

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université : Dr Moulay taher Saida

جامعة مولاي الطاهر سعيدة

Faculté : Technologie

كلية التكنولوجيا

Département : Génie des procédés

قسم هندسة الطرائق



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme Master

En Génie des Procédés

Option: Génie Matériaux

Présenté par :

MAALOUM abderrahman

DRICI raid mohamed islem

L'élimination d'un colorant A partir d'un composite

Soutenue Le 24/06/2024

Devant le jury composé de :

Adjdir mehdi

Professeur

Université Dr. MOULAY Taher

Président

Mohamed boudinar

MCB

Université Dr. MOULAY Taher

Rapporteur

Ghali Mohamed

Professeur

Université Dr. MOULAY Taher

Examineur

Année Universitaire : 2023-2024

Remerciements

En premier, nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la santé, le courage et la patience pour terminer ce travail.

Nous tenons à remercier également les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner et juger ce travail :

Pr. Ghali Noureddine et Pr. Adjdir Mehdi

Recevez ici nos sincères remerciements pour la confiance, les conseils que vous nous avez accordés tout le long de ce travail. Merci pour votre encadrement, votre disponibilité et votre gentillesse

Dr .Boudinar Mohamed

*Nous réservons un remerciement très chaleureux à **Dr. ADJDIR MEHDI**.
Pour son encouragement et son soutien durant l'année universitaire.*

*À **Dr. DAUDI. Soufiane** pour son aide précieuse*

*Nous remercions aussi l'équipe du laboratoire de recherche de deux départements de Génie des Procédés et de Chimie
(**Mme DJELLOULI Zahra et Mr BENMHAMED**).*

Je remercie enfin tous ceux qui n'ont pas été cités dans ces quelques lignes et qui ont contribué de près ou de loin par leur aide au bon déroulement de ce travail.

Dédicace

C'est avec toute l'ardeur de mes sentiments que je dédie ce modeste travail qui est le fruit de ma profonde reconnaissance

À

La lumière et le pilier de ma vie mes cher parents Wahiba et Abdelkarim, qu'Allah les garde et les protège.

à ma chère sœur Maaloum hanae

à mes très cher amis Nouredine Nasri et Maazouz Aboubakre

à toutes ma familles MAALOUM

Tous mes êtres chers dont je ressens la joie et l'amour.

Abderrahmane

Dédicace

*C'est avec une profonde gratitude et un amour immense que je
dédie ce mémoire*

À

*Mes chers parents Boudali et Khadija, que Allah les garde et
les protège.*

à ma chère sœur Drici Loubna

à mon frère Drici Younes

*et à tous mes êtres chers dont je ressens la joie et l'amour, dont le
soutien*

*indéfectible et l'affection constante m'ont porté tout au long de
ce voyage*

Raid islem

Liste des figures

N° de Figure	Titre de figure	N° de Page
CHAPITRE I		
I.1	Surfaces d'un cristal d'Hydroxyapatite	4
I.2	Projection sur le plan de base (001) de la maille de HAP selon Yong	4
I.3	quelques sources d'hydroxyapatite naturelle	6
I.4	synthèse de l'hydroxyapatite par méthode Hydrothermale	8
I.5	méthode sol-gel	9
I.6	méthode précipitation	10
I.7	L 'environnement des deux types de sites calcium et la structure cristalline hexagonale de HAP ⁵	11
I.8	Structure monoclinique d'une HAp.	14
I.9	Implants dentaires	15
I.10	joint artificiel	16
CHAPITRE II		
II.1	Schéma représentant les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant	18
II.2	illustration schématique du mécanisme de base d'un processus photocatalytique hétérogène sous lumière solaire	19
II.3	Principe de la photocatalyse	21
II.4	Effet du flux photonique sur la vitesse de dégradation des polluants par photocatalyse	24
II.5	Structures cristallines du TiO ₂ , (a : anatase), (b : rutile)	28

N° de figure	Titre de figure	N° de Page
	CHAPITRE III	
III.1	Préparation de solution A	30
III.2	Préparation de solution B	31
III.3	7ppm de BM	32
III.4	la structure moléculaire du bleu de méthylène	32
III.5	spectrophotomètre UV-Visible	34
III.6	Spectre d'adsorption de bleu de méthylène	34
III.7	Courbe d'étalonnage de BM	35
III.8	le titrage	36
III.9	la filtration	36
III.10	le séchage à 100°C	37
III.11	La calcination à 900°C	37
III.12	La poudre d'HAP après la calcination	37
III.13	schéma représentant les étapes de préparation de HAPs	38
III.14	les masses après le broyage	39
III.15	pendant 2heure de calcination	40
III.16	les solutions préparées	40
III.17	le montage de photocatalyse	41
III.18	Schéma représentatif du phénomène de DRX	42
III.19	Diffractogramme de l'hydroxyapatite	42
III.20	Schéma représentatif du phénomène de MEB	45
III.21	Image MEB de la poudre de HAP synthétique	45
III.22	Schéma représentatif du phénomène de IR	46
III.23	Spectre infrarouge (IR) de HAP	47

N° de figure	Titre de figure	N° de Page
	CHAPITRE IV	
IV.1	Schéma de la synthèse des HAP naturels	51
IV.2	DRX de HAP après calcination à 900 C°	52
IV.3	Diffractogramme de l'hydroxyapatite synthétique Hap	53
IV.4	Spectre IR d'hydroxyapatite Synthétique	54
IV.5	Spectre IR d'hydroxyapatite naturel	55
IV.6	dégradation de BM par photocatalyse . Conditions: %massique de zinc 15% et T= 20°.	57
IV.7	les rendements de dégradation de BM pour chaque pourcentage massique(10%,15%,20%)	58
IV.8	Dégradation de BM photocatalyse. Conditions:, pH=basique et T= 20°C.	59
IV.9	les rendements de dégradation de BM pour chaque pourcentage massique(10%,15%,20%)	60
IV.10	Dégradation de BM par photocatalyse. Conditions: pH=basique et T= 20°C.	61
IV.11	les rendements de dégradation de BM pour chaque pourcentage massique(10%,15%,20%)	62
IV.12	les rendements de photocatalyse après le recyclage	63

Liste des tableaux

NUM DE TAB	CHAPITRE I	n N° de page
I.1	Propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite et autres matériaux.	14
	CHAPITRE II	
II.1	Propriétés physiques des différents TiO ₂ commerciaux et synthétisés	28
	CHAPITRE III	
III.1	les Caractéristiques du bleu de méthylène	33
	CHAPITRE IV	
IV.1	Etude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante.	56
IV.2	Etude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante. Pourcentage massique de zinc 10%	58
IV.3	Etude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante. Pourcentage massique de zinc 20%	58
IV.4	Etude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante. Pourcentage massique de zinc 15%	59
IV.5	Etude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante. Pourcentage massique de zinc 10%	60
IV.6	Etude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante. Pourcentage massique de zinc 20%	60
IV.7	Etude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante. Pourcentage massique de zinc 15%	61
IV.8	Etude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante. Pourcentage massique de zinc 15%	61
IV.9	Etude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante. Pourcentage massique de zinc 20%	62
IV.10	les rendements de photocatalyse après le recyclage	63

Liste d'abréviation

Abréviation	Signification
HAP	Hydroxyapatite Phosphocalcique
HAP-s	Hydroxyapatite synthétisé par Ca(OH)_2
HAP-n	Hydroxyapatite naturelle
HAP-Zn	Hydroxyapatite synthétique par ZnCl_2
IR	Infra-Rouge
IRTF	spectres Infrarouges par Transformée de Fourier
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
BM	Bleu de méthylène
Ca/P	calcium sur phosphore
Ads	Adsorbé
H ⁺	Trou positif
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE..... 01

PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I :

Généralités Sur Les Hydroxyapatite

I.-1- Introduction	03
I. -2- L'hydroxyapatite	03
I.-3- Le phosphate de calcium	03
I.-4- Structure de l'Hydroxyapatite.....	04
I.-5- Méthode d'élaboration	06
I.-5-1- Hydroxyapatite naturelle	06
I.-5-2- Hydroxyapatite synthétique.....	07
I.-5-2-1- Synthèse par voie Solide (sèche)	07
I.5-2-2- Méthode hydrothermale.....	07
I.5-2-3- Méthode sol-gel.....	08
I.-5-2-4- Méthode par précipitation	08
I.5-2-4-a- Première type	09
I.5-2-4-b- Deuxième type	09
I.-6- Propriétés de L'Hydroxyapatite	10
I.-6-1- Les propriétés physico-chimiques	10
I.-6-1-1- Stabilité Thermique	12
I.-6-1-2- Stabilité en milieu neutre ou alcalin	12
I.-6-1-3- Stabilité sous rayonnement radioactif.....	13
I.-6-3- Propriétés structurales	13
I.-6-4- Propriétés mécaniques	14
I.-7- Domaines d'application HAp	14

I.-7-1-Applications médicales.....	14
I.-7-2-Applications dans le domaine industriel, environ-archéologique et climato-paléontologique	16
I.-7-3-Application en catalyse.....	16
I.-7-4-Autres applications chimiques	17

CHAPITRE II :

La photocatalyse

II.-1- Définition de photocatalyse	18
II.-2-Mécanismes physico-chimiques fondamentaux de la photocatalyse	19
II.-3- Principe de fonctionnement de photocatalyse	19
II.-4- Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène	20
II.-5-Applications de la photocatalyse.....	20
II.-6-Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	21
II.-7-Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	22
II.-8-Différents photocatalyseur.....	25
II.-9-Activité photocatalytique de ZnO	26
II.9-1- Dans L’UV	26
II.9-2- dans le visible	26
II.9-2-1-Par le dopage.....	26
II.9-2-2- Par création d’hétérojonction.....	26
II.-10-Activité Photocatalytique des ZnO/AIZS.....	27
II.-11-Le dioxyde de titane	27

PARTIE 02 : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III :

Méthodes de synthèses et techniques de caractérisations

III.-1-Introduction.....	29
III.-2-Méthode et matériel.....	29

III.2-1-Produit utilisée	29
III.-2-2-Matériels et appareillage	29
III.-2-2-1-Matériel utilisé	29
III.-2-2-2-Appareillage utilisée	30
III.-3-Préparation des solutions	30
III.-4-Synthèse d'hydroxyapatite	35
III.-5-Préparation de catalyse	39
III.-6-Procédure expérimentale par photocatalyse	40
III.-7-Méthode d'analyse	42
III.7-1-Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)	42
III.7-2- La spectroscopie UV-visible	44
III.7-3-Spectrométrie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	46
III.7-4-Spectroscopie UV d'échantillons solides	47

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions

IV-1-Introduction	49
IV-2-HAP naturel	49
IV-3 -Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)	50
IV-4 -Analyse par Spectroscopieinfrarouge	56
IV-6 - Résultats de Photocatalyse	58
IV-7 –Recyclage	63
Conclusion	64
Conclusion générale	65
Références bibliographiques	66
Résumé	73

Introduction générale

Les industries qui consomment l'eau en grandes quantités, on trouve l'industrie textile qui génère une pollution importante en eaux par leur coloration intense, la présence des colorants un problème fatal, un certain pourcentage reste toujours dans l'effluent et puisque la moindre quantité présente dans l'effluent est automatiquement perçue par l'œil humain, une décoloration totale de ces effluents avant de les rejeter dans le milieu naturel est nécessaire [1]

Plusieurs techniques physico-chimiques ont été employées pour l'élimination des colorants, telles que coagulation-floculation, l'oxydation chimique, la séparation membranaire, traitement biologique...etc. Depuis quelques décennies et par le coût très élevé des produits industriels fait nécessité de penser à des techniques avec une efficacité avérée et avec un moindre coût. Dans le but de traitement des eaux usées pour éliminer les colorants. Parmi ceux-ci, figurent l'adsorption sur charbon actif, les techniques membranaires, la coagulation – floculation, l'oxydation traditionnelle ainsi que le traitement par voie biologique. Ces procédés ne donnent pas une totalité d'élimination des colorants. Il devient donc nécessaire de développer des méthodes plus efficaces pour le traitement des effluents textiles, permettant une minéralisation complète[2]

Les Procédés d'Oxydations Avancées (POA) sont des méthodes qui reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$ qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire $\text{OH}\cdot$ par différentes techniques^[2]

Parmi celles-ci, on retrouve la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur le dioxyde de titane, qui s'est révélée comme un moyen potentiel pour l'élimination des micropolluants présents dans l'eau. [1-2]. La photocatalyse hétérogène est un procédé qui a développé rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'eau. Ses principaux avantages sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible

consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants [1-2]

Le but de notre travail est dévisé en deux grands partie ,premièrement de synthétiser des biomatériaux à base de l'hydroxyapatite comme catalyseur et comparer leur comportement structural avec l'hydroxyapatite commerciale afin de l'appliquer sur l'élimination d'un colorant textile en particulier le bleu de méthyle (BM) par photocatalyse..en appliquant les techniques de caractérisation (DRX et IRTF).

Dans le but de ce travail ,le manuscrit est constitué de quatre volet :

Dans le premier Chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur généralités de l'hydroxyapatite, sa structure, ces propriétés et ces domaines d'application.

Le deuxième Chapitre consiste à une partie consernat la généralité sur le phénomène de photocatalyse en figurant tous les étapes et le domaine d'application.

Le troisième chapitre présente la description de la méthode expérimentale de synthèse de différentes hydroxyapatites naturels et commerciales, et le principe des différentes techniques de caractérisation utilisées (IR; DRX;UV-VISIBLE;UV-SOLIDE) ainsi que la préparation des catalyse pour le phénomène de la photocatalyse dans le but d'élimination de bleu méthylène.

Dans le quatrième chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenues lors de la dégradation de ce colorant par le procédé photocatalyse.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous regroupons l'essentiel des différents résultats obtenu

PARTIE A

ÉTUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

Généralités sur les Hydroxyapatites

I.-1-Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons une revue de la littérature sur l'hydroxyapatite, en commençant par la présentation de l'hydroxyapatite, sa structure et de ses propriétés cristallines. Ensuite, nous citons les différentes méthodes de synthèse de ce matériau et leur domaine d'application

I. -2-HYDROXYAPATITE :

Les Hydroxyapatite (HAP) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie[1]. Les HAP biologiques sont les phosphates de calcium cristallins les plus fréquents [2], premier constituant minéral des os, de l'émail dentaire et de la dentine, ils sont très modulables en terme de composition et morphologie. Les HAP synthétiques, souvent utilisées en tant que biomatériau, ont également un nombre d'applications croissantes en tant que catalyseur hétérogène pour un certain nombre de réactions organiques importantes. Afin de mieux cerner le fonctionnement de ces matériaux qui présentent souvent une réactivité basique atypique mais très intéressante en terme de conversion et de sélectivité, il faut s'intéresser aux différents paramètres (structure, substitution, stœchiométrie...) qui font de ce matériau un système singulier tant pour des applications en catalyse hétérogène que dans divers autres domaines. [3]

I.-3-Phosphates de calcium :

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

Ils forment une famille de composés chimiques de structures et de compositions variables, ils peuvent apparaître sous différentes formes : hydratés, hydroxydes ou anhydres (L. El Hammari.,2007). [4]

I.-4-Structure de Hydroxyapatite :

La forme apatitique la plus connue est la fluor apatite de forme idéale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$; Lorsque les ions fluor sont substitués par des ions OH^- dans la fluor apatite, on obtient l'Hydroxyapatite, dont la maille cristalline contient un motif $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. [5]

L'Hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal, groupe spatial $\text{P6}_3/\text{m}$, qui résulte d'un empilement de groupements PO_4 , qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c dans lesquels se localisent les ions Ca^{2+} [6], représenté dans la figure 1

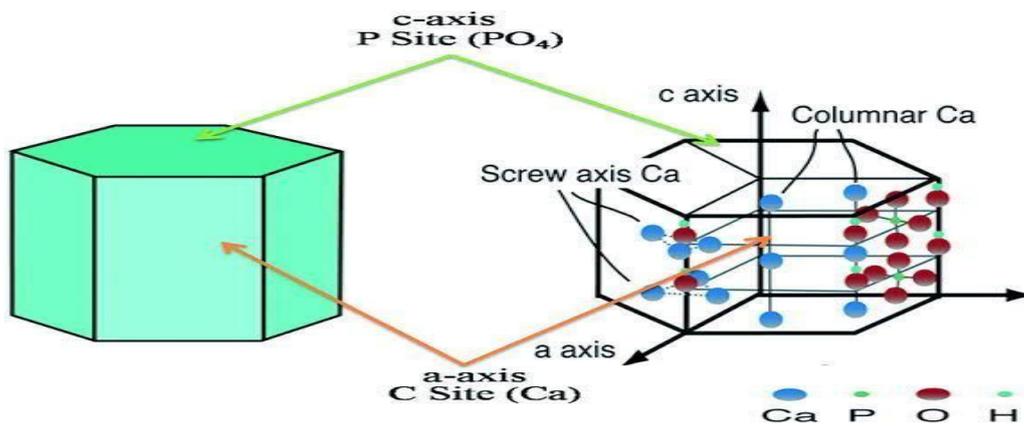


Figure I-1 : Surfaces d'un cristal d'Hydroxyapatite. [7]

La dimension de la maille élémentaire de l'Hydroxyapatite est : $a = b = 9,432 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$

La cristallinité décrit l'organisation du cristal, qui est à la fois affectée par sa taille et sa pureté. [8] La maille cristalline de l'Hydroxyapatite est représentée sur la figure :

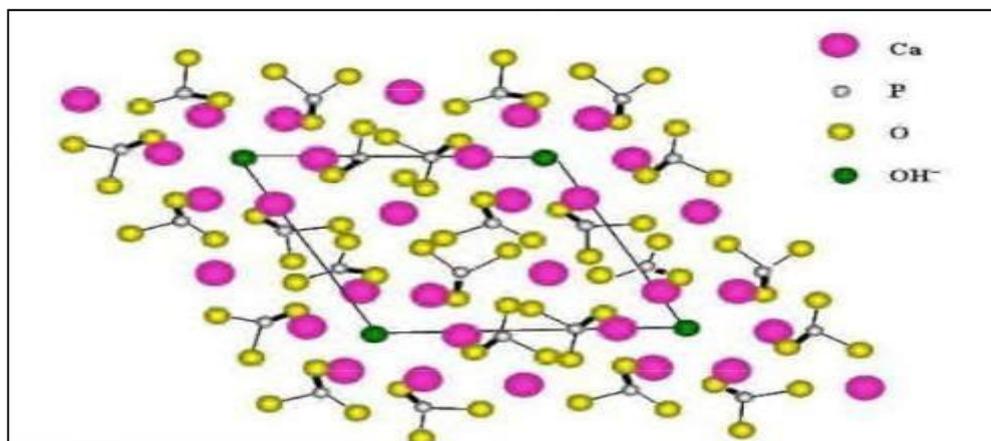
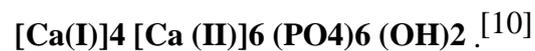


Figure I-2 : Projection sur le plan de base (001) de la maille de HAP selon Yong. [9]

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



I.-5-METHODE D'ELABORATION :

L'hydroxyapatite peut être d'origine naturelle ou synthétique. Elle est préparée par plusieurs méthodes :

I.-5-1-Hydroxyapatite Naturelle :

Il existe deux types de source d'apatites : une biologique comme l'os, les dents, les coquilles d'œufs, Les coquillages et une autre obtenue à partir de dépôts minéraux comme les roches de phosphate tel que le phosphate noir. [11]

