belashchenko V, Dratwinski M, Siegmann S, Zagorski A: Thermal spraying for power generation components: John Wiley & Sons; 2006.
- 176.Rodriguez RMP, Paredes RS, Wido SH, Calixto A: Comparison of aluminum coatings deposited by flame spray and by electric arc spray. *Surface and Coatings Technology* 2007, 202(1):172-179.
- 177.Pawlowski L: The science and engineering of thermal spray coatings: John Wiley & Sons; 2008.
- 178.Davis JR: Handbook of thermal spray technology: ASM international; 2004.
- 179.Gerdeman DA, Hecht NL: Arc plasma technology in materials science, vol. 3: Springer Science & Business Media; 2012.
- 180.Higuera V, Belzunce F, Carriles A, Poveda S: Influence of the thermal-spray procedure on the properties of a nickel-chromium coating. *Journal of materials science* 2002, 37(3):649-654.
- 181.Amin S, Panchal H: A review on thermal spray coating processes. *transfer* 2016, 2(4).
- 182.Sidhu T, Prakash S, Agrawal R: State of the art of HVOF coating investigations— A review. *Marine Technology Society Journal* 2005, 39(2):53-64.
- 183.Newbery A, Grant P, Neiser R: The velocity and temperature of steel droplets during electric arc spraying. *Surface and Coatings Technology* 2005, 195(1):91-101.
- 184.Sun F: Caractérisation de revêtements de silicate de lanthane de structure apatite dopé au magnésium réalisés par projection plasma en vue d'application comme électrolyte de pile à combustible de type IT-SOFC. 2010.
- 185.Lugscheider E, Weber T, Knepper M, Vizethum F: Production of biocompatible coatings by atmospheric plasma spraying. *Materials Science and Engineering: A* 1991, 139:45-48.
- 186.Berndt C, Hasan F, Tietz U, Schmitz K-P: A review of hydroxyapatite coatings manufactured by thermal spray. In: *Advances in calcium phosphate biomaterials*. Springer; 2014: 267-329.
- 187.Kucuk A, Berndt C, Senturk U, Lima R, Lima C: Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. I: Four point bend test. *Materials Science and Engineering: A* 2000, 284(1-2):29-40.

- 188.Vardelle M, Vardelle A, Besson J, Fauchais P: Corrélations entre les propriétés des dépôts et les conditions de fonctionnement d'une installation de projection plasma: un exemple, l'alumine γ . *Revue de Physique Appliquée* 1981, 16(8):425-434.
- 189.Cheang P, Khor K: Addressing processing problems associated with plasma spraying of hydroxyapatite coatings. *Biomaterials* 1996, 17(5):537-544.
- 190.Gross K, Berndt C: Thermal processing of hydroxyapatite for coating production. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials* 1998, 39(4):580-587.
- 191.Figueiredo M, Fernando A, Martins G, Freitas J, Judas F, Figueiredo H: Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone. *Ceramics International* 2010, 36(8):2383-2393.
- 192.Lal R: Encyclopedia of soil science, vol. 2: CRC Press; 2006.
- 193.Kosmulski M: pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009, 337(2):439-448.
- 194.Pansu M, Gautheyrou J: Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods: Springer Science & Business Media; 2007.
- 195.Baccar R, Sarrà M, Bouzid J, Feki M, Blánquez P: Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal* 2012, 211:310-317.
- 196.Lagergren E, Over P: Comparing interactive information retrieval systems across sites: The TREC-6 interactive track matrix experiment. In: *Proceedings of the 21st annual international ACM SIGIR conference on Research and development in information retrieval: 1998*. ACM: 164-172.
- 197.Ho Y-S, McKay G: Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry* 1999, 34(5):451-465.
- 198.Barthelemy K: Adsorption des anions phosphate par des composés ferriques en vue du traitement des eaux usées: approche en réacteur homogène et en mode hydrodynamique contrôlé. Université de Lorraine; 2012.
- 199.Abdellahi E: Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates: application au traitement des eaux. 2012.
- 200.Foroughi-Dahr M, Abolghasemi H, Esmaili M, Shojamoradi A, Fatoorehchi H: Adsorption characteristics of Congo red from aqueous solution onto tea waste. *Chemical Engineering Communications* 2015, 202(2):181-193.

