

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de recherche : Centre des Sciences des Matériaux

Structure de recherche : Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux

Discipline : Chimie

Spécialité : Physico-Chimie de l'Environnement

Présentée et soutenue le : 30/11/2023 par :

Souhayla LATIFI

**Élaboration des matériaux composites écologiques
pour d'éventuelles applications dans le domaine environnemental.**

JURY

Abdelkbir BELLAOUCHOU	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences-Rabat	Président
Saloua SEBBAHI	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences-Rabat	Rapporteur/Examinatrice
Noureddine ABIDI	PES et Directeur général, Université technologique, Institut de recherche sur les fibres et les biopolymères-Texas USA	Rapporteur/Examinateur
Mohammed ALAOUÏ EL BELGHITI	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences-Rabat	Rapporteur/Examinateur
Lamia BOURJA	PH, Université Hassan II, Faculté des Sciences Ben M'sick-Casablanca	Examinatrice
Abdelkader BEN-ALI	PH, Université Mohammed V, Faculté des sciences-Rabat	Examinateur
Said GMOUH	PES, Université Hassan II, Faculté des Sciences Ben M'sick-Casablanca	Co-encadrant
Sanaa SAOIABI	PH, Université Mohammed V, Faculté des sciences-Rabat	Directrice de Thèse

Année Universitaire : 2023/2024

Résumé

Des matériaux apatitiques à surface fonctionnalisés par des biomatériaux ont été préparés afin d'avoir des biocomposites. Premièrement, les HAPs ont été élaborés par la méthode de co-précipitation, puis caractérisés par DRX pour confirmer la structure cristalline, et l'analyse par BET a montré une surface spécifique de HAP de l'ordre 120 m²/g. Ces HAP ont été greffés par différents pourcentages de AMP pour les utiliser comme agents retardateurs de flamme et agents antibactériens pour les matériaux textiles. Le zéta potentiel de AMP-HAP indique que la charge de la surface négative améliore la bioactivité des composites. Après la caractérisation, des pâtes de polyacrylate mélangé avec AMP-HAP ont été préparées et étalées à la surface des tissus en utilisant la méthode d'enduction. Les résultats de flamme verticale ont montré que les tissus enduits avec AMP-HAP ayant une propriété ignifuge. Pour l'étude de l'activité antibactérienne des tissus traités avec AMP-HAP, une méthode de diffusion par disque moyen a été utilisée. Le tissu enduit par 20 AMP-HAP a montré une activité antibactérienne élevée. Ensuite, un système mixte de HAP-TiO₂ a été préparé avec différents teneurs en TiO₂ pour des applications photo-chimiques. La surface spécifique du système mixte 4TiHAP a été évaluée jusqu'à 357 m²/g selon la méthode BET. Ce système mixte a été utilisé pour la photo-dégradation du bleu de méthylène. L'étude de la photo-dégradation de BM par HAP-TiO₂ sous irradiation UV et solaire, montre que ce système mixte peut dégrader jusqu'à 90% de BM. Finalement, un bio-composite HAP-cellulose a été préparé pour la bio-adsorption des métaux lourds. La cellulose a été extraite à partir des fibres de coton par la méthode de débouillissage et blanchiment. Finalement, une étude d'adsorption classique de Chrome (VI) par la biocomposite HAP-Cellulose a été effectuée. L'adsorption de Cr⁶⁺ par HAP-cellulose suit le modèle de pseudo-deuxième ordre et le modèle isotherme Freundlich, avec un pourcentage d'élimination de 99% pour PC5.

Mots clés : Hydroxyapatite, bio-composites, HAP-AMP, HAP-TiO₂, HAP-Cellulose, Adsorption de chrome (VI), photo-dégradation de BM, retardateur de flamme, bioactivité.

Abstract

Apatite materials with surfaces functionalized by biomaterials were prepared to create biocomposites. Firstly, HAP (Hydroxyapatite) was synthesized using the co-precipitation method, and its crystalline structure was confirmed by X-ray diffraction (DRX). BET analysis revealed a specific surface area of approximately 120 m²/g for HAP. These HAP materials were then modified by grafting varying percentages of AMP (aminopropyltriethoxysilane) for use as flame retardants and antibacterial agents in textile materials. The zeta potential of AMP-HAP indicated that the negatively charged surface enhances the bioactivity of the composites. After characterization, polyacrylate pastes mixed with AMP-HAP were prepared and coated onto fabric surfaces using the coating method. Vertical flame testing demonstrated that fabrics coated with AMP-HAP exhibited flame-retardant properties. To study the antibacterial activity of AMP-HAP-treated fabrics, a disc diffusion method was employed. Fabrics coated with 20% AMP-HAP showed high antibacterial activity. Subsequently, a mixed system of HAP-TiO₂ was prepared with varying TiO₂ contents for photochemical applications. The specific surface area of the 4TiHAP mixed system was determined to be 357 m²/g according to the BET method. This mixed system was used for the photo-degradation of methylene blue (BM). The study of BM photo-degradation by HAP-TiO₂ under UV and solar irradiation showed that this mixed system could degrade up to 90% of BM. Finally, a HAP-cellulose biocomposite was prepared for the bio-adsorption of heavy metals. Cellulose was extracted from cotton fibers using the boiling and bleaching method. A classic adsorption study of Cr(VI) by the HAP-cellulose biocomposite was conducted. The adsorption of Cr⁶⁺ by HAP-cellulose followed the pseudo-second-order model and the Freundlich isotherm model, achieving a removal percentage of 99% for PC5.

Keywords : Hydroxyapatite, bio-composites, HAP-AMP, HAP-TiO₂, HAP-Cellulose, Chromium (VI) adsorption, MB photo-degradation, flame retardant, bioactivity.

Dédicace

A Nezha Saloumi,

Mon ange gardien, ma source de motivation et d'espoir.

A ma chère mère,

A mon cher père,

Dont le mérite, les sacrifices et les encouragements m'ont permis de vivre ce jour.

A mon frère Mohammed Amine,

A ma sœur Kawtar

A mon mari Mohammed

Qui m'ont chaleureusement supportée tout au long de mon parcours

Remerciements

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM), à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V à Rabat , et une partie au laboratoire de Recherche des Matériaux Textiles (REMTEX) à l'ESITH, Casablanca., Sous la direction de Madame Sanaâ SAOIABI, professeur ha-bilité et la co-direction de Monsieur Said GMOUH, professeur d'enseignement supérieur.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, Madame Sanaâ SAOIABI, professeur habilité à la Faculté des Sciences de Rabat qui a agréablement assurée l'encadrement de cette thèse avec beaucoup d'intérêt et d'optimisme tout en me laissant une large marge de liberté pour mener à bien ce travail. Je tiens à exprimer ma gratitude pour son suivi, sa disponibilité, sa compréhension, son respect des engagements et pour ses encouragements continus. Sa passion pour la recherche, son esprit innovateur et son dynamisme perpétuel sont exemplaires.

Mes chaleureux remerciement à mon co-encadrant de thèse, Monsieur Said GMOUH, professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences Ben M'sick de Casablanca, pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt et pour son suivis et ses conseils judicieux. Sa patience et son sérieux dont il a fait preuve lors des multiples discussions et pour l'intérêt constant qu'il a manifesté pour mes recherches et ses conseils éclairés au cours du développement de ce travail.

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances au Monsieur Abdelkbir BELLAOUCHOU , professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat de m'avoir honorée de présider le jury de cette thèse et de juger ce travail.

Je suis très honorée par la présence de Madame Saloua SEBBAHI , professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, Monsieur Nouredine ABIDI professeur de l'enseignement supérieur et Directeur général - Institut de recherche sur les fibres et les biopolymères de Texas, et Monsieur Mohammed ALAOUI EL BELGHITI , professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, comme membres du jurys et rapporteurs de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame Lamia BOURJA , professeur habilité à la Faculté des Sciences Ben M'sick, et Monsieur Abdelkader BEN-ALI , Professeur habilité à la Faculté des sciences de Rabat, de m'avoir honorée d' examiner cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Nouredine ABIDI Professeur et Directeur général - Institut de recherche sur les fibres et les biopolymères Université technologique du Texas-USA, pour son support et le partage de son expertise au quotidien.

Je souhaite associer à ces remerciements tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail en particulier,aux enseignants-chercheurs et tous mes ami(e)s et collègues du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de Rabat - Maroc.

Résumé

Des matériaux apatitiques à surface fonctionnalisés par des biomatériaux ont été préparés afin d'avoir des biocomposites. Premièrement, les HAp ont été élaborés par la méthode de co-précipitation, puis caractérisés par DRX pour confirmer la structure cristalline, et l'analyse par BET a montré une surface spécifique de HAp de l'ordre 120 m²/g. Ces HAp ont été greffés par différents pourcentages de AMP pour les utiliser comme agents retardateurs de flamme et agents antibactériens pour les matériaux textiles. Le zêta potentiel de AMP-HAp indique que la charge de la surface négative améliore la bioactivité des composites. Après la caractérisation, des pâtes de polyacrylate mélangées avec AMP-HAp ont été préparées et étalées à la surface des tissus en utilisant la méthode d'enduction. Les résultats de flamme verticale ont montré que les tissus enduits avec AMP-HAp ayant une propriété ignifuge. Pour l'étude de l'activité antibactérienne des tissus traités avec AMP-HAp, une méthode de diffusion par disque moyen a été utilisée. Le tissu enduit par 20 AMP-HAp a montré une activité antibactérienne élevée. Ensuite, un système mixte de HAp-TiO₂ a été préparé avec différents teneurs en TiO₂ pour des applications photo-chimiques. La surface spécifique du système mixte 4TiHAp a été évaluée jusqu'à 357 m²/g selon la méthode BET. Ce système mixte a été utilisé pour la photo-dégradation du bleu de méthylène. L'étude de la photo-dégradation de BM par HAp-TiO₂ sous irradiation UV et solaire, montre que ce système mixte peut dégrader jusqu'à 90% de BM. Finalement, un bio-composite HAp-cellulose a été préparé pour la bio-adsorption des métaux lourds. La cellulose a été extraite à partir des fibres de coton par la méthode de débouillissage et blanchiment. Finalement, une étude d'adsorption classique de Chrome (VI) par le biocomposite HAp-Cellulose a été effectuée. L'adsorption de Cr⁶⁺ par HAp-cellulose suit le modèle de pseudo-deuxième ordre et le modèle isotherme Freundlich, avec un pourcentage d'élimination de 99% pour PC5.

Mots clés : Hydroxyapatite, bio-composites, HAp-AMP, HAp-TiO₂, HAp-Cellulose, Adsorption de chrome (VI), photo-dégradation de BM, retardateur de flamme, bioactivité.

Abstract

Apatite materials with surfaces functionalized by biomaterials were prepared to create biocomposites. Firstly, HAp (Hydroxyapatite) was synthesized using the co-precipitation method, and its crystalline structure was confirmed by X-ray diffraction (DRX). BET analysis revealed a specific surface area of approximately 120 m²/g for HAp. These HAp materials were then modified by grafting varying percentages of AMP (aminopropyltriethoxysilane) for use as flame retardants and antibacterial agents in textile materials. The zeta potential of AMP-HAp indicated that the negatively charged surface enhances the bioactivity of the composites. After characterization, polyacrylate pastes mixed with AMP-HAp were prepared and coated onto fabric surfaces using the coating method. Vertical flame testing demonstrated that fabrics coated with AMP-HAp exhibited flame-retardant properties. To study the antibacterial activity of AMP-HAp-treated fabrics, a disc diffusion method was employed. Fabrics coated with 20% AMP-HAp showed high antibacterial activity. Subsequently, a mixed system of HAp-TiO₂ was prepared with varying TiO₂ contents for photochemical applications. The specific surface area of the 4TiHAp mixed system was determined to be 357 m²/g according to the BET method. This mixed system was used for the photo-degradation of methylene blue (BM). The study of BM photo-degradation by HAp-TiO₂ under UV and solar irradiation showed that this mixed system could degrade up to 90% of BM. Finally, a HAp-cellulose biocomposite was prepared for the bio-adsorption of heavy metals. Cellulose was extracted from cotton fibers using the boiling and bleaching method. A classic adsorption study of Cr(VI) by the HAp-cellulose biocomposite was conducted. The adsorption of Cr⁶⁺ by HAp-cellulose followed the pseudo-second-order model and the Freundlich isotherm model, achieving a removal percentage of 99% for PC5.

Keywords : Hydroxyapatite, Bio-composites, HAp-AMP, HAp-TiO₂, HAp-Cellulose, Chromium (VI) Adsorption, BM photodegradation, Flame retardant, Bioactivity.

Liste des abréviations

HAp : Hydroxyapatite

AMP : Aminotriméthyle phosphonate

xTiHAp : HAp-TiO₂

P0: HAp

C0: Cellulose

PC (1:2): 1 mole de HAp + 2 moles de cellulose

PC (2:1): 2 moles de HAp + 1 mole de cellulose

PC 5: 1 mole de HAp + 1 mole de cellulose

ATG : Analyse thermogravimétrique

DRX : Diffraction des rayons X

FT-IR : Infrarouge à transformé de Fourier

MEB : Microscope électronique à balayage

COT/PES : Coton/Polyester

PU : Polyuréthane

PA : Polyacrylate

BM : Bleu de méthylène

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique

UV-VIS : Spectroscopie ultraviolet-visible

Liste des figures

Figure 1 : Surfaces d'un cristal HAp	11
Figure 2 : Vue en plan de la structure maillée hexagonale en apatite (001)	12
Figure 3 : L'environnement des atomes de calcium en position Ca(I) (a) et Ca(II) (b) dans la structure de l'hydroxyapatite (HAp)	13
Figure 4 : Projection structurelle de l'hydroxyapatite le long de l'axe c	13
Figure 5 : Emplacement des ions OH ⁻ , F ⁻ et des lacunes dans la structure de l'apatite	15
Figure 6 : préparation de HAp par méthode hydrothermale	17
Figure 7 : élaboration de HAp par voie sol-gel	17
Figure 8 : Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode de précipitation	18
Figure 9 : Préparation de HAP à partir des sources biogéniques	20
Figure 10 : La structure chimique de la cellulose	24
Figure 11 : La chaîne cellulosique	24
Figure 12 : Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires	25
Figure 13 : Conditions de conversion morphologique de la cellulose	26
Figure 14 : Hydrolyse acide de la cellulose	28
Figure 15 : Mécanisme de l'hydrolyse acide	29
Figure 16 : mécanisme de l'adsorption	31
Figure 17 : Adsorption physique	32
Figure 18 : Diffusion de l'adsorbat dans un grain	34
Figure 19 : Illustration du concept de photocatalyse pour le traitement de l'eau avec le TiO ₂ comme photocatalyseur	40
Figure 20 : Diagramme illustrant la création d'une paire électron-trou (e ⁻ /h ⁺)	42
Figure 21 : Réunion des charges induites par la lumière à la surface et à l'intérieur du matériau	42
Figure 22 : Illustration schématisée de la méthode d'enduction par racle	45
Figure 23 : la polymérisation du chlorure de vinyle pour produire le PVC	48
Figure 24 : Formule développée de monomères acryliques	49
Figure 25 : La formule d'uréthane	49
Figure 26 : Comportement du feu sur les matériaux textiles enduits	51
Figure 27 : Protocole de synthèse de l'apatite à partir du phosphate naturel	57
Figure 28 : Diffractogrammes de diffraction aux rayons X du Hap	58
Figure 29 : Spectres d'absorption IR du HAp étuvé à 100 °C	59
Figure 30 : Adsorption-désorption d'azote à 77 K sur l'hydroxyapatite ayant subi un étuvage	60
Figure 31 : Images de MEB de l'hydroxyapatite étuvé à 100 °C (HAp)	61
Figure 32 : Courbe ATG de HAp étuvé à 100 °C	62
Figure 33 : Structure chimique d'AMP	63
Figure 34 : DLS de HAp et AMP-HAp avec différents pourcentages d'AMP	64
Figure 35 : Les mesures de Zéta potentiel de HAp et AMP-HAp	65
Figure 36 : Graphique de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite (HAp) et de l'apatite modifiée par l'acide aminotriméthylphosphonique (AMP-HAp)	66
Figure 37 : Spectres d'absorption infrarouge de HAp et AMP-HAp	67
Figure 38 : Courbes ATG de HAp et AMP-HAp	68
Figure 39 : Image de MEB de (a) HAp, (b) 10 AMP-HAp, (c) 20 AMP-HAp	70

Figure 40 : Diagramme de diffraction des rayons X de différents TiHAp	72
Figure 41 : Les courbes d'adsorption-désorption d'azote sur les composites TiHAp	73
Figure 42 : Image de MEB de (a) 0,25 TiHAp, (b) 1TiHAp et (c) 4TiHAp	74
Figure 43 : Procédure de la préparation de bio-composite HAp-Cellulose	77
Figure 44 : Diagramme de diffraction de RX de HAp-Cellulose	78
Figure 45 : ATG de différents échantillons de bio-composite HAp-cellulose	79
Figure 46 : Image de MEB de (a) PO, (b) C0 et (c) PC5	80
Figure 47 : Effet de masse de composite HAp-Cellulose sur l'adsorption de Chromium (VI)	85
Figure 48 : Effet du temps de contact avec différents adsorbants (Masse de l'adsorbant=0,2g, Concentration initiale de Cr^{6+} = 20ppm)	86
Figure 49 : Représentation linéaire de (a) pseudo-premier ordre and (b) pseudo-deuxième ordre pour les échantillons étudiés (C0, P0, PC(1:2), PC(2:1) and PC5)	87
Figure 50 : Effet de la concentration initiale de Cr(VI) sur l'efficacité d'élimination de HAp-Cellulose	88
Figure 51 : Modèles isothermes de (a) Langmuir et (b) Freundlich de (C0, P0, PC(1:2), PC(2:1) and PC5)	89
Figure 52 : Valeurs Prédits Vs Réels de R (%)	91
Figure 53 : Désirabilité de l'adsorption de Cr^{6+} par PC5	94
Figure 54 : Réponses optimisées pour l'élimination du Cr^{6+} par PC5	94
Figure 55 : Cinétique de dégradation du BM par différents échantillons sous lumière visible	96
Figure 56 : Cinétique de dégradation du BM par différents échantillons sous la lampe UV	96
Figure 57 : Représentation linéaire des modèles cinétiques de (a) the pseudo-premier ordre et (b) pseudo-deuxième ordre sous la lumière solaire.	97
Figure 58 : Représentation linéaire des modèles cinétiques de (a) pseudo-premier ordre et (b) pseudo-deuxième ordre sous la lampe UV	98
Figure 59 : Effet de la concentration initiale de BM sur xTiHAp sous lumière solaire	100
Figure 60 : Effet de la concentration initiale de BM sur xTiHAp sous lumière UV	100
Figure 61 : Représentation linéaire des modèles isothermes de (a) Langmuir et (b) Freundlich Sous irradiation solaire	101
Figure 62 : Représentation linéaire des modèles isothermes de (a) Langmuir et (b) Freundlich Sous irradiation UV	102
Figure 63 : Schéma du mécanisme photo-catalytique de xTiHAp sous lumière UV	104
Figure 64 : Appareil manuel pour enduction MATHIS type SV	107
Figure 65 : Test de la résistance au mouillage selon la norme AATCC	108
Figure 66 : Étapes de pré-traitement des matrices textiles (Coton/Polyester)	110
Figure 67 : Images MEB de : (a) tissu brut, (b) tissu enduit par PA, (c) tissu enduit par PU, (d) tissu enduit par PA+ 2 % $[\text{Py}, \text{PF}_6]$ et (e) tissu enduit de PU+ 2% $[\text{Py}, \text{PF}_6]$	113
Figure 68 : Propriétés mécaniques du tissu brut et des tissus enduits	114
Figure 69 : ATG du tissu brut et des tissus enduits	117
Figure 70 : Résultats de test d'hydrophobicité de : (a) Tissu brut, (b) Tissu enduit par PU, (c) Tissu enduit par PA, (d) PU+[A,PF ₆], (e) PA+[A,PF ₆], (f) PU+[Py,PF ₆], (g) PA+[Py,PF ₆]	120
Figure 71 : Résultats de test de mouillage de : (a) Tissu brut, (b) Tissu enduit par PU, (c) Tissu enduit par PA, (d) PU+[A,PF ₆], (e) PA+[A,PF ₆], (f) PU+[Py,PF ₆], (g) PA+[Py,PF ₆]	121
Figure 72 : Image de MEB du tissu brut et des tissus enduits	123

Figure 74 : Résistance à la traction et allongement des tissus non traités et enduits	125
Figure 75 : Test de flamme verticale des tissus non traités et des tissus enduits	126
Figure 76 : Résultats de l'ATG des tissus non traités et les tissus traités	127
Figure 77 : Photos de l'activité antibactérienne des matériaux préparés	128

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les différents phosphates de calcium	10
Tableau 2 : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	33
Tableau 3 : Différents polymères d'enduction	47
Tableau 4 : Perte de masse calculée à partir des courbes ATG de HAp et AMP-HAp	69
Tableau 5 : Quantités de HAP ajoutées à la solution TTIP sous sonication	71
Tableau 6 : Les valeurs de la surface spécifique sur les composites TiHAp	74
Tableau 7 : Les températures de dégradation obtenues pour le bio-composite.	79
Tableau 8 : Les constantes cinétiques d'adsorption de Chrome (VI) et la capacité d'adsorption de HAp-cellulose selon différents modèles cinétiques	87
Tableau 9 : Les paramètres d'adsorption de Cr^{6+} sur C0, P0, PC(1:2), PC(2:1), and PC5 selon les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich.	89
Tableau 10 : Niveaux bas et haut de facteurs expérimentaux dans les 23 plans factoriels complets	90
Tableau 11 : Matrice de plan utilisée dans la présente étude	90
Tableau 12 : Paramètres et constante statistique	91
Tableau 13 : Matrice de conception factorielle à trois variables avec réponses réelles et prédites pour l'élimination du Cr^{6+} par PC5.	92
Tableau 14 : Résultats de l'analyse de la variance (ANOVA)	93
Tableau 15 : Constantes cinétiques et capacité de dégradation de BM sur les échantillons sous la lumière solaire	98
Tableau 16 : Constantes cinétiques et capacité de dégradation de BM sur les échantillons sous lampe UV	99
Tableau 17 : Paramètres de dégradation de BM par xTiHAp selon les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich sous irradiation solaire	102
Tableau 18 : Paramètres de dégradation de BM par xTiHAp selon les modèles de Langmuir et Freundlich sous irradiation UV	103
Tableau 19 : Les formulations d'enduction et leurs propriétés	112
Tableau 20 : Test d'inflammabilité de tissu brut et des tissus enduits	116
Tableau 21 : Données de l'ATG du tissu brut et des tissus enduits	118
Tableau 22 : Résultats de test de lavage des tissus non traités et traités	120
Tableau 23 : Le pourcentage d'eau absorbée par les tissus non traités et les tissus traités	122
Tableau 24 : Diamètres de zone d'inhibition des composites AMP-HAp et de AMP-HAp+PA..	128
Tableau 25 : Diamètres de zone d'inhibition de tissu non traités et des tissus traités	129

Table de matières

Dédicace	i
Remerciements	ii
Résumé	iv
Abstract	v
Liste des abréviations	vi
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	x
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les hydroxyapatites	6
I. Introduction	6
II. Phosphate naturel	6
III. Les hydroxyapatites	9
III.1 Structure cristalline de l'hydroxyapatite (HAp)	11
III.2 La substitution de HAp	13
III.2.1 Substitution du phosphore	14
III.2.2 Substitution du fluor	14
III.3 Origine de l'apatite	15
III.3.1 Source biologique	15
III.3.2 Source naturelle	15
III.4 Synthèse des hydroxyapatites	16
III.4.1 Synthèse par voie humide	16
III.4.2 Synthèse par voie sèche	19
IV. Conclusion	20
Chapitre II : Généralités sur la cellulose	21
I. Introduction	21
II. Le coton	21
III. La Cellulose	23
III.1 La structure de la cellulose	24
III.1.1 Structure chimique	24
III.1.2 Structure cristalline	25
III.2 Réactivité et accessibilité de la cellulose	26

IV. Conclusion	29
Chapitre III : Méthodes de traitement environnemental	30
I. Introduction	30
II. Adsorption	31
II.1 Adsorption physique	32
II.2 Mécanisme d'adsorption	33
II.2.1 Diffusion externe :	33
II.2.2 Diffusion interne :	33
II.2.3 Diffusion de surface :	33
II.3 Facteurs affectant l'adsorption	34
II.3.2 La nature de l'adsorbat :	35
II.3.3 La température :	35
II.4 Procédé d'adsorption	35
II.4.1 Les isothermes d'adsorption	36
II.5 État de l'art sur l'adsorption des différents polluants	37
III. Photocatalyse	39
III.1 Traitement des eaux par photocatalyse hétérogène	40
III.2 Les étapes de la photocatalyse hétérogène	41
III.2.2 Etape d'activation du semi-conducteur	41
III.2.3 Etape de la réaction REDOX	43
III.2.4 La longueur d'onde	44
III.2.5 La concentration initiale du réactif	44
III.2.6 La température	44
IV. L'enduction par racle	45
IV.1 Généralités sur l'enduction par racle	45
IV.1.1 Choix de l'épaisseur :	45
IV.1.2 La viscosité :	46
IV.1.3 Séchage :	46
IV.2.1 Chlorure de polyvinyle (PVC) :	48
IV.2.2 Polyacrylique (PA) :	48
IV.3 Les propriétés des matériaux textiles enduits	49
IV.3.1 Textile intelligent	50
IV.3.2 Textile antibactérien et antiviral	50