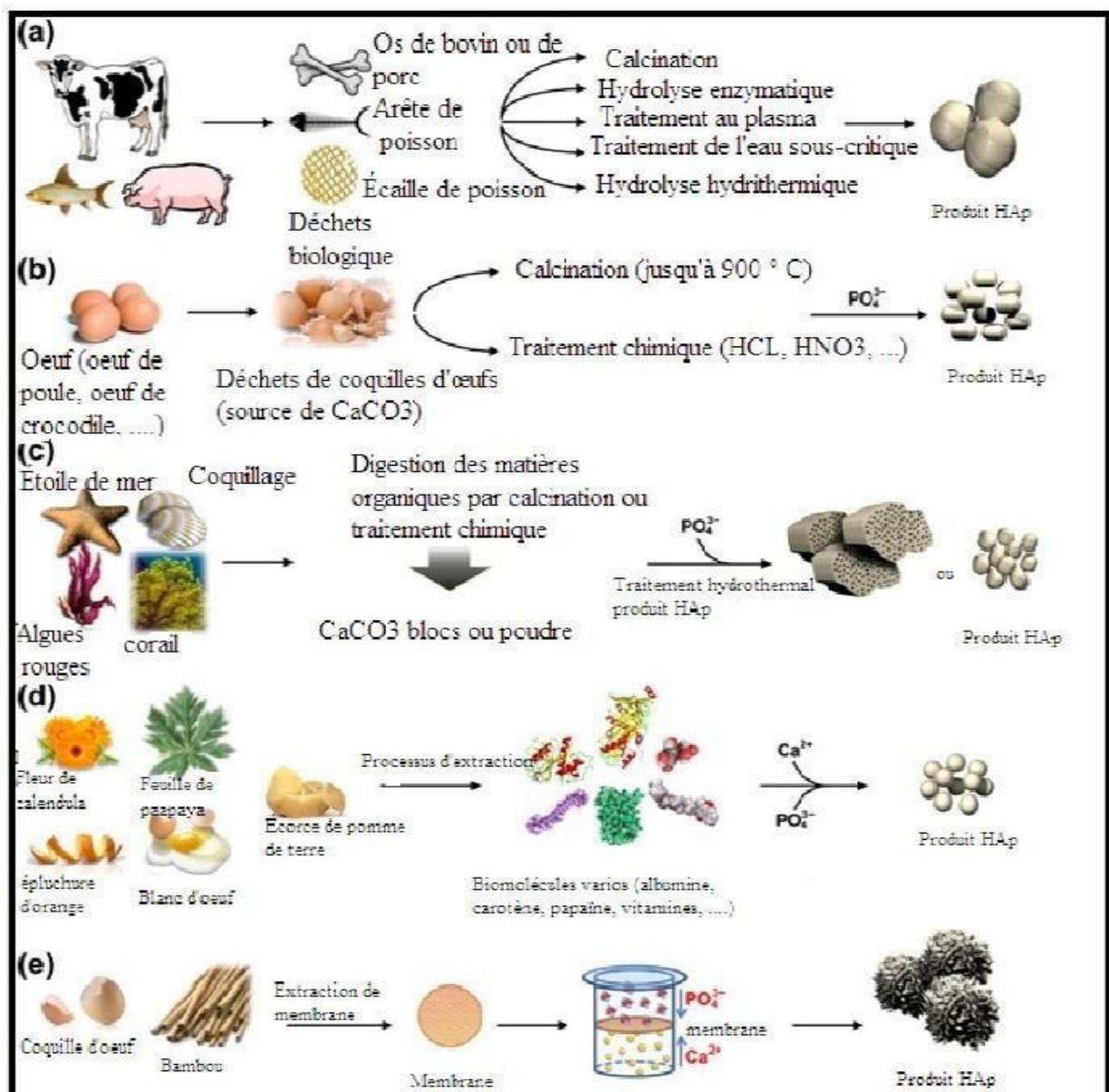


Figure I-3 : quelques sources d'hydroxyapatite naturelle. [11]

- (a) extraction de minéraux issus de bio déchets; (b) synthèse à partir de coquilles; (c) synthèse à partir d'exosquelette d'organismes marins; d) synthèse avec l'aide de biomolécules d'origine naturelle; et (e) synthèse à l'aide de biomembranes.

I.5-2-Hydroxyapatite Synthétique

De nombreuses méthodes de préparation des apatites sont proposées dans la littérature. Toutefois, les différentes synthèses peuvent être classées en deux grandes catégories ; la voie fait intervenir des réactions en phase solide qui requiert des températures relativement élevées et des traitements thermiques assez longs. Ce mode de synthèse permet en revanche d'obtenir des poudres stœchiométriques bien cristallisées. Par contre, la voie humide fait intervenir des réactions de précipitation en phase aqueuse. [12]

I.-5-2-1-Synthèse par voie solide (Sèche) :

Cette méthode se distingue des autres car elle ne fait pas partie des méthodes de synthèse par voie humide mais par voie sèche. Le principe repose sur la calcination, généralement entre 900°C et 1100°C de réactifs solides en quantités stœchiométriques. [13] Les précurseurs utilisés peuvent être un mélange des carbonates de calcium et de TCP de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [14]. Pour l'obtention d'une HAP pure, cette méthode n'est pas nécessairement idéale car elle demande beaucoup d'énergie (très haute température), mais elle permet en revanche d'obtenir assez facilement des composés biphasiques type TCP/HAP ou HAP/CaO ce qui permet d'obtenir des ratios $\text{Ca/P} > 1.67$. [14]

I.-5-2-2-Méthode hydrothermale :

Elle est basée sur des réactions acido-basiques entre des phosphates de calcium à caractère acide et des phosphates de calcium à caractère basique à température (200°C) pendant 45h cela conduit à une phase unique qui est l'Hydroxyapatite. [15]

La méthode hydrothermale repose sur le mélange direct des réactifs qui sont mis sous pression dans un autoclave à une température donnée. La variété des

précurseurs utilisés dans cette méthode est assez importante : pour les précurseurs calciums on retrouve ceux utilisés classiquement pour la méthode de co-précipitation $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [16,17] mais également des précurseurs moins usuels tels que CaCO_3 ou un mélange de précurseurs phosphate et calcium : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ou CaHPO_4 qui jouent le rôle de source de calcium et de phosphore. Il est aussi fait mention de Na_2HPO_4 [18] qui présente le désavantage d'avoir pour contre ion un cation possiblement insérable dans la structure apatite et qui peut avoir une influence intrinsèque sur les propriétés acido-basiques du matériau.

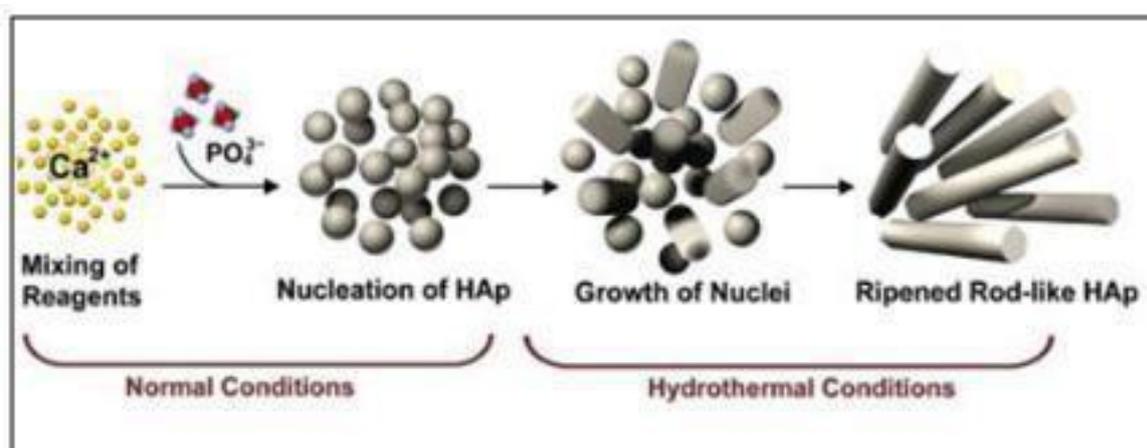


Figure I-4- : synthèse de l'hydroxyapatite par méthode Hydrothermale. [18]

1.-5-2-3-Méthode sol-gel :

Le procédé sol-gel est une technique appropriée pour synthétiser des poudres de grande pureté grâce au contrôle précis des paramètres du processus. Les particules primaires ainsi obtenues sont caractérisées par des nano-dimensions. De plus, la forte réactivité de la poudre sol-gel autorise une réduction de la température du procédé, et empêche les phénomènes de dégradation lors du frittage.

La majeure limitation de ce procédé réside dans la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le coût élevé des réactifs. [19,20]

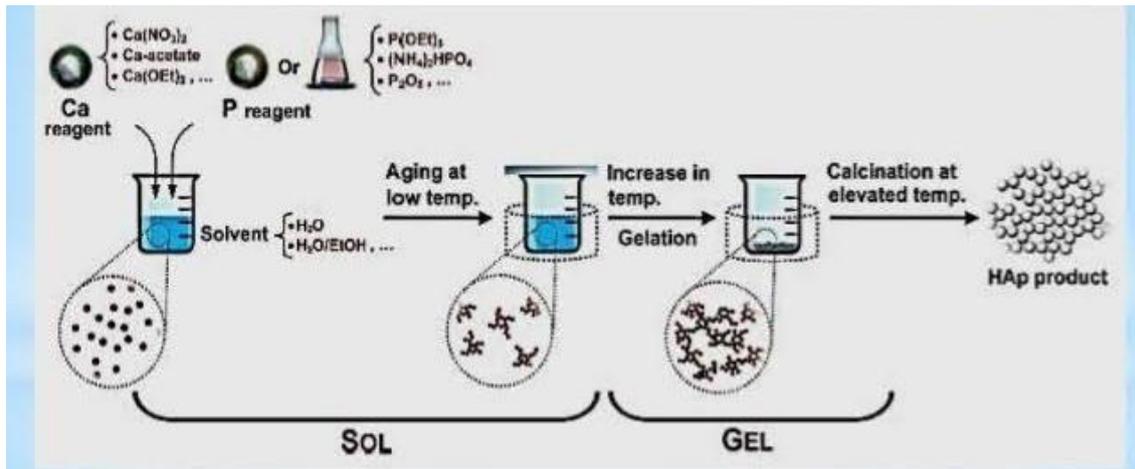


Figure I -5 : méthode sol-gel.^[21]

I.-5-2-4-Méthode par précipitation :

La méthode par précipitation est la seule ne faisant pas intervenir des hautes températures, elle permet par conséquent d'obtenir des apatites peu cristallisées présentant des surfaces spécifiques élevées. Cette méthode sévère donc être la plus adéquate à notre étude, car elle fournit des poudres modulables de point de vue de leur réactivité. [22]

Le principe général de cette méthode est d'ajouter goutte à goutte ou d'un seul coup un réactif en phase aqueuse à l'autre réactif en phase aqueuse avant de laisser le mélange, mis au pH voulu, sous agitation à une température comprise entre 25°C et 100°C généralement pendant un temps variant de 5h à 24h. [23]

Les réactifs communément utilisés peuvent être de deux types :

I.-5-2-4-a-Premier type :

Dans le cas d'une neutralisation directe Ca(OH)₂ et H₃PO₄ vont être les réactifs privilégiés et ce choix présente l'avantage de ne pas laisser de contre-ions résiduels [2] En revanche les HAP résultantes sont souvent assez carbonatées ce qui peut rendre complexe l'évaluation de leur réactivité basique.

I.-5-2-4-b-Deuxième type :

Dans le cas d'une double décomposition par précipitation continue on utilisera plutôt Ca(NO₃)₂, et (NH₄)₂HPO₄, ou (NH₄) H₂PO₄ car bien qu'il soit possible de

trouver des traces de nitrates et d'ions ammonium dans les HAP finales, ces ions sont facilement éliminés par le chauffage [24].

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans les risques d'irreproductibilité surtout en termes de stœchiométrie. En effet le nombre de paramètre à contrôler avec précision est plus important pour cette méthode que pour les autres (pH, vitesse d'ajout, température de synthèse, réactifs de départ, vitesse d'agitation...). Mais cette versatilité est aussi l'avantage principal de cette technique puisqu'il est possible de faire varier un à un ces paramètres pour étudier leur impact sur le matériau final en terme de morphologie, de stœchiométrie ou d'activité catalytique et donc d'obtenir une grande variété d'échantillons [25]

Avec cette méthode de synthèse les particules obtenues sont souvent plus fines et les surfaces spécifiques plus élevées que celles obtenues pour une synthèse par méthode sèche qui nécessite des températures élevées. [26]

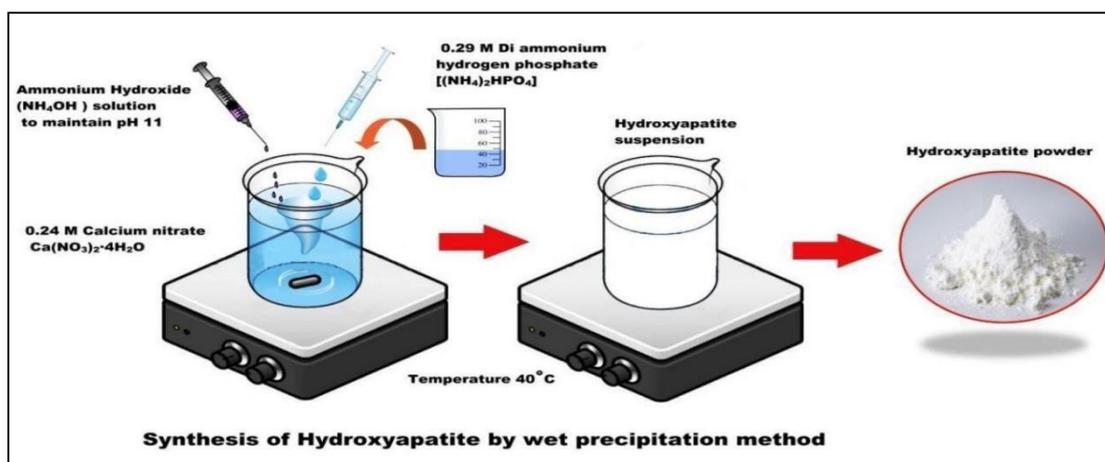


Figure I-6- : méthode précipitation [26]

I.-6-Propriétés de l'hydroxyapatite

I.-6-1-Les propriétés physico-chimiques :

L'hydroxyapatite se cristallise en symétrie hexagonale ($P6_3/m$) avec les paramètres de maille : $a = b = 9,432 \text{ \AA}$ et $c = 6,881 \text{ \AA}$.

Sous certaines conditions, elle peut se cristalliser aussi en symétrie monoclinique avec les paramètres de maille : $a = 9,4214 \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6.8814 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ [27, 28].

- La symétrie hexagonale est obtenue lors de synthèse par co-précipitations à des températures entre 25 et 100 °C [29].
- Par contre la structure monoclinique s'obtient par chauffage sous air de la maille hexagonale à 850 °C [29, 30].

Il y a deux types de sites de calcium non-équivalents, Ca(1) et Ca(2), la (Figure I-7) ci-dessous illustre leur environnement.

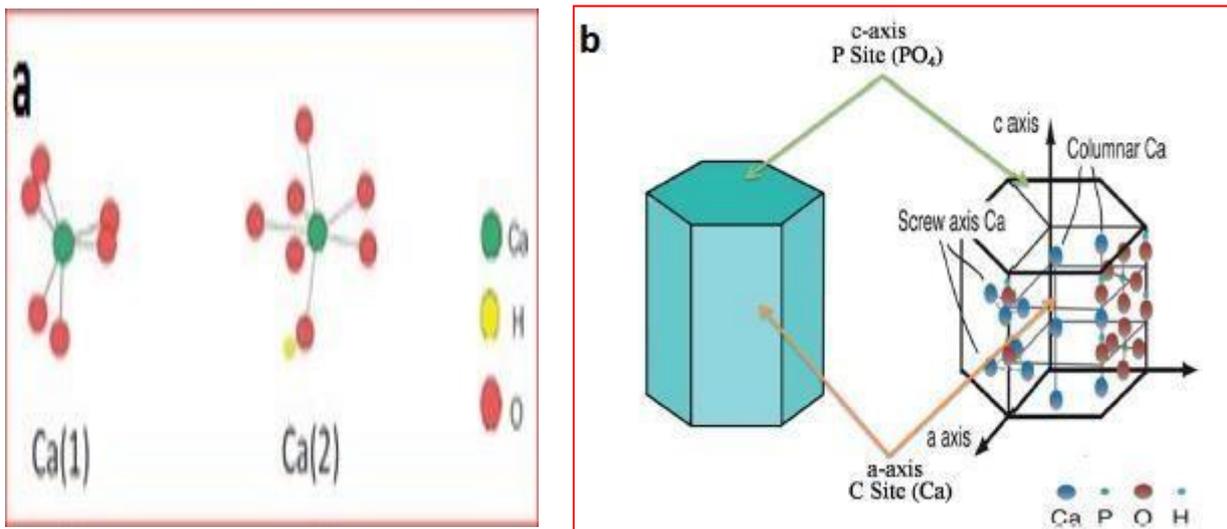


Figure-I-7 : (a) Représentation de l'environnement des deux types de sites calcium [31].

(b) La structure cristalline hexagonale de HAP⁵

Les sites Ca(1) sont hexacoordonnés (coordonnés à 6 oxygènes) provenant exclusivement des groupes phosphates qui représentent le premier tunnel qui coïncide avec l'axe ternaire. Les sites Ca(2) sont coordonnés à 7 oxygènes dont l'un est celui d'un groupe hydroxyle, il représente le deuxième tunnel qui coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal [31].

L'hydroxyapatite a une excellente affinité avec les tissus, son avantage principal

est de créer de fortes liaisons chimiques avec l'os. Chimiquement, ce phosphate de calcium est le plus proche parent des cristaux d'apatites biologiques.

Cependant, le rapport atomique Ca/P d'une hydroxyapatite stœchiométrique est moins élevé que celui d'une poudre d'os, de dentine ou d'émail dentaire [32].

L'hydroxyapatite stœchiométrique est caractérisé par le rapport molaire (Ca/P= 1,67) [33]. L'hydroxyapatite présente d'importantes propriétés d'adsorption en surface (notamment l'eau) qui sont liées à la présence et à l'échange en surface d'ions hydroxyles et ortho phosphates.

La densité théorique de HAP est de 3,156 g/cm³. F. N. Oktar [34] a montré que la densité de HAP est plus grande pour des températures de frittage élevées (1200-1300 °C).

Sun et al. [35] ont montré que la dissolution de la phase amorphe de l'hydroxyapatite est plus élevée par rapport à l'hydroxyapatite sous forme cristalline.

L'hydroxyapatite poreuse permet une meilleure colonisation du tissu osseux. Cependant la présence des pores peut engendrer une diminution de la résistance mécanique entraînant ainsi la détérioration du matériau implanté [36].

La capacité de la structure apatitique à accueillir un grand nombre d'ions différents dans chaque site de son réseau et permet ainsi d'envisager des matériaux pour de nombreuses applications. Exemple de substituant : Ca²⁺, CO₃²⁻, F, etc.

I.-6-1-1-Stabilité thermique :

Les hydroxyapatites possèdent une structure très stable, elles ne se décomposent qu'à des températures très élevées (au-delà de 1300°C) et en l'absence de vapeur d'eau [37]. Les phosphates de calcium apatitiques se comportent différemment à haute température selon leur composition chimique de départ. Deux méthodes d'analyse sont utilisées pour déterminer le rapport atomique Ca/P d'un composé après un traitement à haute température : La diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge. Ainsi, lors de la calcination à 900°C pour une longue durée (pendant 12h) d'un solide phosphocalcique, si le rapport atomique Ca/P est :

- a) **Supérieur à 1,67** : formation d'une HAp de rapport Ca/P=1,67 avec formation de chaux (CaO).
- b) **Egal à 1,67** : formation d'une HAp de rapport Ca/P=1,67

seulement. C'est-à-dire que l'HAp stœchiométrique n'est pas modifiée lors de la calcination.

- c) **Compris entre 1,50 et 1,67** : l'apatite non stœchiométrique se décompose en phosphate tricalcique β de rapport Ca/P=1,50 et en HAp de rapport Ca/P=1,67.
- d) **Inférieur à 1,50** : le solide se décompose en phosphate de calcium de rapport Ca/P=1 et phosphate tricalcique β de rapport Ca/P=1,50

I.-6-1-2-Stabilité en milieu neutre ou alcalin:

La solubilité des HAp se généralise par l'équation suivante [43] :



L'HAp a le produit de solubilité le plus faible des orthophosphates de calcium. De point de vue physicochimique, elle est le composé le plus insoluble et le plus basique de cette famille (tableau I-2). Elle est plus soluble en milieu acide qu'en milieu neutre ou basique. La dissolution de l'hydroxyapatite dépend du rapport molaire Ca/P, de la structure cristallographique ainsi que de la surface spécifique [38].