- 201.Langmuir I: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society* 1918, 40(9):1361-1403.
- 202.Freundlich H: Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1907, 57(1):385-470.
- 203.Koshy P, Abdullah H, Idris M, Lee T: Syntheses of hydroxyapatite from natural sources. *Heliyon* 2019, 5(5).
- 204.Ooi C, Hamdi M, Ramesh S: Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceramics International* 2007, 33(7):1171-1177.
- 205.Kannan S, Vieira S, Olhero S, Pina S, e Silva OdC, Ferreira J: Synthesis, mechanical and biological characterization of ionic doped carbonated hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate mixtures. *Acta Biomaterialia* 2011, 7(4):1835-1843.
- 206.Barinov SM, Rau JV, Cesaro SN, Durisin J, Fadeeva IV, Ferro D, Medvecký L, Trionfetti G: Carbonate release from carbonated hydroxyapatite in the wide temperature range. *Journal of materials science Materials in medicine* 2006, 17(7):597-604.
- 207.Asha S, Prakash B, Ananth AN, Jose S, Jayasree RS, Rajan MAJ: Bio-Compatible Carbonate Rich Colloidal Nano Hydroxyapatite: Extraction and Investigations. *Journal of Green Science and Technology* 2015, 2(1):49-55.
- 208.Karamian E, Khandan A, Eslami M, Gheisari H, Rafiaei N: Investigation of HA nanocrystallite size crystallographic characterizations in NHA, BHA and HA pure powders and their influence on biodegradation of HA. In: *Advanced Materials Research: 2014*. Trans Tech Publ: 314-318.
- 209.Zainon I, Alwi N, Abidin M, Haniza H, Ahmad M, Ramli A: Physicochemical properties of hydroxyapatite extracted from fish scales. In: *Advanced Materials Research: 2012*. Trans Tech Publ: 235-239.
- 210.Gergely G, Wéber F, Lukács I, Tóth AL, Horváth ZE, Mihály J, Balázs C: Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell. *Ceramics International* 2010, 36(2):803-806.
- 211.Londoño-Restrepo SM, Ramirez-Gutierrez CF, del Real A, Rubio-Rosas E, Rodriguez-García ME: Study of bovine hydroxyapatite obtained by calcination at low heating rates and cooled in furnace air. *Journal of materials science* 2016, 51(9):4431-4441.
- 212.Londoño-Restrepo S, Jeronimo-Cruz R, Rubio-Rosas E, Rodriguez-García M: The effect of cyclic heat treatment on the physicochemical properties of bio hydroxyapatite from bovine bone. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2018, 29(5):52.

213.Londoño-Restrepo SM, Rincón-Londoño N, Contreras-Padilla M, Millan-Malo BM, Rodriguez-Garcia ME: Morphological, structural, thermal, compositional, vibrational, and pasting characterization of white, yellow, and purple Arracacha lego-like starches and flours (*Arracacia xanthorrhiza*). *International journal of biological macromolecules* 2018, 113:1188-1197.

214.Robinson L, Salma-Ancane K, Stipniece L, Meenan B, Boyd A: The deposition of strontium and zinc Co-substituted hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2017, 28(3):51.

215.Pang YX, Bao X: Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society* 2003, 23(10):1697-1704.

216.Ozawa M, Suzuki S: Microstructural development of natural hydroxyapatite originated from fish-bone waste through heat treatment. *Journal of the American Ceramic Society* 2002, 85(5):1315-1317.

217.Palard M: Synthèse et frittage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicatées. Limoges; 2007.

218.Kumar R, Prakash KH, cheang P, Khor KA: Temperature Driven Morphological Changes of Chemically Precipitated Hydroxyapatite Nanoparticles. *Langmuir* 2004, 20:5196-5200.

219.Ozyegin LS, Oktar FN, Goller G, Kayali ES, Yazici T: Plasma-sprayed bovine hydroxyapatite coatings. *Materials Letters* 2004, 58(21):2605-2609.

220.Barka N, Qourzal S, Assabbane A, Nounah A, Yhya A-i: Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *Journal of Environmental Sciences* 2008, 20(10):1268-1272.

221.Wang S, Wang F, Liao Z, Wang Q, Tyagi R, Liu W: Tribological behaviour of titanium alloy modified by carbon-DLC composite film. *Surface Engineering* 2015, 31(12):934-941.