IV.4 Revue bibliographique sur les tissus ignifuges	53
V. Problématique	54
Chapitre IV : Élaboration et Caractérisations des hydroxyapatites et des composites AMP-HAp et HAp-TiO₂	56
I. Introduction	56
II. Élaboration et Caractérisations des hydroxyapatites	56
II.1 Échantillonnage	56
II.2 Élaboration de l'hydroxyapatite HAp de référence	56
II.3 Caractérisations de l'hydroxyapatite élaborée	57
II.3.1 Analyse par diffraction des rayons X	58
II.3.2 Spectroscopie d'absorption Infrarouge IR	59
II.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	61
III. Fonctionnalisation de la surface de HAp par l'acide aminotriméthylphosphonate (AMP) .	63
III.3 Caractérisations des AMP-HAp	63
III.3.1 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	64
III.3.2 Zêta potentiel	65
III. 3.3 Diffraction de rayons X	66
III.3.4 Analyse thermogravimétrique	68
IV. Préparation et Caractérisations des composites de système mixte TiO ₂ -HAp (TiHAp)	70
IV.1 Préparation de TiO ₂ par procédé sol-gel	70
IV.2 Préparation des composites du système mixte TiHAp	70
IV.3 Caractérisations des composites TiHAp élaborés	71
IV.3.1 Analyse par diffraction des rayons X	71
IV.3.2 La mesure de la surface spécifique	73
IV.3.3 Étude de la morphologie	74
V. Conclusion	75
Chapitre V : Élaboration et Caractérisations des bio-composites HAp-Cellulose à base de HAp et la cellulose	76
I. Introduction	76
II. Élaboration et Caractérisations des bio-composites (HAp-Cellulose)	76
II.1 Cellulose	76
II.2 Élaboration des bio-composites HAp-Cellulose	77
II.3 Caractérisations des bio-composites élaborés	78
II.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	79

II.3.2 Analyse par MEB.....	80
III. Conclusion.....	81
Chapitre VI : Élimination des polluants des eaux usées par TiO₂-HAp et HAp-Cellulose...	82
I. Introduction.....	82
II. Les équations théoriques du procédé de l'élimination des polluants.....	82
II.1 Cinétique et modèles d'équilibre.....	83
III. Adsorption de chrome (VI) par le bio-composite HAp-Cellulose.....	84
III.1 Effet du temps de contact.....	85
III.2 Effet de la concentration initiale.....	88
III.2.1 Les modèles isothermes.....	88
III.4 Conception et optimisation.....	89
III.4.1 Équation finale utilisant des facteurs codés.....	92
IV. Photo-dégradation du bleu de méthylène par le système TiO ₂ -HAp sous irradiation solaire et UV.....	95
IV.1 Expériences de dégradation photo-catalytique.....	95
IV.2 Les modèles cinétiques.....	97
IV.3 Effet de la concentration initiale de BM.....	99
IV.3.1 Les modèles isothermes.....	101
V. Conclusion.....	104
Chapitre VII : Fonctionnalisation des matériaux textiles pour des propriétés environnementales.....	105
I. Introduction.....	105
II. Étude expérimentale de traitement des tissus.....	105
II.1 Support textile utilisé.....	105
II.2 Machine d'enduction.....	106
II.3 Caractérisations des tissus enduits.....	107
II.3.1 Propriétés mécaniques : essai de traction.....	107
II.3.2 Test d'inflammabilité.....	107
II.3.3 Test d'hydrophobicité.....	108
III. Traitement des matériaux textiles par la méthode d'enduction.....	109
IV. Fonctionnalisation ignifuge de matériaux textiles à base de liquides ioniques avec auto-extinction, haute stabilité thermique et propriétés mécaniques.....	111
IV.1 Étude de la morphologie.....	112
IV.2 Étude des propriétés mécaniques.....	114

IV.3 Test de flamme	115
IV.4 Analyse thermogravimétrique	117
IV.5 Test de solidité au lavage	119
V. Fonctionnalisations des matériaux textiles par AMP-HAp pour des propriétés ignifuges et antibactériennes.	122
VI. Conclusion.....	131
Conclusion générale	132
Références bibliographiques:	136

Introduction générale

La protection de l'environnement peut être définie comme la prévention des modifications indésirables des écosystèmes et de leurs éléments constitutifs. Cela comprend la protection des écosystèmes et de leurs éléments constitutifs contre les changements associés aux activités humaines; et la prévention des modifications naturelles indésirables des écosystèmes et de leurs éléments constitutifs [1]. La question que pose cette définition est de savoir si les écosystèmes et leurs éléments constitutifs incluent les humains et les communautés, ou si La préservation de l'écosystème implique seulement la protection du capital naturel [2]. En termes d'écologie, on considère les êtres humains comme un composant essentiel de l'écosystème. Par conséquent, la séparation des humains du milieu naturel peut être considérée comme artificielle. Bien que cela soit vrai, « l'expression protection de l'environnement n'est pas utilisée pour désigner des mesures qui sont conçues pour réguler ou médiatiser l'interaction directe entre les personnes ». Par exemple, les lois qui interdisent les lésions corporelles ne sont pas considérées comme une protection de l'environnement [3]. La préservation de l'environnement se focalise sur la connexion entre les individus et le monde naturel, plutôt que sur les liens entre les individus et leurs communautés.

Récemment, il y a eu une plus grande attention portée à la quête de solutions pour résoudre les problèmes de pollution de l'eau, en raison de la croissance rapide de l'industrie. Les flux de déchets provenant des installations de métallisation[4], des industries textiles, des unités de fabrication électronique et de production d'électricité, des opérations minières, et des boîtes pharmaceutiques ont provoqué la génération de polluants organiques comme les colorants [5], les métaux lourds et les antibiotiques dans les eaux souterraines et de surface. Cela a créé un énorme problème de pollution de l'eau [6]. Contaminants organiques sous toutes formes (métaux, vapeurs, sels, composés organiques). Chez les êtres humains, il entraîne des complications au niveau des reins et une élévation de la pression artérielle. Les effets nocifs des composés organiques polluants ont un impact non seulement sur les individus, mais aussi sur la flore et la faune [7].

Pour l'élimination des métaux lourds trouvés dans les milieux aquatiques, la plus universelle de toutes les techniques physiques disponibles est la technique d'adsorption, car il peut être employé dans une large gamme d'applications de traitements. elle est également rapide, efficace et peu

coûteuse à installer et à exploiter. Cette technique est efficace pour traiter les résidus industriels car elle est rentable, facilement évolutive et efficace pour éliminer les métaux lourds. Les principaux paramètres d'adsorption sont la réactivité chimique, le pH, la surface spécifique de l'unité et la tension superficielle [8]. Pour cela, plusieurs adsorbants largement utilisés dans la littérature à savoir, le charbon actif, les zéolithes, l'oxyde de graphène, et le HAp. Ces matériaux sont limités soit par leur efficacité ou leur complexité soit par leur coût très élevé [9].

Pour les colorants de textiles déchargés dans les milieux aquatiques, l'adsorption peut les éliminer mais elle ne les dégrade pas, elle ne fait que les stocker dans une matrice minérale qui peut se déposer dans la nature et ainsi créer une pollution secondaire [10]. Pour cela, les chercheurs ont commencé à travailler sur des méthodes de dégradation des polluants organiques pour les éliminer totalement de l'environnement sans créer d'autres sources de pollution. En général, la dégradation photocatalytique s'est avérée être un processus efficace pour décomposer les matériaux organiques résistants [11]. De plus, il est essentiel d'étudier les matériaux photoactifs en tant que catalyseurs possédant une plus grande capacité d'oxydation pour le traitement des eaux usées qui dépendent de sources d'irradiation douces, telles que la lumière naturelle du soleil ou les lampes à vapeur de mercure [12].

Le choix de matériaux présentant de bonnes propriétés physico-chimiques, ainsi que l'élimination des métaux lourds et des macromolécules nuisibles par le biais de procédés d'adsorption et de réactions photochimiques, suscitent actuellement un fort intérêt au sein de la communauté scientifique mondiale [13], y compris chez les acteurs industriels. C'est également l'un des sujets de recherche que j'explore. En effet, le développement de nouveaux matériaux extrêmement poreux offre la possibilité d'obtenir des caractéristiques physiques remarquables. Les nanomatériaux sont largement utilisés dans divers domaines, notamment en biotechnologie et pour la préservation de l'environnement [1].

L'apatite offre des propriétés structurales, d'adsorption et d'échange ionique qui contribuent à sa valeur. Il peut servir de matériau biologique ou d'adsorbant. De nombreuses recherches ont été entreprises pour atténuer la pollution qu'elle génère, notamment en remplaçant les métaux toxiques par des métaux non toxiques en amont des processus industriels ou en les capturant sur site. En relation avec cette dernière approche, les fractions chimiques résultantes peuvent être stabilisées et préservées, réduisant ainsi leur biodisponibilité et leur toxicité [14]. L'efficacité

d'adsorption de l'apatite dépend de divers facteurs tels que la composition chimique de l'apatite, la taille des particules, la concentration des substances adsorbées, le pH de la solution et les conditions de température. Des recherches approfondies sont en cours pour optimiser le processus d'adsorption et maximiser l'utilisation efficace de l'apatite dans une gamme variée d'applications industrielles et environnementales [15].

Afin de s'aligner avec de nouvelles approches novatrices et de réduire les coûts associés au traitement des eaux usées, de nombreux bio-adsorbants ont été développés pour éliminer les polluants organiques présents dans ces eaux. Notre travail se concentre sur la création d'un matériau composite HAp-Cellulose en tant que bio-adsorbant efficace pour les métaux lourds. La cellulose, un biopolymère d'origine biologique, a été choisie pour plusieurs raisons : elle possède une capacité d'adsorption comparable, voire supérieure, à celle des adsorbants synthétiques, elle est largement disponible, économique, peut être régénérée sans perte de capacité d'adsorption, efficace pour éliminer les ions de métaux lourds, et respecte les principes de la chimie verte en termes de compatibilité environnementale. La cellulose a également été sélectionnée en raison de son caractère biologiquement inerte, ce qui la rend sans danger pour l'environnement naturel.

En outre, le dioxyde de titane est réputé comme étant le solide photoactif qui présente les performances les plus remarquables en matière de dégradation photochimique des polluants organiques, que ce soit en phase liquide ou gazeuse. L'utilisation du dioxyde de titane est due à sa réactivité catalytique élevée, sa stabilité physique et chimique, et de son bon marché, etc. Pour améliorer la propriété de la dégradation des polluants organiques, il est nécessaire d'avoir des caractéristiques de surface appropriées comme la porosité et la charge. En outre, comme défaut majeur, le photo-catalyseur ne peut pas dégrader la matière organique ou autre sans lumière, mais en présence d'une matrice poreuse comme l'apatite, les entités nocives peuvent être absorbées en absence de la lumière et se dégradent par la suite.

Dans ce cadre, les ressources naturelles décrites précédemment ont été utilisées pour la préparation des biomatériaux pour des applications environnementales, à savoir, la préparation des hydroxyapatites à partir des phosphates naturels marocains et les combiner avec la cellulose extraites des fibres de coton naturel. Ces matériaux ont été utilisés pour la dépollution des eaux des contaminants (colorants et métaux lourds), et l'air des gaz toxiques libérés lors des incendies et surtout la combustion des matériaux textiles. L'originalité réside donc dans la combinaison de

ces deux matériaux pour créer des solutions innovantes dans le domaine écologique, des matériaux de pointe ou même des applications durables. Cependant, il est essentiel de mener des recherches approfondies pour évaluer les propriétés spécifiques de ces matériaux combinés et leur faisabilité dans différentes applications

Par conséquent, ce mémoire se divise en trois sections distinctes. La première section est dédiée à la revue de la littérature et comporte trois chapitres. Le premier chapitre est réservé aux hydroxyapatites, précisément HAp naturel, où nous avons discuté le marché du phosphate naturel Marocain durant ces dernières années, puis nous sommes passés aux différentes propriétés physico-chimiques des hydroxyapatite, les origines des apatites et les méthodes de synthèse des HAp. Le deuxième chapitre a été réservé pour la cellulose extraite à partir du coton naturel. Alors, Nous avons initié notre démarche par une analyse du marché du coton au Maroc. Puis, nous avons étudié la structure chimique et cristalline de la cellulose et sa réactivité. Ensuite, nous avons entamé les méthodes d'obtention des nano-celluloses. Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les méthodes de traitement de l'environnement, à savoir l'adsorption, ces types, le mécanisme du processus et les facteurs influençant l'adsorption. Puis, la photocatalyse hétérogène, ces étapes clés et les paramètres fondamentaux influençant les conditions expérimentales. Récemment, nous avons traité la méthode d'enduction par racle pour la fonctionnalisation des matériaux textiles, puis les polymères d'enduction et les nouvelles propriétés des tissus ont été discutés.

La deuxième section du mémoire concerne les expérimentations et se divise en deux chapitres. Le chapitre 4 traite de la synthèse des hydroxyapatites à partir du phosphate naturel en utilisant la méthode de co-précipitation. Les HAp obtenues ont ensuite été greffées avec différents pourcentages d'aminotriméthylphosphonate (AMP). Ensuite, un système mixte de HAp-TiO₂ a été élaboré par la méthode sol-gel. Ces matériaux ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FT-IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la mesure de la surface spécifique (BET) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les matériaux AMP-HAp ont également été caractérisés par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et mesure du zêta potentiel. Le chapitre 5 est consacré à la préparation du bio-composite HAp-cellulose. La cellulose a été extraite à partir de fibres de coton naturel par une méthode de débouillissage et de blanchiment, et le bio-composite a été

élaboré par la méthode de l'attaque alcaline. Ces bio-composites ont été caractérisés au moyen de DRX, ATG et MEB.

La troisième section, centrée sur l'application environnementale des matériaux développés, est subdivisée en deux chapitres. Le chapitre 6 traite de l'application des HAp-cellulose pour l'adsorption du chrome (VI), suivi d'une analyse cinétique et de la modélisation isothermique des résultats obtenus. Ensuite, le système mixte HAp-TiO₂ a été utilisé pour la photo-dégradation du bleu de méthylène. L'étude des modèles cinétiques et isothermes, et le mécanisme de photo-dégradation sous irradiation solaire et UV ont été aussi étudiés. Le chapitre 7, a pour but d'étudier les matériaux textiles fonctionnalisés. Ces tissus ont été revêtus par la méthode d'enduction directe en utilisant les polymères PA et PU chargés de PF₆⁻ pour obtenir des tissus ignifuges et hydrophobes. Ainsi, les tissus de mélange coton/polyester ont été traités par PA mélangé de AMP-HAp pour préparer un tissu ignifuge et antibactérien. Ces matériaux textiles fonctionnalisés ont été caractérisés par des tests mécaniques, des tests de flamme verticale, de durabilité au lavage, du test d'hydrophobicité, et du test d'activité antibactérienne. La morphologie de ces tissus a été étudiée par le MEB.

Enfin, La recherche se clôture par une synthèse globale des résultats mettant en avant les performances des matériaux préparés en termes d'élimination des contaminants présents dans les solutions aqueuses et d'amélioration des propriétés des matériaux textiles.

Chapitre I : Généralités sur les hydroxyapatites

I. Introduction

Le phosphate d'apatite fait partie d'une vaste catégorie de biomatériaux largement employés en dentisterie, en oto-rhino-laryngologie (ORL), pour les revêtements prothétiques et le développement de substituts osseux. Ces matériaux ont la capacité d'adsorber à la fois des composés organiques, tels que les acides aminés, les protéines et les pesticides, ainsi que des composés inorganiques, comme les métaux lourds et le fluorure [1]. Ils sont employés pour simplifier la séparation de divers composés biologiques (tels que l'ADN et l'ARN) dans le contexte de la chromatographie liquide haute performance (HPLC)[2]. Toutes ces applications peuvent être liées à la réactivité et aux propriétés de surface des ions constituant le réseau apatite [3]. La manipulation de leur surface se révèle d'une grande utilité pour réguler les caractéristiques d'adsorption, lesquelles sont principalement déterminées par les sites actifs présents en surface du matériau solide. L'apatite, le minéral phosphaté le plus courant, est un composant principal de la chimie industrielle [4]. En effet, l'usage de substances telles que les dentifrices, les médicaments, les phosphates, les inhibiteurs de corrosion, les additifs pour carburants, les plastifiants, les agents de clarification, ainsi que d'autres produits toxiques, y compris les allumettes à friction, etc., est importante tant pour les avancées technologiques modernes que pour l'efficacité des adsorbants [5]. D'où ce chapitre a pour objectif d'étudier le marché du phosphate naturel marocain, et son marché ces dernières années. Ensuite, une étude profonde sur les hydroxyapatites et ses structures cristallines, ses origines, les méthodes de synthèses et ces applications environnementales.

II. Phosphate naturel

Les phosphates sont des formations sédimentaires qui se sont constituées il y a des millions d'années grâce à l'accumulation de matière organique dans les fonds marins. On trouve des gisements de phosphate en Afrique, en Amérique du Nord, au Kazakhstan, au Moyen-Orient et en Océanie, mais les plus importantes réserves mondiales se situent au Maroc, qui abrite également les plus vastes gisements de phosphate au niveau mondial [6]. La matière première issue des roches phosphatées est convertie en phosphore, qui constitue l'un des trois macronutriments les plus fréquemment employés dans la composition des engrais, aux côtés de l'azote et du potassium[7]. Les phosphates peuvent également être convertis en acide

phosphorique, utilisé non seulement dans les aliments mais également dans les cosmétiques et l'électronique [8].

Le secteur minier est reconnu comme un pilier de l'industrie et, par conséquent, de l'économie nationale, grâce à sa contribution significative aux exportations du Maroc, à sa capacité de création de valeur et à la création d'emplois. Les phosphates, en particulier, représentent une source de revenus majeure au Maroc, générant en moyenne 61,4 milliards de dirhams (MMDH). Le Plan Minier du Maroc (PMM) pour la période 2021-2030 vise à promouvoir une industrie minière compétitive favorisant une croissance durable, s'inscrivant dans une approche globale.

Les réserves de phosphate du Maroc sont estimées à plus de 70 % des réserves naturelles mondiales de phosphate. En 2020, le Maroc disposait de réserves de phosphate d'environ 50 milliards de tonnes, le classant comme le troisième plus grand producteur mondial après les États-Unis et la Chine. Bien que le Maroc soit également impliqué dans l'exploitation d'une variété de métaux et de minéraux, l'industrie du phosphate prédomine dans le secteur minier du pays. Il est important de noter que la valorisation du phosphate au Maroc est gérée par l'Office des Phosphates (OCP), qui occupe une place centrale dans l'histoire industrielle du pays [9].

Depuis sa création en 1920, l'Office Chérifien des Phosphates (OCP) a connu un développement continu et est aujourd'hui un acteur de premier plan à l'échelle mondiale dans la production de phosphates et de leurs dérivés. Ses filiales sont implantées dans 12 pays africains, parmi lesquels le Nigeria, le Ghana, la Côte d'Ivoire et le Sénégal.

En un siècle, l'OCP devient l'institution économique du royaume. Le village de Kouribga, dont il est originaire, en dépend toujours et est aujourd'hui une ville de plus de 200 000 habitants. Il faut savoir que comme Johannesburg (Afrique du Sud), la ville de Kouribga, née de la découverte de gisements d'or, a été fondée de toutes pièces après la découverte d'importants gisements de phosphate à Boujniba en 1917. Environ 32 % des réserves mondiales de phosphate, un minéral essentiel à l'agriculture, sont localisées dans ces quelques dizaines de kilomètres carrés de terrain sablonneux et aride.

L'Office Chérifien des Phosphates (OCP) est solidement ancré dans des régions économiquement et socialement stratégiques au niveau national et local, en particulier dans les zones abritant les centres miniers tels que Kouribga, Bengérir, Yousoufia et Boukra, ainsi que dans les complexes industriels portuaires de Safi et Jorf Lasfar. Il joue un rôle clé au sein de l'Autorité des Entreprises

Publiques (EEP) et contribue à l'atténuation des déséquilibres macroéconomiques, tant au niveau national qu'international. Grâce à des initiatives visant à augmenter la productivité du travail et des capitaux nationaux, en tirant parti du développement des phosphates marocains, l'entreprise s'engage dans la promotion d'un modèle de croissance économique nationale plus robuste et équilibrée.

Il convient de noter que, pour l'exercice 2021, l'Office Chérifien des Phosphates (OCP) versera une somme de 8,1 milliards de dirhams à l'État, qui détient 95 % des parts de l'entreprise. Cette compensation historique découle des performances exceptionnelles de l'entreprise dans le secteur de l'extraction des phosphates au Maroc au cours de l'année précédente. En effet, l'OCP a enregistré un chiffre d'affaires de 84,3 milliards de dirhams, représentant une augmentation de 50 % par rapport à l'année précédente, principalement en raison de l'amélioration des prix des engrais, notamment du phosphate diammonique-DAP, tout au long de l'année.

Après deux années marquées par la crise sanitaire, au cours desquelles l'industrie des phosphates au Maroc a clairement démontré sa résilience, les récentes données du commerce extérieur publiées par la Direction des Changes révèlent une performance exceptionnelle.

En mars 2022, d'après les données de l'Office des Changes, les exportations marocaines de phosphates et de leurs dérivés ont quasiment doublé pour atteindre 24,54 milliards de dirhams (MMDH), comparé à 13,43 MMDH à la même période en 2021. Cette croissance est principalement attribuée à l'augmentation des ventes d'engrais naturels et chimiques (+7,75 MMDH), principalement en raison de l'effet de hausse des prix, qui a plus que doublé (7,319 dirhams par tonne à fin mars 2022, contre 3,116 dirhams par tonne à fin mars 2021). L'Office des Changes explique cette évolution dans ses indicateurs mensuels des échanges extérieurs, notant toutefois une diminution de 17,8 % des quantités exportées.

Il est important de noter que la situation de crise affecte de manière significative le Maroc en ce qui concerne certaines matières premières telles que le pétrole, le gaz et le blé. Cependant, elle lui est favorable en ce qui concerne les engrais. Cette réussite est d'autant plus remarquable que l'augmentation des ventes a pu compenser la hausse des prix des matières premières importées, notamment le soufre et l'ammoniac. Alors que la crise sanitaire exerce des pressions sur l'économie mondiale, l'invasion de l'Ukraine par la Russie a encore compliqué la situation pour de nombreux pays. Dans ce contexte de crise, les agriculteurs du monde entier font face à des

pénuries d'engrais, une matière première dont les pays producteurs comme la Russie et l'Ukraine fournissent une part importante [10].

La pénurie d'engrais à laquelle sont confrontés les pays du monde entier représente une menace tangible pour l'agriculture à l'échelle mondiale, augmentant considérablement le risque d'aggravation des crises alimentaires. Les phosphates marocains, grâce à l'Office Chérifien des Phosphates (OCP), pourraient jouer un rôle prépondérant dans la solution de ce problème, du moins en grande partie. Il est important de rappeler qu'à partir du moment où l'exploitation du phosphate a commencé au Maroc, ce pays est devenu une source cruciale de phosphore pour la production d'engrais de synthèse. L'utilisation généralisée de ces engrais a contribué de manière significative à l'augmentation des rendements agricoles et a soutenu la croissance démographique mondiale au cours des dernières années [11].

III. Les hydroxyapatites

L'hydroxyapatite (HAp) est l'un des phosphates de calcium les plus couramment employés dans la fabrication d'implants, en raison de sa composition qui se rapproche le plus de la phase minérale de l'os, représentant 50 % de la masse et 70 % du volume [12]. Même si l'hydroxyapatite (HAp) est un biomatériau doté de propriétés remarquables telles que la biocompatibilité, la bioactivité, la capacité à favoriser la formation osseuse (ostéoconductivité) et le contact direct avec l'os, sa fragilité, sa faible durabilité et sa résistance à la fatigue limitent son utilisation en orthopédie, et restreignent considérablement ses applications [13]. Les applications médicales de l'hydroxyapatite (HAp) sont restreintes aux petits implants non mécaniques, aux implants non mécaniques sous forme de poudre, d'enduits et de matériaux poreux. HAp est utilisée pour maintenir l'intégrité mécanique des implants ou prothèses métalliques, souvent sous forme de fines couches (films) ou de revêtements [14]. Grâce à sa forte activité biologique, l'hydroxyapatite (HAp) favorise la croissance du tissu osseux naturel sur la prothèse et contribue à l'adhésion et à la prolifération des cellules osseuses [15].

La majorité des travaux de recherche portant sur l'apatite se sont focalisés sur le phosphate de calcium en raison de sa biocompatibilité et de sa structure cristalline qui permet la substitution de nombreux cations et/ou anions différents [16]. Le phosphate de calcium a fréquemment la capacité de se dissoudre en ions solubles lorsqu'il est en contact avec des solutions aqueuses. Il englobe un groupe de composés aux structures et compositions variées, qui peuvent exister sous

des formes hydratées, hydroxylées ou anhydres [17]. La solubilité de ces phosphates de calcium dépend de leurs propriétés physicochimiques, notamment le rapport molaire Ca/P, la structure cristalline et la surface spécifique. En conséquence, diverses familles d'orthophosphates de calcium peuvent être catégorisées en fonction de leur rapport molaire Ca/P.