I.-6-1-3-Stabilité sous rayonnement radioactif :

Les apatites qui contiennent dans leur structure des éléments radioactifs, tels que les actinides, sont thermiquement et chimiquement stables, même en milieu fortement radioactif où ces apatites résistent dans les conditions de stockage de déchets radioactifs jusqu'à plus de 1000°C.

I.-6-3-propriétés structurales :

L'HAp cristallise dans deux structures cristallographiques différentes :

- Structure hexagonale avec un groupe d'espace $P6_{3/m}$ (très stable).
- Structure monoclinique de groupe spatial $P2_{1/b}$.

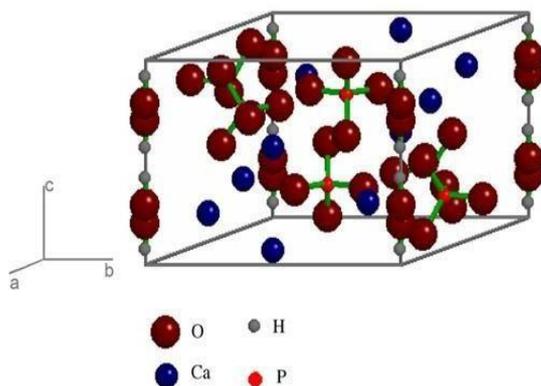


Figure I-8 : Structure monoclinique d'une HAP

Les cristaux obtenus après synthèse des HAP ont des tailles nanométriques très fines (entre 1 et 100nm) et cette taille reste inchangée même pour une longue durée de chauffage. La cristallinité et la morphologie de l'HAP dépendent fortement du processus et des conditions de synthèse.

I.-6-4- Les propriétés mécaniques :

tableau I-1 : Les propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite comparées à celles d'autres céramiques et tissus durs du corps humain

Matériaux	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Ref.
Hydroxyapatite	300-600	60-115	40-120	[36, 37]
Zircone	1700-2000	421-800	195-210	[38]
Alumine	1000-2800	280-420	350-400	[39]
Os cortical	88-230	88-115	3-30	[37, 40, 41]
Dentine	290-380	51,7	15-20	[42, 43]
Émail dentaire	250-550	10,3	10-90	[44]

I.-7- Domaine d'applications :

Les utilisations de l'hydroxyapatite varient dans plusieurs domaines en fonction de leur importance.

I.-7-1-Applications médicales

Comme évoqué précédemment, les HAP en tant que constituant minéral principal des os et de l'émail dentaire [45], possèdent de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou de protéines. Elles sont donc utilisées fréquemment dans le domaine de la médecine et de la pharmacie. Les HAP servent par exemple de matériaux de substitution pour le remplacement ou la régénération de tissus malades ou endommagés. [46,47]



Figure I-9- : Implants dentaires. [47]

Les remplacements osseux sont indiqués si la prothèse est manquante, lorsqu'une perte osseuse sévère (ostéolyse) est observée autour de l'implant d'origine (alors il est utilisé directement comme blocs de remplissage), ou si le tibia est coupé (alors ils sont utilisés pour restaurer la inclinaison de l'articulation du genou). Enfin, il peut être indiqué dans une tumeur osseuse, ou une partie de l'os doit être enlevé [35], tels que le remplissage de joints artificiels avec une couche d'Hydroxyapatite à utiliser comme alternative artificiel. [48]

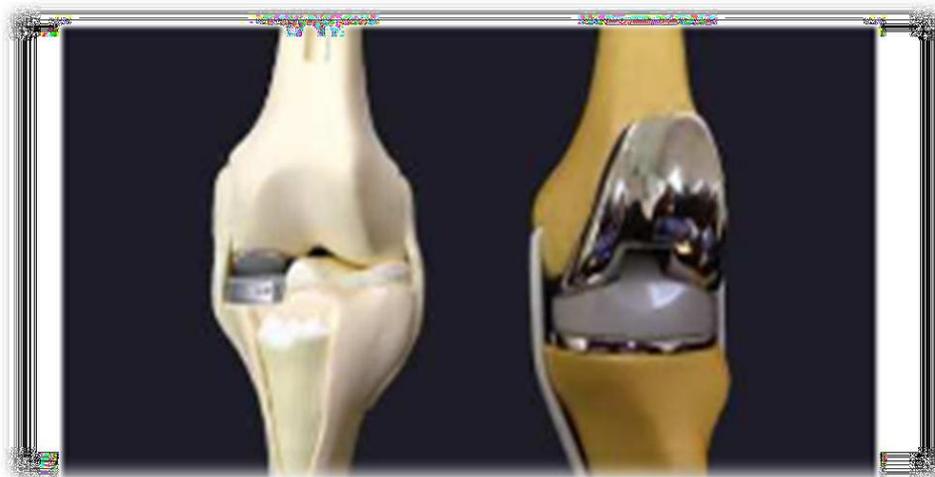


Figure I-10-: joint artificiel. [48]

I.-7-2- Applications dans le domaine industriel, environ-archéologique et climato-paléontologique :

La surface de l'hydroxyapatite présente une grande capacité d'adsorption, cette propriété permet l'élimination de métaux lourds tels que : Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Ni,... à partir de solution aqueuse ou des sols contaminés [49, 50].

Récemment, les HAP trouvent des applications dans le domaine de catalyse hétérogène. Elles sont utilisées dans les réactions chimiques de déshydrogénation, déshydratation des alcools primaires ou du méthane sous action d'un un métal (ruthénium ou nickel) [50]. De même, HAP est élaborée comme supports des particules d'or ou de ruthénium pour former des catalyseurs Au/HAP ou Ru/HAP, utilisés dans la réaction chimique de « water-gas-shift ». On les retrouve aussi dans les procédés de séparation, par chromatographie, des protéines et autres biomolécules grâce aux groupements de surface (calcium et phosphates) qui confèrent au matériau la possibilité de séparation de mélange complexe.

Les HAP sont des matériaux qui sont également employés en archéologie et en paléontologie. L'analyse de HAP extraite du reste des os et des dents des êtres vivants disparus (humain ou animal), permet de remonter à leurs conditions de vie et d'étudier les restes fossiles. Effectivement, il a été démontré que le rapport strontium calcium (Sr/Ca) permet de déterminer le type de régime alimentaire d'un animal (herbivore, carnivore ou omnivore) [51, 52].

I.-7-3-Application en catalyse :

Dans le domaine de la catalyse, les HAp sont utilisées :

- Dans l'oxydation des alcools et de méthane.
- Comme support de particule de l'Or (Au).
- Dans la réaction de FRIEDEL-CRAFTS

I.-7-4-Autres applications chimiques :

D'autres spécificités que la biocompatibilité de la HAP peut également être mise à profit telle son aptitude à la substitution qui lui permet de dépolluer des eaux contaminées par des cations métalliques en jouant le rôle d'échangeur inorganique de cation. Elles sont aussi employées très fréquemment en chromatographie pour séparer les protéines et autres biomolécules. Les HAP sont efficaces grâce aux effets combinés des groupes calcium et phosphates exposés à la surface du cristal qui donnent au matériau une sélectivité pointue permettant la séparation de mélanges complexes. [53]

- ◆ Séparation des protéines et autres biomolécules en chromatographie
- ◆ Séparation des mélanges complexes grâce à leur sélectivité pointue

CHAPITRE II

LA PHOTOCATALYSE

II.-1-Définition de photocatalyse :

La photocatalyse, qui fait partie des méthodes d'oxydation de pointe, est un procédé extrêmement performant. Dans le but de supprimer les composés organiques, tels que les phénols et les colorants.

Les différentes caractéristiques ont attiré l'attention des chercheurs. Afin de mieux comprendre, optimiser et mettre en pratique ce processus dans le domaine industriel. La photocatalyse a été initialement conçue pour le traitement de l'eau, où de nombreuses personnes sont impliquées. L'efficacité de la méthode a été prouvée dans des familles de composés organiques très riches. Les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les composés oxygénés. Les produits chimiques et les colorants[54].

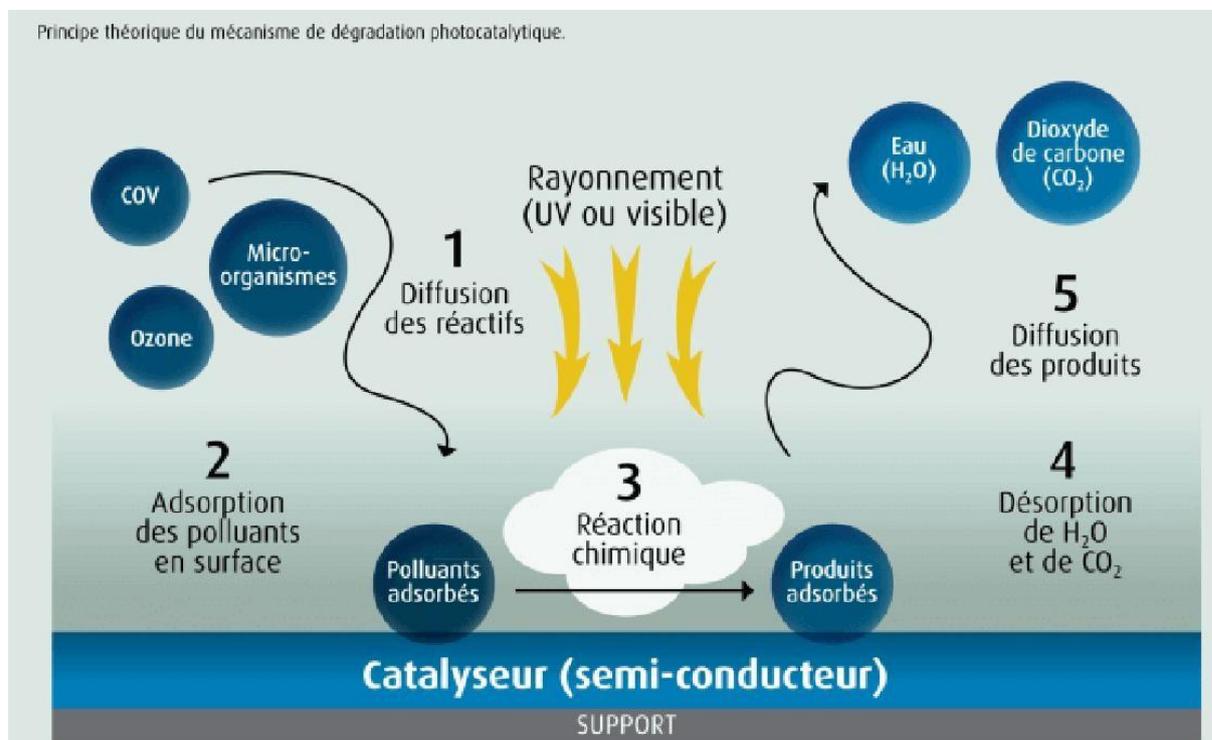


Figure II-1 : Schéma représentant les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant.[55]



Figure II-2 : Illustration schématique du mécanisme de base d'un processus photocatalytique hétérogène sous lumière solaire [55]

II.-2-Mécanismes physico-chimiques fondamentaux de la photocatalyse :

La vitesse de réaction est liée à la masse du catalyseur, au flux photonique et au taux de recouvrement des réactifs sur la surface, ainsi qu'à l'absorption des photons UV, à la production de photo-électrons et de photo-trous.

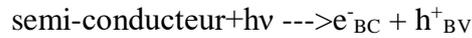
Pendant le traitement de l'eau, les polluants inorganiques subissent une oxydation maximale, ce qui les transforme en anions inoffensifs. Les substances polluantes organiques telles que les produits chimiques divers, les pesticides, les colorants, les explosifs, les solvants, les carburants et les médicaments sont entièrement minéralisées en CO_2 et H_2O .

L'eau est potabilisée en détoxifiant et en désinfectant (dégradation des bactéries et des virus). Le traitement de l'air peut être effectué soit à l'intérieur - dans des atmosphères confinées où les composés organiques volatils, les gaz malodorants ou toxiques, les bactéries... -, soit à l'extérieur sous forme de ventilation. élimination des gaz émis principalement par l'industrie agroalimentaire, souvent très odoriférante (lagunes d'huileries d'olives, laiteries, fromageries, moutarderies, stockage des boues de papeterie). [55].

II.-3-Principe de fonctionnement de photocatalyse :

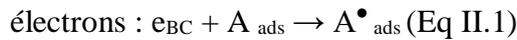
La photocatalyse se produit lorsqu'un semi-conducteur est excité par l'absorption d'un rayonnement, généralement ultra-violet, ce qui entraîne des changements électroniques dans sa structure. De cette manière, des radicaux se forment, ce qui entraîne des réactions d'oxydoréduction des composés adsorbés à la surface du catalyseur.

La largeur de la bande interdite de chaque semi-conducteur est la différence d'énergie entre sa bande de conduction et sa bande de valence. Lorsqu'un rayonnement d'énergie supérieur à cette bande interdite irradie le semi conducteur, un électron de la bande de valence passe alors dans la bande de conduction, créant ainsi un trou positif appelé lacune électronique. Ainsi, une paire électron trou est créée.

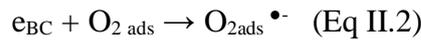


Le trou de la bande de conduction et l'électron de la bande de valence sont ensuite responsables des réactions de réduction et d'oxydation de diverses espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur, telles que l'O₂ et le H₂O.

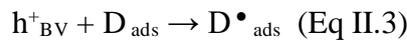
Réduction des espèces acceptuses d'électrons adsorbées sur le semi conducteur par les



Tel que l'oxygène :



Oxydation des espèces donneuses d'électrons adsorbées sur le semiconducteur par les lacunes positives :



telle que l'eau pour former les radicaux OH[•]



Les radicaux OH[•], à durée de vie très courte, sont les principales espèces actives. Enfin, le trou positif et l'électron de la bande de conduction peuvent se recombiner pour rendre la neutralité au semi-conducteur : $h_{BV}^+ + e_{BC} \rightarrow \text{neutralité} + \text{chaleur}$. [55].

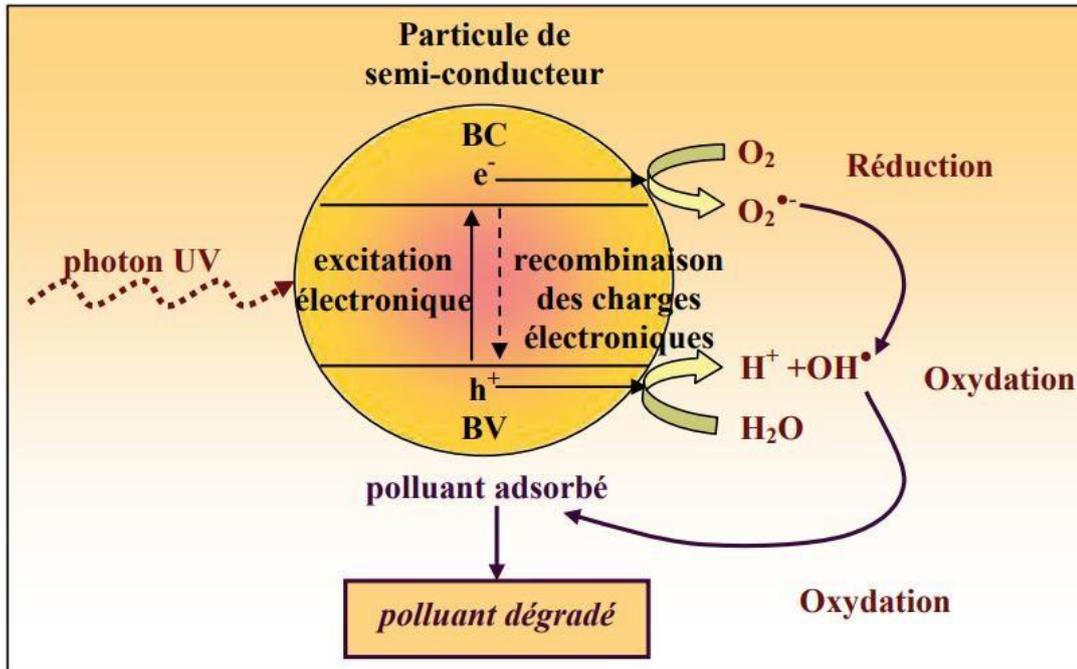


Figure II-3: Principe de la photocatalyse. [55].

II.-4- Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène :

De nombreux éléments ont un impact sur le taux de réaction photocatalytique ; une différence peut être observée. Entre les paramètres opératoires et ceux liés aux caractéristiques du produit.

photocatalyseur. Les conditions opérationnelles ou externes sont des éléments externes tels que :

- Les conditions de fonctionnement comprennent le pH de l'eau, la concentration de la solution.
- Le polluant initial, l'intensité de la lumière, la concentration en catalyseur, la température, le flux de circulation, flux d'oxygène et concentration d'ions en solution. Les réglages
- Les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux qui sont liés aux propriétés du photocatalyseur. Le photocatalyseur lui-même (surface particulière, espace vide, taille des cristaux)... [56]

II.-5-Applications de la photocatalyse :

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier dans :

- ✓ Le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments)
- ✓ La purification de l'eau
- ✓ La potabilisation de l'eau
- ✓ La purification de l'air,
- ✓ L'élimination des odeurs.
- ✓ La détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- ✓ La décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles). [56]

II.-6-Avantages et inconvénients de la photocatalyse :

Comme toute méthode pour traiter la pollution, la photocatalyse présente diverses caractéristiques.

Les bénéfices mentionnés :

- Elle produit une multitude de radicaux libres extrêmement réactifs.
- Elle garantit une réduction complète de la plupart des polluants, ce qui entraîne la formation de CO_2 et de CO . H_2O .
- Elle favorise la conversion des substances polluantes résistantes en produits biodégradables.
- Elle requiert une consommation d'énergie réduite par rapport à d'autres méthodes telles que la combustion.
- Elle fait appel à des catalyseurs non toxiques et évite l'utilisation de désinfectants nuisibles.[56]

Cependant, tout comme tout POA, elle comporte certains désavantages parmi lesquels on peut identifier :

- Efficacité et durée de vie de la lampe limitées.
- Il est difficile parfois de garantir que la réaction photocatalytique soit complète et ne produit que de l'eau et du CO_2 . Une réaction partielle peut avoir lieu induisant l'émission de sous-produits toxiques. [56]

II.-7-Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

II.-7-Influence de la concentration en catalyseur :

- La quantité de catalyseur idéale varie en fonction des conditions expérimentales et de la concentration.
- L'architecture du photoréacteur. La vitesse de dégradation initiale d'une grande diversité de matières organiques, à l'aide d'un photoréacteur statique ou d'un photoréacteur actif.
- La dynamique est directement liée à la concentration du catalyseur à faible concentration.
- La concentration devient ensuite autonome par rapport à la concentration du catalyseur.
- On atteint l'optimum, c'est-à-dire l'absorption totale des photons par le catalyseur. Lorsque les concentrations de catalyseur sont élevées, la solution devient opaque et un effet se produit.
- Il y a un écran qui empêche la lumière de pénétrer au centre du réacteur et par le biais de l'écran.
- Ainsi, cela a un impact sur la performance photocatalytique de la réaction. [57]

II.-7-2-Effet de l'Intensité Lumineuse :

De nombreuses études ont montré qu'une intensité lumineuse relativement élevée est nécessaire pour atteindre de bons taux de dégradation. Il est donc crucial de déterminer l'intensité lumineuse optimale pour assurer une bonne dégradation des polluants tout en minimisant la consommation énergétique. Certains auteurs rapportent que la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique d'un polluant est proportionnelle à l'intensité d'irradiation [$r = f(I)$] jusqu'à environ 25 mW/cm². Au-delà de cette valeur, la vitesse devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse [$r = f(I^{0,5})$]. Pour des intensités lumineuses très élevées, le taux de dégradation diminue avec l'augmentation du rayonnement, ce qui est attribué à la recombinaison des électrons/trous.[57]

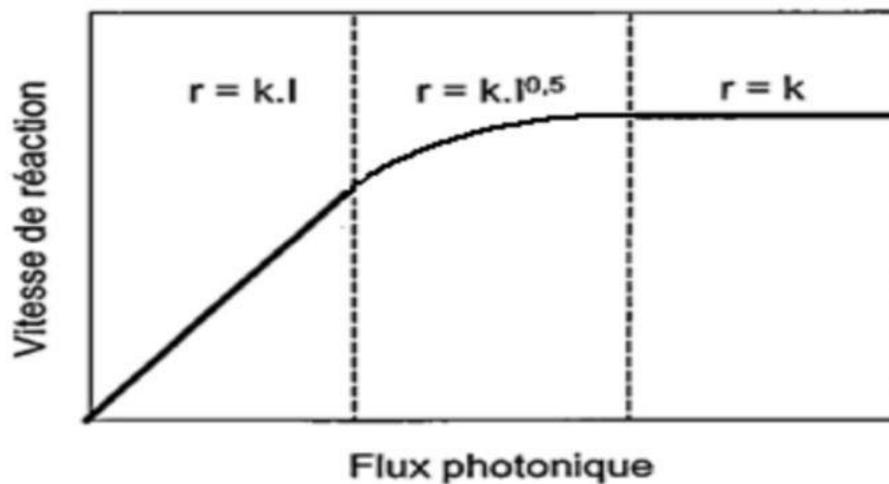


Figure II-4: Effet du flux photonique sur la vitesse de dégradation des polluants par photocatalyse[57]

II.-7-3-Influence de l'Oxygène Dissous :

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, la réaction en présence d'oxygène peut s'exprimer comme suit :



L'oxygène est essentiel pour la minéralisation des polluants et ne doit pas concurrencer l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur. Il aide à limiter la recombinaison des paires trou/électron et forme des espèces $\text{O}_2^{\bullet-}$ – $\text{O}_2^{\bullet-}$ très réactives.