222.Demnati I: Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux. 2011.

223.Derradji FZ, Labaiz M, Bououdina M, Ourdjini A, Montagne A, Iost A: Porous plasma sprayed bioceramic (Ca₁₀ (PO₄)₆ (OH)₂) coated Ti6Al4V: morphological, adhesion and tribological studies. *Materials Research Express* 2019, 6(9):095401.

224. Tomaszek R, Pawlowski L, Gengembre L, Laureyns J, Le Maguer A: Microstructure of suspension plasma sprayed multilayer coatings of hydroxyapatite and titanium oxide. *Surface and Coatings technology* 2007, 201(16-17):7432-7440.
225. Ghorbel HF, Guidara A, Danlos Y, Bouaziz J, Coddet C: Synthesis and characterization of alumina-fluorapatite coatings deposited by atmospheric plasma spraying. *Materials Letters* 2016, 185:268-271.
226. Doke K, Yusufi M, Joseph R, Khan E: Comparative adsorption of crystal violet and congo red onto ZnCl₂ activated carbon. *Journal of Dispersion Science and Technology* 2016, 37(11):1671-1681.
227. Akbal F, Kuleyin A, Karatas M, Dursun S, Argun ME: Environmental Progress & Sustainable Energy.
228. Lagergren S: Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens Handlingar* 1898, 24:1-39.
229. Ho Y-S, McKay G: Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection* 1998, 76(2):183-191.
230. Gong R, Zhu S, Zhang D, Chen J, Ni S, Guan R: Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile. *Desalination* 2008, 230(1-3):220-228.
231. Fortas W, Djelad A, Hasnaoui M, Sassi M, Bengueddach A: Adsorption of gentian violet dyes in aqueous solution on microporous AlPOs molecular sieves synthesized by ionothermal method. *Materials Research Express* 2018, 5(2):025018.
232. Lairini S, El Mahtal K, Miyah Y, Tanji K, Guissi S, Boumchita S, Zerrouq F: The adsorption of Crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*Solanum tuberosum*): equilibrium and kinetic studies. 2017.
233. Aljeboree AM: Adsorption of crystal violet dye by Fugas Sawdust from aqueous solution. *International Journal of ChemTech Research* 2016, 9(3):412-423.
234. Miyah Y, Lahrichi A, Idrissi M, Boujraf S, Taouda H, Zerrouq F: Assessment of adsorption kinetics for removal potential of crystal violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 2017, 23(1):20-28.
235. Qin J, Qiu F, Rong X, Yan J, Zhao H, Yang D: Adsorption behavior of crystal violet from aqueous solutions with chitosan–graphite oxide modified polyurethane as an adsorbent. *Journal of Applied Polymer Science* 2015, 132(17).

236. Bertolini TCR, Izidoro JC, Magdalena CP, Fungaro DA: Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto zeolites from coal fly and bottom ashes. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry* 2013, 5(3):179-191.

237. Ma W, Song X, Pan Y, Cheng Z, Xin G, Wang B, Wang X: Adsorption behavior of crystal violet onto opal and reuse feasibility of opal-dye sludge for binding heavy metals from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 2012, 193:381-390.

238. Bellir K, Bouziane IS, Boutamine Z, Lehocine MB, Meniai A: Sorption study of a basic dye "Gentian violet" from aqueous solutions using activated bentonite. *Energy Procedia* 2012, 18:924-933.

239. Mohanty K, Naidu JT, Meikap B, Biswas M: Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk. *Industrial & engineering chemistry research* 2006, 45(14):5165-5171.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Diffraction de rayons X

La méthode de diffraction des rayons X est une technique classique très perfectionnée pour l'identification et la caractérisation de la structure des matériaux. Les informations viennent des développements de techniques initiées de Bragg, dans lesquelles on utilise un monocristal comme réseau de diffraction et un faisceau de rayon x monochromatique pour produire le schéma de diffraction. On fait tourner le monocristal par rapport au faisceau, et on observe et on enregistre électriquement le schéma de diffraction pour chaque orientation du cristal. Le schéma de diffraction est ensuite analysé par un ordinateur qui fait partie intégrante du diffractomètre, et les résultats sont présentés sous forme d'une carte structurale détaillée de la maille élémentaire du cristal montrant les emplacements relatifs de tous les atomes qu'elle contient. L'appareillage constitué par générateur à haute tension, courant, tube d'anode, un refroidisseur à l'eau, détecteur et enregistreur de diffractogramme ou de spectre.