Tableau 1: Les différents phosphates de calcium [18]

Ca/P Rapport molaire	Composé	Formule	Solubilité à 25°C, - log(Ks)	Solubilité à 25°C, g/l	Plage de stabilité solution aqueuse à 25°C
0.5	Phosphate monocalcique monohydrate (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.14	-18	0.0-2.0
0.5	Phosphate monocalcique anhydre (MCPA ou MCP)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1.14	-17	c
1.0	Phosphate minéral au phosphate dicalcique dihydrate (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.56	-0.088	2.0-6.0
1.0	Monetite minérale de phosphate dicalcique anhydre (DCPA ou DCP)	CaHPO_4	6.90	-0.048	c
1.33	Phosphate d'octacalcium (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96.6	-0.081	5.5-7.0
1.5	Phosphate tricalcique (α -TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25.5	-0.0025	a
1.5	Phosphate tricalcique (β -TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28.9	-0.0005	a
1.2-2.2	Phosphate de calcium amorphe (ACP)	$\text{Ca}(\text{H}_y\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, n=3-4.5; 15-20% H_2O	b	B	-5-12d
1.5-1.67	Hydroxyapatite à teneur de calcium (CDHA ou Ca-def HA) ^o	$\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	-85	-0.0094	6.5-9.5
1.67	Hydroxyapatite (HA, HAp ou OHAP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	116.8	-0.0003	9.5-12
1.67	Fluorapatite (FA ou FAP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	120.0	-0.0002	7-12
1.67	Oxyapatite (OA, OAP ou HXA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	-69	0.087	a
2.0	Phosphate de tétra calcium (TTCP ou T et CP), hilgenstokite minéral	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	38-44	-0.0007	a

Par ailleurs, la stabilité de ces composés est influencée par des facteurs tels que la température, la pression et la proportion des composants dans la matrice phosphate. L'hydroxyapatite (HAp) est un phosphate de calcium biologique naturel avec une formule chimique $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, bien que l'on puisse aussi le désigner sous la forme $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$ pour décrire la cellule cristalline composée de deux unités de formule $(\text{OH})_2$. Ce matériau est idéal pour une rétention à long terme. Le rapport atomique stœchiométrique Ca/P de l'hydroxyapatite est utilisé pour déterminer sa composition chimique.

L'expression de l'hydroxyapatite est fortement influencée par des substitutions ou des lacunes. Des défauts qui entraînent une carence en hydroxyapatite peuvent également se produire. Cette possibilité de substitution, notamment par des lacunes, permet l'existence d'hydroxyapatites non stœchiométriques caractérisées par la présence de lacunes au niveau des sites cationiques et des groupes OH^- . Les tissus durs, tels que les os et les dents, sont des composites céramiques organiques dotés d'une microstructure extrêmement complexe [19].

III.1 Structure cristalline de l'hydroxyapatite (HAp)

L'hydroxyapatite fait partie de la famille des orthophosphates de calcium. Elle cristallise dans le système hexagonal avec un groupe spatial $P_{63/m}$, et ses paramètres cristallographiques sont $a_0 = b_0 = 9,418 (\pm 0,003) \text{ \AA}$, et $c = 6,883 (\pm 0,003) \text{ \AA}$ (figure 1).

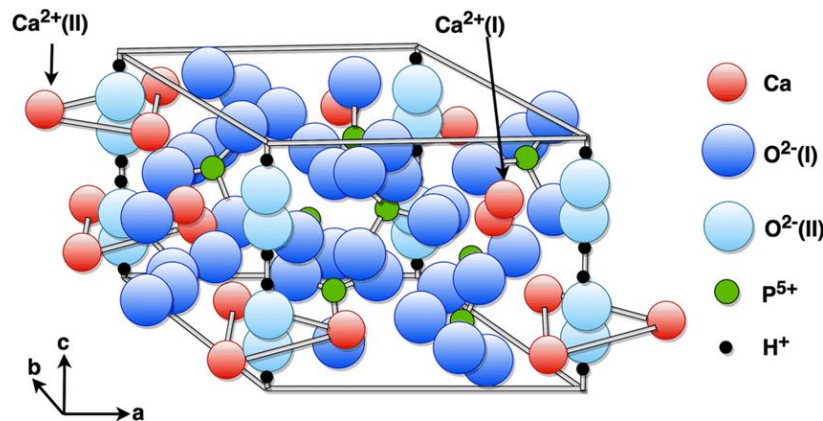


Figure 1: Surfaces d'un cristal HAp [20]

Les structures hexagonales des apatites existent depuis un certain temps. Auparavant, une forme monoclinique avait été décrite, dans laquelle le squelette de l'apatite (Figure 2) est constitué de deux couches horizontales de tétraèdres PO_4 , situées à $z=1/4$ et $z=3/4$, avec deux atomes d'oxygène dans le plan horizontal, tandis que les deux autres se trouvent sur un axe parallèle à l'axe c. Perpendiculairement à ces deux couches, deux types de tunnels apparaissent [20]:

- Le premier type correspond au troisième axe de la structure et est noté Ca(I). Chaque cellule basale contient ce type de tunnel, et chaque tunnel abrite deux atomes de calcium.
- Le deuxième type, désigné Ca(II), est associé à l'axe de symétrie hélicoïdal d'ordre 6, situé aux sommets de la maille unitaire. Les parois de ce tunnel sont constituées d'atomes d'oxygène ou de calcium, et elles renferment également des groupes OH-

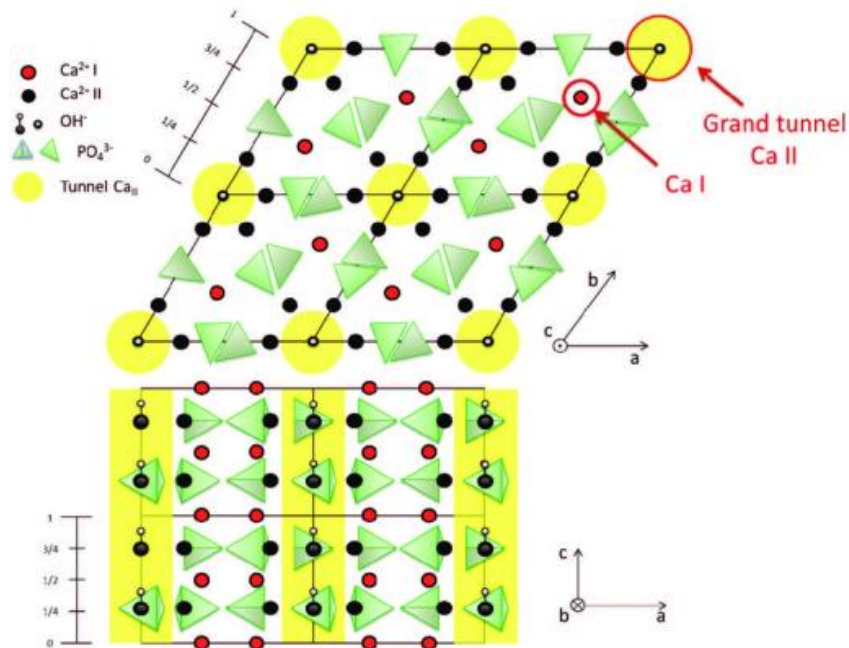


Figure 2: Vue en plan de la structure maillée hexagonale en apatite (001) [21]

L'une des caractéristiques structurales de l'hydroxyapatite (HAp) est la présence de deux sites calciques distincts, connus sous les noms de Ca(I) et Ca(II). Le site Ca(I) est de coordination six avec l'oxygène dérivé du groupe phosphate uniquement (3 PO_4 plus proche du bord (deux atomes d'oxygène) ; 3 PO_4 plus proche de la pointe (un seul atome d'oxygène) ; , le site Ca(II) est coordonné par six (forme pseudo-bipyramidale au bas du pentagone) avec sept atomes d'oxygène contenant des groupes hydroxyle (1 PO_4 s'approche du bord, 4 PO_4 s'approche de la pointe et un groupe hydroxyle (OH^-) à proximité) (Figure 3).

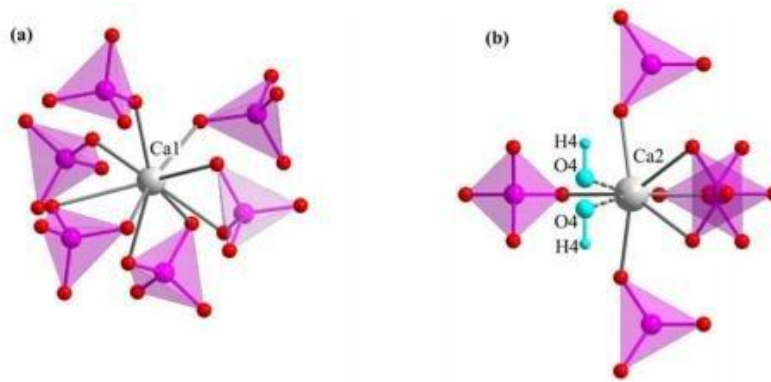


Figure 3: L'environnement des atomes de calcium en position Ca(I) (a) et Ca(II) (b) dans la structure de l'hydroxyapatite (HAp) [22]

Les atomes de calcium forment un triangle équilatéral dont les côtés parallèles créent un tunnel. La distance entre deux niveaux consécutifs est d'environ 6,5 nm. L'ion hydroxyde est situé au centre du triangle et aligné avec l'atome d'hydrogène le long de l'axe c. Cette forme de tunnel a un diamètre beaucoup plus grand que la forme de tunnel d'origine, offrant des propriétés d'échange d'ions à l'apatite, en particulier les ions OH^- et F^- , ainsi que la capacité de stocker des molécules aussi petites que O_2 et H_2O [23].

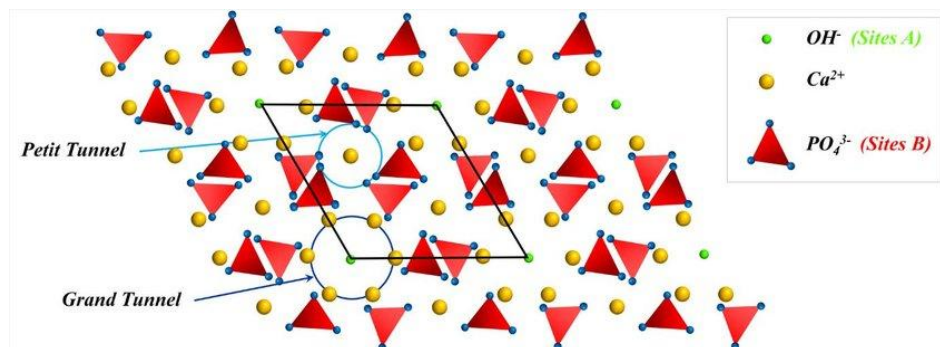


Figure 4: Projection structurale de l'hydroxyapatite le long de l'axe c [23]

III.2 La substitution de HAp

La structure unique de l'apatite lui permet d'accueillir une variété d'éléments substituants de compositions très différentes au sein de son réseau cristallin. [24]. Les substitutions les plus fréquents comprennent les carbonates, les fluorures et les chlorures, qui prennent la place des groupes hydroxyle. La structure de l'apatite est extrêmement adaptable et peut accueillir des substitutions d'anions et de cations[25].

Ainsi, l'une des caractéristiques fondamentales de la structure de l'apatite est la capacité à accueillir un grand nombre de substituants sans altérer la structure cristalline [26]. Au niveau

atomique, l'échange d'ions altère les paramètres du réseau de la structure de l'apatite en créant des lacunes et/ou en introduisant des obstacles stériques[27]. À une échelle plus importante, la substitution réduit la cristallinité, réduit la stabilité thermique et augmente la solubilité [28].

III.2.1 Substitution du phosphore

L'ion phosphore P^{5+} a un rayon ionique de 0,31 Å et peut être remplacé par des cations dont le rayon ionique varie de 0,26 Å à 0,53 Å. L'ion PO_4^{-3} peut être partiellement ou complètement remplacé par des groupements divalents, trivalents ou tétravalents. Les ions PO_4^{-3} constituent la structure de base du réseau, et le niveau de charge du phosphore (+V) demeure constant quelle que soit la substitution [29]. Cela implique un nombre restreint de sites de cristallisation et aucun manque dans les sites de ces groupes, contrairement à d'autres sites ayant une structure d'apatite. Malgré les substitutions multiples qui créent une stœchiométrie différente, les sites PO_4^{-3} sont toujours saturés, avec six sites par cellule [30].

III.2.2 Substitution du fluor

Le fluor peut servir à substituer les ions halogénures, les groupes hydroxyle, les groupes divalents, et les positions vacantes. Lorsque la dose de rayonnement des substituts fluorés est élevée, ils n'occupent pas nécessairement la même position spatiale (les anions Y sont répartis le long de l'axe de ces tunnels, et leur emplacement varie en fonction de leurs propriétés) (Figure 5)[31].

Les apatites défectueuses sont bien connues, notamment celles présentant des défauts principalement au niveau du fluor. La formation de ces défauts peut être plus ou moins liée aux propriétés électriques, catalytiques et d'adsorption, entre autres. En général, plusieurs types de substitutions sont possibles [32]:

- La substitution d'un ion par un autre ion de taille similaire mais de charge différente. Cette substitution n'altère pas les paramètres cristallins.
- La substitution d'un ion par un autre ion de même charge mais de taille différente. Cela entraîne une distorsion du réseau cristallin et une modification des paramètres du réseau.
- La substitution d'un ion par un autre ion de taille et de charge différentes. Cette forme de substitution nécessite un équilibre des charges, qui peut être obtenu par une substitution de liaison ou la création d'espace

Bien qu'il soit possible de remplacer entièrement les ions de même valence par M, une ionisation est nécessaire. Ceci est réalisé par une série de substitutions de liaisons ou en créant des défauts de cations (site M) et/ou d'anions (site Y)[33]. Ces différentes substitutions sont souvent combinées pour maintenir la neutralité électrique de la structure de l'apatite. Cependant, les ions de substitution ont rarement la même taille, ce qui peut entraîner des modifications des paramètres du réseau. Les propriétés physico-chimiques de l'apatite, telles que la cristallinité, la stabilité thermique et la solubilité, peuvent varier considérablement en fonction des différents substitués de l'apatite [34].

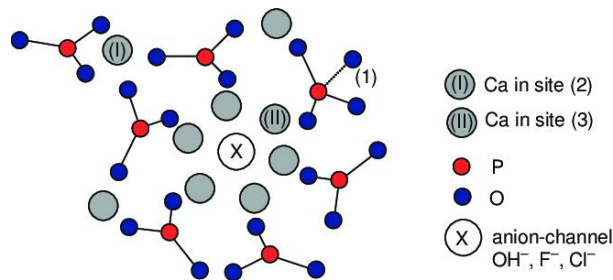


Figure 5: Emplacement des ions OH⁻, F⁻ et des lacunes dans la structure de l'apatite [31]

II.4 Origine de l'apatite

Il existe deux sources de HAp : les sources biologiques et les gisements minéraux.

III.3.1 Source biologique

Le tissu osseux naturel peut être comparé à un "matériau synthétique" composé de fibres organiques immergées dans une matrice minérale appelée apatite de phosphate de calcium poly-substitué. La répartition en masse des deux phases dans les tissus varie en fonction de la partie du corps examinée, ce qui permet de distinguer deux types de tissus squelettiques (os et dents) [35].

- Os naturel, avec une composition massique moyenne de 15 % de phase organique, 25 % d'eau, et 60 % de phase minérale.
- Dents : Les dents sont le deuxième tissu le plus durable du corps, composées à hauteur de 75 % de phase minérale, 20 % de phase organique et 5 % d'eau.

III.3.2 Source naturelle

L'apatite naturelle est généralement présente dans les sédiments secondaires et les roches métamorphiques, notamment dans les roches sédimentaires et ignées. Bien qu'elle soit un minéral

naturel, sa concentration n'est souvent pas suffisante pour une utilisation industrielle. Pour répondre aux besoins industriels, divers précurseurs tels que le nitrate de calcium, le carbonate de calcium, la chaux et les produits phosphorés ont été utilisés. Cependant, en raison du coût élevé de ces produits, les chercheurs ont exploré des alternatives naturelles telles que les coquilles d'œufs, les coquillages et les coraux en tant que sources de calcium [36].

III.4 Synthèse des hydroxyapatites

La préparation de l'hydroxyapatite (HAp) est généralement effectuée en utilisant une méthode de précipitation dans des conditions basiques, suivie d'une calcination à des températures dépassant 1 000 °C. Plusieurs voies de synthèse majeures sont employées pour la production d'apatite, dont la voie aqueuse (humide), la voie hydrothermale, la voie sol-gel, la synthèse par co-précipitation, et la voie sèche.

III.4.1 Synthèse par voie humide

La synthèse humide (aqueuse) de l'apatite est la méthode la plus couramment employée. Cette approche combine plusieurs techniques, notamment les méthodes hydrothermales, la co-précipitation et le sol-gel[37].

- **Méthode hydrothermale :**

La réaction hydrothermale peut être décrite comme le processus de transformation de composés dans un environnement clos en présence d'un solvant qui est maintenu au-dessus de son point d'ébullition. En général, cette technique implique la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse en contrôlant précisément les variables thermodynamiques, telles que la température, la pression et la composition[38]. La synthèse hydrothermale de l'hydroxyapatite implique une réaction acido-basique entre le phosphate de calcium acide et basique à une basse température de 200°C pendant 45 heures. Cela produit une seule phase, qui est l'hydroxyapatite (Figure 6) [39].

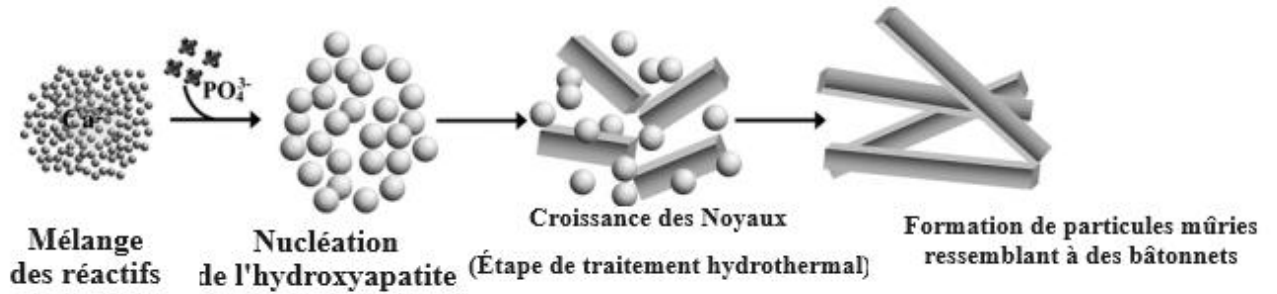


Figure 6: préparation de HAp par méthode hydrothermale [39]

- **Méthode sol-gel :**

La méthode sol-gel est une approche efficace pour la synthèse de l'hydroxyapatite en raison de sa capacité à contrôler précisément les paramètres du processus. Cette méthode permet de créer un mélange de phosphore et de calcium au niveau moléculaire, ce qui peut améliorer les propriétés chimiques de l'hydroxyapatite. Les matériaux à base d'hydroxyapatite élaborés par la méthode sol-gel sont connus pour améliorer de manière efficace le contact et la stabilité au niveau des interfaces entre les tissus osseux artificiels et naturels, que ce soit dans des environnements in vivo (dans le corps) ou in vitro (en laboratoire) [40]. Diverses combinaisons de précurseurs contenant du calcium et du phosphore ont été employées pour la synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode sol-gel. Les conditions de réaction, notamment l'activité chimique et la température requises pour obtenir la structure de l'apatite, dépendent en grande partie de la nature chimique des précurseurs utilisés (comme illustré dans la Figure 7)[41].

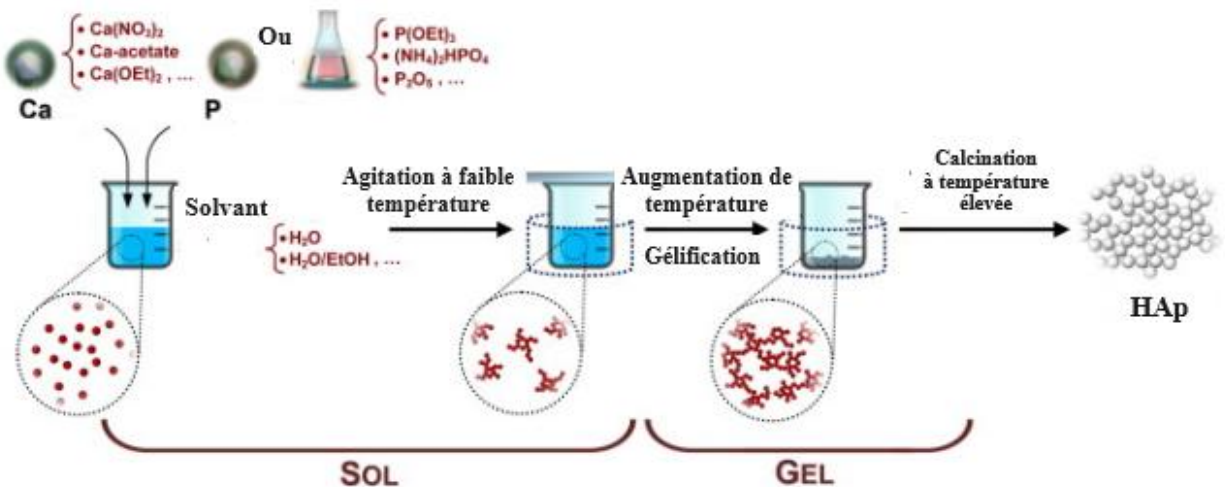


Figure 7: élaboration de HAp par voie sol-gel [41]

- **Méthode de précipitation :**

Les méthodes de précipitation, en particulier la précipitation chimique en milieu humide, sont couramment utilisées en raison de leur simplicité. La technique de synthèse de l'hydroxyapatite la plus simple et la plus étudiée est le procédé de précipitation, également appelé précipitation humide ou précipitation chimique. Par rapport à d'autres méthodes, cette technique est souvent privilégiée pour la synthèse de l'hydroxyapatite. En effet, la méthode de précipitation sans solvant organique permet de produire une quantité relativement importante d'hydroxyapatite à un coût raisonnable [42]. Il existe deux approches synthétiques courantes pour la précipitation de l'hydroxyapatite : la précipitation par décomposition double et la précipitation par neutralisation à l'aide d'acide orthophosphorique (voir Figure 8) [43].

Pour obtenir de l'hydroxyapatite pure avec une structure cristalline par précipitation chimique, plusieurs étapes et conditions sont nécessaires. Ces conditions incluent la température de synthèse, la concentration initiale des réactifs, le pH de la réaction, le taux d'ajout d'acide, la vitesse d'agitation, et les conditions thermiques. Toutes ces variables sont ajustées pour favoriser une précipitation rapide des nanoparticules d'hydroxyapatite. La réaction chimique impliquée dans le processus de précipitation est également essentielle pour obtenir un produit de haute qualité [43] :

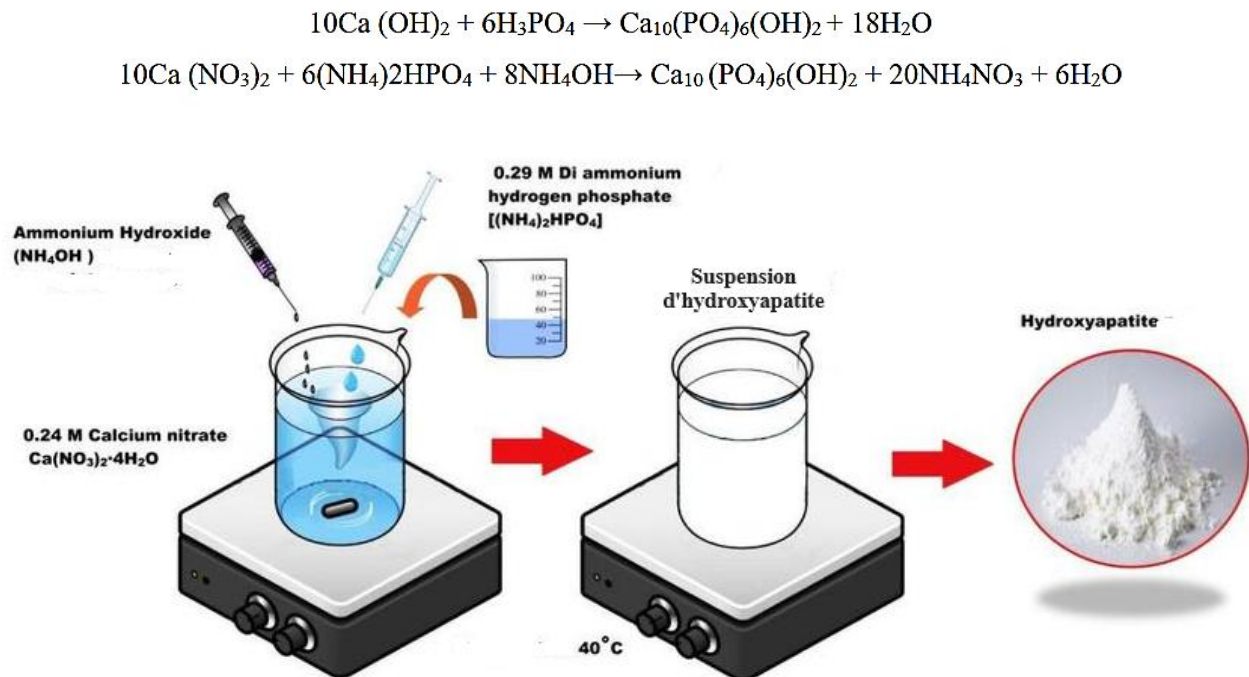


Figure 8: Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode de précipitation [43]

III.4.2 Synthèse par voie sèche

Étant donné que cette méthode est sans solvant, il n'est pas requis l'usage de solvants. Il convient de noter que les caractéristiques de la poudre du matériau synthétisé ne dépendent pas des paramètres du processus. Par conséquent, cette méthode n'exige pas un contrôle minutieux des conditions opérationnelles, ce qui la rend appropriée pour la production en masse de poudre [44]. Les procédés secs comprennent les méthodes solide-solide, qui consistent à mélanger divers sels de calcium et de phosphate dans des proportions stœchiométriques. L'homogénéité des réactifs est essentielle pour permettre la réaction de se dérouler correctement. Cependant, un inconvénient de cette méthode est qu'elle génère une pâte présentant une irrégularité et une hétérogénéité de forme. D'après la littérature, la formation d'HAp nécessite l'ajout de nombreux additifs, tels que des "modificateurs" comme l'EDTA, pour obtenir des propriétés structurales et morphologiques spécifiques[45]. De manière traditionnelle, la phosphoapatite est obtenue en la faisant sécher à des températures situées entre 700 et 1 000 °C. Ainsi, ce processus de fabrication implique généralement un chauffage. Le traitement thermique se déroule par étapes, progressant de 100 °C à 900 °C. En conséquence, le remplacement du calcium par des ions monovalents est une procédure relativement douce [46].