II.-7-4-Effet de la Cristallinité du Catalyseur

La photoactivité du catalyseur dépend à la fois des facteurs électroniques et de la forme sous laquelle il est utilisé (poudre, grains ou supporté), ainsi que de divers paramètres physico-chimiques, tels que :

- La taille des particules.
- La surface spécifique du catalyseur.
- La surface hydroxylée du catalyseur. [57].

II.-7-5-Effet de la Surface Spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur peut être observée. Lorsque la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique) est augmentée sans modifier les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les électrons et les trous avec le substrat devient plus rapide en raison du plus grand nombre de molécules adsorbées. Ainsi, une surface spécifique plus grande offre la perspective d'une activité photocatalytique accrue.[58]

II.-7-6-Influence de la Température

L'effet de la température sur la vitesse d'une réaction photocatalytique peut être expliqué dans le cadre du modèle Langmuir–Hinshelwood. L'augmentation de la température favorise la désorption du polluant ainsi que des produits intermédiaires, augmentant ainsi la réactivité de la surface. D'autres considérations industrielles peuvent également être prises en compte. À des températures élevées, les matériaux utilisés pour les installations doivent être capables de résister à la chaleur et à la dilatation thermique, et la concentration en oxygène dans l'eau peut diminuer. Par conséquent, la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80°C. Cette absence de besoin de chauffage est particulièrement attrayante pour le traitement de l'eau environnementale, car il n'est pas nécessaire de refroidir l'eau après le traitement photocatalytique.[58]

II.-8-Différents photocatalyseurs

Les photocatalyseurs les plus étudiés et utilisés incluent TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , et ZnS . Ces matériaux, réputés pour leur faible coût, leur efficacité et leur respect de l'environnement, sont aptes à résoudre divers problèmes environnementaux. Parmi ces différents semi-conducteurs, l'oxyde de zinc (ZnO) se distingue par sa grande efficacité dans la dégradation photocatalytique de certains colorants organiques. [58]

II.-9-Activité photocatalytique de ZnO :

II.-9-1- Dans L'UV :

Les propriétés photocatalytique de l'oxyde de zinc ont souvent été étudiées sous irradiation solaire.

De nouveaux photocatalyseurs, tels que BiOBr/ZnO, ont été développés via hétérojonction. pour la décoloration du méthylorange sous irradiation solaire. Le matériau BiOBr/ZnO s'est révélé être le meilleur photocatalyseur, avec un taux de dégradation du colorant respectivement 3,7 et 4,7 fois plus élevé que celui de BiOBr et ZnO purs. Ces études ont démontré que ce matériau est stable et réutilisable, suggérant qu'il pourrait constituer une stratégie prometteuse pour la conception de nouveaux photocatalyseurs composites efficaces dans l'élimination des polluants organiques des eaux usées. [58]

II.-9-2- dans le visible :

Pour rendre les nanoparticules de ZnO plus photoactives dans le spectre visible, plusieurs techniques ont été développées. Parmi celles-ci figurent le dopage, qui réduit la bande interdite, l'association avec des photosensibilisateurs et/ou des co-catalyseurs, ainsi que divers types d'hétérojonctions.[58]

II.-9-2-1-Par le dopage :

Les propriétés photocatalytique des nanoparticules de ZnO pur et de ZnO dopé au soufre ont été examinées sous irradiation visible pour la dégradation de la Rhodamine B (RhB). Parmi les échantillons testés, celui dopé à 0,5 % en soufre a pu dégrader 100 % de RhB

(5 ppm) à pH 5 en 90 minutes. Les propriétés photocatalytique de ce ZnO dopé à 0,5 % ont été encore améliorées par l'ajout d'une petite quantité de persulfate d'ammonium, permettant une dégradation complète de la RhB en 60 minutes.

Le recyclage du photocatalyseur ZnO dopé au soufre a également été évalué, montrant une efficacité de dégradation légèrement réduite (jusqu'à 92 %) après cinq cycles successifs.[58]

II.-9-2-2- Par création d'hétérojonction

un couplage de nanotiges de ZnO avec l'oxyde de graphène réduit rGO a été réalisé.

Les propriétés photocatalytiques des nano composites

ZnO/rGO dans le visible ont été étudiés. Suite à ce couplage, l'absorption du matériau ZnO/rGO est décalée dans le visible, ce qui permet d'améliorer l'efficacité photocatalytique du nano composite sous irradiation solaire.

Les propriétés photocatalytiques des nanoparticules de ZnO associées avec Cu₂O :

Le matériau Cu₂O/ZnO est préparé par hétérojonction et ZnO recouvre la surface de Cu₂O de morphologie sphérique. L'activité photocatalytique à la lumière visible est améliorée en raison de la forte interaction entre les réseaux Cu₂O et ZnO (0,78 est le rapport de Cu₂O sur ZnO qui présente la meilleure dégradation du Méthylorange).

L'efficacité de dégradation maximale est de 98% et les principales espèces actives générées durant le processus de dégradation sont les trous h⁺ et les radicaux OH[•]. [58]

II.-10-Activité Photocatalytique des ZnO/AIZS

L'oxyde de zinc est l'un des photocatalyseurs les plus populaires et prometteurs pour la photodégradation de certains colorants organiques, en raison de sa forte activité, de son faible coût et de sa faible toxicité. ZnO est un semi-conducteur avec une large bande interdite, ce qui le rend très actif uniquement sous irradiation UV. Par conséquent, de nombreux efforts ont été consacrés au développement de photocatalyseurs à base de ZnO stables et sensibles à la lumière visible pour une meilleure utilisation de l'énergie solaire. Dans la suite de ce chapitre, nous nous pencherons sur les propriétés photocatalytiques de ZnO/AIZS dans le spectre visible. [55]

II.-11-Dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane est largement utilisé comme semi-conducteur en photocatalyse pour dépolluer l'eau et l'air contaminés. Il est dérivé du minerai de titane, avec environ 95% de la quantité extraite destinée à la production de pigment et seulement 5% pour la préparation du métal.

Le TiO₂ existe sous trois formes cristallines principales : l'anatase, le rutile et le brookite. Parmi celles-ci, l'anatase et le rutile présentent une activité photocatalytique,

tandis qu'un certain nombre d'autres phases peuvent être obtenues sous des conditions de haute pression. Les structures du rutile et de l'anatase sont illustrées sur la figure [58]

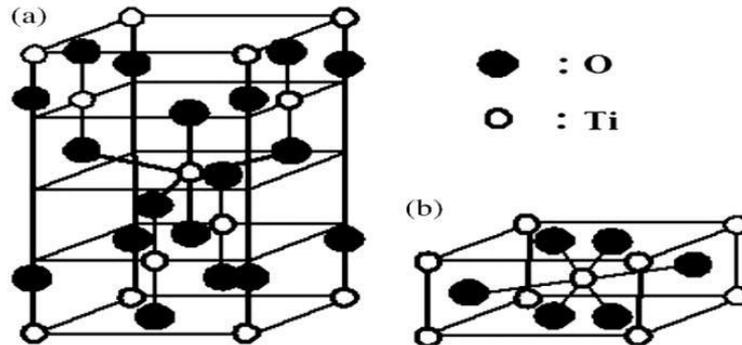


Figure II-5 : Structures cristallines du TiO₂, (a : anatase), (b : rutile).[58]

Tableau II-1 : Propriétés physiques des différents TiO₂ commerciaux et synthétisés [58]

	Degussa P25	Anatase	Rutile	pc50	pc100	pc105	Pc500
Composition	80% anatase 20%rutile	Anatase	Rutile	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase
Surface spécifique (m²/g)	55	12	6	51	90	85	>250
Taille des cristaux (nm)	21	300	1000	20	15	15	5

- Les propriétés physiques du dioxyde de titane (TiO₂) peuvent varier considérablement en fonction de la méthode de synthèse et de la source commerciale, les propriétés les plus importants sont : la composition, surface spécifique et la taille des cristaux

Partie B

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Chapitre III

Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

III.-1-Introduction :

Ce chapitre sera consacré à la description détaillée de la synthèse HAP par voie aqueuse des hydroxyapatites phosphocalciques modifiées à partir de l'hydroxyde de calcium, et une partie de préparation d'une catalyse pour l'élimination de colorant bleu méthylène

Les échantillons synthétisés sont caractérisés par les méthodes d'analyse comme : Infrarouge, diffraction des rayons X et UV- Solide.

III.-2-Méthode et matériel :

Parmi les diverses méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite phosphocalcique, dans notre travail nous avons utilisé la méthode de précipitation. Cette dernière est basée sur deux types de réactions: neutralisation (acide-base) et réaction entre deux sels selon les réactions suivantes [1] :

**III.-2-1-Produit utilisée :**

Dans la synthèse des hydroxyapatite nous avons utilisé les produits chimiques cités dans le tableau suivant :

- Hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) de masse molaire 74 g/mol et pureté 97%
- Hydrogénophosphate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$) de masse molaire 132 g/mol et pureté 98%
- L'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) de masse molaire 58.08 g/mol et pureté 99.5%
- L'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) de masse molaire 46 g/mol et pureté 96%
- L'eau distillée (H_2O) de masse molaire 46 g/mol

III.-2-2-Matériels et appareillage :**III.2 -2-1-Matériel utilisé :**

Les dispositifs expérimentaux sont :

- Papier aluminium
- Papier a filtre type «MACHERY-NAGEL. 150mm »
- Becher de 100 ml et 500 ml
- Pipette et verre de montre
- Entonnoir
- Burette

- Des barreaux magnétiques
- Mortier et creuset
- Cristalloir
- Spatule et une pissette

III.-2-2-2-Appareillage utilisée :

- Balance électrique de type « KERN EMB 500 »
- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice tye ARE(heating magnestiquestirer)
- PH Mètre « STARTER 2100»
- Rompe a filtration
- Four à Calcination
- Etuve de type « MEMMERT »
- Spectrophotomètre UV- visible «Shimadzu, UV-mini 1240 »
- Centrifugeuse type « Hettich Zentrifugen EBA 20 »

III.-3-Préparation des solutions :

III.-3-1-Solution A :

on pèse une quantité d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et on mélange par une quantité d'eau distillé et éthanol La solution obtenue est mise sous agitation pendant 1h à température ambiante.



Figure III-1 : Préparation de solution A

III.-3-2-Solution B :

on pèse une quantité du Hydrogénophosphate de d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et on mélange avec l'eau distillée et éthanol. La solution obtenue est mise sous agitation pendant 1h à température ambiante.



Figure III-2 : Préparation de solution B

Le pH de la solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mesuré avant l'ajout de l'acide H_3PO_4 vaut 12,5

III.-3-3-Solution C :

On prépare une solution de bleu méthylène de concentration 7 ppm :

Pour préparer une solution de bleu de méthylène à 7 ppm voici le protocole :

Produit nécessaires :

- Bleu de méthylène (en poudre)
- Eau distillée

On mesure avec précision la quantité de bleu de méthylène nécessaire en fonction du volume d'eau souhaité utiliser pour préparer la solution.



Figure III-3 : 7ppm de BM

III.-3-3-1-Définition de bleu de méthylène :

Le Bleu de Méthylène est un dérivé de phénothiazine, de nature cationique, il existe sous forme de poudre verte foncée, à divers états d'hydratation : monohydrate, dihydrate, trihydrate et pentahydrate, le plus courant c'est le trihydrate. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [66].

La Figure ci-dessus représente la structure moléculaire du bleu de méthylène.

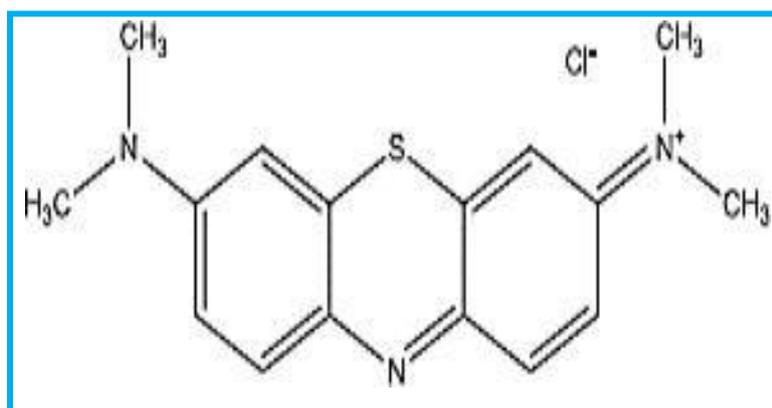


Figure III-4 : la structure moléculaire du bleu de méthylène

Tableau III-1 : les Caractéristiques du bleu de méthylène

Propriétés	/
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Dénomination	Bleu de Méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basicblue9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénazathionium
Solubilité dans l'eau	40g/L à 20°C
Longueur d'onde	664 nm
pKa	3.8
M(g/mole)	319.85

III.-3-3-2-Utilisation de bleu de méthylène :

Le Bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants [59]. Parmi certaines utilisations de ce composé :

- ◆ Un photo-sensibilisateur actif et est utilisé au cours de la thérapie photo dynamique des tumeurs malignes [59]
- ◆ Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [59] .
- ◆ Un colorant de base largement utilisé pour la teinture et l'impression du coton, de la soie...etc [59] ;
- ◆ Utilisé comme colorant médicamenteux en raison de ses propriétés antiseptiques [59];
- ◆ Couramment utilisé pour la détermination de la surface spécifique des matériaux en milieu aqueux [59].

III.-3-3-3-Détermination de la longueur d'onde maximale :

La longueur d'onde maximale est déterminée à l'aide du spectrophotomètre de type SHIMADZU, UV-mini 1240 ; en utilisant un échantillon de solution du Bleu de Méthylène à une concentration initiale 2.19×10^{-5} mol/L et en suivant le processus de dilution approprié.

L'appareille utilisée et le spectre d'absorption de BM sont représentés dans par les Figure III-5 et Figure III-6



Figure III-5 : spectrophotomètre UV-Visible.

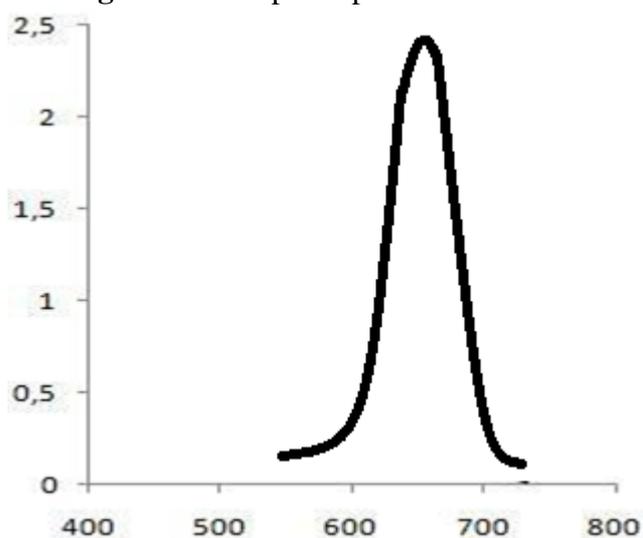


Figure III-6 : Spectre d'absorption du bleu de méthylène.

D'après la Figure III-6 la longueur d'onde pour laquelle on obtient le maximum d'absorption de lumière pour Bleu de Méthylène est : $\lambda_{\max} = 664\text{nm}$

III.-3-3-4-La courbe d'étalonnage :

Pour la réalisation de la courbe d'étalonnage, les solutions sont diluées à des concentrations bien déterminées à partir d'une solution fille du Bleu de Méthylène.

La gamme des concentrations utilisée est : 0.08 et 0.013 et 0.017 mol/L. La Figure III-7 représente la courbe d'étalonnage de BM

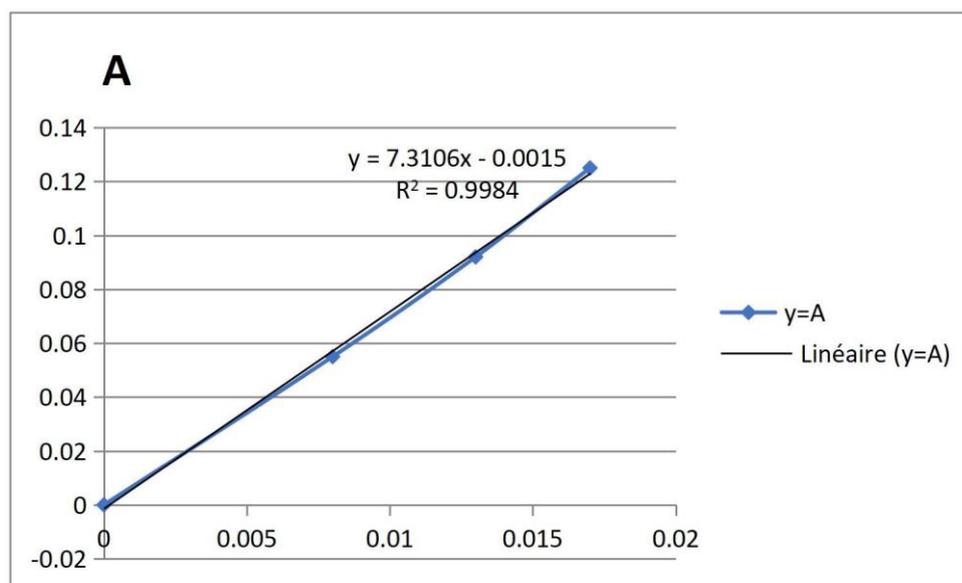


Figure III-7 : Courbe d'étalonnage de BM.

III.-4-Synthèse d'hydroxyapatite

III.-4-1-Titrage :

À l'aide d'une burette graduée, On titre la solution A avec la solution B sous agitation magnétique et en mesure le PH à température ambiante pendant 24 h, il faut garder le PH constant à milieu basique.

le pH atteint la valeur 12 que nous avons ajustée à 9,5 par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl). Le mélange précédent est ensuite laissé sous agitation pendant 1h.



Figure III-8 : le titrage

III.-4-2-Filtration :

Le précipité obtenu est filtré sous vide par un mélange de (50 ml d'eau distillé + 50 ml éthanol) puis par petite quantité d'acétone.