ANNEXE 2 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique nous a permis de déterminer l'empreinte digitale chimique de nos matériaux qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Dont, un spectre IR se constitue par le tracé de l'absorbance d'un photon en fonction de son nombre d'onde. Le nombre d'onde, unité le plus couramment utilisé en spectrométrie IR, a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence et donc à l'énergie du rayonnement absorbé. Ce dernier va dépendre de la liaison elle-même (C-H, C-O, C-C,...). Ainsi, une molécule donnée va présenter plusieurs longueurs d'onde d'absorption caractéristiques dans le spectre infrarouge.

Le principe de la spectroscopie IR consiste à sonder la matière au moyen d'un rayonnement IR (entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}) et à analyser en retour l'absorption du rayonnement émis par les molécules. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Ces dernières, en réponse, se mettent à vibrer.

ANNEXE 3 : Granulométrie Laser

Granulométrie laser est une technique de mesure de la taille des particules pour des matériaux allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs millimètres. La diffraction laser mesure les distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs. Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la

taille des particules qui ont créé l'image de diffraction. La taille des particules représente le diamètre de la sphère équivalente ayant même volume que la particule.

ANNEXE 4 : La spectrométrie par fluorescence X (XRF)

La spectrométrie par fluorescence X ou XRF est une technique analytique permettant d'obtenir des analyses quantitatives élémentaires. L'échantillon est bombardé par des photons émis d'un tube à rayon X. Des électrons appartenant aux couches internes des atomes sont alors éjectés. Il s'agit de la phase d'absorption du rayonnement primaire. Les atomes du matériau ainsi ionisés par leur électron 'manquant' se trouvent en état instable. Les couches internes de ces atomes se réorganisent afin de tendre vers un état plus stable. Les électrons des couches plus externes supérieures combleront les couches internes insaturées, il s'agit de la phase d'émission (faisceau de rayon X secondaire émis). Cette relaxation électronique libère une énergie sous la forme d'un photon caractéristique pour chaque atome et pour chaque transition de chaque atome. Ces photons peuvent être détectés par un compteur qui va permettre d'identifier l'atome en fonction de son énergie. Du flux de photons reçus, l'analyseur peut aussi déduire en temps réel la concentration correspondante. Lorsque les photons sont traités séquentiellement, il s'agit d'une analyse dispersive en énergie.

ANNEXE 5 : Microscopie électronique à transmission

En microscopie électronique à transmission (SEM : Scanning Electron Microscopy), un fin faisceau d'électrons dont l'énergie peut varier de quelques centaines d'eV à 40 keV est focalisé à la surface de l'échantillon, qu'il balaye selon une trame de lignes parallèles. Sous l'impact de ce faisceau d'électrons, de diverses interactions électrons-matière résultent l'émission de différents signaux. Ces derniers sont collectés pour former une image de la surface de l'objet à observer, ou pour faire une analyse chimique de cette même surface. Les trois signaux généralement collectés sont les électrons secondaires qui ont une énergie de 0 à 50 eV, les électrons rétrodiffusés qui ont une énergie élevée voisine de l'énergie du faisceau incident, et les photons X caractéristiques de la chimie de l'échantillon (analyse chimique).

ANNEXE 6 : ATG/ATD

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre l'évolution de la variation de poids d'un échantillon soumis à un programme de température et maintenu sous une atmosphère donnée (oxydante, inerte, hydratante...) en fonction de temps et de température. Cette caractérisation fournit des informations sur les aspects cinétiques des réactions chimiques, le mécanisme de dégradation, dénaturation et dégradation. Ces divers phénomènes seront observés sous forme d'une diminution de masse sur le signal du pourcentage de masse, et d'un pic sur le signal de la dérivée. En effet, la perte de masse est reliée à l'évaporation ou à

la destruction des liaisons chimiques, qui donnent lieu à des dégagements de produits volatils (eau, solvant).

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode que nous avons utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (te) et une référence (tr) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps et de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (figure-19-). D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre la cristallisation, l'oxydation et certaines de décompositions se caractérisent par des pics exothermiques.