III.4.3 Préparation de HAp à partir de source biogénique

HAp est partiellement générée par des organismes biologiques en raison de ses propriétés physico-chimiques qui ressemblent à celles de l'apatite osseuse humaine. Les ressources biologiques sont généralement regroupées en catégories telles que l'extraction à partir de déchets biologiques, la fabrication à partir de coquilles d'œufs, la production à partir d'exosquelettes d'organismes marins, et la synthèse à partir de biomolécules naturelles et de membranes biologiques, pour n'en nommer que quelques-unes [47]. L'extraction de HAp à partir de déchets biologiques, tels que les os de vache, les écailles et les arêtes de poisson, est largement reconnue comme la méthode de production la plus courante. Ce processus est particulièrement attrayant en raison des excellentes caractéristiques du matériau obtenu, mais aussi en raison de son efficacité économique et de son impact environnemental positif, en utilisant ces déchets de manière productive[48]. La séparation de la HAp des déchets biologiques nécessite un prétraitement thermique pour éliminer toute présence de matière organique, comme illustré dans la Figure 9[49].

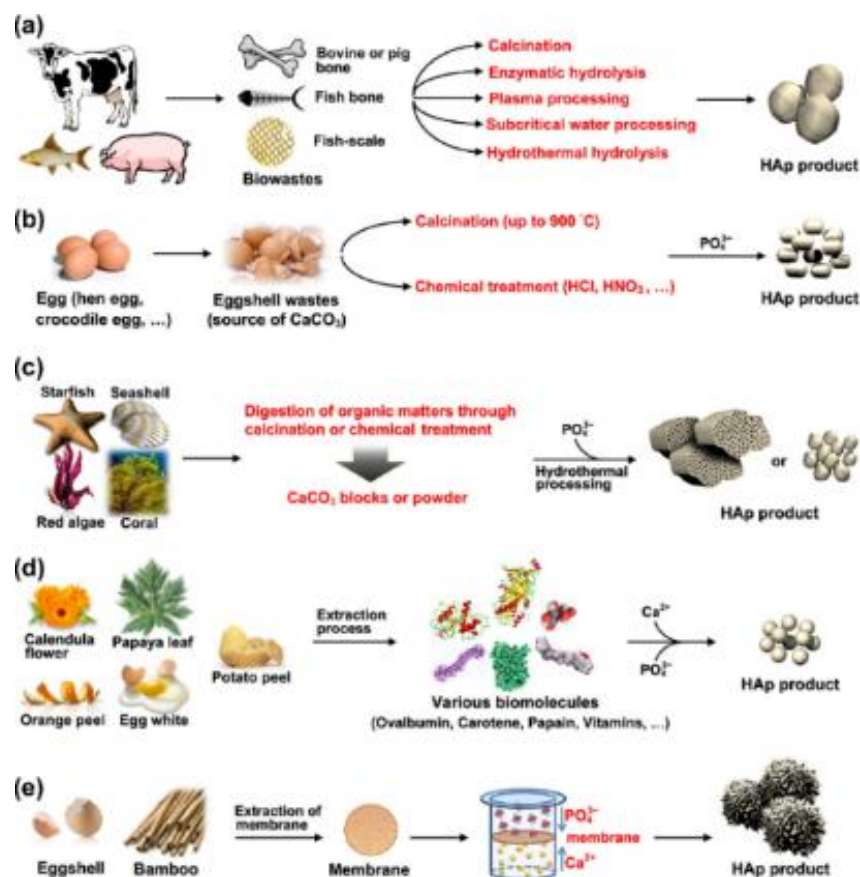


Figure 9: Préparation de HAP à partir des sources biogéniques [49]

IV. Conclusion

Ce chapitre a montré que le phosphate naturel présent une source économique très importante pour le Maroc, d'où plusieurs chercheurs marocains ont utilisé le phosphate naturel pour la synthèse des hydroxyapatites. Dans ce cadre, nous avons essayé d'étudier les structures de HAP, ses origines ainsi que ces méthodes de synthèse. Finalement, nous avons constaté que les hydroxyapatites peuvent être synthétisé à partir du phosphate naturel en utilisant la méthode de précipitation.

Chapitre II : Généralités sur la cellulose

I. Introduction

La cellulose est le principal composant de la fibre de coton, représentant 92 à 95 %. Dans d'autres matériaux naturels fibreux, ils sont souvent associés à diverses substances telles que la lignine, des minéraux et parfois des résines, des tanins, des graisses et des colorants. La cellulose obtenue à partir du bois est produite par simple défibrage mécanique (« mécanique » ou « semi-chimique ») du bois) ou par traitement chimique à la soude. C'est un polyholoside de formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$ et le degré de polymérisation (nombre moyen d'unités glucose par chaîne) est d'environ 10 000 dans les fibres naturelles comme le lin, le coton et le chanvre. La cellulose naturelle est insoluble dans l'eau et les solutions alcalines diluées, mais gonfle plus ou moins dans les solutions salines et se dissout dans la lessive Schweitzer. Après traitement à l'acide sulfurique concentré et lavage ultérieur à l'eau, on obtient du papier sulfurisé ou du parchemin végétal, qui est utilisé pour l'emballage des aliments. Des concentrations élevées d'acides minéraux agissent sur les groupes fonctionnels alcool de la cellulose pour former des esters de cellulose tels que la nitrocellulose. De nombreux agents oxydants (chlore, hypochlorite, peroxyde d'hydrogène, ozone) agissent sur la cellulose utilisée pour le blanchiment et le lavage.

Ce chapitre a pour but d'étudier le marché de coton surtout au Maroc, et les différents types de celluloses, ses origines et ses méthodes de préparation à partir des ressources naturelles.

II. Le coton

La vente de coton au Maroc dépend de plusieurs facteurs, notamment la demande de l'industrie textile et les prix du marché international du coton. En général, le Maroc importe une grande partie de son coton pour répondre à la demande intérieure. Les ventes de coton au Maroc peuvent être réalisées par le biais d'importateurs, de négociants en coton ou directement auprès des producteurs et fournisseurs internationaux. Les entreprises de l'industrie textile marocaine sont généralement les principaux acheteurs de coton, utilisant cette matière première pour la production de textiles, de vêtements et d'autres produits [50].

Les prix du coton sur le marché international, tels que ceux cotés à la Bourse du coton de New York, peuvent également influencer les ventes de coton au Maroc. Les fluctuations des prix

mondiaux du coton peuvent affecter les coûts d'importation et donc les prix de vente sur le marché intérieur [51].

Il est important de noter que les informations spécifiques sur les ventes de coton au Maroc peuvent varier en fonction des conditions du marché, des politiques commerciales et d'autres facteurs économiques. Pour obtenir des données plus précises sur les ventes de coton au Maroc, il est recommandé de consulter des sources d'information spécialisées ou des organismes gouvernementaux chargés du suivi de l'industrie textile et agricole [52]. Les fibres de coton sont utilisées dans l'industrie textile au Maroc. Le pays importe une grande partie de son coton pour répondre à la demande de l'industrie textile locale. Les fibres de coton sont transformées en fils et tissus qui servent à la fabrication de vêtements, de textiles d'ameublement, de linge de maison et d'autres produits textiles [53].

Au Maroc, l'industrie textile joue un rôle important dans l'économie et emploie une main-d'œuvre significative. Le secteur est soutenu par des politiques gouvernementales visant à encourager la production locale, à stimuler l'investissement et à promouvoir les exportations de produits textiles. Le coton est l'une des principales fibres utilisées dans l'industrie textile marocaine, bien que d'autres fibres, telles que le polyester et la laine, soient également utilisées. Les entreprises textiles au Maroc peuvent se procurer des fibres de coton auprès de fournisseurs internationaux ou d'importateurs spécialisés [54].

Le coton est cultivé au Maroc, principalement dans les régions du Gharb, du Haouz, et du Tadla. La production de coton au Maroc est relativement limitée par rapport à d'autres cultures, mais le pays fait des efforts pour développer cette filière agricole [55]. Le coton marocain est principalement utilisé pour la production de textiles et de vêtements [56]. Le gouvernement marocain met en place des programmes de soutien et des incitations pour encourager la production de coton local et réduire la dépendance vis-à-vis des importations [57].

Le marché du coton au Maroc est influencé par plusieurs facteurs, tels que la demande de l'industrie textile, les politiques agricoles, et les conditions climatiques [58]. En général, le Maroc est un importateur net de coton, ce qui signifie qu'il importe une grande partie de sa consommation de coton. Les importations de coton au Maroc proviennent principalement de pays comme les États-Unis, l'Inde, le Brésil, et certains pays africains [59].

La demande de coton au Maroc dépend de l'activité de l'industrie textile, qui est un secteur important de l'économie marocaine. L'industrie textile marocaine produit une variété de produits, tels que des vêtements, des tissus d'ameublement et des textiles techniques [60]. Le gouvernement marocain soutient l'industrie du coton en mettant en place des politiques agricoles et des incitations pour promouvoir la production locale de coton [61]. Cela comprend des programmes de subventions, de recherche et développement, et des mesures visant à améliorer la productivité et la qualité du coton marocain [62]. Il est important de noter que les conditions climatiques, comme la disponibilité de l'eau et les variations des précipitations, peuvent également influencer la production et le marché du coton au Maroc [63].

III. La Cellulose

Les polysaccharides sont les polymères organiques les plus abondants sur terre. Près de 1 012 tonnes de cellulose, d'amidon et d'autres biopolymères sont produites chaque année grâce à la photosynthèse, tandis que la production annuelle de polymères à partir de produits pétroliers est quatre à cinq fois inférieure. Les humains consomment 5 108 tonnes de cellulose chaque année sous forme de bois, de papier, de textiles et de plastiques [64].

La cellulose est un composant essentiel du lin, du chanvre, des fibres de l'écorce de ramie et des membranes cellulaires de toutes les plantes. Son salaire varie entre 30% et 50%. En plus de la cellulose, les tissus végétaux contiennent 20 à 30 % d'autres polysaccharides (hexosane et pentosane), regroupés sous le nom d'hémicellulose [65]. La teneur en lignine un complexe de substances polymères aux anneaux riches en carbone, varie entre 15 % et 30 % selon les espèces. Les tissus végétaux contiennent de petites quantités d'autres substances telles que des graisses, des amidons, des colorants, des résines et des cires [66].

Enfin, la quantité d'eau contenue dans les tissus végétaux varie en fonction du temps et des conditions de stockage. Après séchage au four à 100 °C, il reste environ 1 % d'humidité qui se lie étroitement aux ingrédients de la pâte [67].

Bien entendu, cette substance d'une importance fondamentale est étudiée depuis longtemps. Des études sur la formation de la cellulose, son isolement et sa purification, ses propriétés, sa réactivité et ses applications ont contribué à la compréhension de ses propriétés et de son comportement. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, ses structures

cristallines et fibreuses ne sont pas encore entièrement comprises et continuent de susciter des controverses [68].

III.1 La structure de la cellulose

III.1.1 Structure chimique

La cellulose est un polymère de glucose linéaire composé de chaînes d'unités de D-glucopyranose avec des groupes hydroxyle (OH) disponibles en positions 2, 3 et 6, et ces unités sont liées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1 $\rightarrow$ 4) [69]. L'unité répétitive est le cellobiose, qui est constitué de deux unités glucose espacées de 180°, conférant à la molécule un caractère linéaire (Figure 10)[70].

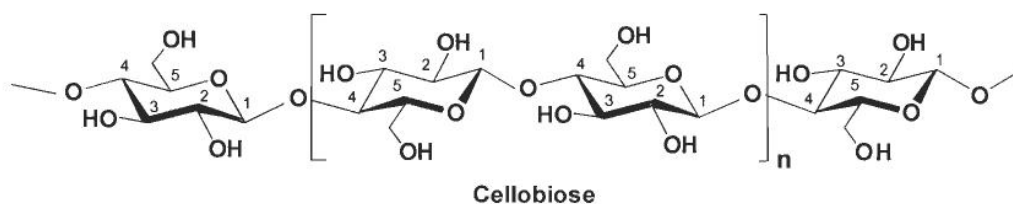


Figure 10: La structure chimique de la cellulose [70].

La disposition régulière des molécules de cellobiose confère à la cellulose naturelle une polarité chimique particulière. En effet, la molécule de cellulose est relativement polaire car ses deux extrémités présentent des groupes fonctionnels chimiquement distincts. L'une des extrémités est non réductrice en position C4 en raison de la fonction héli-acétale de l'alcool secondaire, tandis que l'autre extrémité est réductrice en position C1, comme illustré dans la Figure 11[71].

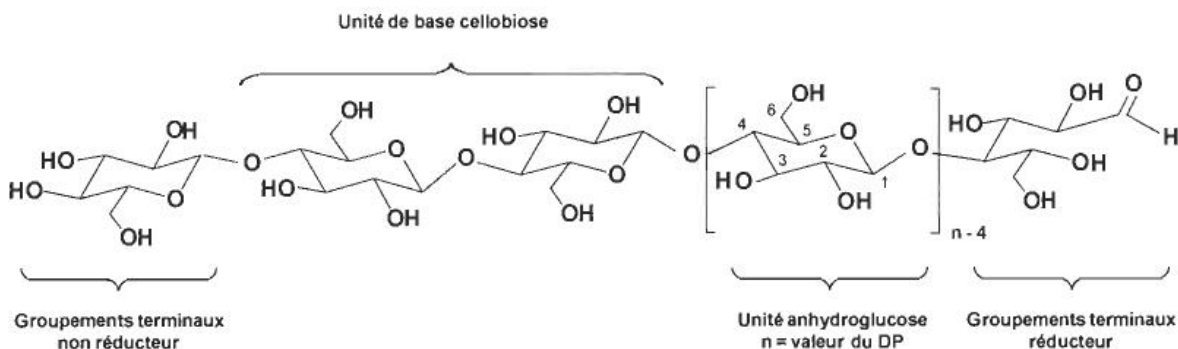


Figure 11: La chaîne cellulosique (gauche : extrémités non réductrices, droite : extrémités réductrices) [71]

La polarité des chaînes de cellulose permet aux chaînes d'être disposées parallèlement ou antiparallèlement dans le cristal de cellulose. Il peut donc y avoir deux configurations à l'intérieur du cristal. Soit toutes les extrémités qui s'effondrent sont du même côté (organisation parallèle des fibres), soit elles sont alternées (organisation antiparallèle des fibres). Le grand nombre de groupes hydroxyles présents dans la chaîne de cellulose permet la formation de nombreuses liaisons hydrogène, à la fois à l'intérieur de la molécule (liaisons hydrogène intramoléculaires) et entre les molécules (liaisons hydrogène intermoléculaires), comme illustré dans la Figure 12 [72]. Des liaisons hydrogène intramoléculaires se forment entre l'hydrogène porté par le groupe OH du carbone C3 d'un cycle et l'oxygène du cycle adjacent (C5). Des interactions peuvent également exister entre l'hydrogène porté par le groupe OH primaire sur le carbone C6 et l'oxygène du groupe hydroxyle sur le carbone 2 du cycle adjacent. Par ailleurs, des liaisons hydrogène intermoléculaires se forment entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire HO-6 et l'oxygène en position O-3 du cycle primaire adjacent [73].



Figure 12: Liaisons hydrogène intra et intermoléculaires [72]

III.1.2 Structure cristalline

La cellulose présente un polymorphisme significatif, avec l'identification de sept formes différentes grâce à des études en utilisant des techniques telles que la RMN, la FTIR et la diffraction des rayons X : 1 (1α , 1β), II, III (III_I , III_{II}), IV (IV_I , IV_{II}). Parmi ces formes, les plus courantes sont les formes I et II. La cellulose I est un type de cellulose naturelle [74]. La cellulose II est obtenue en transformant la cellulose I en une forme plus ramollie. Ce processus implique le trempage de la cellulose I dans une solution de soude à 18 %. Les celluloses III et IV, quant à

elles, sont obtenues en utilisant des méthodes de traitement avec de l'ammoniac ou en chauffant dans du glycérol, comme illustré dans la Figure 13 [75].

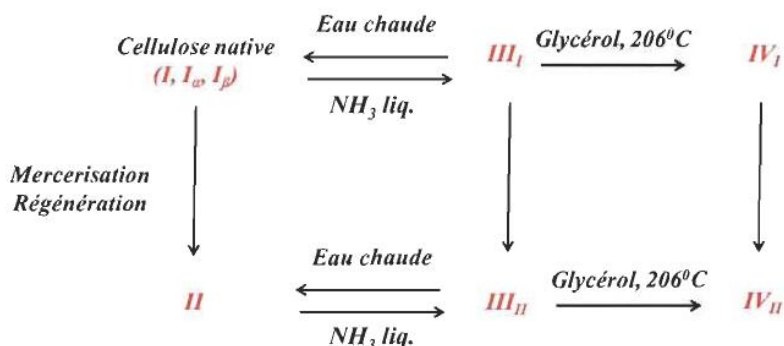


Figure 13: Conditions de conversion morphologique de la cellulose[75]

III.2 Réactivité et accessibilité de la cellulose

Les propriétés chimiques de la cellulose diffèrent de celles des alcools polyhydriques courants, et cette distinction repose sur deux faits. Tout d'abord, la cellulose est un solide et présente une faible solubilité dans les solvants couramment utilisés, limitant ainsi les possibilités de réactions chimiques en phase homogène[76]. Le deuxième aspect concerne sa morphologie, qui peut restreindre l'accessibilité en fonction de que l'on se trouve dans une zone cristalline ou amorphe [77]. C'est le facteur prépondérant, car la structure physique de la cellulose a une influence significative sur sa réactivité [78]. La fonctionnalité hydroxyle située dans la zone la moins ordonnée (amorphe) est facilement accessible et facilement réactive, mais les trois groupes hydroxyle ont des réactivités différentes. En revanche, ceux des régions plus ordonnées (cristallines) sont plus difficiles d'accès et ont peu ou pas de réaction [79].

L'hydroxyle OH(2) était presque entièrement disponible, alors que l'hydroxyle OH(3) est très peu réactif et impliqué dans les liaisons hydrogène, donc l'accessibilité est nulle dans la cellulose hautement cristalline [80]. Le groupe OH(6) a une réactivité modérée. De plus, les procédés et procédés de modification de polymères nécessitent généralement une fusion ou une dissolution du polymère. La cellulose se décompose avant de se dissoudre, aucun phénomène de fusion n'est donc observé. Ainsi, si l'on souhaite accroître la réactivité de la cellulose en vue de faciliter une modification homogène, il est souvent nécessaire de dissoudre la cellulose de manière à rompre les liaisons hydrogène à la fois intra- et intermoléculaires [81]. Le système de solvants le plus fréquemment employé pour dissoudre la cellulose à l'échelle du laboratoire est le chlorure de

lithium-N,N-diméthylacétamide (LiCl/DMAc). Ce système présente l'avantage de ne pas dégrader la cellulose et d'être compatible avec de nombreuses réactions chimiques [82].

D'autres solvants, tels que des mélanges de LiCl/DMI (1,3-diméthyl-2-imidazolidinone) et le fluorure de tétrabutyle, peuvent également être utilisés sans altérer la structure de la cellulose. Le trihydrate d'ammonium/DMSO est une autre option pour dissoudre la cellulose [83]. Du point de vue de l'industrie, l'utilisation de ces systèmes solvants est généralement inenvisageable en raison des défis liés à la toxicité et au recyclage. Les méthodes les plus répandues pour dissoudre la cellulose incluent l'utilisation d'oxydes aminés comme l'oxyde de N-méthylmorpholine (NMMO), le procédé viscosse qui intègre l'étape de xantation, le procédé de sablage au cuivre, ainsi que l'usage d'hydroxyde de sodium à des concentrations massiques d'environ 9 %, à des températures variant de 4°C à 40°C, couramment entre 30°C et 20°C [84].

III.3 Nano-cellulose

La nanotechnologie est un domaine interdisciplinaire qui se consacre à la conception et à la fabrication de structures moléculaires à des échelles atomiques et moléculaires allant de 1 à 100 nanomètres. À cette échelle, les structures moléculaires présentent des caractéristiques physico-chimiques exceptionnelles qui trouvent des applications dans divers domaines [85].

La nano-cellulose est l'un de ces matériaux et est considérée comme un pas en avant pour l'industrie canadienne. La nouvelle technologie de la nano-cellulose permet le développement de nouveaux produits composites en bois [86]. Ces technologies présentent un avantage indéniable en utilisant la cellulose comme matière première, une ressource abondamment disponible. Cela ouvre la possibilité de créer des produits à valeur ajoutée à partir de ressources largement accessibles, respectueuses de l'environnement et renouvelables. Généralement, il existe trois manières principales de produire de la nanocellulose. Traitement mécanique, hydrolyse acide, traitement alcalin [87].

III.3.1 Obtention des nano-celluloses par méthode mécanique

Dans l'industrie papetière, le terme broyage est souvent utilisé pour décrire le traitement mécanique des fibres. Le raffinage des mélanges de pâte contenant 4 à 6 % est généralement effectué à l'aide d'un raffineur à cône ou à disque. Cette technologie permet de faire croître les fibres, c'est-à-dire d'augmenter la capacité de liaison en rendant les fibres plus flexibles et en libérant des microfibrilles à la surface de la poudre [88].

Dans l'industrie papetière, le terme broyage est souvent utilisé pour décrire le traitement mécanique des fibres. Le raffinage des mélanges de pâte contenant 4 à 6 % est généralement effectué à l'aide d'un raffineur à cône ou à disque. Cette technique permet la croissance des fibres. Cela implique qu'il renforce la liaison en assouplissant les fibres et en libérant des microfibrilles à la surface de la pâte [89]. De la nanocellulose individuelle attachée aux fibres a été produite. Cependant, comme l'exemple précédent, cette technologie nécessite beaucoup d'énergie tant pour la purification que pour le « cryocrushing » [90]. En combinant l'homogénéisation à haute pression avec d'autres procédés, il est possible d'obtenir une nanocellulose plus fine. Cependant, ces techniques atteignent rarement une efficacité aussi élevée que les méthodes chimiques de production de nanocellulose [91].

III.3.2 Obtention des nano-celluloses par la méthode d'hydrolyse acide

L'hydrolyse chimique est sans aucun doute l'une des méthodes les plus couramment employées pour la production de nano-cellulose. Généralement, cette technique consiste à dissoudre les régions amorphes de la cellulose pour libérer uniquement les régions cristallines [92]. La représentation de cette dissolution des zones amorphes est présentée dans la figure 14 [93]. La récupération de la nano-cellulose, ainsi que des whiskers de cellulose, est conditionnée par la réactivité des liaisons β -glycosidiques de la cellulose et par la présence de ses trois groupes hydroxyles [94]. Les liaisons glycosidiques sont particulièrement vulnérables à l'hydrolyse acide, que ce soit avec de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide phosphorique. Le degré de dépolymérisation est influencé par la puissance de l'acide, sa concentration, la température et la durée de la réaction, comme illustré dans la Figure 15 [95].