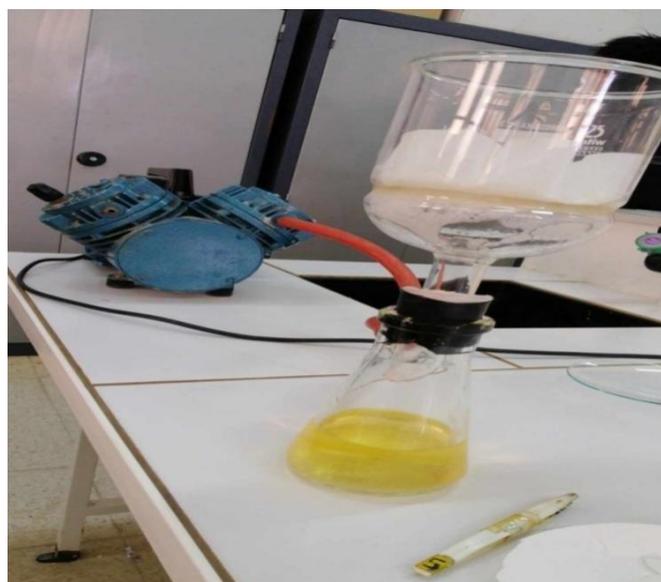


Figure III-9 : la filtration

Le gel obtenu est filtré sous vide et laver par un mélange de 50ml d'Eau distillé et 50 ml d'éthanol, puis par petite quantité d'acétone.

III.-4-3-Séchage :

La solution est filtrée à l'aide d'une p o m p e , pour obtenir le précipité sous rinçage avec de l'eau distillée. (Le précipité est séché à 100°C dans une étuve pendant 24h .

Après le séchage, nous avons procédé au broyage de produit jusqu'à l'obtention d'une poudre, avec un mortier.

Enfin, nous avons calciné le produit obtenu dans un four à calcination pendant 2h à 900°C et ceci dans le but d'éliminer toute impureté et l'évaporation des traces non désirées.



Figure III-10 : le séchage à 100°C



Figure III-11 : Calcination a 900°C

III.-4-4-Rebroyage :

L'hydroxyapatite synthétique est bien broyé dans un mortier en verre pendant 2 heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide/solide plus rapide



Figure III-12 : La poudre d'HAP après la calcination

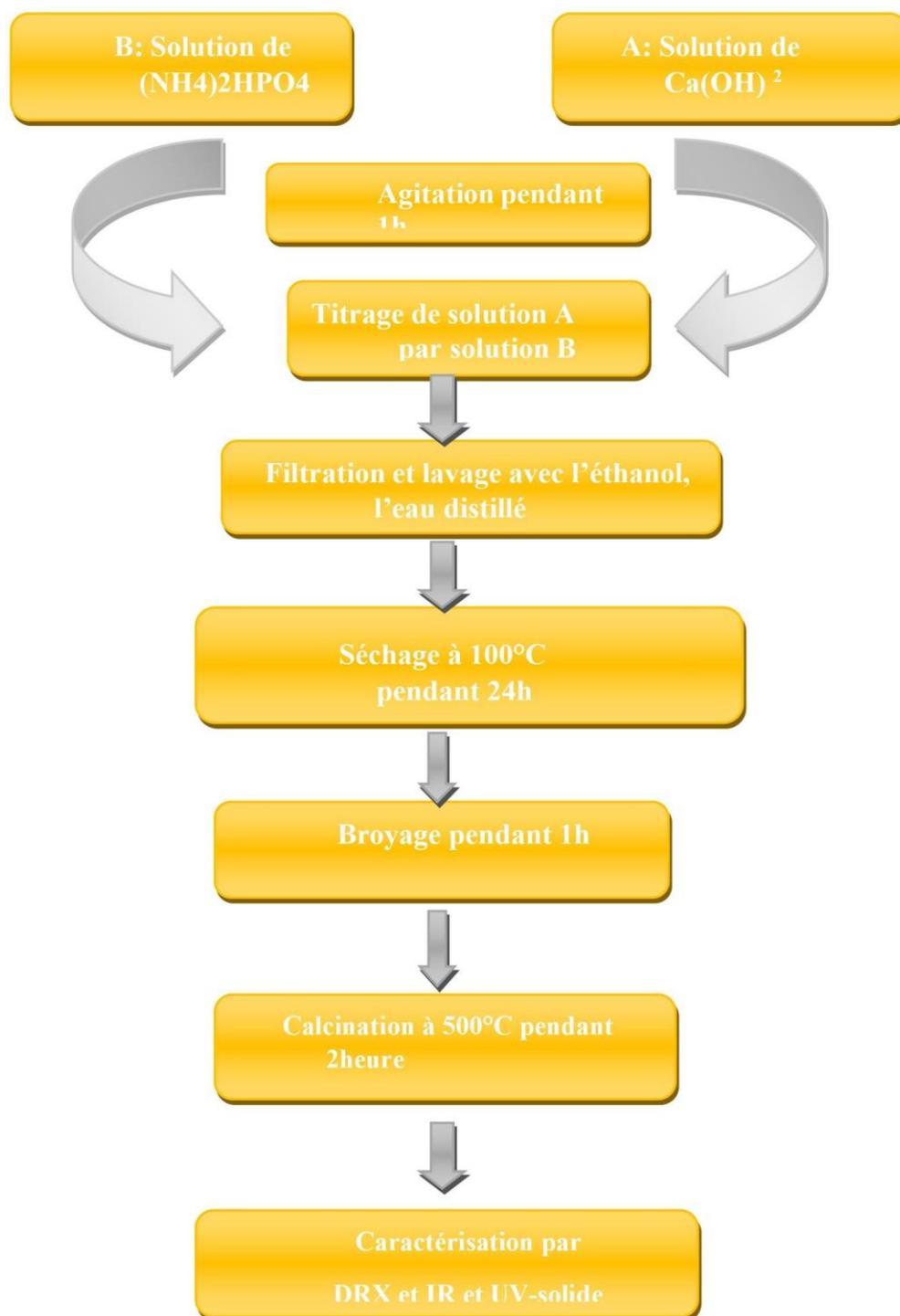


Figure III-13: schéma représentant les étapes de préparation de HAPs

- La préparation de HAP-s passé par 6 étapes : au début on a la préparation des solutions avec l'agitation pendant 1h, puis le titrage se fait goutte a goutte, après on a le lavage et filtration avec un séchage à 100C°, Le filtra se broyer et calciné pendant 2heure et caractérisé par différents méthodes

III.-5-Préparation de catalyse

Dans cette partie on à préparer des catalyses de la forme Zn-HAP par des différents pourcentages massique 10%,15% et 20%, on applique la technique de Photocatalyse sur les échantillons préparer pour cela on suivre les étapes suivant :

III.-5-1-Préparation des masses :

- On prépare 3 masses de zinc 10%, 15% et 20% :
 - **Pour 15 % :**
 - On pèse une quantité de 0.225 g de Zn
 - On mélange la quantité de 0.225g de zinc et 1.5g de HAP puis on broie à l'aide d'un broyeur à mortier pendant 15min
 - **Pour 10% :**
 - On pèse une quantité de 0.05 g de Zn
 - Ajouter les 0.05g de zinc à **0.5g** de HAP et utiliser le mortier pour les broyer
 - **Pour 20% :**
 - On pèse une quantité de 0.1 g de Zn
 - Le broyage effectué après le mélange des masses



Figure III-14 : les masses après le broyage

- Tout les masses se sont Calcinées à 500°C pendant 2h



Figure III-15 : pendant 2heure de calcination

III.-6-Procédure expérimentale par Photocatalyse :

III.-6-1-Préparation des solutions

Pour les pourcentages 10% ,15% et 20% :

- ✓ Préparer des masses de **5mg** de Zn-HAP calciné, pesées et ajouté à 20 ml de BM



Figure III-16 : les solutions préparées

- ✓ Laisser les solutions sous l'agitation pendant 30 min dans l'obscurité puis Prélever des échantillons d'un volume de 3 ml .
- ✓ Centrifuger l'échantillon ($v = 2500$ tr/min) prélevé pour la séparation de ses deux phases
- ✓ Mesurer l'absorbance a l'aide d'UV visible
- ✓ Allumer la lampe U.V après les 30 min

- ✓ Prélever des échantillons d'un volume de 3 ml à des intervalles de temps réguliers (5min, 10min, 30min, 1h, 2h, 3h)
- ✓ Centrifuger les échantillons et mesurer l'absorbance

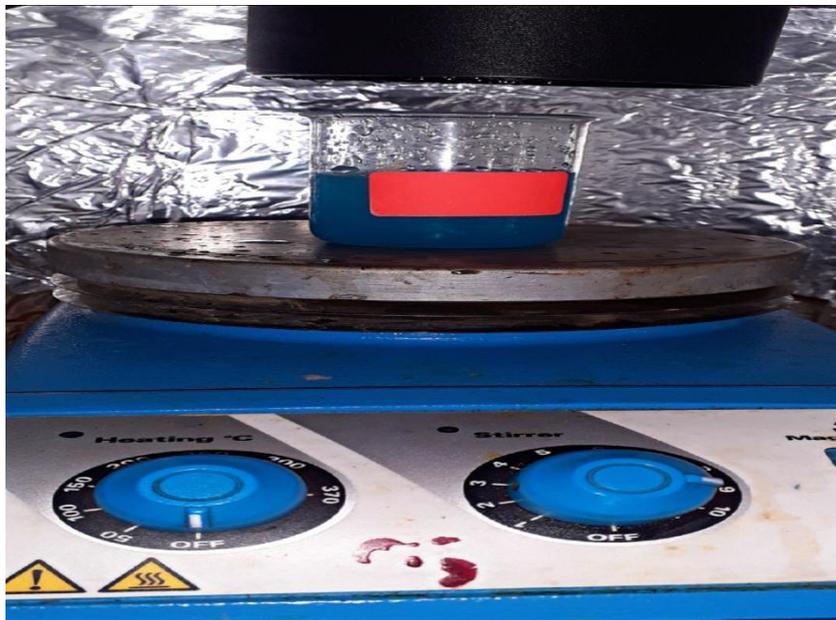


Figure III-17 : le montage de photocatalyse

III.-7-Méthode d'analyse

III.-7-1-Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) :

La Diffraction à Rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation de l'échantillon en utilisant un diffractogramme à rayon X, la méthode permet d'identifier les phases cristallines de l'échantillon par comparaison avec les références des fiches ICDD (International Center for Diffraction Data). Elle donne des informations sur sa pureté, la cristallinité, les valeurs des paramètres cristallographiques et la structure cristalline. On peut aussi avoir la taille moyenne de la cristallite, en appliquant la relation de Debye-Scherrer [59]

$$L_{hkl} = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{Eq III.2})$$

L : représente la taille moyenne des cristallites (nm).

λ : longueur d'onde de la radiation.

θ (°) : angle de Bragg pour la diffraction correspondant à la raie (hkl) considérée.

β : largeur à mi-hauteur de la raie exprimée en radian et corrigée des effets de l'appareillage.

K : constante de Scherrer (égal à 0,9 lorsque la largeur est mesurée à mi-hauteur du pic)

III.-7-1-1-Le principe de la méthode de méthode de DRX :

Le principe de la technique consiste à envoyer un faisceau de rayon x de longueur d'onde bien défini (λ) dirigé sur l'échantillon après le signal diffracté par les atomes qui constitue la matière sera analysé pour chaque faisceau diffracté constitue un angle par rapport au plan de diffraction correspondant à une intensité de signale qui se présente par un pic de diffraction sur le diagramme de diffraction (spectre de diffraction) [60].

L'interaction faisceau incident avec la matière, provoque une diffusion (faisceau diffracté pour chaque atome cible), ces faisceaux diffusés (ondes diffusé) interfèrent entre eux.

Lorsque les ondes sont en phase on aura une interférence constructive car les ondes s'additionnent, produisant une onde de plus grande amplitude. Cependant si les ondes sont 26 déphasées de 180°, ils créent une interférence destructive car les ondes s'annulent, ces interférences créent le phénomène de diffraction [61].

La diffraction est régie par la loi de Bragg :

$$n.\lambda = 2.d.\sin(\theta) \text{ (Eq III.3)}$$

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

λ : longueur d'onde du rayon X.

d : distance entre les plans réticulaires.

θ : angle entre le rayon X et le plan réflecteur

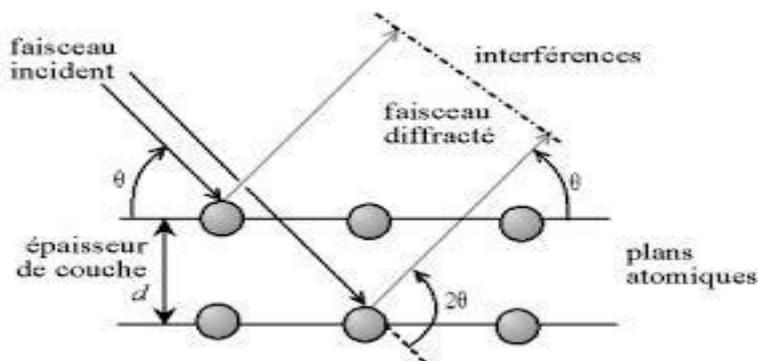


Figure III-18 : Schéma représentatif du phénomène de DRX

Le diagramme de diffraction, reporté sur la (figure III-19) est celui de l'hydroxyapatite préparée par la méthode de précipitation en solution aqueuse.

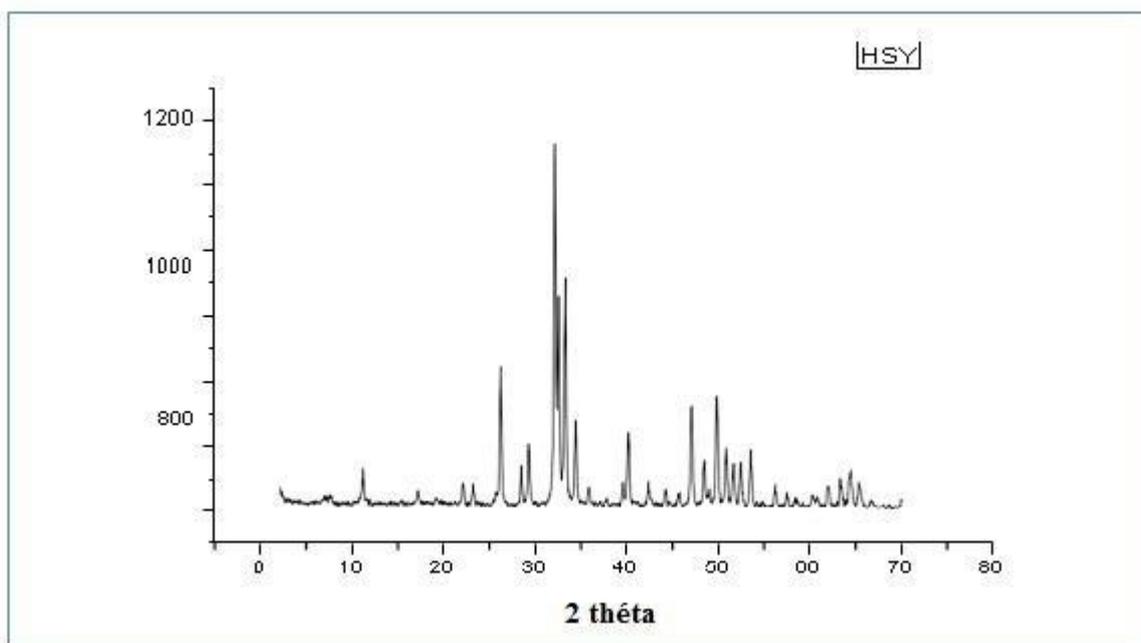


Figure III-19 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite synthétique. [62].

L'analyse des phases cristallines présentes au sein des poudres est effectuée par

diffraction des rayons X (DRX). Les clichés DRX sont enregistrés dans l'intervalle 00-70° (en 2θ) avec un pas compris entre 0,01 et 0,04° et des temps de comptage compris entre 2 et 10 s en fonction des informations requises.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre HAp synthétisé calcinée à 900°C pendant 2 heures sous air (poudre brute) est présenté sur la Figure III-19.

Le profil est caractéristique d'une phase apatitique. Aucune phase secondaire cristalline n'est détectée. Les pics de diffraction sont fins ce qui révèle une grande cristallinité des poudres et/ou la petite taille des cristallites.

Tous les pics peuvent être bien indexés sur la phase hexagonale de l'hydroxyapatite cristalline qui coïncidait avec les données standards. [62].

III.-7-2- La spectroscopie UV-visible :

III.-7-2-1-Introduction :

La spectroscopie UV-Visible solide ou liquide permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique.

III.-7-2-2-Principe :

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. Dont le schéma de principe est présenté ci-dessous [61] :

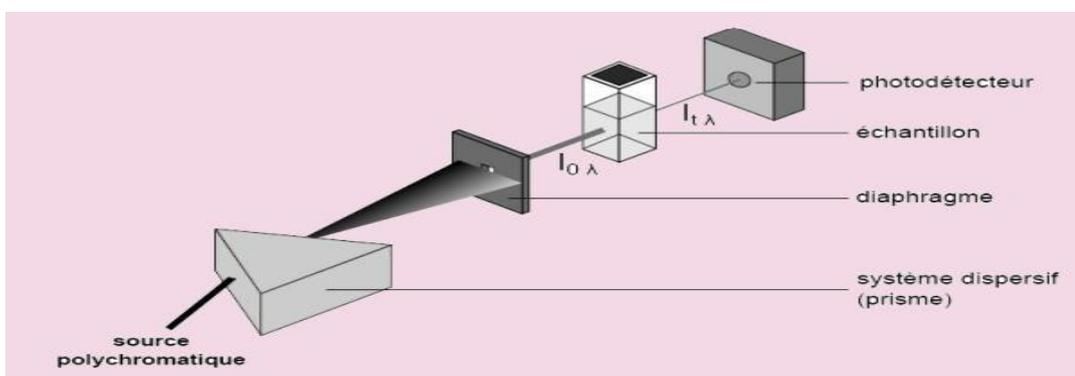


Figure III-20 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible[62] :

Une source polychromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique. Le diaphragme, une simple fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur, donc de bonne qualité monochromatique, le photodétecteur mesurant quant à lui l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la solution échantillon, notée $I_{t,\lambda}$.

Il existe différentes cuves adaptées aux différents domaines spectraux rencontrés (plastique pour le visible, quartz de plus ou moins bonne qualité pour l'UV

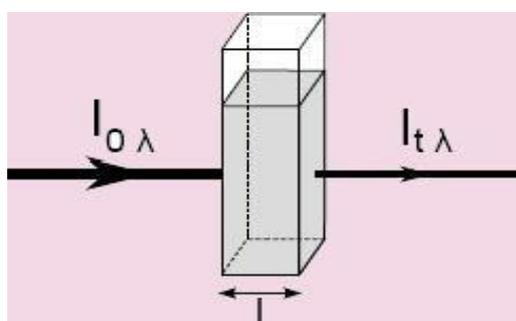


Figure III-21 : Schéma illustrant la notion de transmittance[63] :

La transmittance T est définie par : $T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}$. On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance A se calcule par : $A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = -\log T$. C'est une grandeur positive

III.-7-3-Spectrométrie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :**III.-7-3-1-Le principe de la technique :**

La spectrométrie par Rayonnement Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est l'une des méthodes d'analyse les plus utilisées pour caractériser un échantillon de matériau. Cette technique permet l'analyse et l'identification de molécules complexes par leur signature d'absorption dans l'infrarouge.

Le domaine le plus accessible d'un point de vue expérimental pour détecter les fréquences absorbées par les molécules est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} [64].

Pour analyser une poudre, celle-ci doit être préparée sous forme d'une pastille. Pour cela, la poudre doit être séchée et broyée avec une quantité de KBr sec dans un mortier en agate pour former un mélange homogène qui est ensuite comprimé en une pastille fine et transparente

La pastille obtenue est fixée sur un support placé sur la trajectoire du faisceau infrarouge. L'interaction entre l'énergie incidente et la substance fait vibrer les liaisons covalentes entre les atomes et les molécules. La modification du moment dipolaire électrique entraîne alors l'absorption des ondes électromagnétiques (nombres d'ondes). Les modes de vibrations sont caractéristiques des groupements moléculaires présents dans l'échantillon.