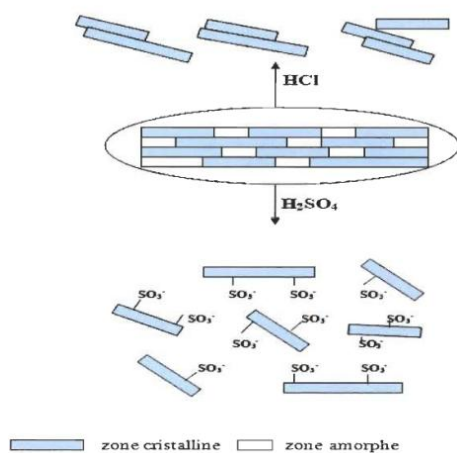


Figure 14: Hydrolyse acide de la cellulose [93]

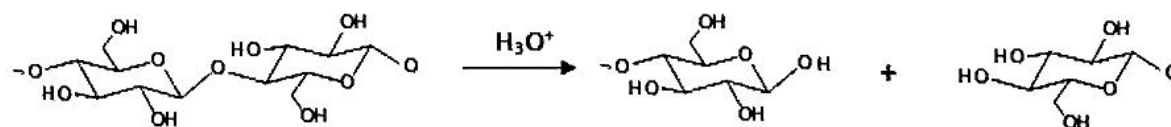


Figure 15: Mécanisme de l'hydrolyse acide [95]

III.3.3. Obtention des nano-celluloses par oxydation alcaline

En ionisant la surface des microfibrilles de cellulose, celles-ci peuvent être séparées en nano-cellulose. Si les groupes ioniques de la cellulose sont des groupes sulfoniques, cela peut favoriser la formation de nano-cellulose [96]. En utilisant une réaction d'oxydation avec de l'hypochlorite de sodium sous la catalyse du radical TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl) pour introduire des groupes carboxyle à la surface, ce qui améliore la dispersion et la stabilité, il est également envisageable de produire de la nano-cellulose[97]. L'hydrolyse acide présente l'avantage de préserver les zones amorphes de la cellulose. En conséquence, la nano-cellulose produite est caractérisée par une distribution plus uniforme de longueur et une réactivité supérieure par rapport aux monocristaux obtenus par hydrolyse acide, car la cellulose conserve son architecture [98].

IV. Conclusion

D'après ce chapitre, nous pouvons conclure que la cellulose peut être extraite des ressources naturelles par différentes méthodes selon la structure chimique voulue. Nous pouvons dire que la cellulose peut être préparée à partir des fibres de coton par la méthode de débouillissage et blanchiment, ensuite la dissolution sera effectuée par oxydation alcaline pour avoir des nano-cellulose à application environnementale.

Chapitre III : Méthodes de traitement environnemental

I. Introduction

L'altération de notre environnement a des répercussions négatives sur les écosystèmes aquatiques et la vie sauvage. En tant qu'êtres humains, nous sommes à la fois les auteurs et les victimes de ce déclin. De plus, la dégradation de l'environnement est largement attribuable à des facteurs tels que la perte d'habitat et la pollution. De nombreuses sources de contamination contribuent à ce problème, notamment les matières organiques, les produits chimiques, les détergents synthétiques, les hydrocarbures, les déchets radioactifs, et même les variations de température [99]. Ces substances polluantes peuvent être émises à partir des systèmes de canalisation et d'égouts locaux. De plus, certains font référence à des origines locales de pollution [100]. Les contaminants ont des origines externes, par exemple, ils peuvent être entraînés par les cours d'eau depuis des zones urbaines et des routes, résidus pétrochimiques, ou résulter de la circulation routière ainsi que de déversements illégaux [101].

Les substances polluantes d'origine organique sont parmi les plus fréquentes et potentiellement les plus nocives. Certaines de ces substances sont considérées comme cancérigènes et mutagènes, ce qui souligne l'importance de leur élimination. Elles peuvent être regroupées en catégories telles que les phénols, les hydrocarbures, les colorants, les détergents, les engrais, etc [102]. Les colorants apportés par diverses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire, etc.) ne sont pas sujets à la biodégradation, ce qui peut engendrer des menaces pour la santé humaine et l'écosystème environnant[103].

Certains polluants chimiques sont notoirement résistants à la dégradation, tant du point de vue chimique que biologique. Ils forment, en association avec les métaux lourds, des catégories de polluants extrêmement nocifs qui sont absorbés par les plantes et les petites créatures, s'accumulant et se concentrant à mesure qu'ils progressent dans la chaîne alimentaire[104]. Cependant, la présence de contaminants de métaux lourds, notamment à des concentrations dépassant l'exposition naturelle, devient un problème de plus en plus préoccupant [105]. Cette situation découle de l'augmentation rapide de la population, de l'urbanisation croissante, de l'expansion des activités industrielles, de l'exploration et de l'exploitation des ressources naturelles, de l'extension de l'irrigation et d'autres pratiques agricoles modernes, ainsi que du manque de réglementations environnementales [106].

D'autre côté, chaque année des énormes incendies s'exposent au monde, et principalement dans les industries de textiles, provenant des plusieurs dégâts. La combustion des matériaux textiles introduits des gaz toxiques à effet de serre [107]. Les composés organiques volatils (COV) sont généralement rejetés dans l'atmosphère et sont convertis en ozone troposphérique et en particules nocives par le biais de photo-réactions [108]. Ce sont ces polluants qui ont un impact majeur sur la santé humaine, entraînant chaque année des milliers de décès prématurés, d'hospitalisations et de visites aux urgences des hôpitaux [109].

Afin de trouver une solution adéquate à la pollution des eaux, plusieurs méthodes de traitement ont été utilisé, à savoir les méthodes chimiques, comme l'oxydation chimique, coagulation-floculation, échange ionique, la photo-dégradation et l'adsorption. Lors de cette étude nous sommes intéressés par la méthode d'adsorption pour l'élimination des métaux lourds, et la photo-dégradation des colorants trouvés dans les milieux aquatiques.

Pour le problème de la combustion des matériaux textiles, des chercheurs ont traité les tissus par des agents retardateurs de flamme, afin de réduire le temps de flambage des tissus. Le traitement se fait par plusieurs méthodes à savoir, la teinture, traitements des fibres avant le tissage, impression et la méthode d'enduction. Dans cette étude nous avons traité les matériaux textiles par la méthode d'enduction par racle.

II. Adsorption

L'adsorption est une approche de traitement qui a pour but de supprimer divers composés toxiques présents dans le milieu environnant, en particulier dans le contexte du traitement de l'eau et de l'air [110]. L'adsorption est un processus de surface où des molécules de gaz ou de liquides se fixent à la surface solide d'un matériau adsorbant à la suite de différents processus, dont l'intensité peut varier, comme illustré dans la Figure 16 [111]. Il existe deux types d'adsorption : Adsorption chimique et adsorption physique.

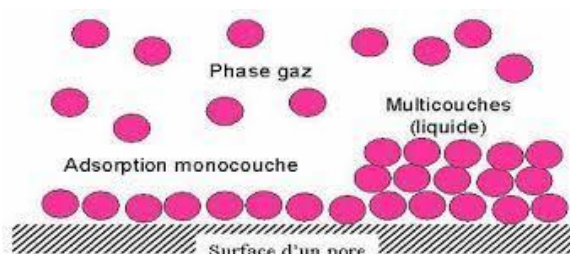


Figure 16: mécanisme de l'adsorption [111]

II.1 Types d'adsorption

Le type d'adsorption est dicté par la force interagissant entre l'adsorbat et l'adsorbant. La capacité d'adsorption est un paramètre clé pour établir si l'adsorption est de nature physique ou chimique. Il peut être complexe de déterminer le prédominant dans une situation donnée, parfois il s'agit d'une combinaison d'adsorption chimique et d'adsorption physique [112].

II.1.1 Adsorption physique

L'adsorption physique se caractérise par sa réversibilité et sa rapidité, où les molécules sont maintenues en surface par les forces de Van der Waals, comme illustré dans la Figure 17. En conséquence, une faible énergie d'interaction peut rompre la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les paramètres clés de la physisorption sont la taille, la structure, le volume, ainsi que la surface spécifique des pores [113].

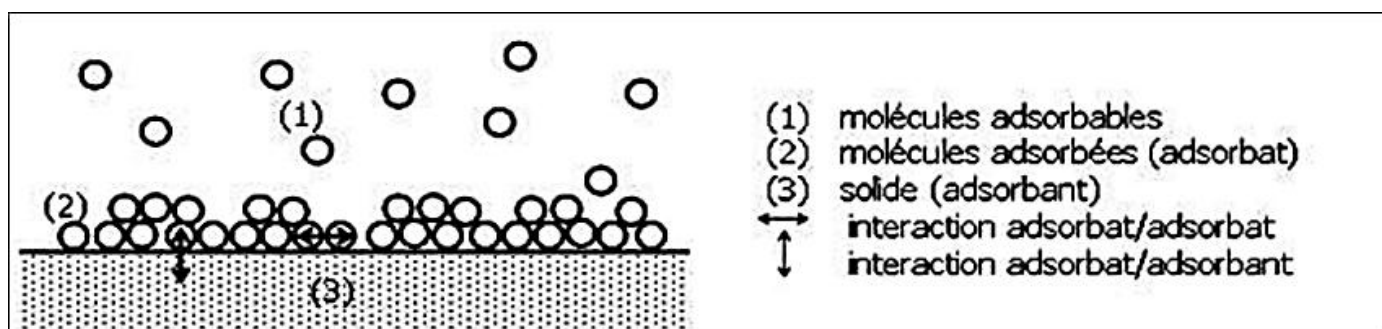


Figure 17: Adsorption physique [113]

II.1.2 Adsorption chimique

La chimisorption résulte de la formation de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle est donc spécifique et irréversible, induisant des changements dans les propriétés chimiques et électroniques de l'adsorbant. Les liaisons impliquant des liaisons covalentes dans l'adsorption sont qualifiées de « chimisorption faible », tandis que celles impliquant des liaisons ioniques sont appelées « chimisorption renforcée » [114]. Le tableau 2 résume les caractéristiques qui distinguent la physisorption de la chimisorption [115].

Tableau 2: Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [115]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Températures du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat.	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat.
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée.	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température.	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 40 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

II.2 Mécanisme d'adsorption

Lorsqu'un gaz ou un liquide entre en contact avec un solide. Il est retenu et concentré à sa surface par les atomes présents à la surface d'un solide (Figure 18). Ce procédé se divise en trois phases distincte [116]:

II.2.1 Diffusion externe :

Cela implique le transfert des solutés, qui sont des molécules en phase liquide, depuis la solution vers la surface externe de la particule. Le déplacement des substances provenant de l'extérieur est conditionné par les paramètres hydrodynamiques du flux de liquide à l'intérieur de la couche adsorbante.

II.2.2 Diffusion interne :

Les particules de fluide s'infiltrant à l'intérieur des pores, ce processus étant influencé par le gradient de concentration du soluté.

II.2.3 Diffusion de surface :

Il s'agit de la fixation des molécules à la surface des pores..

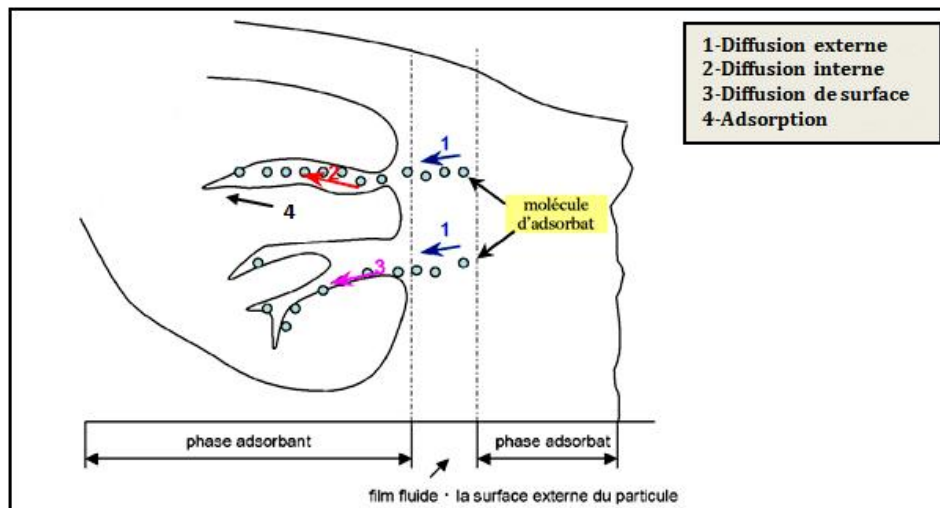


Figure 18: Diffusion de l'adsorbat dans un grain [116]

II.3 Facteurs affectant l'adsorption

Le déplacement des contaminants est régi par trois mécanismes physico-chimiques, à savoir l'atteinte de l'équilibre thermodynamique entre les deux phases, la cinétique de l'adsorption, ainsi que la compétition entre différents adsorbants [117]. Ce processus est influencé par divers facteurs, tels que la concentration en contaminants dans la solution, les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (notamment la durée de contact), ainsi que les propriétés de la solution, notamment le pH, la force ionique et la température. En règle générale, à mesure que la température diminue, la quantité d'adsorption à l'équilibre augmente [118]. En outre, lors du processus d'adsorption, de la chaleur d'adsorption est également libérée. Comme avec toutes les réactions exothermiques, elle est favorisée à des températures plus basses. D'autres paramètres tels que la solubilité, la structure, la charge et la polarité du polluant ont également un impact sur l'adsorption [119].

II.3.1 Type de l'adsorbant :

Les solides adsorbés sont caractérisés par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et surtout géométriques. En milieu liquide, l'adsorbant agit initialement par sa surface externe. La surface interne doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus grand que celui requis pour une adsorption rapide des gaz [120].

- Plus la surface spécifique est grande, plus le pouvoir d'adsorption est élevé.
- Si les dimensions des pores sont plus petites que le diamètre d'une molécule des constituants de la solution, l'adsorption de ce composé se déroulera en une seule couche.

- Les solides polaires absorbent mieux que les substances polaires et les solides non polaires absorbent mieux que les substances non polaires.
- La capacité d'adsorption augmente avec la masse d'adsorbant en solution jusqu'à saturation.

II.3.2 La nature de l'adsorbat :

Pour qu'une adsorption soit efficace, il est essentiel qu'il y ait une affinité entre le matériau solide et la substance dissoute. En règle générale, les solides à caractère polaire ont une préférence pour les substances elles-mêmes polaires. D'autre part, les solides non polaires ont une affinité marquée pour les substances non polaires, et cette affinité pour le substrat augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire de l'adsorbat augmente [121].

II.3.3 La température :

La quantité d'adsorption à l'équilibre augmente à mesure que la température diminue. En outre, comme pour d'autres réactions exothermiques/endothermiques, de la chaleur est libérée/absorbée lors du processus d'adsorption, ce qui rend les températures plus basses/plus élevées plus propices [122].

II.3.4 Autres facteurs liés aux conditions opératoires

Plus spécifiquement, on peut évoquer le pH de la solution, les concentrations de l'adsorbat et de l'adsorbant, les forces ioniques, la durée de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que la vitesse d'agitation[123].

II.4 Procédé d'adsorption

Afin de réaliser le processus d'adsorption, il est nécessaire d'introduire une quantité précise d'adsorbant dans le système, ainsi qu'une solution contaminante de concentration connue. Pour étudier la cinétique de l'adsorption, des échantillons doivent être prélevés à intervalles réguliers jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Ces échantillons doivent ensuite être débarrassés des adsorbants emportés en les filtrant à travers un filtre en polytétrafluoroéthylène ou en les soumettant à une centrifugation. Enfin, ces échantillons doivent être analysés au moyen de la spectrophotométrie d'absorption UV-visible pour déterminer la concentration résiduelle de contaminants en solution [124]. Il est important de noter que lors des études expérimentales, il est impératif de faire varier soit la quantité d'adsorbant à une concentration initiale constante de contaminant, soit la

concentration initiale de contaminant à une quantité d'adsorbant spécifiée. Dans le cadre de l'expérience, la quantité d'adsorption du polluant (Q_e) a été déterminée en utilisant la formule suivante [125] :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Q_e : La quantité adsorbée en mg/g.

C_0 : La concentration initiale de polluant en mg/L.

C_e : La concentration à l'équilibre après adsorption en mg/L.

V : Volume de la solution en L.

m : Masse de l'adsorbant en g.

II.4.1 Les isothermes d'adsorption

La modélisation du processus d'adsorption permet d'évaluer l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant. L'étude de l'adsorption implique deux aspects principaux : l'équilibre et la cinétique. L'atteinte de l'équilibre d'adsorption par l'adsorbant est déterminée par la thermodynamique. Différentes isothermes peuvent être utilisées pour décrire l'adsorption à l'équilibre. Les études cinétiques peuvent utiliser des modèles mathématiques pour décrire le taux d'adsorption. Par conséquent, le modèle d'adsorption est appliqué pour décrire les données expérimentales à l'aide de modèles mathématiques d'isothermes et de cinétiques d'adsorption [126].

- Modèle isotherme de Langmuir :

Ce modèle s'applique lorsque le processus d'adsorption se produit dans une couche de sites d'adsorption énergétiquement équivalents, chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule et il n'y a pas d'interactions intermoléculaires. L'équation suivante représente le modèle Langmuir [127]:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Cette équation est exprimée sous une forme linéaire. :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

q_e : La quantité de substance adsorbée (en mg/g)

q_m : La quantité requise pour une couverture monomoléculaire de la surface (en mg/g)

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

K_L : La constante de Langmuir (en L/mg)

- **Modèle isotherme de Freundlich**

Le modèle de Freundlich vise à évaluer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, et il est principalement adapté à l'adsorption mul-ticouche. L'équation ci-dessous représente ce modèle sous une forme linéarisée [128]:

$$q_e = K_F \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

q_e : La quantité de polluant adsorbée (en mg/g),

C_e : La concentration de polluant en solution à l'équilibre (en mg/L),

K_F et $1/n$ sont des constantes de Freundlich qui sont respectivement liées à la capacité d'adsorption et à l'intensité de l'adsorption.

II.1 État de l'art sur l'adsorption des différents polluants

En raison de la préoccupation mondiale croissante de protéger l'environnement des déchets solides générés par diverses activités et changements humains, des moyens technologiques permettant de réduire, voire de valoriser ces déchets, apparaissent, sous forme d'adsorbants, qui attirent l'attention des hommes, des femmes, des entreprises et des entreprises. Néanmoins, l'application de ces adsorbants dans le traitement des eaux usées exige une compréhension de la structure et de la disposition du matériau résultant[129]. Le tableau ci-dessous synthétise divers articles fournissant des données sur différents adsorbants naturels, qu'ils aient été traités ou non, pour l'élimination de certains colorants et métaux lourds (Tableau 3).

Tableau 1: Études menées sur l'adsorption de colorants et de métaux lourds à l'aide d'adsorbants naturels.

Adsorbant/Adsorbat	Points marquants et résultats	Références
Cendres de bois/BM	Les auteurs ont employé des cendres de bois pour adsorber le bleu de méthylène (MB) dans des conditions expérimentales spécifiques, notamment un pH variant de 2 à 12, des quantités d'adsorbant allant de 0 à 3,5 g, et une température de 30 à 60 °C, avec un contact de 120 minutes. Les résultats indiquent que l'efficacité d'adsorption du MB atteignait 96,5 % lorsque la quantité d'adsorbant était de 2 g et le pH était réglé à 6,8. Les études cinétiques démontrent que les solutions de MB à des concentrations de 20, 40 et 60 mg/L atteignent l'équilibre en 10, 20 et 30 minutes, respectivement. La capacité d'adsorption maximale, déterminée par le modèle de Langmuir, est d'environ 50 mg/g. Les analyses thermodynamiques du système cendres de bois/MB révèlent que l'adsorption se déroule de manière spontanée et exothermique.	[130]
Algue « Chlorellavulgaris » /Hg²⁺	L'utilisation d'algues comme adsorbant naturel pour éliminer les ions mercure implique plusieurs étapes. Tout d'abord, elles ont été inactivées par chauffage à 121 °C pendant 10 minutes, puis filtrées, lavées, et séchées au soleil pendant 3 jours, suivies d'un séchage en four à 55 °C pendant 1 minute. Les algues ont ensuite été bouillies à 100 °C pendant 24 heures et broyées. Les paramètres des expériences d'adsorption comprenaient le réglage du pH de la solution (entre 1 et 8), la quantité d'adsorbant utilisée (de 0,5 à 2,0 g), le temps de contact (de 10 à 120 minutes), et la concentration de l'adsorbat (de 10 à 200 mg/L). Le taux d'adsorption maximal a été atteint à 42,1 % à un pH de 6, 55 % avec un temps de contact de 60 minutes, 100 % avec une quantité d'adsorbant de 3,5 à 4,5 g/L, et 95 % à une concentration de 10 mg/L. Les données expérimentales concordent avec les valeurs calculées, et le comportement d'adsorption des ions Hg ²⁺ suit un modèle de pseudo-second ordre ou de pseudo-premier ordre. Les isothermes appropriées pour cette étude sont celles de Freundlich et de Langmuir	[131]
Pelures de fruits/métaux lourds-colorants.	Dans cette étude, les chercheurs ont utilisé trois types d'écorces de fruits, à savoir celles d'avocat (AV), de hamamelis (HM) et de fruit du dragon (DF), pour l'extraction d'ions de métaux lourds (Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Cr ^{2O72-}) ainsi que de colorants (Alcian Bleu (AB),	[132]

	bleu de méthylène (MB), rouge neutre (NR), bleu brillant (BB)). Les coquilles brutes ont été découpées en petits morceaux, puis saponifiées à l'aide de NaOH pour rompre les liaisons ester à leur surface. Après cela, elles ont été lavées et soumises à une sonication. Les matières organiques solubles ont été extraites, filtrées, rincées à l'eau, puis séchées. Les paramètres influençant le processus d'adsorption comprenaient la concentration de la solution (de 5 à 200 mg/L) et le pH (de 2 à 12). Les expériences ont été menées dans des conditions spécifiques, à savoir à 30 °C dans un système discontinu pendant 24 heures. Les trois matériaux naturels se sont avérés efficaces pour éliminer à la fois les colorants et les ions métalliques toxiques de l'eau. L'écorce du fruit du dragon a démontré la plus grande capacité d'extraction pour l'AB (71,85 mg/g) avec un taux d'élimination de 95 à 100 %, ainsi que pour le MB (62,58 mg/g). Les coquilles de HM et d'AV ont montré une capacité d'extraction modérée pour le Pb^{2+} (7,89 mg/g, 9,82 mg/g) et le Ni^{2+} (9,45 mg/g, 4,93 mg/g). Le modèle isotherme de Langmuir a été utilisé pour expliquer le processus d'adsorption.	
--	--	--

III. Photocatalyse

La photocatalyse peut être définie comme un processus dans lequel un catalyseur (semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) pour produire un agent oxydant capable de décomposer les molécules organiques. L'hétérogénéité se produit lorsque le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui du polluant et n'est ni consommé ni transformé [133]. Conformément aux directives de l'UICPA (Union internationale de chimie pure et appliquée), la photocatalyse est une branche de la catalyse qui recourt à l'énergie lumineuse pour stimuler les catalyseurs. Plus généralement, le concept de photocatalyse peut être défini par la réaction chimique dite photocatalytique, qui se produit en raison de l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur [134].

La photocatalyse hétérogène est un processus de détoxification de l'eau et de l'air. De nombreux composés organiques peuvent être éliminés. Elle décompose les engrais, les pesticides, les colorants, les solvants et les composés organiques volatils (COV) en des substances minérales inoffensives [135].

III.1 Traitement des eaux par photocatalyse hétérogène

Jusqu'à présent, le traitement de l'eau par des techniques photocatalytiques a été largement documenté dans des publications et a fait l'objet de brevets. Lorsqu'on traite l'eau en utilisant des photo-catalyseurs hétérogènes, les polluants sont dissous dans une solution aqueuse, tandis que le photo-catalyseur se présente sous forme solide. Le processus de photocatalyse hétérogène implique cinq étapes de réaction [136]:

- La diffusion de masse.
- Adsorption des réactifs à la surface du photo-catalyseur.
- La photo-réaction.
- Désorption des produits de la réaction.
- Transfert des produits vers la phase liquide.

La photocatalyse hétérogène implique l'activation du photocatalyseur par l'absorption de photons. La Figure 19 illustre le concept de traitement de l'eau par photocatalyse en utilisant le dioxyde de titane (TiO_2) comme photocatalyseur [137].

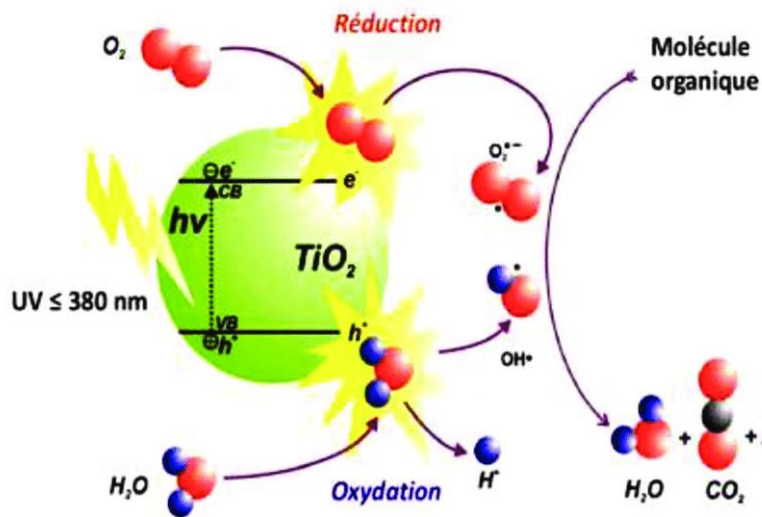


Figure 19: Illustration du concept de photocatalyse pour le traitement de l'eau avec le TiO_2 comme photocatalyseur [137]

III.2 Les étapes de la photocatalyse hétérogène

III.2.1 Etape de l'adsorption :

La fixation des réactifs à la surface du photo-catalyseur représente l'une des phases cruciales de la photocatalyse hétérogène. En effet, l'efficacité de la dégradation des polluants par le processus photochimique dépend de divers aspects tant qualitatifs que quantitatifs à cette étape [137]. Le taux d'adsorption dans le cadre de la photocatalyse hétérogène suit généralement les principes du modèle de Langmuir. Selon ce modèle, (a) le nombre de sites d'adsorption en surface est limité, (b) chaque site n'adsorbe qu'une seule molécule, (c) la surface est couverte par une monocouche, (d) ces conditions s'appliquent lorsque l'adsorption est réversible, (e) la surface est énergétiquement homogène, et (f) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Il est important de noter que ces lois sont pertinentes uniquement lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint et maintenu tout au long du processus photocatalytique [138].

III.2.2 Etape d'activation du semi-conducteur

Comme évoqué précédemment, la photocatalyse hétérogène repose sur l'activation de semi-conducteurs par absorption d'un rayonnement naturel ou artificiel dont les énergies dépassent la bande interdite du semi-conducteur. Dans le cas de l'anatase-TiO₂, la bande interdite a une énergie de 3,2 eV, et la valeur de la longueur d'onde équivalente est calculée en utilisant l'équation de Planck [139]:

$$E = \frac{h \cdot C}{\lambda}$$

L'équation peut être reformulée ainsi : E (en joules) représente l'énergie du photon, h (6,62 x 10⁻³⁴ J.s) est la constante de Planck, C (3 x 10⁸ m/s) est la vitesse de la lumière, et λ (en nanomètres) est la longueur d'onde.

Lorsqu'un photon photo-excite un semi-conducteur, une transition énergétique se produit de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), entraînant l'émission de photoélectrons. Cette transition génère une paire électron-trou (e⁻/h⁺) au sein du matériau :



Ces paires générées par la lumière (e^-/h^+) initient des réactions redox en créant des espèces radicalaires qui ont la capacité de dégrader les molécules organiques. Vous pouvez observer ce phénomène de photo-excitation dans la figure 20 [140].

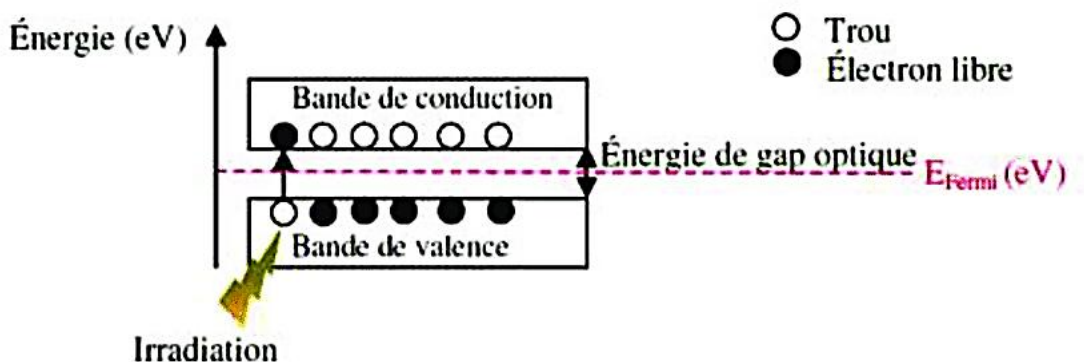


Figure 20: Diagramme illustrant la création d'une paire électron-trou (e^-/h^+) [140]

Une fois que ces paires (e^-/h^+) sont formées, elles peuvent se recombiner après quelques nanosecondes en raison de l'attraction électrostatique entre les deux charges. Cette recombinaison anéantit la paire (e^-/h^+) et entrave sa migration vers la surface pour participer à la réaction redox. Si les électrons ou les trous ne sont pas immédiatement consommés, cela peut se produire par divers mécanismes, tels que le rayonnement et les surfaces. La recombinaison entre les électrons et les trous constitue un véritable obstacle, limitant ainsi l'efficacité de la photocatalyse. La figure 21 illustre le mécanisme de recombinaison des charges qui se produit à la surface ou dans la plupart des semi-conducteurs [141].

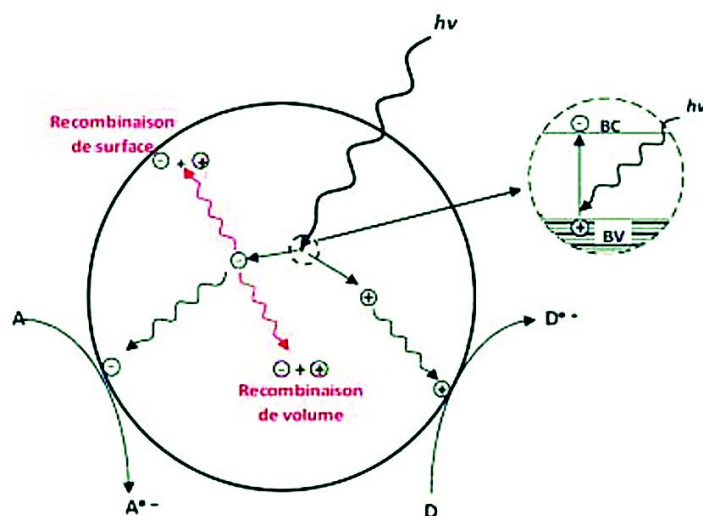
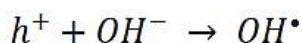
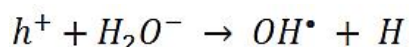


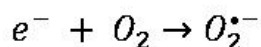
Figure 21: Réunion des charges induites par la lumière à la surface et à l'intérieur du matériau[141]

III.2.3 Etape de la réaction REDOX

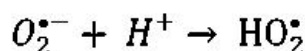
Lorsque le photocatalyseur est activé, les charges générées confèrent au matériau des propriétés rédox robustes, déclenchant des réactions avec les polluants adsorbés à la surface du photocatalyseur. Ces adsorbants subissent des réactions redox, générant divers radicaux. Parmi ceux-ci, on trouve le radical hydroxyle $OH^\bullet$, dont le potentiel d'oxydation à pH 7 est d'environ 2,7 V/ENH, l'oxygène atomique (2,42 V/ENH) et le fluor ($E^\circ = 3,03$ V/ENH). Dans les réactions photocatalytiques en milieu liquide en présence d'oxygène, les radicaux $OH^\bullet$ se forment par l'oxydation simple d'ions eau ou hydroxyde (OH^-) à travers les trous h^+ photo-générés [142]:



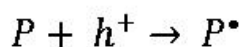
Simultanément, des radicaux superoxydes peuvent émerger dans l'eau grâce à la réduction de dioxygène soluble dans l'eau par des électrons générés par la lumière :



La protonation ultérieure produit le radical peroxyde d'hydrogène $HO_2^\bullet$:



La réaction de désoxygénation restreint la recombinaison, ce qui améliore l'efficacité du processus. Parallèlement, les composés organiques (P) subissent une oxydation directe via les pores photo-générés, formant ainsi des radicaux cationiques ($P^\bullet$). Ces derniers peuvent également interagir avec des espèces réactives pour produire des produits d'oxydation responsables de la décomposition des polluants[143]:



III.3 Paramètres affectant les conditions expérimentales en photocatalyse hétérogène

III.3.1 La masse du photo-catalyseur

De manière générale, le taux initial de dégradation photocatalytique est directement proportionnel à la masse du photocatalyseur. Cependant, cette relation linéaire est valide uniquement jusqu'à une certaine valeur de masse, au-delà de laquelle elle n'influence plus la vitesse. Cet optimum

volumique dépend de la configuration du réacteur et des conditions expérimentales. Un surplus de particules dans le réacteur restreindra la transmission du rayonnement provenant de la source lumineuse utilisée [144].

III.3.2 La longueur d'onde

La réaction photocatalytique est influencée par le rayonnement incident et la longueur d'onde. L'activation d'un semi-conducteur est directement corrélée à son spectre d'absorption. En réalité, une longueur d'onde est nécessaire pour fournir suffisamment d'énergie et traverser l'espace du photocatalyseur. Dans le cas du TiO_2 , cela se produit pour des longueurs d'onde $\lambda < 400 \text{ nm}$. Pour optimiser l'activation du catalyseur, il est essentiel que les contaminants n'absorbent pas dans la même plage de longueurs d'onde [145].

III.3.3 La concentration initiale du réactif

En photocatalyse hétérogène, le taux de décomposition des polluants est influencé par la concentration et le type de polluant. En général, lorsque la concentration initiale du contaminant est basse, la vitesse de réaction est proportionnelle à cette concentration, ce qui correspond au régime moteur déterminé au 1er ordre lié à la concentration. En revanche, à des concentrations plus élevées, la vitesse de réaction atteint un état stable (ordre zéro), devenant ainsi indépendante de la concentration. Ce plateau résulte de la saturation du catalyseur par les contaminants, combinée à la présence de sous-produits formés au cours du processus photocatalytique. Cette saturation entraîne une diminution de la vitesse de réaction [146].

III.3.4 La température

De manière générale, la vitesse de réaction de décomposition photocatalytique n'est pas influencée par la température du milieu réactionnel. En effet, l'activation de ce processus résulte de la formation de paires électron-trou par l'absorption du rayonnement optique par le semi-conducteur. Cependant, à des températures basses ($-40 \text{ }^\circ\text{C} < T < 0 \text{ }^\circ\text{C}$), la désorption du produit devient l'étape limitante, entravant l'adsorption des réactifs initiaux. De même, des températures dépassant $80 \text{ }^\circ\text{C}$ réduisent la vitesse de décomposition et permettent à la réaction de se produire dans des conditions défavorables, l'adsorption des contaminants devenant alors l'étape limitante [147].

III.3.5 Le flux photonique (E)

Dans les écrits scientifiques, l'évaluation et la description des performances du procédé photocatalytique se concentrent principalement sur la mesure du taux de décomposition des polluants. Cette vitesse de réaction expérimentale est directement influencée par le flux de photons au point de départ de la photolyse des contaminants. Le taux de désintégration est proportionnel au flux de photons, confirmant ainsi la nature photoinductive du processus d'activation des semi-conducteurs. Cependant, au-delà de la valeur estimée de 25 mW/cm², le taux devient constant à mesure que le nombre de couples photogénérés (e^-/h^+) augmente, et leur recombinaison augmente également. Il est donc recommandé de travailler dans des zones où ce ratio reste valide [148].

IV. L'enduction par racle

Cette méthode de revêtement est utilisée pour couvrir une grande surface à grande vitesse, et consiste à mettre l'enduction polymère sur le substrat devant le couteau ; le mouvement de ce dernier assure le dépôt du polymère sur la surface du substrat. L'épaisseur de la couche de polymère est liée à l'espace entre le couteau et le tissu (Figure 22). De toutes les techniques susmentionnées, la technique d'enduction par racle est devenue l'une des méthodes de fonctionnalisation textile les plus utilisées, en raison de son faible coût, de la variété et de la disponibilité des polymères utilisés, ainsi que de la permanence des propriétés qu'elle peut conférer au substrat [149].

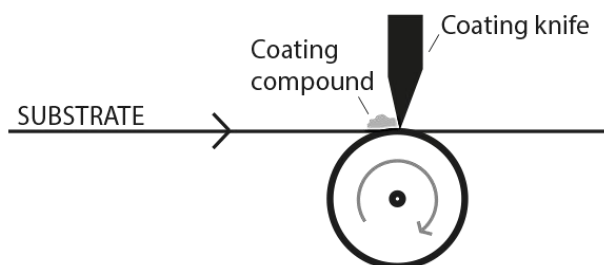


Figure 22: Illustration schématique de la méthode d'enduction par racle [150]

IV.1 Généralités sur l'enduction par racle

IV.1.1 Choix de l'épaisseur :

Cette méthode favorise la création d'un film d'épaisseur précise. L'épaisseur définitive du film dépend de la surface du substrat et de la viscosité des polymères de fonctionnalisation. On peut

calculer l'épaisseur finale une fois que le film est sec en utilisant la relation empirique suivante[151]:

$$d = \frac{1}{2} \left(g \frac{c}{\rho} \right)$$

Où :

g : la distance entre le couteau et le substrat en cm;

c : concentration du polymère de revêtement en g / cm³;

ρ : la densité du matériau de revêtement sur le substrat en g / cm³;

L'épaisseur est déterminée selon les critères suivants :

- Distance entre le couteau et le tissu.
- Type de tissu.
- Type de couteau.
- Angle du couteau.
- Position du couteau.

IV.1.2 La viscosité :

Avant d'ajouter le polymère, le tissu doit être maintenu à plat et sous la tension appropriée. Le poids supplémentaire dépend de la tension appliquée à la longueur et à la largeur du tissu. De plus, pour avoir un bon revêtement, il est important de régler la viscosité de la résine. La viscosité change en fonction de la température et de la quantité de solvants ou d'eau. Si une faible viscosité de polymère est utilisée, elle coulera facilement et provoquera une faible résistance à la déchirure du tissu. Bien qu'une viscosité élevée entraîne une résistance à l'eau réduite et un revêtement irrégulier du tissu [152].

IV.1.3 Séchage :

Dans la méthode directe, la phase finale consiste en un processus de séchage. Il est crucial de régler la température de manière à garantir l'évaporation totale des solvants ou de l'eau. La première chambre des fours doit être réglée à une température inférieure pour évaporer le solvant. La température élevée de la deuxième chambre doit être suffisante pour que les polymères se réticulent à la surface des tissus. En général, la température dépend de la nature des solvants utilisés. Un séchage rapide peut provoquer des bulles d'air et de mauvais résultats [153].

IV.2 Les polymères d'enduction

Les matériaux de revêtement textile les plus utilisés dans la technique d'enduction par racle sont des polymères ou un mélange de polymères et divers additifs. Les polymères fréquemment utilisés incluent les caoutchoucs de silicone, le chlorure de polyvinyle (PVC), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyuréthane (PU), le polyacrylique (PA) et autres élastomères (Tableau 3) [149]. Les additifs, qui complètent la composition d'enduction, peuvent être des adoucissants, des agents conservateurs, des agents hydrophobes, pH, etc., des charges, des épaississants, des fixateurs, pigments, ou des retardateurs de flamme. La quantité appliquée du polymère est influencée par [154]:

- La viscosité de la pâte d'enduction
- Le profil de la racle et sa position angulaire
- La tension et la vitesse du passage du tissu

Tableau 3: Différents polymères d'enduction [155]

Polymères	Propriétés / avantages	Applications
Polyuréthane (PU)	• Forme solvant et latex • Bonne extensibilité • Bonne résistance aux intempéries et à l'abrasion • Films disponibles pour le laminage	• Vêtements de protection imperméables • Gilets de sauvetage pour aéronefs • Reliures pour non-tissé et fibres de verre
Chlorure de polyvinyle (PVC)	• Plastisols et eau base disponible, qui peut être composé pour donner une large gamme de propriétés • Bon FR inhérent, qui peut être amélioré • Bonne résistance à l'huile, aux solvants et à l'abrasion	• Utilisations architecturales - Toiles de tente en polyester PVC • Cuir • Bâches
Chlorure de polyvinylidène (PVDC)	• Très bonne ignifugation (FR) (se mélange avec le PVC et le latex acrylique) • Très faible perméabilité aux gaz	• Mélanges avec des acryliques pour améliorer le FR dans l'enduction, par exemple l'enduction sur les bouteilles de boissons et les stores enrouleurs (film sous film rétractable)

Polyacrylique (PA)	• Grand nombre de variantes et copolymères • Large gamme de propriétés • Mélangeable avec d'autres treillis • Bonne résistance aux UV et clarté optique, généralement peu coûteuse	• Utilisé comme laques pour bâches • Support pour tapis et tissus d'ameublement • Revêtements muraux, support de panneau d'exposition
Polyoléfine	• Haute résistance aux acides, aux produits chimiques et aux alcalis • Basse densité • Moins cher que les autres polymères	• Utilisé pour les sacs en vrac et les bâches en remplacement du PVC

IV.2.1 Chlorure de polyvinyle (PVC) :

Le PVC est une résine blanche, insoluble dans l'eau. Il est utilisé pour protéger les tuyaux et également pour l'enduction textile. La figure 24 illustre la polymérisation du chlorure de vinyle pour produire un polymère poly (chlorure de vinyle). La structure du PVC est amorphe, ne présentant pas de point de fusion précis, mais plutôt une transition de propriétés qui se produit entre 170 °C et 180 °C. Les composants en chlorure de polyvinyle sont formulés par des plastifiants afin d'avoir des propriétés flexibles [156].

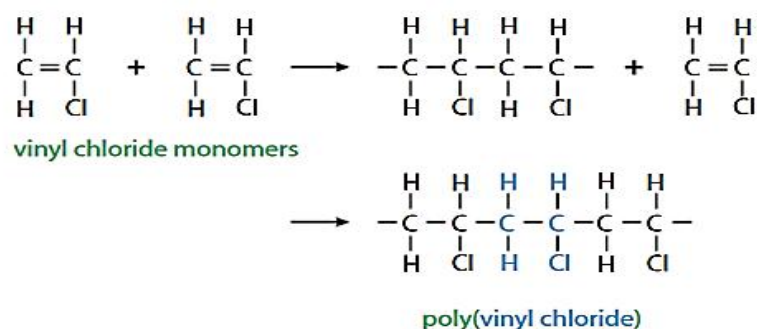


Figure 23: la polymérisation du chlorure de vinyle pour produire le PVC [149]

IV.2.2 Polyacrylique (PA) :

Les polymères acryliques sont largement utilisés en enduction par racle en raison de leur large gamme de propriétés. Les formulations d'enduction incorporant des polymères acryliques offrent une bonne résistance à l'eau et ne vieillissent pas prématurément en plein soleil. Les polymères acryliques sont obtenus par polymérisation d'esters acryliques et d'acide méthacrylique (leur formule est donnée dans la figure 25). Ils sont préparés par polymérisation en masse, émulsion et solution. La polymérisation en émulsion est la méthode la plus utilisée en enduction par racle [157].

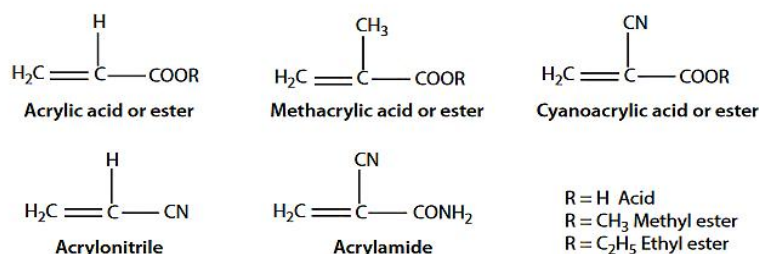


Figure 24: Formule développée de monomères acryliques [149]

IV.2.3 Polyuréthane (PU) :

Le polyuréthane est une résine synthétique ou un plastique produit par la réaction de polyaddition de dialcools ou de polyols avec des diisocyanates (leur réaction est donnée dans la figure 27). Les diisocyanates utilisés dans la synthèse des PU peuvent être [158]:

- Diisocyanate de toluène
- Diisocyanate d'hexaméthylène
- Diisocyanate de diphenyle méthane
- Diisocyanate de xylène
- P-phénylène diisocyanate.

Les deux types de polyols utilisés sont : les polyesters polyols et les polyéthers polyols.

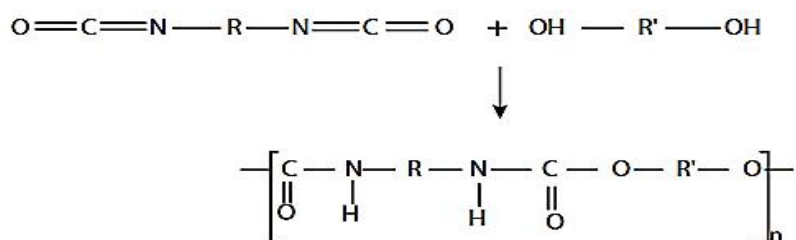


Figure 25: La formule d'uréthane [149]

IV.3 Les propriétés des matériaux textiles enduits

Les besoins de l'être humain ont totalement changé et sont allés au-delà des applications traditionnelles de l'enduction. Par conséquent, des recherches sont en cours pour répondre à ces

besoins et apporter de nouvelles fonctions aux surfaces textiles telles que l'enduction ignifuge, l'enduction conductrice, l'enduction fluorescente, et antibactérienne.

IV.3.1 Textile intelligent

Les textiles intelligents en tant que type de textiles techniques sont le résultat de l'ajout de nouvelles fonctionnalités à la surface du textile traditionnel. De plus, ils sont capables de détecter et de réagir aux changements de leur environnement, tels que les changements thermiques, chimiques et mécaniques. Par exemple, les vêtements intelligents peuvent libérer de la médication ou de la crème hydratante sur la peau, aider à réguler les muscles, les vibrations pendant les activités sportives et même libérer des matériaux capables de contrôler la température corporelle [159].

IV.3.2 Textile antibactérien et antiviral

Afin de limiter l'adhésion des bactéries aux substrats textiles, il est nécessaire d'ajouter une fonction contre les microorganismes apportée par un actif. Ces principes actifs ont pour rôle de ralentir la croissance des bactéries et de réduire leurs effets secondaires. Un traitement antibactérien ou antiviral consiste à disperser les actifs et à les mettre en solution pour les appliquer soit par imprégnation, soit par voie directe [160].

IV.3.3 Textile imperméable

L'imperméabilité fait référence à la capacité d'empêcher la pénétration d'eau de l'extérieur. L'imperméabilité totale n'est garantie que par des membranes laminées ou un revêtement qui forme une barrière étanche à la pluie ou à la neige. Dans ces cas, les coutures et fermetures à glissière sont également scellées. D'autre part, nous devons également prendre en compte la respirabilité du tissu, en particulier lors d'activités sportives ou lors d'efforts professionnels [161]. La couche imperméable du matériau textile est une fonction très importante pour les vêtements. Mais le lavage avec des détergents réduit la fonction d'imperméabilité des vêtements, car cet effet sera perdu par abrasion, lessivage ou contamination. La silicone ou le fluoro-carbone peuvent être utilisés à la surface des vêtements qui ont perdu leur effet hydrofuge, lorsque ces produits sont correctement appliqués, l'eau coule à la surface des tissus sans coller ni mouiller [162].

IV.3.4 Textile retardateur de flamme :

Les enductions retardatrices de flamme offrent une bonne performance au feu pour les fibres naturelles et chimiques. Le traitement ignifuge est spécialement conçu pour la cellulose, le coton, la laine et les fibres synthétiques. Plusieurs études ont été menées sur le traitement ignifuge des textiles par différentes techniques d'enduction pour conférer une résistance au feu au tissu. Les récents développements dans l'ignifugation des textiles par enduction utilisent des ignifugeants chimiques (FR) à base de phosphore, de sel d'ammonium, de bore-azote qui sont ajoutés à des matières textiles combustibles pour augmenter leur comportement au feu [163].

- **Principe de la protection des textiles contre le feu**

Les équipements de protection incendie pour produits textiles appartiennent au domaine de la protection incendie passive. Son objectif est de retarder l'apparition de l'inflammation dans les textiles exposés directement à une source de chaleur ou à une flamme, de ralentir ou d'empêcher son apparition et sa propagation, et d'éviter la post-combustion [164]. Ce comportement au feu des produits textiles est caractérisé par des tests de réaction au feu standardisés en fonction de l'utilisation finale du produit textile (Figure 27).

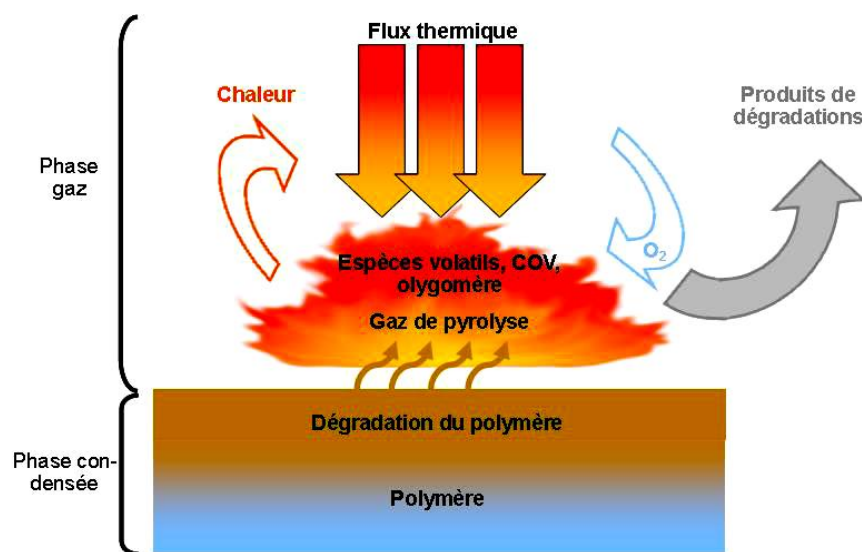


Figure 26: Comportement du feu sur les matériaux textiles enduits [165]

Bien que le polymère soit normalement en contact avec l'air, il ne s'enflammera que si la température ou la concentration du carburant augmente. Après un incendie, la combustion n'est entretenue que si la chaleur restituée au polymère est suffisante pour le vaporiser. c'est à dire la formation de fragments de chaînes polymères pouvant brûler des flammes [165]. La protection

incendie des matériaux nécessite d'interrompre le cycle de combustion décrit ci-dessus et peut se faire de différentes manières. Les retardateurs de flamme interviennent physiquement ou chimiquement dans au moins une des étapes au cours desquelles se produit la combustion.