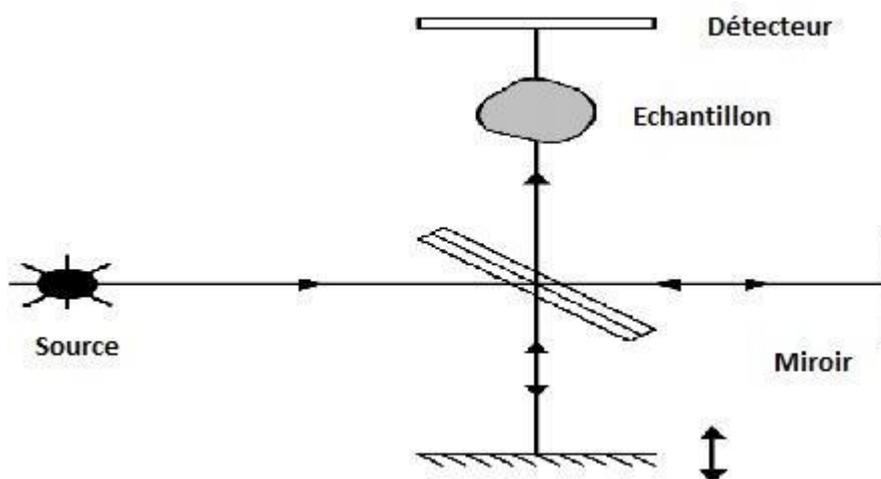


Figure III-22 : Schéma représentatif du phénomène de IR[64].

L'absorption IR de HAP est due aux vibrations des groupements PO_4 et OH. Le spectre est enregistré en absorbance dans l'intervalle du nombre d'onde 400-4000 cm^{-1} .

Le spectre IR de HAP présenté sur la (figure **III-23**) montre deux pics à 3562 et 631 cm^{-1} relatifs aux vibrations d'élongation des groupements OH [65].

Les pics détectés à 474, 570, 601, 954, 1030 et 1081 cm^{-1} sont attribués aux modes de vibrations des groupements PO_4 .

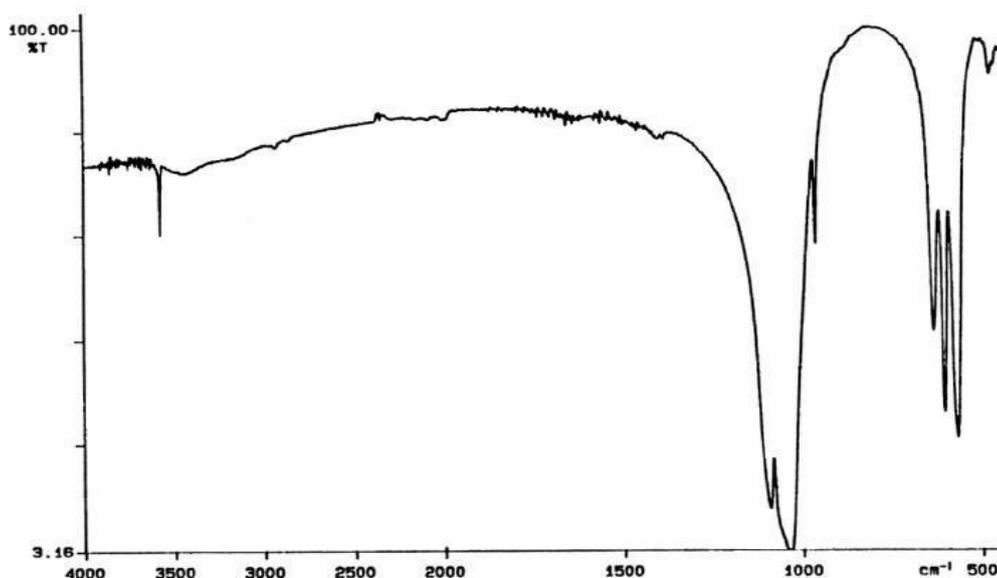


Figure III-23 : Spectre infrarouge (IR) de HAP [65].

III.-7-4-Spectroscopie UV d'échantillons solides :

Incidentée sur un solide, la lumière de longueur d'onde λ est partiellement ou totalement réfléchie, réfractée, absorbée, diffusée et transmise. La réflexion et la réfraction sont déterminées par l'indice de réfraction et l'absorption est déterminée par le coefficient du même nom. La lumière est absorbée par des excitations électroniques, excitoniques, plasmoniques, phononiques, ou autres. Ensuite, cette énergie est dissipée sous forme de chaleur ou émise sous forme de luminescence. Cette radiation secondaire possède généralement une énergie inférieure à l'énergie incidente, mais l'inverse est aussi possible.

III.-7-4-1-Mesure de la transmittance d'un échantillon solide

Un échantillon est placé devant la sphère d'intégration. La lumière provenant d'une source lumineuse optique est transmise à travers l'échantillon et pénètre dans la sphère d'intégration. La lumière est alors réfléchiée par la surface interne de la sphère et atteint le détecteur. La transmittance globale et la transmittance directe peuvent être mesurées. A partir de ces deux paramètres, la transmittance diffuse peut être dérivée selon :

$$T_{\text{diff}} = T_{\text{global}} - T$$

III.-7-4-2-Mesure de la réflectance d'un échantillon solide :

Comme pour la transmittance, une sphère d'intégration est nécessaire pour mesurer la réflectance globale des matériaux solides. Un échantillon est placé derrière la sphère d'intégration. La lumière de la source lumineuse optique est réfléchiée par l'échantillon et ensuite par la surface interne de la sphère d'intégration, après quoi elle atteint le détecteur. En plus de la réflectance globale, la réflectance diffuse peut également être mesurée. Les données de réflectance spéculaire peuvent être calculées à partir des données de réflectance globale et diffuse :

$$R_{\text{spec}} = R_{\text{global}} - R_{\text{diff}} \quad (\text{Eq III.4})$$

III.-7-4-3-Calcul de l'absorbance d'un échantillon solide :

Le pourcentage d'absorbance est défini comme le pourcentage du faisceau incident absorbé par l'échantillon, c'est-à-dire la partie du faisceau qui n'est ni réfléchiée ni transmise. L'absorbance peut être calculée à partir de la réflectance et de la transmittance :

$$\% A = 100\% - \% R_{\text{global}} - \% T_{\text{global}} \quad (\text{Eq III.5})$$

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.-1-Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus au cours de notre étude. Cette section est importante car elle permet de comprendre l'importance et l'implication des données collectées, ainsi que leur contribution à la problématique de recherche. Les résultats sont discutés en lien avec les hypothèses formulées initialement, les objectifs de l'étude et le contexte théorique établi dans les chapitres précédents.

Cette discussion nous permettra également de réfléchir aux implications pratiques et théoriques de nos résultats, ainsi qu'aux limitations de notre étude.

IV.-2-HAP naturel :

Les coquillages de mollusques ramassés sont d'abord lavés par ébullition pour éliminer toutes les impuretés solubles dans l'eau. Ensuite, ils sont séchés dans une étuve à 40°C pendant 24 heures, puis concassés, broyés, tamisés et enfin calcinés à 900°C pendant 30 minutes. Ces différentes étapes sont illustrées dans la **figure IV-1**. La poudre obtenue est ensuite utilisée comme source de calcium, sous forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pour la synthèse de l'HAP-N, en suivant le même protocole que celui élaboré précédemment pour la synthèse de l'HAP-S.

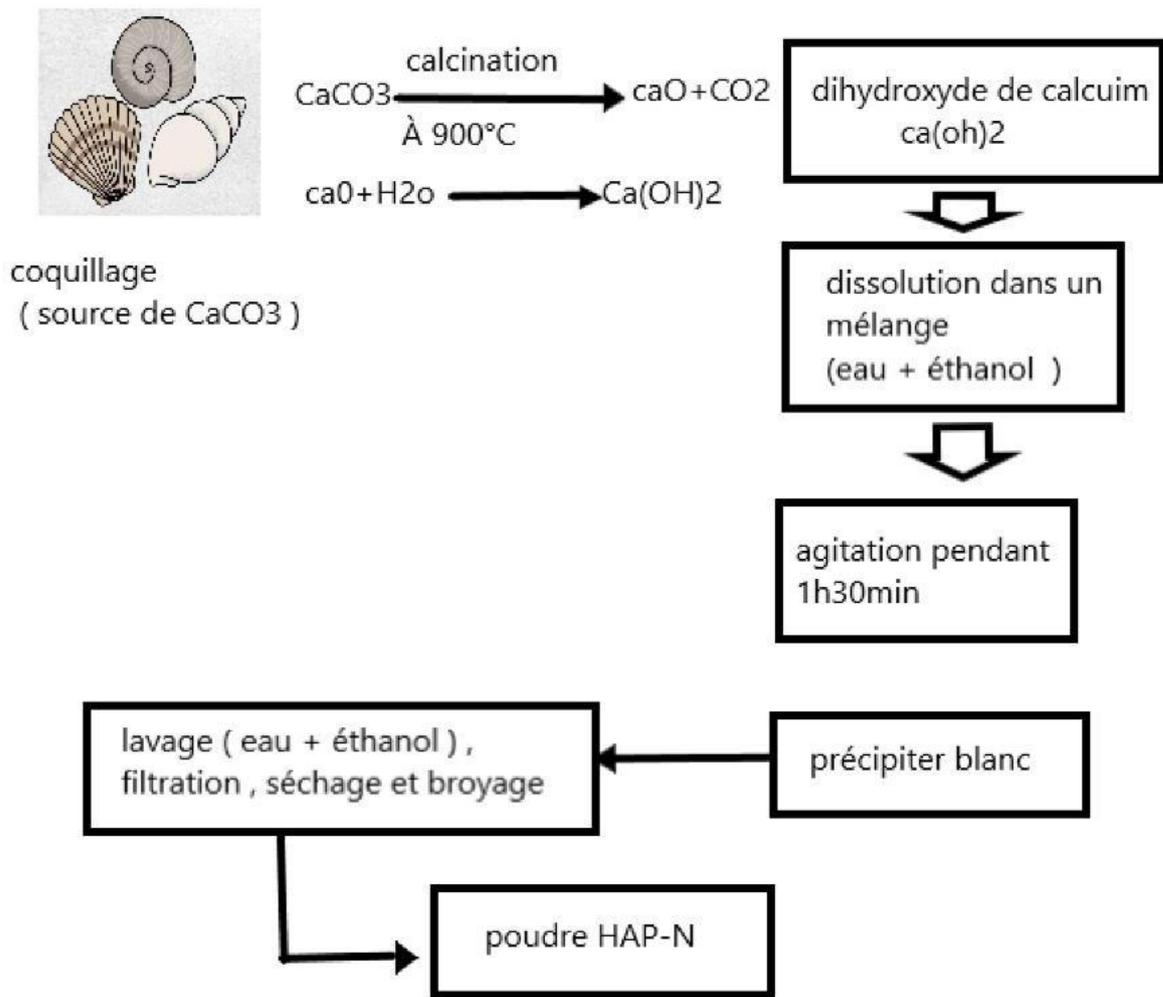


Figure IV-1 : Schéma de la synthèse des HAP naturels

IV.3-Analyse par Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide, permettant d'accéder à leur structure cristalline. Elle est essentielle pour identifier les Hydroxyapatites. Le principe de cette technique repose sur la diffusion des rayons X par la matière, résultant de l'interaction entre le faisceau de rayons X et la structure cristalline. [66]

L'interprétation des spectres de DRX pour la synthèse de notre échantillon est basé par rapport à un échantillon de référence HAP afin de donner la structure de l'hydroxyapatite (**Fig IV-2**).

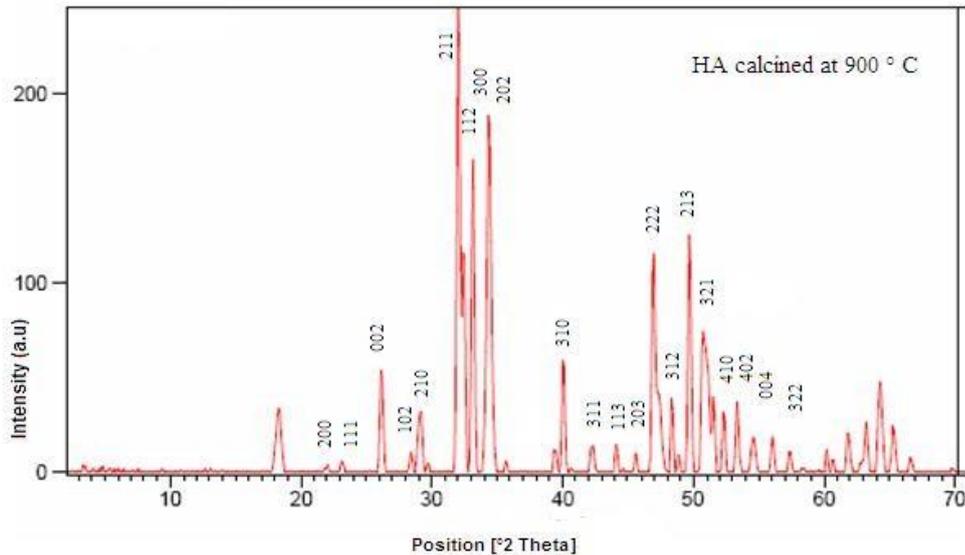


Figure IV-2 : Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de l'hydroxyapatite après calcination à 900 °C. [67]

La figure IV.2 montre que les valeurs de l'angle de Bragg 2 (en degrés) attribuées à la phase hydroxyapatite donnent les principaux pics de l'hydroxyapatite qui apparaissent à : 20 ; 26; 32; 34; 40 ;47 ; 48 e et correspondent aux différents plans (hkl) : (002) (210),(112),(202),(310),(222), (312) et (321), respectivement répertoriés par la base de données de fichiers de diffraction standards JCPDS(PDFN°70-0794) [68]

On comparant ces résultats avec nos échantillon hydroxyapatite commerciaux et naturels montre les même pics pour tous les phases structurale.

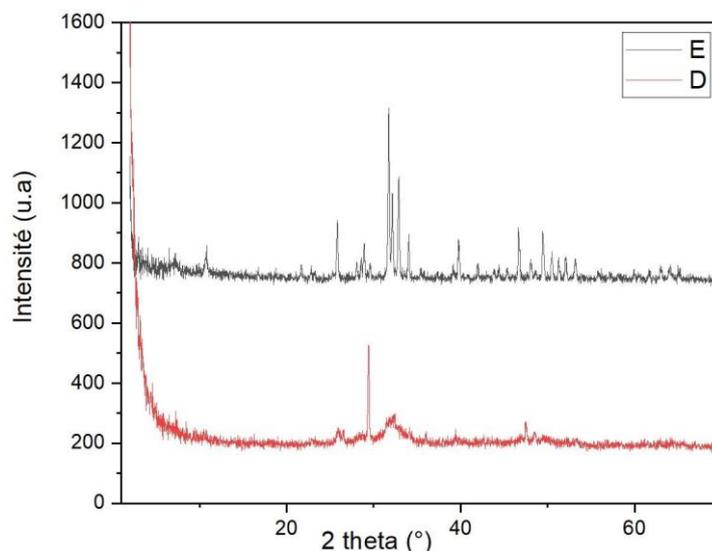


Figure IV-3 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite synthétique HAP

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre HAP naturel (E) et de la poudre HAP synthétique (D) calcinée à 900°C pendant 2 heures sous air (poudre brute) est présenté sur la figure IV-3 .

HAP synthétique (D) : En comparant la raie la plus intense de notre échantillon avec celles de la base de données des fichiers ASTM, nous constatons que la carte la plus appropriée pour notre échantillon est celle numérotée, avec une raie située à : ($2\theta = 29,41^\circ, 32^\circ, 40^\circ, 45^\circ$ qui correspondent aux différents plans (hkl) : (210),(112),,(310),(222), (312) , respectivement répertoriés par la base de données de fichiers de diffraction standards JCPDS(PDFN°70-0794).

HAP naturel (E) : En comparant les trois raies les plus intenses avec celles de la base de données des fichiers ASTM, nous constatons que la carte la plus appropriée pour notre échantillon est celle avec des raies situées à $2\theta = 32,8900^\circ, 32.1700^\circ, \text{ et } 31.7500^\circ$. Cette carte permet de déterminer les angles 2θ , Tous les pics peuvent être bien indexés sur la phase hexagonale de l'hydroxyapatite cristalline qui coïncidait avec les données standards de la JCPDS n°09

L'identification des pics des diagrammes en question de l'hydroxyapatite. Nous

avons constaté l'existence de la phase apatite : dont la structure est hexagonale

On constate l'existence la structure apatite avec une grande cristallinité sans l'existence des impuretés.

IV.4 -Analyse par Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes au niveau des liaisons qui les unissent. Généralement, seule la région centrale de l'infrarouge, couvrant des longueurs d'onde de 2,5 à 16 μm (4000 à 625 cm^{-1}), est explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge provoque la vibration des différentes liaisons chimiques, modifiant ainsi les distances interatomiques et les angles de liaison. [69]

Dans notre travail on a synthétisé deux hydroxyapatite naturelle (coquillage) et commerciale par mélange des solutions de laboratoire, l'examen de l'infrarouge donne les spectres Figure IV-4 et Figure IV-5.

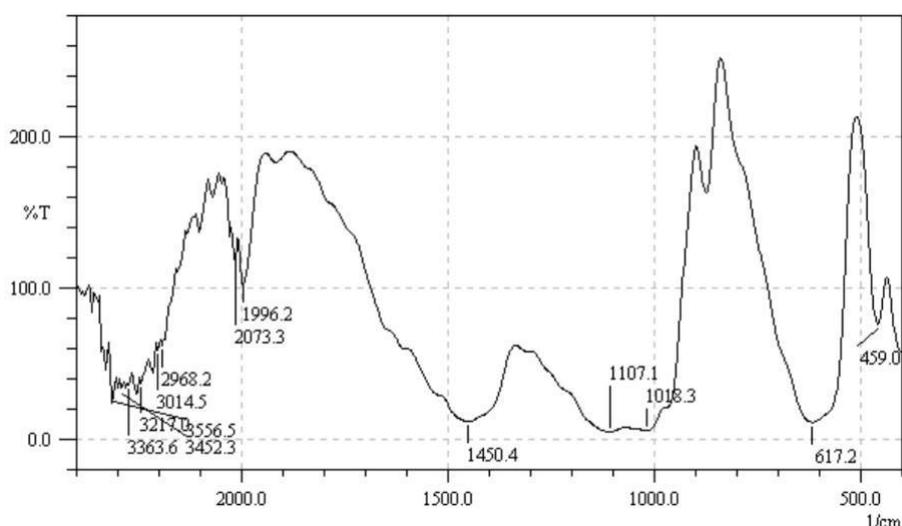


Figure IV-4 : Spectre IR d'hydroxyapatite synthétique

Le spectre de notre matériau, indique la présence de plusieurs groupements fonctionnels:

Deux bandes obtenues large intense à 3363.6 cm^{-1} et fine intense à 1450.4 ont été observées dans le spectre dues à la présence d'eau dans le réseau solide. À 3363 cm^{-1} et 617.2 cm^{-1} deux bandes sont assignés aux vibrations d'élongation des liaisons O-H.

Les bandes enregistrées à 1450.4, 1018.3, 850 cm^{-1} résultent des liaisons C-O correspondent au groupement CO_3^{-2} . Cependant, les bandes à 850, 617.2, 1107.1 cm^{-1} sont associées au groupements PO_4^{-3} .