- **Voie physique :**

Les effets physiques des retardateurs de flamme peuvent se produire par refroidissement, dilution ou formation d'une couche protectrice [166]:

Refroidissement : En incorporant des additifs d'amortissement endothermiques dans les polymères, les objets en combustion peuvent être refroidis à des températures inférieures à celles qui entretiennent la combustion.

Dilution : Certains retardateurs de flamme libèrent des gaz inertes qui diminuent la concentration de carburant dans la zone d'incendie. La température de la flamme diminue plus rapidement que la chaleur générée, induisant ainsi le refroidissement et l'extinction de la flamme. Cependant, ce genre de retardateur de flamme a une application restreinte dans les polymères.

Formation d'une couche protectrice : Protégé par une couche isolante contre la chaleur et les flammes, le matériau subit une cokéfaction et une expansion qui entravent l'accès à l'oxygène nécessaire à la combustion par le feu. C'est ce que l'on appelle l'effet barrière.

- **Voie chimique :**

La réaction chimique peut se dérouler dans deux phases distinctes, à savoir la phase gazeuse ou la phase condensée [167]:

Dans la phase gazeuse, les retardateurs de flamme jouent un rôle crucial en ralentissant les réactions de combustion en inhibant les réactions radicales de propagation des flammes. Les oxydes métalliques opèrent de cette manière : les radicaux $\text{HO}^\bullet$ actifs sont adsorbés à la surface des particules d'oxyde, et une partie de l'énergie de collision est transférée à l'oxyde, formant des radicaux $\text{HO}_2^\bullet$ moins réactifs que les radicaux $\text{HO}^\bullet$ d'origine. De plus, les radicaux chauds $\text{HO}^\bullet$ et $\text{HO}_2^\bullet$ réagissent en phase gazeuse avec d'autres radicaux halogènes X, qui se forment lors de la décomposition des retardateurs de flamme halogénés. Cette réaction vise probablement à générer des radicaux de moindre énergie.

Dans la phase condensée, Les retardateurs de flamme peuvent également encourager la formation potentielle d'une couche de carbone expansé, communément appelée charbon. Cette couche isole le matériau des flammes et de l'oxygène, ralentissant ainsi la libération des gaz qui dégradent les polymères vers l'extérieur, créant ainsi un effet barrière.

La combustion se déroule en quatre étapes [168]:

L'échauffement se manifeste par une élévation de la température d'un matériau due à une source d'énergie externe telle qu'une flamme, un flux thermique ou une étincelle. Cette augmentation dépend de l'intensité de la source de chaleur et des propriétés physico-chimiques du matériau, en particulier ses propriétés thermiques, telles que la conductivité thermique et la chaleur spécifique.

La dégradation : Lorsqu'une température critique est dépassée, les liaisons sont rompues et des produits gazeux sont libérés. Une dépolymérisation et une formation de radicaux se produisent, et de petites molécules organiques inflammables peuvent être produites par des réactions chimiques.

L'inflammation : Le produit gazeux est enflammé par l'O₂ et une source de chaleur. Cela dépend de la composition des produits gazeux formés lors de la décomposition et de la vitesse de production de ces gaz.

La propagation se fait par autosuffisance en combustion. La combustion se poursuit tant qu'il y a suffisamment d'énergie pour entretenir la décomposition du matériau, produisant des gaz inflammables.

Si l'impact de l'un des trois éléments du triangle du feu tend à diminuer, le feu perd en intensité et finira par s'éteindre.

IV.4 Revue bibliographique sur les tissus ignifuges

Le revêtement anti-feu des textiles est l'un des sujets les plus importants pour la production des textiles de haute qualité adaptés à diverses applications. En outre, le développement de textiles enduits classiques et fonctionnels à propriétés ignifuge pourrait être utilisé dans différents domaines, entre autres : les vêtements de protection individuelle, l'armée, les pompiers, les rideaux d'intérieurs, les siège de voitures, jouet d'enfant. Récemment l'intérêt est porté sur l'élaboration et le développement des retardateurs de flamme (RF) verts ou dite eco-friendly. En

effet, des composés à base des acides et des sels non-toxiques ont fait l'objet de nombreuses études à savoir : les composés d'acide phytique biosourcé et de chitosane fabriqué à pH 1,3 ont été utilisés pour améliorer le caractère ignifuge des tissus en laine [169] et en Cotton [170]. Le polyphosphate d'ammonium de type ignifuge vert a été greffée sur du coton par la liaison P–O–C aussi bien les sels d'ammonium de mélamine hexa (acide méthylphosphonique) (AMHMPA) sans halogène ni formaldéhyde a été synthétisé en tant que matériau ignifuge (FR) à basse température [171]. Une surface ignifuge a été préparée par les assemblages couche par couche (Layer-by-Layer) de polyéthylène imine ramifiée, de kaolin, d'urée et de phosphate diammonique sur des tissus de coton [172] [173] [174].

Feng Xiu Zhang et al. [171] ont synthétisé un matériau ignifuge (FR) à basse température pour un tissu en coton inflammable par un sel d'ammonium sans halogène et sans formaldéhyde de mélamine hexa (acide méthylphosphonique) (AMHMPA). Le coton traité AMHMPA n'a pas de cytotoxicité pour l'environnement et les humains. Les résultats de cette étude ont montré que le coton traité AMHMPA a des propriétés écologiques, une permanence exceptionnelle et un excellent comportement ignifuge.

Shubha et al. [175] ont synthétisé un film polymère formé sur la surface cotonnière du monomère 2-méthacryloyloxyéthylphosphorylcholine par copolymérisation en utilisant un initiateur azobisisobutyronitrile par polymérisation admicellaire à l'aide d'un tensioactif anionique (sel d'acide sodium dodec-ylbenzènesulfonique), avec NaCl comme électrolyte.

V. Problématique

La pollution désigne toute substance ayant un impact négatif sur les organismes vivants d'un écosystème, que ce soit en altérant les taux de croissance ou de reproduction des espèces végétales ou animales, ou en influant sur le bien-être, la santé, ou la valeur des propriétés humaines. Elle peut être définie comme toute forme de pollution. Le développement rapide de l'industrie se traduit par l'entrée de divers polluants dans l'environnement, notamment dans les plans d'eau. En général, les contaminants les plus courants dans les eaux usées sont les colorants et les métaux lourds. Ces polluants ont des effets toxiques, affectent les performances des processus de traitement des déchets biologiques et provoquent des problèmes de santé. D'un autre côté, le monde est exposé chaque année à de graves incendies, notamment dans les magasins et l'industrie textile. Dans ce type d'incendie, des gaz toxiques, ou composés

organiques volatils, sont libérés dans l'atmosphère et sont convertis par photoréactions en ozone troposphérique et en particules nocives présentes dans l'air.

Pour cela, notre recherche a été concentré sur la dépollution des milieux aquatiques de contaminants introduits par les industries, et ensuite trouvés une solution pour limiter les incendies causés par les matériaux textiles. L'intérêt principale de cette étude est d'utiliser des produits et des méthodes de traitement écologiques. Dans ce cadre, nous avons préparé des bio-adsorbants pour la dépollution des eaux usées, le premier matériau a été préparé à base de phosphate naturel et le deuxième c'est à base du coton naturel. Cette dépollution a été faite par la méthode d'adsorption classique pour éliminer les métaux lourds, et les colorants ont été éliminés par photo-dégradation en utilisant les rayonnements UV et les rayonnements solaires. Pour la protection des matériaux textiles contre le feu, nous avons synthétisé des liquides ioniques à base de PF_6^- , ainsi que des Hydroxyapatites greffés par l'aminotriméthyl phosphonate. Ces deux matériaux ont été appliqués à la surface des matériaux textiles par la méthode d'enduction par racle, en utilisant le polyacrylate comme polymère d'enduction.

Chapitre IV : Élaboration et Caractérisations des hydroxyapatites et des composites AMP-HAp et HAp-TiO₂

I. Introduction

Il existe de nombreux procédés de production de phosphoapatite stœchiométrique, tous faisant l'objet d'une étude approfondie. Ainsi, il est préférable de sélectionner un procédé économique qui, d'une part, utilise un nombre limité de réactifs abordables et, d'autre part, génère des poudres avec une surface spécifique significative. Dans cette étude nous avons préparés l'hydroxyapatite en utilisant le phosphate naturel par la voie chimique. Ensuite, nous avons fonctionnalisés, les hydroxyapatites préparés par Aminotriméthylphosphonate (AMP) et l'oxyde de Titane (TiO₂). Cette fonctionnalisation a pour but d'améliorer la propriété retardatrice de flamme de HAp par l'ajout d'AMP, et la propriété adsorbant par TiO₂.

II.Élaboration et Caractérisations des hydroxyapatites

II.1 Échantillonnage

Les échantillons de roches phosphatées ont été soumis à un prétraitement visant à éliminer les impuretés associées aux minéraux phosphatés. Le processus débute par la séparation des tailles de particules. Après un lavage à l'eau, les échantillons sont tamisés en trois fractions distinctes : F1 (< 100 µm), F2 (100-400 µm) et F3 (> 400 µm). Seule la fraction F2, riche en phosphate, est conservée et ensuite séchée en étuve. Après cette étape, la taille des particules de phosphate peut être réduite dans une plage de 63 à 125 µm par tamisage et broyage, conformément aux normes généralement utilisées pour les catalyseurs. Enfin, la Caractérisation physicochimique des échantillons a été effectuée en utilisant diverses méthodes d'analyse qualitatives et quantitatives.

II.2 Élaboration de l'hydroxyapatite HAp de référence

Notre méthode de synthèse repose sur la réaction de dissolution du phosphate naturel dans de l'acide nitrique (HNO₃), entraînant notamment la libération des unités chimiques Ca²⁺ et H₃PO₄ en solution. Pour ce faire, 30 g de phosphate naturel provenant du minerai de Benguerir sont placés dans un réacteur de 2 litres contenant 500 ml d'eau distillée. La réaction de dissolution est initiée par l'ajout de 20 ml d'une solution d'acide nitrique (65%). Le mélange réactionnel est constamment agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une période optimale de 3 heures, à une température ambiante et un pH de 2, valeur optimale pour cette réaction de dissolution.

Une fois le phosphate naturel entièrement dissous, le mélange est filtré sous vide. Le filtrat obtenu est ensuite neutralisé avec 200 ml d'ammoniaque concentrée (25%). Le pH du mélange est ajusté à pH = 10 pour éviter la formation de phosphates acides. Le précipité résultant est laissé en agitation pendant 48 heures. À la fin du processus, le précipité est filtré sous vide, lavé à l'eau distillée, puis séché à l'étuve à 100 °C pendant une nuit. La figure 28 illustre de manière schématique le protocole expérimental employé.

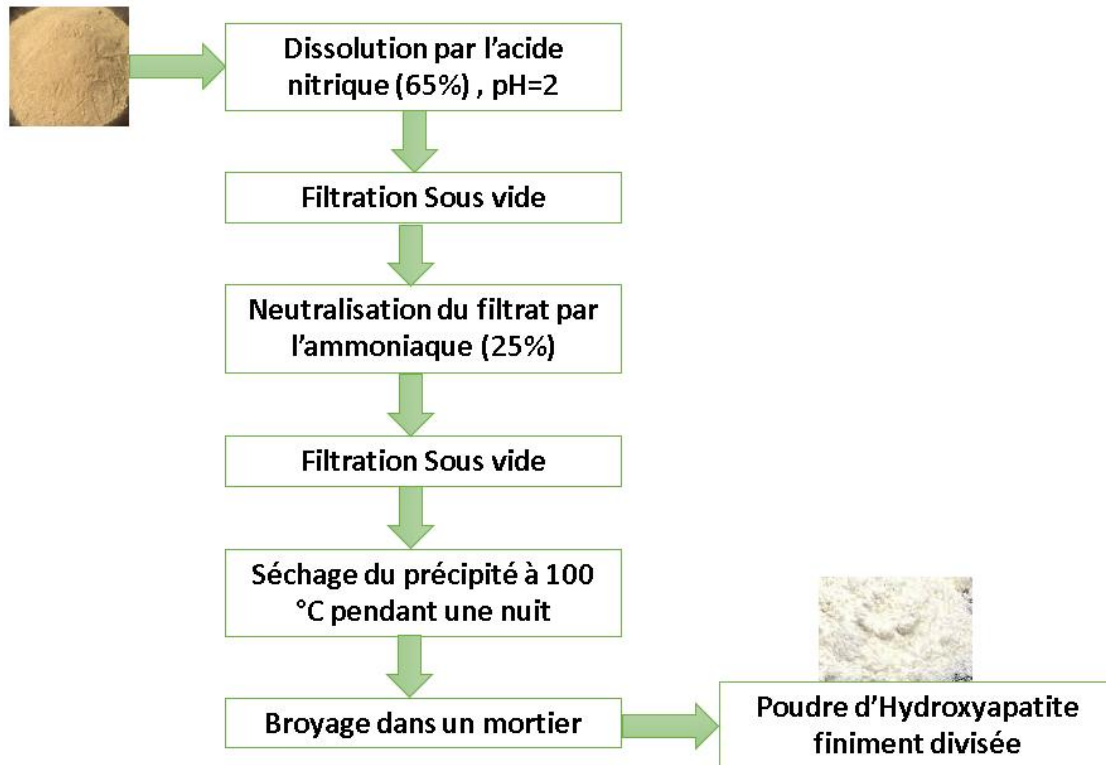


Figure 27 : Protocole de synthèse de l'apatite à partir du phosphate naturel

II.3 Caractérisations de l'hydroxyapatite élaborée

Lorsque nous examinons les résultats de la Caractérisation d'un matériau élaboré à l'aide de différentes méthodes expérimentales, nous sommes en mesure de déterminer ses propriétés structurales et texturales. Les techniques que nous utilisons à cette fin comprennent la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), l'analyse thermique (ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB), et enfin, les mesures de surfaces spécifiques (BET).

II.3.1 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X constitue une méthode visant à identifier les phases de composés cristallins et à fournir des informations sur la pureté, la cristallinité, ainsi que les valeurs des paramètres cristallographiques. Cette approche analytique a été employée pour caractériser les diverses phases cristallines présentes dans l'hydroxyapatite élaborée à partir de phosphate naturel. Une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur la poudre dans des conditions ambiantes de température et de pression. L'appareil utilisé était un diffractomètre à rayons X Philips PW131, équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et contrôlé par un ordinateur pour le stockage et le traitement des données. La figure 28 illustre le diffractogramme du HAp (brut) décomposé à 100 °C.

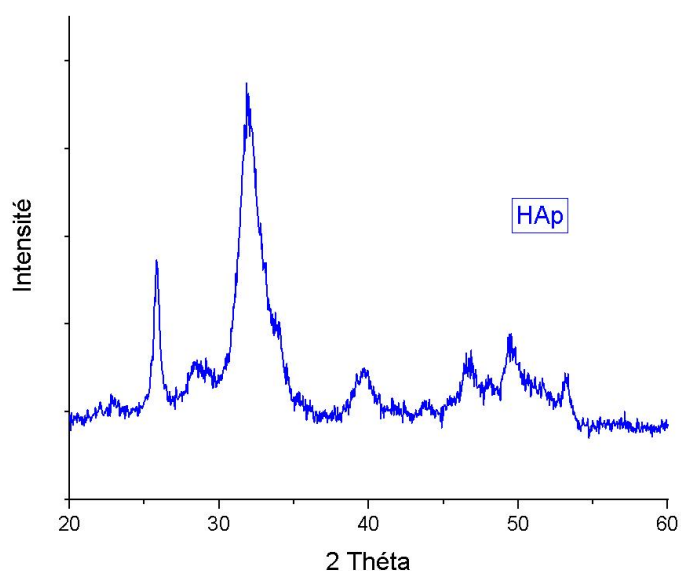


Figure 28 : Diffractogrammes de diffraction aux rayons X du HAp

Le diffractogramme du HAp calciné à 100 °C révèle que le matériau cristallise dans un système hexagonal avec un groupe spatial $P6_3/m$, présentant une structure d'apatite mal cristallisée (Figure 28). Il est clair que la poudre d'hydroxyapatite (HAp) traitée à une température de 100 °C présente une structure d'apatite monophasée. Toutes les raies du diagramme de diffraction des rayons X sont indexées dans un système hexagonal avec un groupe spatial $P6_3/m$ [176], en particulier, les pics les plus intenses correspondent aux plans du réseau (002), (211) et (300) avec des positions de Bragg comprises entre 26,32 et 33,2 et 39,56° (en 2θ). Il n'y a aucune preuve de la présence d'autres phases cristallines telles que le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ou la chaux vive CaO [177].

II.3.2 Spectroscopie d'absorption Infrarouge IR

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier VERTEX 70(UATRS-CNRTS-Rabat). La plage spectrale étudiée s'étend de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les mesures sont effectuées en transparence à travers une pastille de KBr dans laquelle la poudre à analyser est diluée. Une masse de 2 mg de poudre, préalablement broyée dans un mortier en agate, est mélangée avec 300 mg de KBr. Les pastilles sont formées en comprimant ce mélange dans un moule en acier. L'analyse spectroscopique est réalisée à température ambiante.

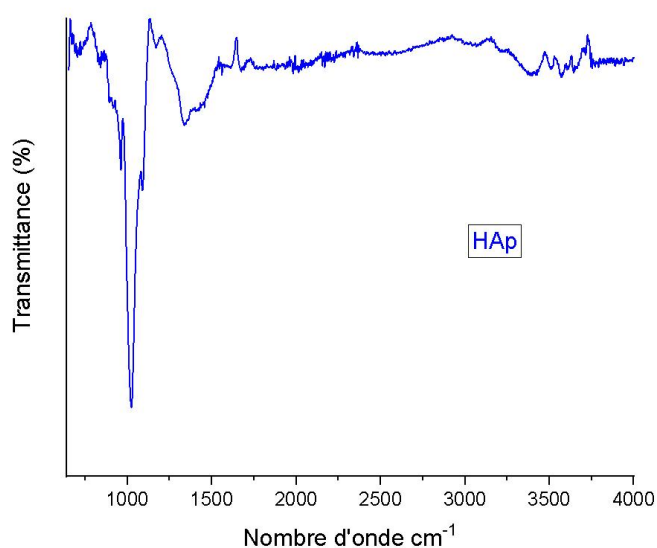


Figure 29: Spectres d'absorption IR du HAp étuvé à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

La figure 29 présente le spectre infrarouge de l'hydroxyapatite (HAp) ayant été soumise à un étuvage à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, mettant en évidence plusieurs bandes, notamment celles attribuées aux groupes PO_4^{3-} et aux ions carbonate CO_3^{2-} du produit brut. En réalité, la bande d'absorption des ions PO_4^{3-} se distingue par deux plages d'absorption situées entre 1100 et 900 cm^{-1} et entre 500 et 600 cm^{-1} . La première correspond aux vibrations P-O symétriques et asymétriques ($\nu_1+\nu_3$), tandis que la seconde correspond aux vibrations de déformation O-P-O ($\nu_2+\nu_4$). Les bandes caractéristiques d'absorption des carbonates sont localisées à 1458 et 1430 cm^{-1} [178]. A 3560 cm^{-1} , aucune bande caractéristique des vibrations des groupes hydroxyles OH des produits amortis n'est détectée. Ce dernier résultat confirme que l'hydroxyapatite est une apatite non hydroxycarbonisée. Des bandes de faible intensité apparaissent vers 1800 , 1640 , 790 et 648 cm^{-1} . Cela est dû à la présence de traces de composés carbonylés dans le HAp étuvé [179].

II.3.3 Mesure de la surface spécifique du HAp par la méthode BET

Les mesures de surface spécifique des matériaux examinés dans ce manuscrit ont été réalisées à 77K à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP2010, qui met en œuvre un processus d'adsorption multicouche d'azote gazeux à 77 K selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Cette méthode repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche à la surface d'un solide. En connaissant le volume de gaz requis pour atteindre cet état, il devient possible de déterminer la surface couverte, c'est-à-dire la surface spécifique du matériau examiné. Il est impératif que le solide analysé soit dépourvu de molécules d'eau ou de CO₂ susceptibles de se déposer à sa surface. À cet effet, l'échantillon est dégazé sous vide, à une pression réduite inférieure à 10⁻⁴ Torr, et à une température de 200 °C.

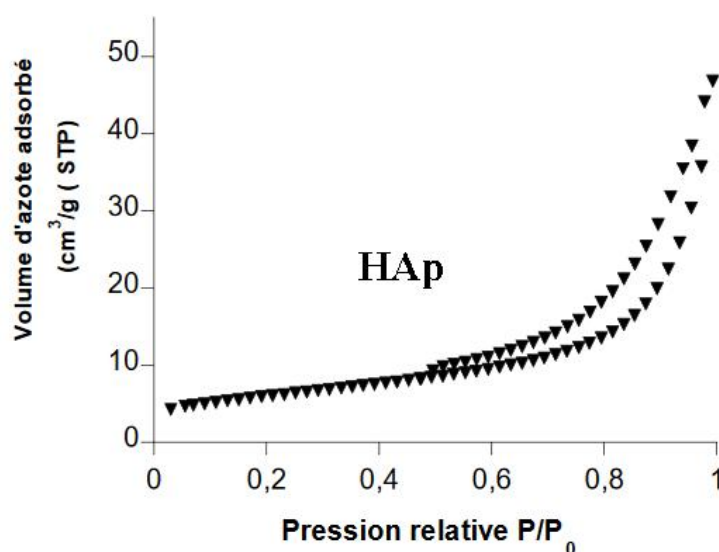


Figure 30: Adsorption-désorption d'azote à 77 K sur l'hydroxyapatite (HAp) ayant subi un étuvage

La figure 30 présente l'isotherme obtenue pour l'hydroxyapatite (HAp), illustrant une augmentation graduelle de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative pour des valeurs de P/P_0 inférieures à 0,55. La surface spécifique est estimée à environ 120 m²/g.

II.3.4 Analyse morphologique par Microscope électronique à balayage (MEB)

Avant toute chose, la poudre d'hydroxyapatite (HAp) est revêtue d'une couche d'or pour garantir des conditions optimales pour les électrons et prévenir les effets de charge. La figure 31 expose les images issues de la microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre d'hydroxyapatite

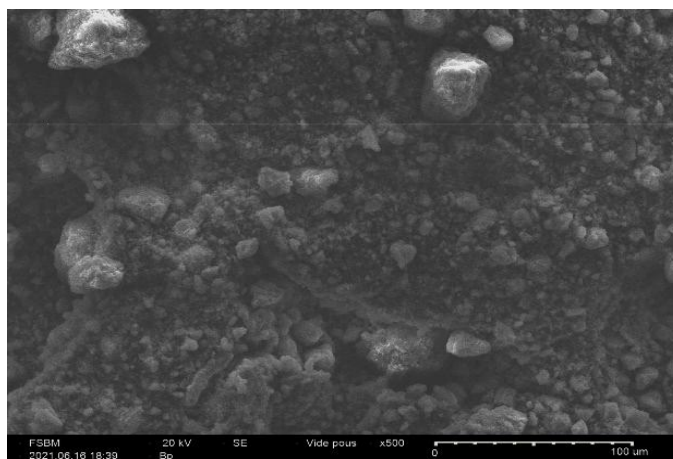


Figure 31: Images de MEB de l'hydroxyapatite étuvé à 100 °C (HAp)

Le cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) met en évidence que la poudre d'hydroxyapatite (HAp) se compose de formes irrégulières ou arrondies, de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Cette diversité de formes est attribuable à la présence de débris inorganiques et organiques dans le HAp.

II.3.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) sont enregistrées de manière simultanée à l'aide d'un appareil de TA Instruments. L'expérience est menée dans un creuset en oxyde d'aluminium contenant environ 20 mg de poudre. La vitesse de chauffe est fixée à 10 °C/min dans l'air, de la température ambiante à 1000 °C.

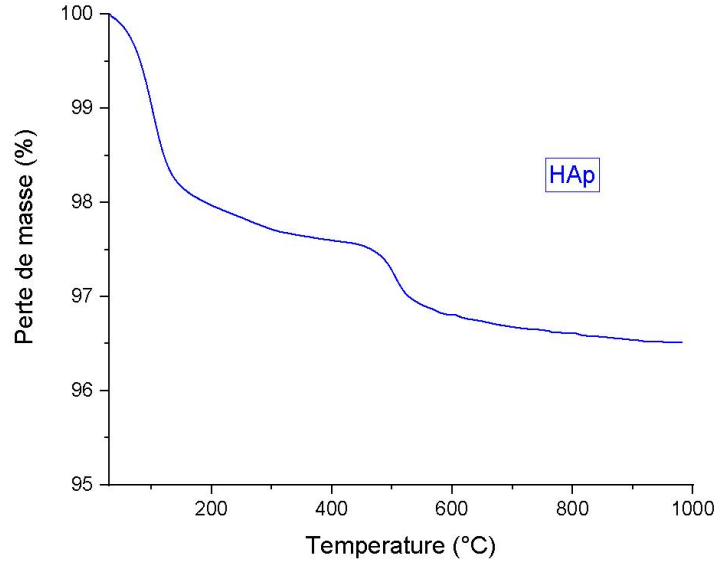
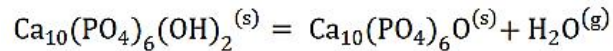


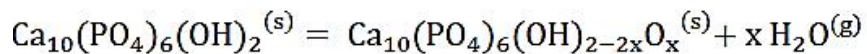
Figure 32: Courbe ATG de HAp étuvé à 100 °C

La courbe d'analyse thermogravimétrique (TGA) des nanoparticules d'hydroxyapatite (HAp) est illustrée dans la figure 32. De la température ambiante à 500 °C, un dégagement d'eau non constituante se produit, ressemblant à de l'eau physisorbée à la surface des particules de HAp ou faiblement liée (chimisorbée) à la structure de l'apatite. La désorption des molécules d'eau physisorbées se manifeste en dessous de 200 °C, tandis qu'une énergie thermique plus élevée est requise pour expulser l'eau chimisorbée (entre 200 et 500 °C). L'élimination de ces molécules d'eau constitue un phénomène réversible et n'affecte pas la structure de la HAp [180].