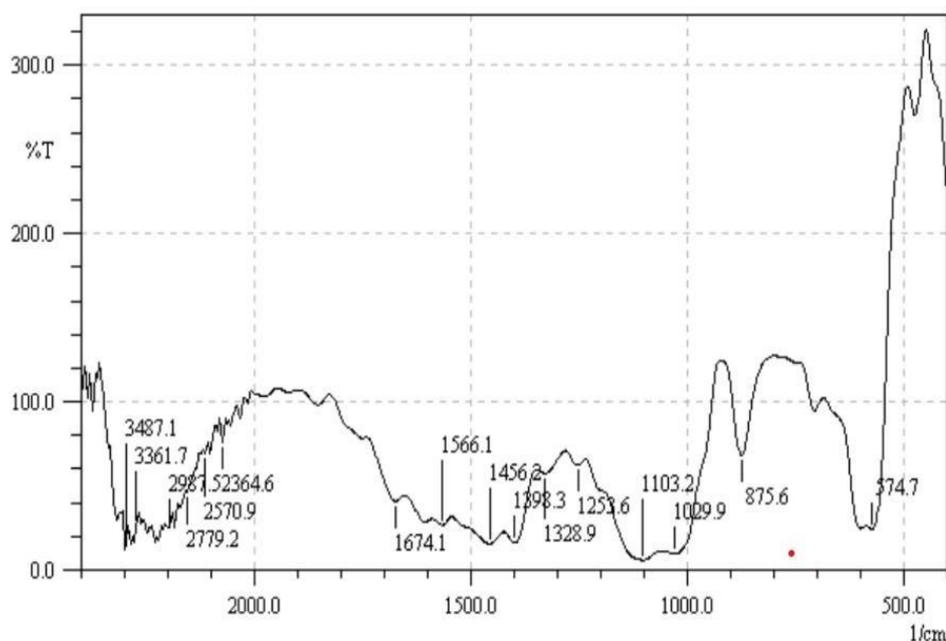


Figure IV-5 : Spectre IR d'hydroxyapatite naturel

Le spectre Infrarouge est présenté dans la figure, cette dernière présente les principales bandes IR correspondantes aux vibrations des différents groupements. Le spectre présente deux bandes à 3487.1 et à 1674 cm^{-1} qui sont assignées à la présence des groupements hydroxyles OH (de carboxyle, phénolsoualcools). Les bandes à 3487.1 cm^{-1} et 574.7 caractérisent généralement les vibrations d'élongation des liaisons O-H des Hydroxyapatite. Les bandes apparaissant sur le spectre des HAP à 1398.3, 1029.9, 875.6 cm^{-1} ont été attribuées aux groupements CO_3^{-2} , des autres bandes s'étalent à 875.6, 600, 574.7, et 1103.2 cm^{-1} attribuent au groupement (PO_4) $^{-3}$.

IV.-5 -La préparation du catalyse :

Nous avons débuté en prélevant des échantillons d'hydroxyapatite que nous avons divisés en trois portions distinctes. La première portion a été mélangée avec une concentration de 10% de zinc, la deuxième avec 15%, et la troisième avec 20% de zinc. Une fois les mélanges réalisés, nous les avons broyés puis placés dans un four pour les sécher durant

une période de deux heures. Par la suite, dans le but de garantir une homogénéité optimale, nous avons procédé à un nouveau broyage des mélanges.

IV.-6 -Résultats de Photocatalyse :

Nous avons commencé en prélevant une masse de 5 mg du catalyseur, choisi avec un pourcentage de 15% car théoriquement, c'est le pourcentage optimal pour obtenir un rendement maximal. Ensuite, nous avons mélangé ce catalyseur avec 20 ml de colorant bleu de méthylène à une concentration de 7 ppm. Le mélange a été placé sous agitation à l'obscurité pendant 30 minutes. Ensuite, nous avons allumé la lumière et laissé le mélange sous agitation pendant 3 heures. À différents intervalles de temps (5 minutes, 10 minutes, 15 minutes, 30 minutes, 1 heure, 2 heures et 3 heures), nous avons prélevé des échantillons du mélange et mesuré l'absorbance ,les résultats sont données par le **Tableau IV-1**

IV.-6-1 avec la masse de 5 mg :

Tableau IV-1: Étude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante.

Pourcentage massique de zinc 15%.

T	30min (DARK)	5min	10min	15 min	30min	1h	2h	3h
ABS	1,1	0,956	0,876	0,780	0,593	0,262	0,214	0,109
R %	31,25%	40,25%	45.25%	51,24%	62,88%	83,63%	86,62%	93,18%

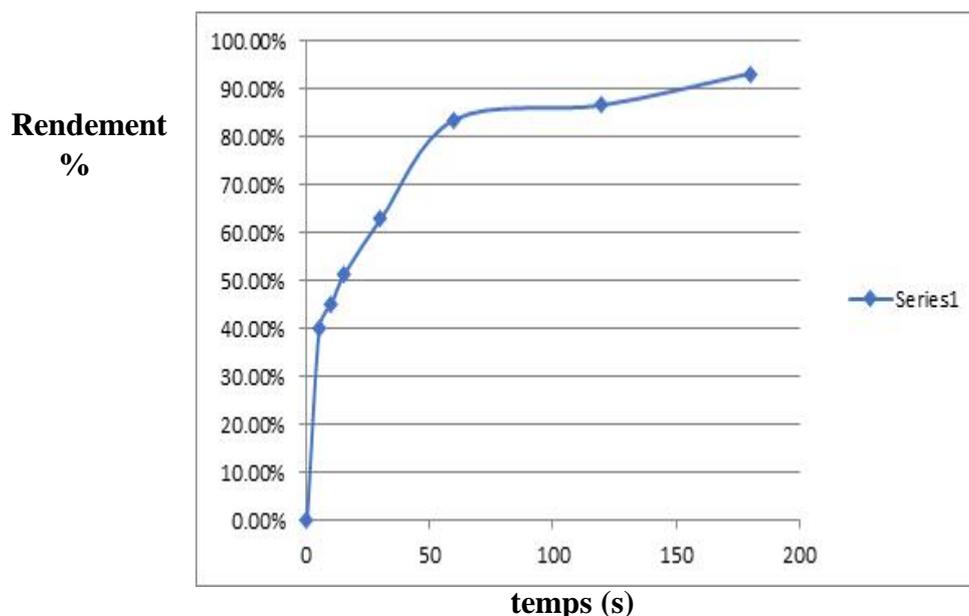


Figure IV-6 : dégradation de BM par photocatalyse . Conditions: %massique de zinc 15% et T= 20°.

On observe une augmentation élevée du rendement au cours du temps lorsqu'on commence la photocatalyse sous la lumière. Ensuite, le rendement commence à se stabiliser à 93 % après exactement 3 heures.

IV.6-1-1 -Les résultats avec d'autres pourcentage :

Lors de cette étape expérimentale, nous avons exploré différentes conditions en utilisant divers pourcentages de teneur de zinc (10 % et 20 %) Chaque échantillon a été maintenu sous agitation constante pendant une période de 3 heures, ce qui représente le temps optimal déterminé pour atteindre le rendement le plus élevé dans le processus d'élimination du colorant. Cette durée d'agitation a été identifiée comme idéale pour maximiser l'efficacité de la réaction catalytique. Les résultats obtenus au cours de ces expériences sont regroupés dans le tableau IV-3 :

- 5mg de 10% :

Tableau IV-2 : Étude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante.

Pourcentage massique de zinc 10%

TEMPS	3H
ABS	0,212
Rendement%	87%

- 5mg de 20% :

Tableau IV-3 : Étude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante.

Pourcentage massique de zinc 20%

TEMPS	3H
ABS	0,212
R rendement%	86%

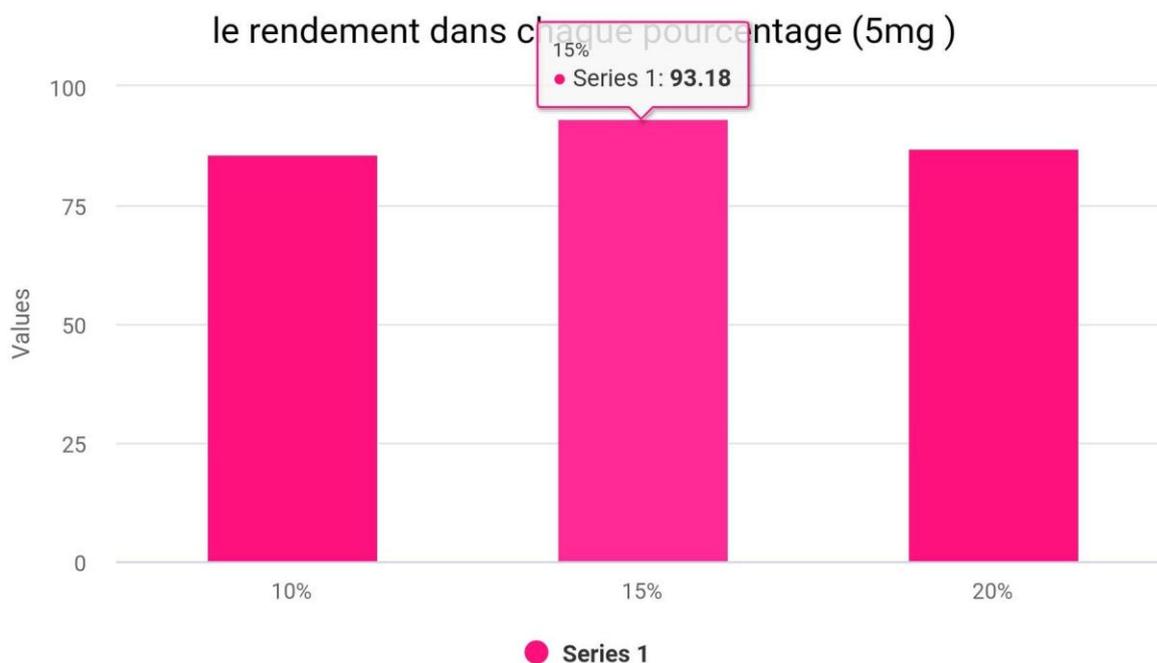


Figure IV-7 : les rendements dans chaque pourcentage (10%,15%,20%)

Nous avons utilisé la même masse de notre catalyseur, considérée comme optimale, avec différents pourcentages. Après la photocatalyse, nous avons observé que la masse qui a

donné le rendement le plus élevé est celle avec un pourcentage de 15 %, atteignant 93 %. Les autres rendements sont de 86 % pour les pourcentages de 10 % et de 20 % :

Tableau IV-4: Étude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante.

Pourcentage massique de zinc 15%.

T	30min (dark)	5min	10 min	15min	30mn	1h	2h	3h
ABS	1,512	1,434	1,353	1.313	1,2192	0.88	0,592	0,384
R %	5,5 %	10,3%	15,4%	17,93	23,8 %	45 %	63%	76%

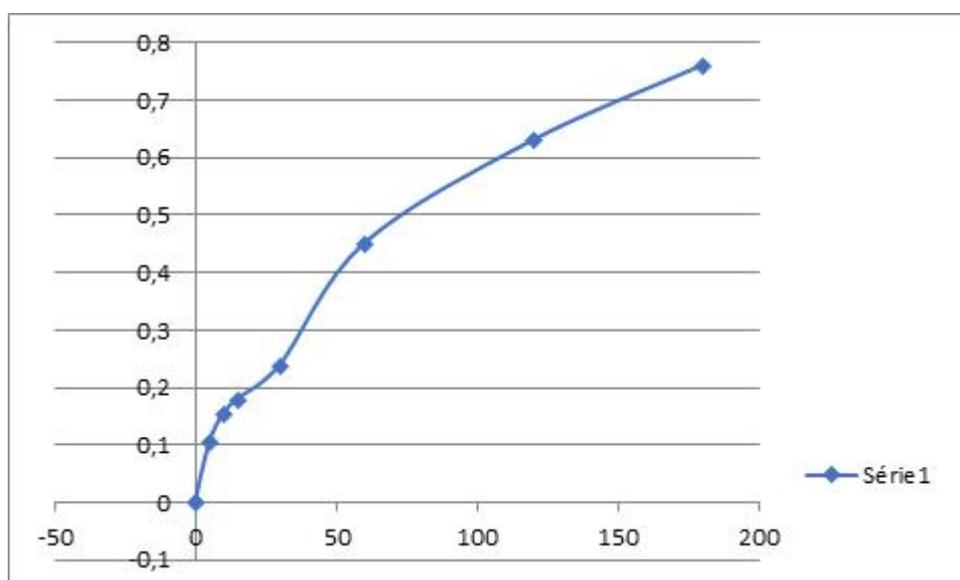


Figure IV-8: Pourcentage d'adsorption.

On note une augmentation significative du rendement au fil du temps après le début de la photocatalyse sous l'effet de la lumière. Par la suite, le rendement se stabilise à 76 % après précisément 3 heures.

L'expérience montre que La quantité du catalyseur en solution a un rôle important sur le rendement final de la dégradation de la BM, alors nous avons traité des solutions avec toujours de volume de BM avec différentes quantités de l'HAP (10, 15 mg) pendant 3 heures. Les résultats obtenus sont représentés sur le **Tableau IV (-5,6,7,8,9)**

10mg de 10 % :

Tableau IV-5 : Étude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante.

Pourcentage massique de zinc 10%

T	3h
ABS	0,365
R %	77,187%

10 mg de 20 % :

Tableau IV-6 : Étude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante.

Pourcentage massique de zinc 20%

T	3h
ABS	0,309
R %	80,687%

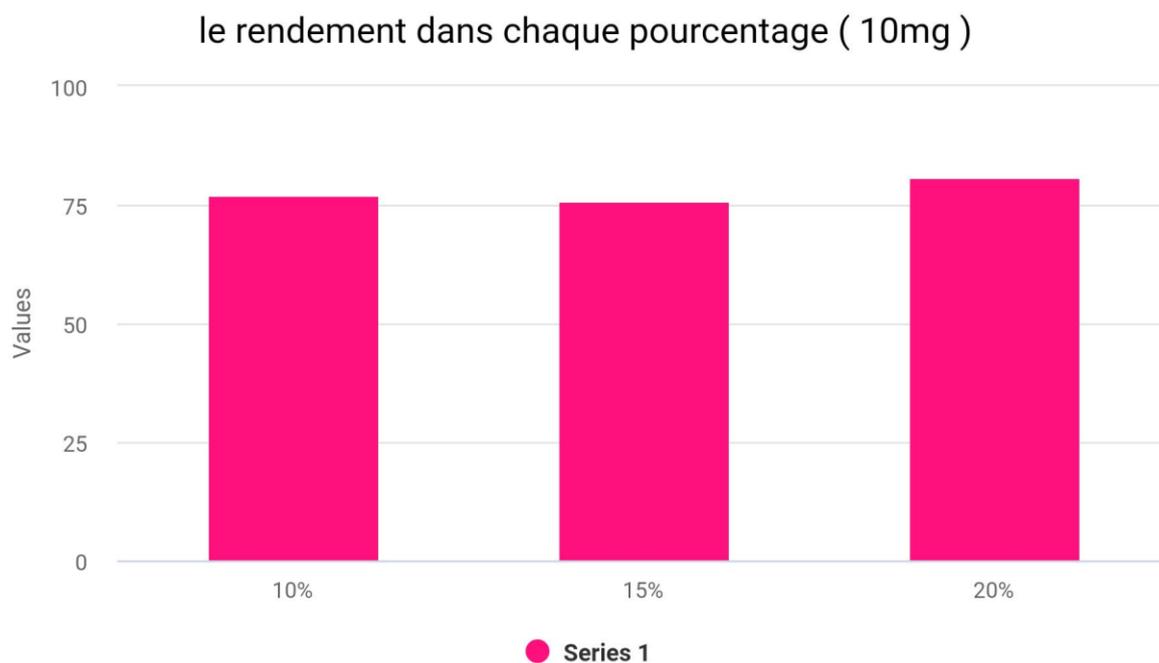


Figure IV-9: les rendements de dégradation de BM pour chaque pourcentage massique(10%,15%,20%)

IV.-6-2.avec la masse de 15 mg :

-15 MG de 15%:

Tableau IV-7 : Étude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante.

Pourcentage massique de zinc 15%

T	30min (dark)	5min	10min	15min	30min	1h	2h	3h
ABS	1,453	1,310	1,067	1,003	0,924	0,708	0,320	0,224
R %	9,18%	18,25%	33,31%	37,31%	42,25%	55,75	80%	86%

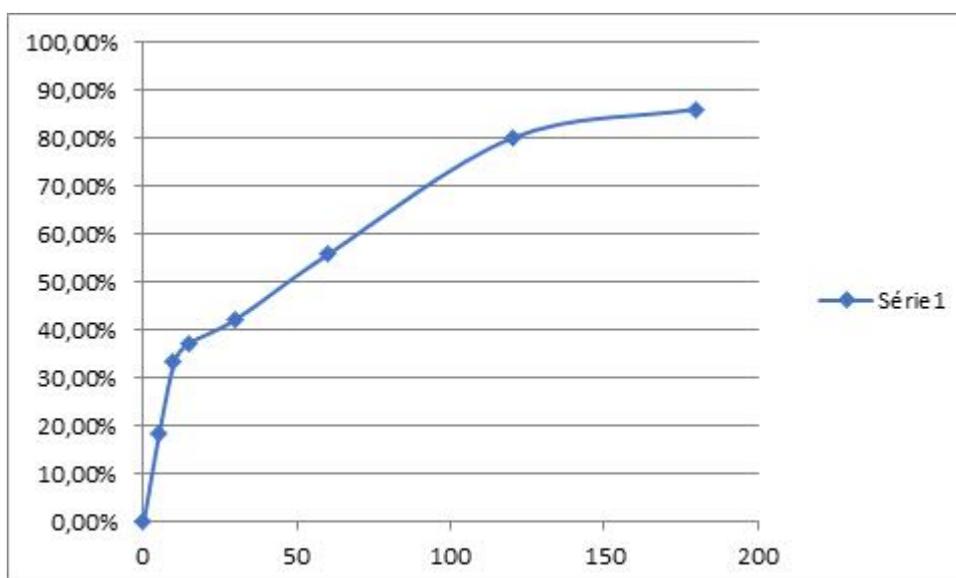


Figure IV-10 : Dégradation de BM par photocatalyse. Conditions: pH=basique et T= 20°C.

IV.6-2-1 : Les résultats avec d'autres pourcentages :

15 MG de 10%

Tableau IV-8 : Étude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante.

Pourcentage massique de zinc 10%

T	3H
ABS	0,377
R %	76,43

15 mg de 20 % :

Tableau IV-9 : Étude cinétique de catalyse par photocatalyse à température ambiante.

Pourcentage massique de zinc 20 %

T	3H
ABS	0,350
R %	78,125%

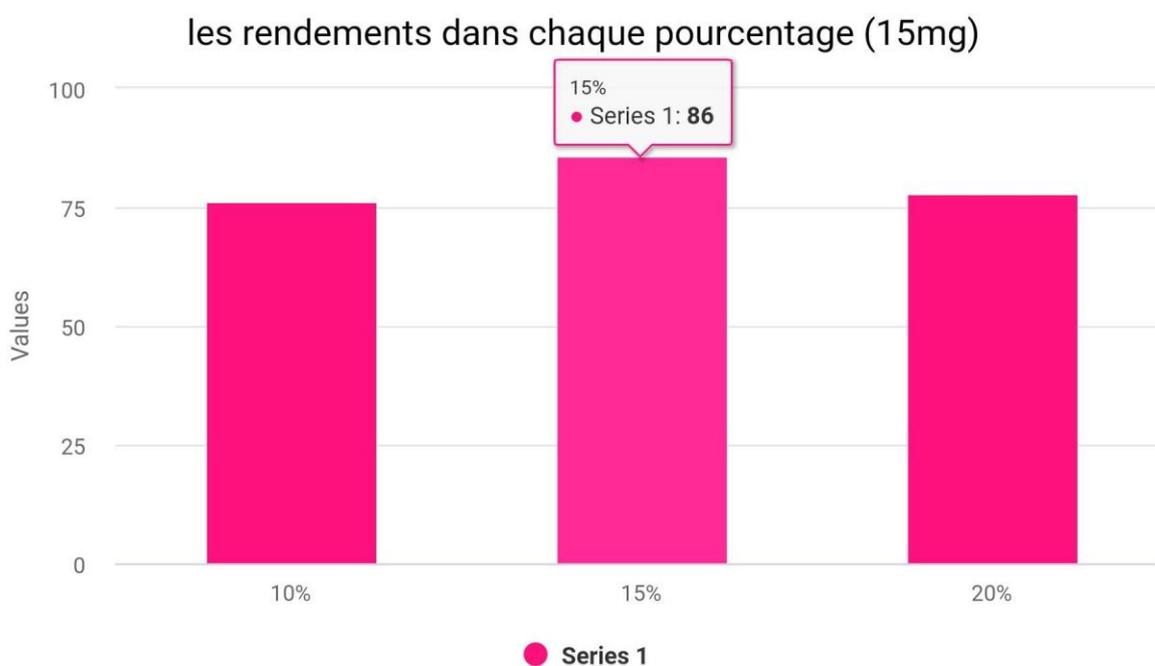


Figure IV-11: les rendements de dégradation de BM pour chaque pourcentage massique (10%,15%,20%)

D'après les résultats représentés sur les tableaux précédentes, nous constatons que les taux de dégradation de BM sont très proches d'ordre de 75%-80% pour l'HAP.

Cette diminution du taux de dégradation est observée. Ce phénomène peut être attribué à l'agglomération des particules donc à la diminution de la surface de contact BM/catalyseur. De plus, l'augmentation de la quantité du catalyseur dans le milieu peut engendrer la capacité de la solution et donc réduit l'intensité du flux lumineux éclairant le mélange. Enfin d'après tous ces résultats notre choix est basé sur la masse 5mg comme une masse optimale de 15% de zinc pour la dégradation de BM.

IV.-7 -Recyclage:

Après utilisation du catalyseur avec un rendement de 93 %, nous l'avons récupéré par centrifugation, lavé avec de l'eau distillée et de l'éthanol, puis séché dans un étuve .

Ensuite, nous avons réutilisé le catalyseur pour un deuxième cycle avec un autre volume de 20 ml de bleu de méthylène , et nous avons répété ce processus pour un troisième cycle

Les résultats obtenus dans le **tableau IV-10** :

Tableau IV-10: les rendements de photocatalyse après le recyclage

Cycle	première	deuxième	troisième
Abs	0,109	0,223	0,269
Rendement %	93,18 %	86,06 %	83,18 %

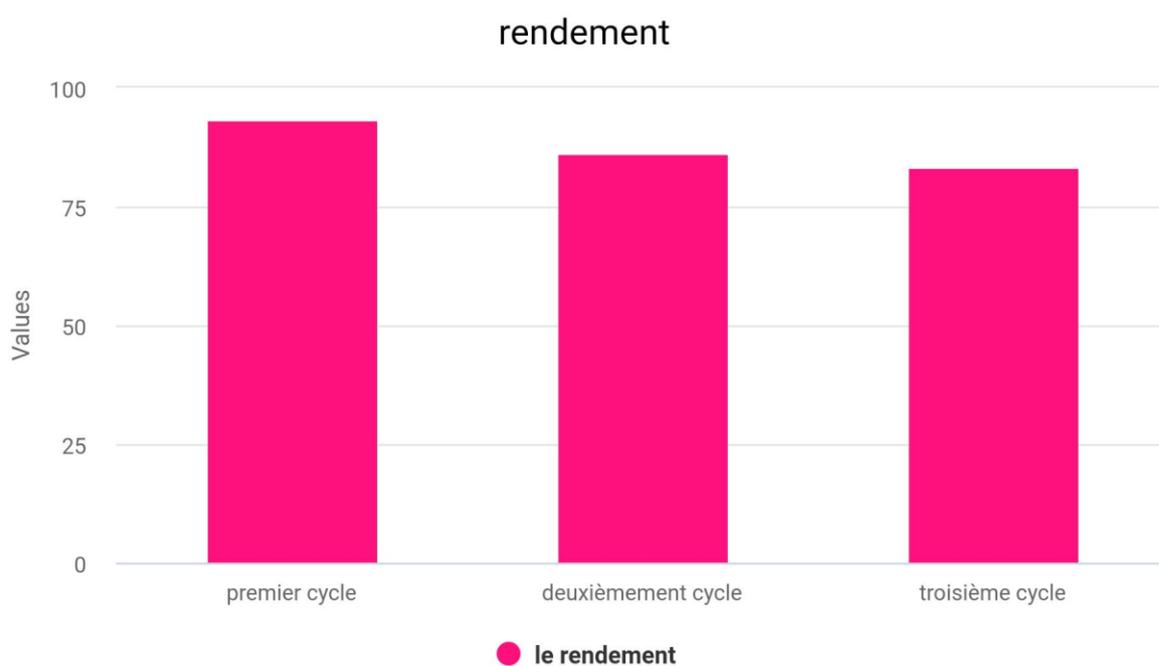


Figure IV-12 : les rendements de photocatalyse après le recyclage

Conclusion :ces résultats enrichissent notre compréhension d'utilisation d'hydroxyapatite à l'élimination d'un colorant (bleu de méthylène) et appellent à des approfondissements futurs pour une meilleure appréhension

Conclusion générale

- Le but de ce travail était pour objectif l'étude de l'élimination de colorant synthétiques présents dans les effluents des industries du textile pour cela nous sommes intéressés à la photocatalytique de bleu de méthylène sur un biomatériau l'hydroxyapatite synthétique(HAps)et naturelle(HAp n).
- la synthèse d'hydroxyapatite par deux manières, d'abord en utilisant le précurseur naturel (extrait de coquilles), et en le comparant avec la méthode synthétique (en utilisant l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comme source de calcium et l'hydrogène d'ammonium phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) comme source de Phosphore.
- les résultats obtenus a montré que l'hydroxyapatite préparé est constitué essentiellement, de calcium, du phosphore, de l'oxygène, éléments principaux d'une hydroxyapatite. Ce résultat est soutenu par les résultats de l'analyse infrarouge puisque celle-ci a révélé la présence des groupements PO_4^{-3} , OH , HPO_4^{-2} , CO_3^{-2} et PO-H , groupements caractéristique d'une hydroxyapatite .
- Dans le deuxième partie de travail nous nous somme intéressé a l'étude d'élimination d'un colorant le bleu de méthylène sur l'hydroxyapatite (HAp) par photocatalyse par l'influence de certains paramètres en particulier, la concentration initiale de colorant, la quantité d'adsorbant, et le temps de contact.
- les résultats obtenus lors de ce phénomène de dégradation montrent, l'efficacité du catalyseur HAP-Zn à éliminer le colorant bleu de méthylène BM par l'efficacité du catalyseur HAP-Zn à éliminer le colorant bleu de méthylène BM par différents paramètres comme le rendement de décoloration atteindre 93% pour un temps de trois heures et même la variation de la masse de catalyse joue un rôle très important dans l'amélioration de l'élimination de colorants BM tel que avec 5mg de catalyse on a arrivé à éliminer presque 93% par 15% de zinc dopé dans l'hydroxyapatite.
- Le pH n'a pas d'influence sur le taux de dégradation de la BM par HAp-Zn puisque le taux de dégradation est faible pour des pH très basique.

Références bibliographiques

- [1] M. Markovic, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., Préparation et caractérisation complète d'un matériau de référence d'hydroxyapatite de calcium, 109 (2004) 553.
- [2] C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, Comprehensive Biomaterials, Elsevier, Oxford, (2011) p. 187.
- [3] Bahlali ibtisssem « extraction de l'hydroxyapatite a partire de l'os bovine » mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2013/2014).
- [4] N. YAHIAOUI, (2012).«Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif», Mémoire magistrale Universitéde Mouloud MAMMERI Tizi ousou.
- [5] A. Ben Cherifaa, A. Nounahb, J.L. Lacoutc, M. Jemala, « Synthèse et thermochimie de phosphates au cadmium Partie II: Enthalpie standard de formation de fluorapatites » (2005)
- [6] D. Marchat, « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2005).
- [7] J. Kirkham, S.J. Brookes, R.C. Shore SR. Wood, DA Smith, J. Zhang, H. Chen «Propriétés physico-chimiques des surfaces cristallines dans les interactions matrice-minéraux lors de la biominéralisation des mammifères » univ Kyungpook National, 702-701, (2002)
- [8] F. N. Sima, « synthèse de nanostructures hybrides diatomiques (phosphates de calcium+ protéines) par techniques laser avancées : études structurales, biochimiques et biologiques», Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, (2011).
- [9] M. Banu, « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005).
- [10] I. Demnate, «Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2011).

- [11] AGGOUN Kahina & BENMOUFFOK Hamida, Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux, Université A.MIRA-BEJAIA (2013/2014).
- [12] S.Shojai, M. Khorasani, D.Khoshdargi, E. Jamshidi, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, *Actabiomaterialia* 9, 7591-7621. (2013)
- [13] F. Yataghene Ferguene, «préparation de l'hydroxyapatite a partir de différents précurseurs: application pour l'adsorption du plomb», Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia, (2009)
- [14] F. Yataghene Ferguene, «préparation de l'hydroxyapatite a partir de différents précurseurs: application pour l'adsorption du plomb», Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia, (2009)
- [15] M. Hadioui, «Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse», Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2007)
- [16] J.S. Earl, D.J. Wood and S.J. Milne, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 26 (2006) 268.
- [17] M. Andrés-Vergés, C. Fernández-González and M. Martínez-Gallego, *J. EUR. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1245.
- [18] X. Du, Y. Chu, S. Xing and L. Dong, *J. Mat. SCI.*, 44 (2009) 6273
- [19] M. Hadioui, «Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse», Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2007)
- [20] J.S. Earl, D.J. Wood and S.J. Milne, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 26 (2006) 268.
- [21] Fei Peng, Mei Wei, « synthesis of hydroxyapatite nanoparticles » Published on Dec 7, (2012).
- [22] O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de

- Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL, (2007)
- [23] Sarah Diallo Garcia « Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs », Thèse de Doctorat, Université PIERRE ET MARIE CURIE, (2012) p9
- [24] Santos MH, d'Oliveira M, de FreitasSouza P, Mansur HS, Vasconcelos WL. Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. Mater Res.; 7 (2004) 625-630
- [25] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, J. Catal., 259(2008) 183.
- [26] H.S. Liu, T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, K.H. Chung, C.S. Chang and M.T. Lui, Ceram. Int.23 (1997) 19.
- [27] D. KHERIFI, « Synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel », Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de Master Académique, université Mohamed Boudiaf - M'SILA, (2017).
- [28] S. REYNAUD, E. CHAMPION, D. BERNACHE-ASSOLLANT and P. THOMAS
- [29] M. MARKOVIC, J. RES. NATL. Inst. Stand. Technol., 109 (2004) 553
- [30] J. C. ELLIOT, P.E.M, and R. A. YOUNG, «Science, Monoclinic Hydroxyapatite», 180,
- [31] S. DIALLO GARCIA, « Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs », Science des matériaux Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français.
- [32] D.SIDANE, « Influence d'Oxydes de Titane et de Silice sur le Comportement de Revêtements Prothétiques en Hydroxyapatite : Application au Biomédical », thèse de doctorat en génie des procédés, université de Bejaia, 2017.
- [33] R. G. V. HANCOCK., M.D.G.a.B.A. CHEM., « An International Journal Dealing with All Aspects and Applications of Nuclear Chemistry». J. Radioanal. Nucl, 110, pp. 283-291,(1987).
- [34] F.N. OKTAR, «Microstructure and mechanical properties of sintered

- enamel hydroxyapatite», *Ceramics International*, 33, pp.1309-1314, (2007).
- [35] L. SUN, C.C. BERNDT, K.A. KHOR, A.N. CHEANG, «Surface characteristics and dissolution behaviour of plasma-sprayed hydroxyapatite coating», *J. Biomed. Mater. Res.* 62 (2002) 228–236.
- [36] S. STEA, M. VISENTIN, L. SAVARINO, M. DONATI, A. PIZZOFERRATO, A. MORONI, V. CAJA, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 6 (1995) 455
- [37] Frédéric, CABANES. Dephosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore. Thèse de doctorat. Science et Génie des Matériaux. Institut national polytechnique de Toulouse : 2006.219P
- [38] Wahiba, LEMLIKCHI. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation de co-précipitation. Thèse de doctorat. Chimie appliquée. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou : 2012.177P.
- [39] S M. DA SILVA, D. STAINER, H. AL-QURESHI, D. HOTZA, *Cerâmica* 60 (2014)323.
- [40] R.Z. LEGEROS , J.P. LEGEROS, « in An introduction to bioceramics», L.L. Hench, J. Wilson (Eds.), World Sci., Singapore (1993) 139.
- [41] J. BLACK, G. HASTINGS, «Handbook of biomaterial properties», Springer (2013).
- [42] Frédéric, CABANES. A. RAVAGLIOLI, A. KRAJEWSKI, (Biocéramique : Materials properties application) , Springer (2012).
- [43] Karima, ACHELHI. Organo-apatites et nano composites zirc hydroxyapatite pour le piégeage des métaux. Thèse de doctorat. Chimie des Matériaux-Matériaux et Environnement. Université pierre et marie curie et université V-Agdal : 2012.133P.
- [44] V.V. Silva, R.Z. Domingues, F.S. Lame iras, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 301.
- [45] M. Palard, synthèse, caractérisation et évolution biologique d'apatites phosphocalciques carbosilicatées (2007).
- [46] Saïd. LAASRI. Étude comparative physicochimique et mécanique des biomatériaux à base de phosphate de calcium et de zircone: caractérisation et modélisation. Thèse doctorat Université IBN ZOHR: faculté des sciences Agadir.

- Génie des matériaux. (2013).136P
- [47] Ansri. Mojtba. SEYED, Morteza Naghib, Fathollah. MOZTARZADEH, Amin. SALTI. Synthesis and Characterization of hydroxyapatite-calcium hydroxyde for dental composite. Faculty of biomedical Engineering Amirkabri University of technology Tahrán, Iran. (2011).123-126.
- [48] Boussaria Soumia& Djebabri Hadda « préparation et caractérisation de hydroxyapatite »mémoire université Mohamed khider de Biskra (2019)
- [49] F. KHETAL, S. KHELI, « Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique », Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia, 2008.
- [50] M. BANU, « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005).
- [51] B. REYNARD, C. LECUYER and P. GRANDJEAN, Chem. Geol., 155 (1999) 233.
- [52] A.M. POLLARD and C. HERON, «Archaeological Chemistry»: Second Edition, TheRoyal Society of Chemistry, 2008
- [53] AGGOUN Kahina& BENMOUFFOK Hamida, Elaboration d'un composite hydroxapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux, Université A.MIRA-BEJAIA (2013/2014).
- [54] Bases de la photocatalyse hétérogène De la théorie aux applications environnementales -Jean-Marie Herrmann
- [55] Ressources Procédés Produits et Environnement], sous la direction de [nom du directeur de thèse]
- [56] La thèse intitulée " Synthèse des nanoparticules de ZnO par la méthode de précipitation. Application à la dégradation d'un polluant organique par voie photocatalytique en milieux aqueux]" réalisée par [Soumia Abir AMIAR et Sara BELAMEIRI] .Cette thèse a été achevée à Université de Mostaganem, sous la direction de [M. GHELAMALLAH

- [57] Sihem Helali. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français
- [58] La thèse intitulée (Dégradation de la chlorotétracycline par photocatalyse, réalisée par [CHABANE Hamida et TIGHIDET Kenzia] Cette thèse a été achevée à Université A.MIRA-BEJAIA, sous la direction de [Mme KHENNICHE].
- [59] A. BEGANSKIENÉ, O. DUDKO, R. SIRUTKAITIS, R. GIRAITIS, «Water based solgel synthesis of hydroxyapatite», Mater. Sci. 9 (2003) 383–386.
- [60] A.GABOUNE, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation Pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite », Thèse (maitre des sciences), Université Laval Québec, 2006
- [61] AGUILAR REYES.Bertha Oliva, « Etude microstructurale des opales : application a la déstabilisation par blanchissement », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2004.
- [62] Mémoire fin d'étude ABIR BEN ZATTA & AMINA BEGHOURA, Université de Biskra,2020
- [63] J. M. Hollas. *Spectroscopie*. Dunod. Paris, 2003
- [64] H. AUTEFAGE, «Rôle ostéoinducteur d'un revêtement d'apatite carbonatée nanocristalline sur des céramiques de phosphate de calcium biphasique », Thèse de doctorat, Université de Toulouse III- Paule Sabatier, 2009.
- [65] S .ZAIDI, S .BOUDBOUB, «Modélisation de l'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite par la méthode de la planification des expériences », Mémoire fin d'étude DEUA, Université de Bejaia, 2009
- [66] Ghita SBAI, Kawtar OUKILI, and Mohammed LOUKILI, "Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le Bleu de Méthylène" International Journal of Innovation and Applied Studies, pp. 272–279, 2 jui 2016.
- [67] gandouzahra , abderrahmanenounah , bouchrabelhorma , Adil El Yahyaoui Nanosized calcium-deficient carbonated hydroxyapatite synthesized by microwave activation. Janvier2015

- [68] Koutsopoulos, S., "Synthesis and Characterisation of Hydroxyapatite Crystals: A Review-study on the analytical methods, journal biomedical materiel. resereach V.62 n°4, (2002) 600-612.
- [69] Amourache-Benazzouz Mounia, Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études., Université 8 Mai 1945 Guelma .

Résumé

L'hydroxyapatite (HAp) joue un rôle important dans plusieurs domaines de traitement des eaux et l'application biomédical, Le but de notre travail est de synthétiser des biomatériaux à base de l'hydroxyapatite et comparer leur comportement structuralavec l'hydroxyapatite commerciale en appliquant les techniques de caractérisation (DRX et IRTF),dans le but d'aplication par photocatalyse. pour la dégradation de colorant bleu méthylène .Les résultats obtenus à partir de la caractérisation de ces nanomatériaux montrent que la présence des groupes fonctionnels OH^- et PO_4 sur la surface de différentes apatites a été confirmée par l'analyse infrarouge transformer de Fourier (IRTF). la méthode de diffraction des rayons X (XRD) de la poudre a montré la présence des pics correspondants à l'apatite ; donc on peut dire que nous avons synthétisé un biomatériau de même comportement structurale que l'hydroxyapatite naturel extraite à partir de coquillage. et les résultats de phénomène photocatalytique montrent que la décoloration de bleu méthylène de 93% pendant trois heures et que la variation de la masse de catalyseur HAp-Zn joue un role important pour la dégradation de notre colorant.

Mots clés : bleu de méthylène, hydroxyapatite, composite Hap-Zn , photocatalyse

ملخص

يلعب الهيدروكسيباتيت دورًا مهمًا في العديد من مجالات معالجة المياه والتطبيقات الطبية الحيوية. الهدف من عملنا هو تصنيع المواد الحيوية المعتمدة على الهيدروكسيباتيت ومقارنة سلوكها الهيكلي مع الهيدروكسيباتيت التجاري من خلال تطبيق تقنيات التوصيف، بهدف التطبيق عن طريق التحفيز الضوئي. لتحلل صبغة الميثيلين الزرقاء أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من توصيف هذه المواد النانوية أن وجود مجموعات وظيفية على سطح الأباتيت المختلفة تم تأكيده من خلال تحليل فورييه للأشعة تحت الحمراء. وأظهرت طريقة حيود الأشعة السينية المسحوقية وجود قمم تقابل الأباتيت؛ لذلك يمكننا القول أننا قمنا بتصنيع مادة حيوية لها نفس السلوك الهيكلي مثل الهيدروكسيباتيت الطبيعي المستخرج من الأصداف. وتظهر نتائج ظاهرة التحفيز الضوئي أن إزالة لون أزرق الميثيلين بنسبة 93% لمدة ثلاث ساعات وتغير كتلة المحفز يلعب دورًا مهمًا في تحلل صبغتنا.

الكلمات المفتاحية: أزرق الميثيلين، هيدروكسيباتيت، مركب، التحفيز الضوئي

Abstarct

Hydroxyapatite (HAp) plays an important role in various fields of water treatment and biomedical applications. The aim of our work is to synthesize biomaterials based on hydroxyapatite and compare their structural behavior with commercial hydroxyapatite by applying characterization techniques (XRD and FTIR), with the goal of application through photocatalysis for the degradation of methylene blue dye. The results obtained from the characterization of these nanomaterials show that the presence of functional groups OH^- and PO_4 on the surface of different apatites was confirmed by Fourier transform infrared analysis (FTIR). The X-ray diffraction (XRD) method of the powder showed the presence of peaks corresponding to apatite; thus, we can say that we have synthesized a biomaterial with the same structural behavior as natural hydroxyapatite extracted from shells. The results of the photocatalytic phenomenon show that methylene blue decoloration reached 93% within three hours and that the variation in the mass of the HAp-Zn catalyst plays an important role in the degradation of our dye.

Keywords: methylene blue, hydroxyapatite, HAp-Zn composite, photocatalysis