Au-delà de 500 °C, HAp continue de perdre de sa masse par déshydratation, mais désormais selon l'équilibre décrit par l'équation suivante. HAp peut perdre jusqu'à 1,79% de sa masse par cette réaction.



Deux ions hydroxyde réagissent spontanément pour libérer de l'eau et laissent place à une lacune et à un ion bivalent oxygène sur les sites A. La déshydratation des sites A s'effectue progressivement ; l'HAp devient ainsi une oxyhydroxyapatite (OxHA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$, $0 \leq x \leq 1$) suivant [181]:



III. Fonctionnalisation de la surface de HAp par l'acide aminotriméthylphosphonate (AMP)

III.1 Caractéristiques physico-chimiques de AMP

L'acide aminotriméthylphosphonate est un liquide transparent avec une pureté de 50%, employé en tant qu'agent oxydant. Sa formule moléculaire brute est $C_3H_{12}NO_9P_3$, et sa masse molaire est de 299,5 g/mol. L'AMP est stable dans les conditions standards de température et de pression, et son point de fusion s'élève à $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$.

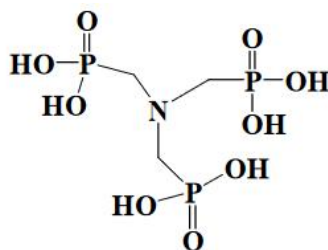


Figure 33: Structure chimique d'AMP

III.2 Préparations de HAp greffées par AMP

Le protocole expérimental de préparation de l'hydroxyapatite greffée est similaire à celui de HAp, sauf que la quantité d'AMP greffé est introduite dans le filtrat dans un rapport variable au phosphore inorganique libéré du phosphate naturel dans le filtrat. Le pourcentage de greffage, en termes de phosphore organique, est exprimé par le rapport molaire du phosphore organique et du phosphore total et donné par :

$$\text{Pourcentage de greffage (\%)} = \frac{P_{org}}{P_{total}} \cdot 100$$

Le pH de la solution est maintenu sous contrôle pendant la réaction visant à former le produit greffé. Il reste toujours basique ($\text{pH} > 10$), indépendamment du taux de greffage d'AMP. Cette mesure prévient la formation de phosphates acides H_2PO_4 , qui pourraient autrement s'incorporer dans la structure de l'apatite.

III.3 Caractérisations des AMP-HAp

En analysant les résultats de la Caractérisation d'un matériau développé à l'aide de diverses techniques expérimentales, ses propriétés structurales et structurales peuvent être déterminées.

Les méthodes que nous utilisons englobent la diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour évaluer la taille des particules et leur distribution granulométrique, le potentiel zêta pour mesurer la stabilité de la dispersion des particules, la diffraction des rayons X (XRD) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), l'analyse thermique (ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB), et enfin, la mesure de la surface spécifique.

III.3.1 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) repose sur l'analyse de la diffusion quasi-statique de la lumière émise par des particules browniennes, fournissant ainsi des données sur la mobilité de ces particules. En connaissant préalablement certains paramètres du milieu, tels que les conditions de température et d'écoulement, cette technique permet de déterminer le diamètre de migration (D_m) des particules diffusantes. L'étude de la distribution granulométrique des HAp et AMP-HAp, à différentes concentrations d'AMP, a été menée à l'aide d'un Zetasizer 3000HS (Malvern, PA, USA) en fonction de l'intensité de la lumière diffusée. Les résultats de cette analyse sont synthétisés dans la figure 34.

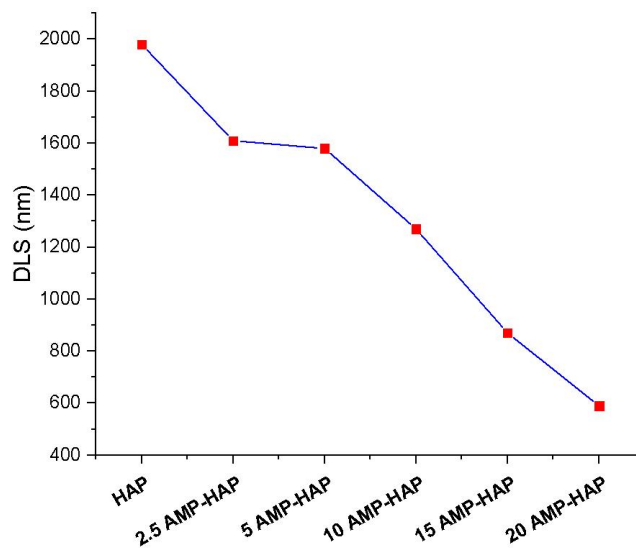


Figure 34: DLS de HAp et AMP-HAp avec différents pourcentages d'AMP

Cette méthode a révélé des tailles moyennes de particules de 1980 nm pour le HAp pur, 1270 nm pour le 10 AMP-HAp, et 590 nm pour le 20 AMP-HAp. Ainsi, les résultats indiquent une réduction de la taille des particules avec l'augmentation du taux de greffage. Cette diminution peut être attribuée à des phénomènes de diffusion multiples, entraînant une réduction apparente du diamètre des particules et une poly-dispersité accrue de la suspension[182].

III.3.2 Zêta potentiel

Les potentiels zêta des échantillons élaborés ont été mesurés pour 180 ml de suspensions à 3,33 % en poids avec la variation du pH et du dispersant ajouté, à l'aide d'un calibre zêta (Matec MBS-8000, USA) en mesurant la mobilité électrophorétique des particules. La valeur du pH des suspensions a été ajustée par l'ajout de KOH et de HCl. Des mesures du potentiel zêta en fonction du pH ont été réalisées pour déterminer les charges de surface de HAp, AMP-HAp et AMP-HAp avec différentes concentrations de AMP (2,5, 5, 10, 15,20) %.

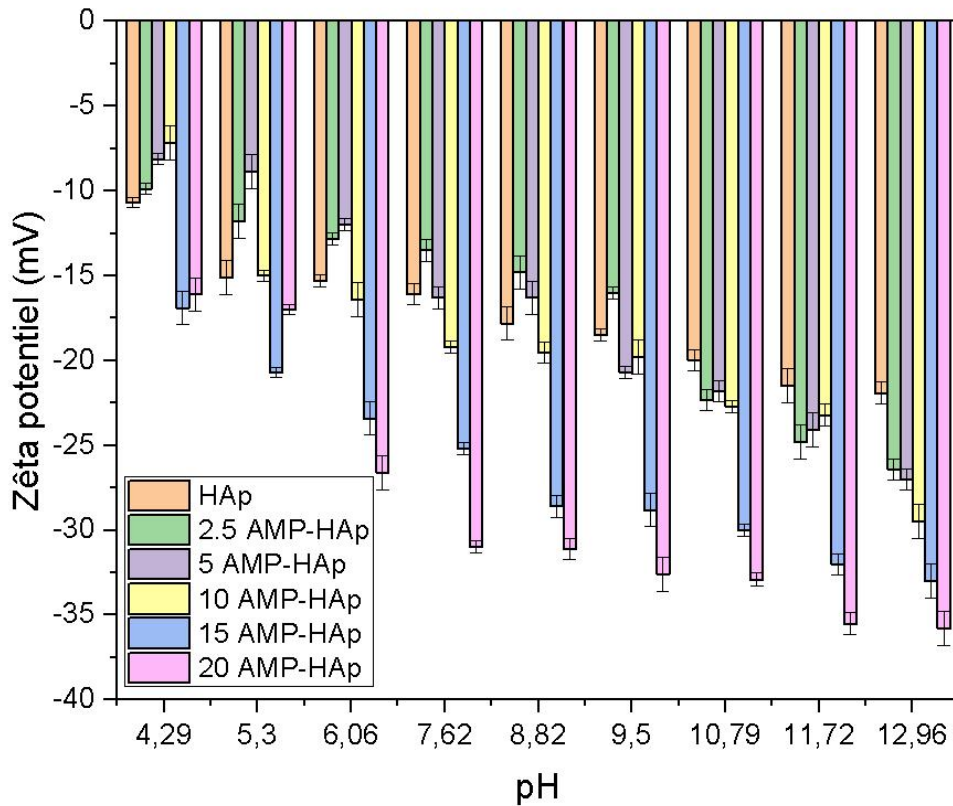


Figure 35: Les mesures de Zêta potentiel de HAp et AMP-HAp

Les potentiels zêta des échantillons élaborés ont été mesurés pour 180 ml de suspensions à 3,33 % en poids avec la variation du pH et du dispersant ajouté, à l'aide d'un calibre zêta (Matec MBS-8000, USA) en mesurant la mobilité électrophorétique des particules. La valeur du pH des suspensions a été ajustée par l'ajout de KOH et de HCl. Des mesures du potentiel zêta en fonction du pH ont été réalisées pour déterminer les charges de surface de HAp, AMP-HAp et AMP-HAp avec différentes concentrations de AMP (2,5, 5, 10, 15,20) %.

L'étude expérimentale a été réalisée dans une gamme de pH de 4-13. Comme indiqué sur la figure 35, le zêta potentiel des nanoparticules était négatif pour un pH acide (pH = 4,29), un pH neutre (pH = 7,62) et un pH basique (pH = 12,96). Compte tenu de l'absence de points isoélectriques, les suspensions sont de type répulsif et donc stables. À pH acide, la valeur de potentiel zêta la plus négative de $\zeta = -20,7$ mV a été observée pour les HAp greffés par 20 % de AMP (20 AMP-HAp), et la valeur la moins négative de $\zeta = -19,2$ mV a été obtenue pour les HAp non greffés (HAp). Les valeurs les plus négatives pour le pH neutre ($\zeta = -32,9$ mV) et pour le pH basique ($\zeta = -35,8$ mV) ont été observées pour le 20 AMP-HAp, indiquant que le AMP affecte fortement la négativité du potentiel zêta. La différence de potentiel zêta entre HAp et AMP-HAp pourrait être liée à l'échange d'ions [183]. Le potentiel zêta augmentait en amplitude à mesure que la taille des particules diminuait [184], comme le montre la figure 34. Peu d'études ont été réalisées sur la négativité de surface des hydroxyapatites. Le zêta potentiel négatif le plus élevé a tendance à s'accumuler sur les ions Ca^{2+} , ce qui améliore la bioactivité des nanoparticules [185] et favorable à l'adsorption de la matrice extracellulaire et à la fixation des cellules osseuses [186].

III.3.3 Diffraction de rayons X

Les graphiques de diffraction des rayons X des produits phosphatés naturels, appelés AMP-HAp, préparés et étuvés à divers taux de greffage AMP, sont présentés dans la figure 36.

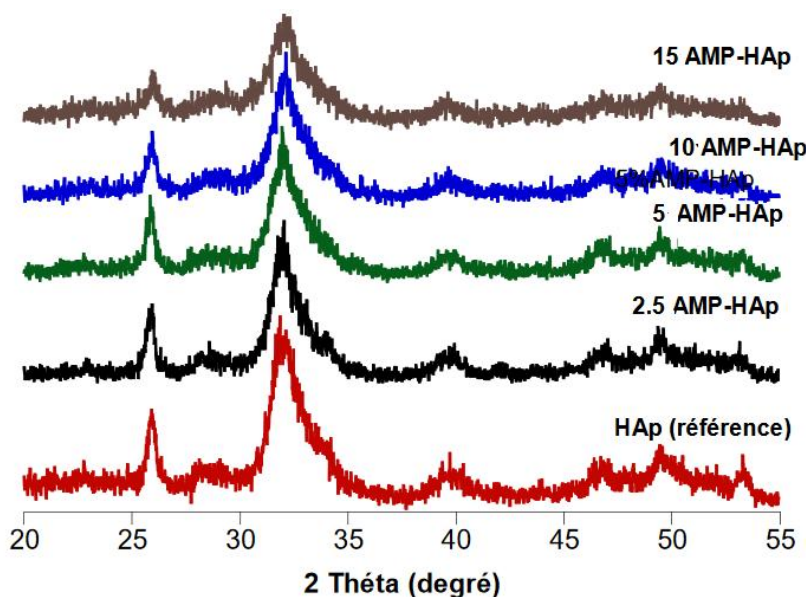


Figure 36: Graphique de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite (HAp) et de l'apatite modifiée par l'acide aminotriméthylphosphonique (AMP-HAp)

L'analyse des diagrammes indique que l'incorporation de diverses quantités d'aminophosphonates lors de l'étuvage des produits n'induit aucune altération de la structure de l'apatite. Toutes les apatites greffées ainsi préparées présentent une faible cristallinité et sont composées d'une seule phase à structure apatite. Toutes les raies du diagramme de diffraction des rayons X sont indexées dans un système hexagonal de groupe spatial $P_{63/m}$ [187].

Les raies de diffraction des rayons X présentent une largeur significative, et seule la raie la plus intense est observée, avec une diminution d'intensité à mesure que le taux de greffage augmente. Ceci confirme la présence de petites cristallites en raison de la faible cristallinité des apatites modifiées par des molécules d'AMP. De plus, les variations dans la forme des diagrammes de diffraction des rayons X reflètent les changements de taille des cristallites en fonction du taux de greffage[188]. Cette investigation démontre la possibilité d'obtenir des particules d'apatite de diverses dimensions, une observation corroborée par la méthode de diffusion dynamique de la lumière (DLS).

III.3.4 Analyse par spectroscopie Infrarouge (IR)

L'évolution spectrale infrarouge du produit est étudiée à partir d'échantillons étuvés. La figure 37 montre les bandes caractéristiques des modes de vibration du groupe apatite généré.

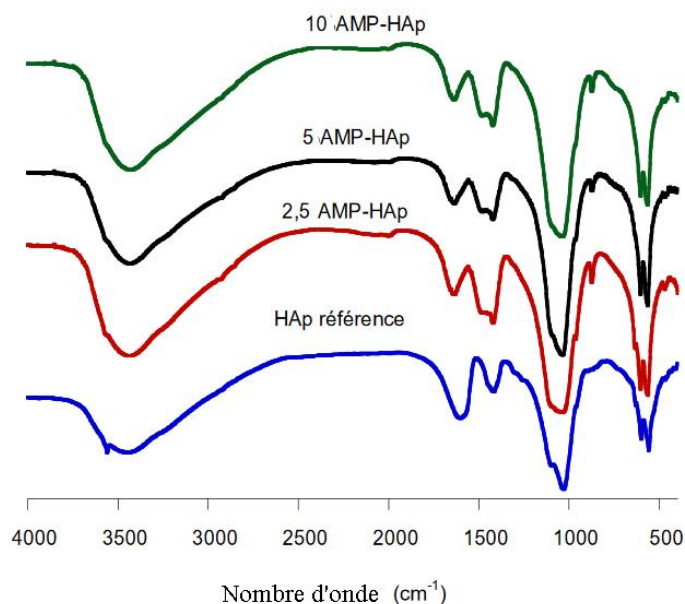


Figure 37: Spectres d'absorption infrarouge de HAp et AMP-HAp

Le spectre de l'apatite étuvé avec AMP-HAp présente les mêmes bandes d'absorption, avec une importance particulière accordée au groupe phosphate PO_4 . L'attribution précise des bandes d'absorption des phosphonates, liées au phosphore (O-P-O), est complexe en raison du chevauchement avec les bandes de l'oscillateur PO_4 , et peu d'informations claires existent à ce sujet [187].

Des bandes de faible intensité à 1540, 1480, 1450, 1416 et 875 cm^{-1} sont également détectées, correspondant aux modes vibrationnels du carbonate CO_3^{2-} et d'autres groupes carbonyle. On observe plusieurs bandes liées aux vibrations de l'oscillateur $\text{N}(-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2)_3$ phosphonate, surtout à des taux de greffage élevés. Notamment, la bande vers 1486 cm^{-1} est attribuée à l'oscillateur C-P. Cependant, la bande N-C se superpose aux bandes des carbonates et des phosphates. Des bandes vibratoires supplémentaires sont observées dans les gammes de fréquences de 750 cm^{-1} à 870 cm^{-1} et environ 2000 à 2900 cm^{-1} , dues à la vibration des liaisons C-C et C-H [189].

III.3.5 Analyse thermogravimétrique

Les courbes ATG sont capturées simultanément à l'aide d'un équipement TA Instruments. L'expérience est menée dans un creuset en oxyde d'aluminium contenant environ 20 mg de poudre. La vitesse de chauffe est réglée à 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, couvrant la plage de la température ambiante à 1000 $^{\circ}\text{C}$. La figure 38 présente les courbes ATG des apatites greffées AMP-HAp avec différentes concentrations de greffon AMP.

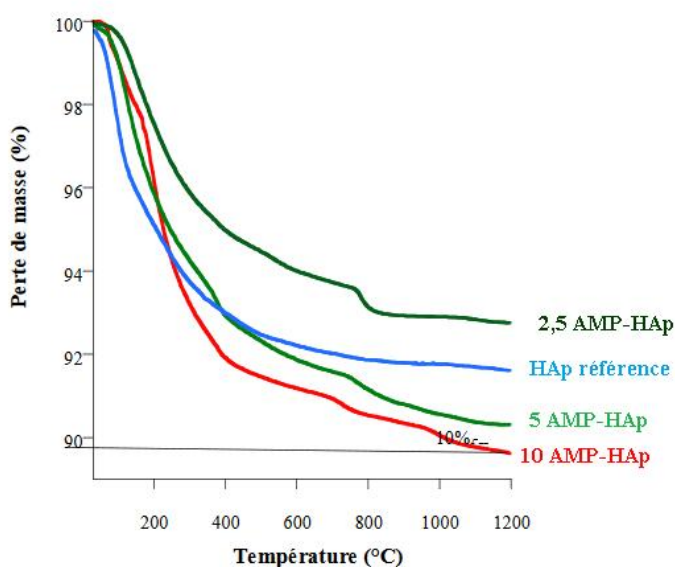


Figure 38: Courbes ATG de HAp et AMP-HAp

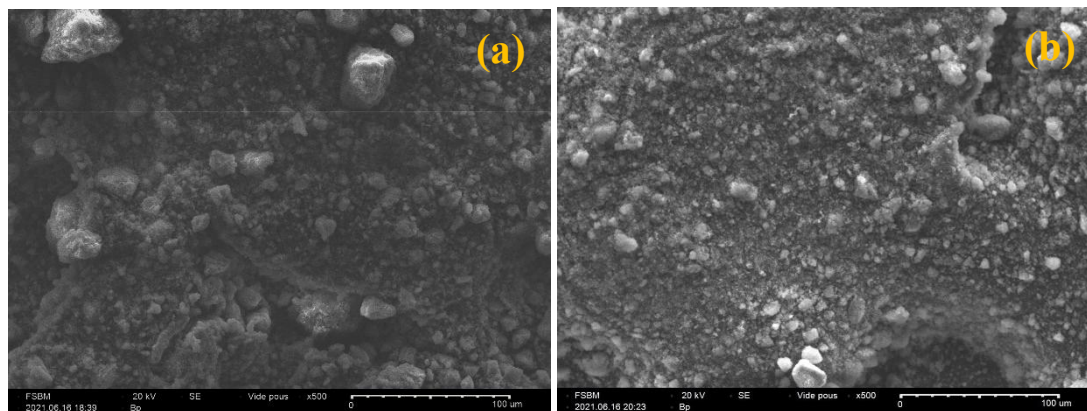
Il est à noter que les courbes thermogravimétriques des poudres AMP-HAp présentent des similitudes frappantes, seule la valeur de la perte de masse (m) diffère (Tableau 5). La perte de masse observée dans la plage de température allant de la température ambiante à 200 °C peut être attribuée à la désorption des eaux de surface. La deuxième plage, de 200 °C à 600 °C, est caractérisée par des pertes de masse significatives liées à la décomposition des substances organiques, notamment les aminophosphonates. Il a été constaté que la perte de masse augmente avec le taux de greffage, confirmant la réactivité de ce greffon avec les ions Ca^{2+} . Au-dessus de 800 °C, on observe que la perte de masse est moins importante, relative au départ de l'eau lors des transformations structurales [189].

Tableau 4: Perte de masse calculée à partir des courbes ATG de HAp et AMP-HA_p

Taux de greffage	Δm (%) (25-200 °C)	Δm (%) (200-500 °C)	Δm (%) (500-1000 °C)	Δm total
2,5%	0,64	4,49	1,73	6,61
5%	2,70	4,92	0,93	8,55
10%	1,80	6,03	1,95	9,78

III.3.6 Analyse par microscope électronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été employé afin d'examiner la morphologie ainsi que les diverses phases cristallines du HAp non modifié et du HAp modifié. L'appareil utilisé était un appareil à balayage électronique de type JEOL JCM6000 Plus microscope à une tension d'accélération de 15kV.



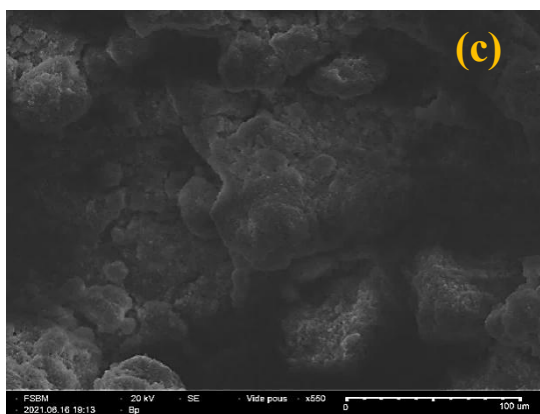


Figure 39: Image de MEB de (a) HAp, (b) 10 AMP-HAp, (c) 20 AMP-HAp

Cette étude montre que les apatites que nous avons préparées, sont composées de nanoparticules, dont leur taille varie avec le taux de greffage (Figure 39). Le solide 10 AMP-HAp est caractérisé par une morphologie homogène et de forme régulière. En revanche pour un taux de greffage de 20%, nous avons observé deux types de particules, une de forme régulière et l'autre de forme allongée.

IV. Préparation et Caractérisations des composites de système mixte TiO_2 -HAp (TiHAp)

IV.1 Préparation de TiO_2 par procédé sol-gel

Dans un premier temps, l'oxyde de titane TiO_2 est élaboré à partir d'une solution mère polymérique. Une solution composée de 17,7 g de tétraisopropylorthotitanate (TIPT) à 70 % en poids, dissous dans 41,3 g de 1-propanol en tant que solvant, est préparée. Sous irradiation ultrasonore pendant 90 minutes, des gouttes d'hydroxyde d'ammonium concentré (30 %) sont ajoutées goutte à goutte au mélange réactif. Dans ces conditions, environ 0,1 ml d'eau est introduit dans le mélange réactif pour favoriser le phénomène d'hydrolyse. Après l'addition d'eau, le pH du mélange atteint environ 8. Ces conditions sont propices à l'activation des réactions de polycondensation plutôt que celles d'hydrolyse. En l'espace de 2 heures, la gélification du TiO_2 se produit. Le gel est ensuite séché à température ambiante pendant deux jours, puis étuvé à 100 °C pendant une nuit.

IV.2 Préparation des composites du système mixte TiHAp

Le protocole de synthèse utilisé est semblable à celui employé pour la création de TiO_2 pur. Des quantités variées d'apatite HAp (allant de 0 à 3,268 g) ont été ajoutées à une portion de 12 mL de

la solution mère de TIPT/1-propanol, en respectant le rapport massique $R=\text{TiO}_2/\text{HAp}$, sous l'influence des ultrasons. Après une demi-heure de sonication du mélange réactionnel, nous ajoutons une quantité d'ammoniaque (30%) convenable, suivie des gouttes d'eau sous irradiations ultrasons. Le volume d'eau est augmenté légèrement avec la masse de HAp dispersée dans le gel TiO_2 . Après l'addition de l'ammoniaque et d'eau, nous avons enregistré des valeurs de pH supérieures à 8, ce qui montre que le milieu réactionnel est basique. Les gels résultants sont séchés à l'ambiante pendant deux jours, puis étuvés à 100°C pendant une nuit.

Les échantillons ont été nommés d'après le rapport massique $R=m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{HAP}}$. Le tableau 5 présente les quantités de l'HAP ajoutées dans 12 mL de la solution mère au cours de la préparation des gels du système mixte TiHAp.

Tableau 5: Quantités de HAP ajoutées à la solution TTIP sous sonication

R	Volume de la solution de TiO_2 (mL)	Masse de HAP (g)
0	12	0
0,25		3,268
0,5		1,634
1		0,817
2		0,408
4		0,204

IV.3 Caractérisations des composites TiHAp élaborés

Pour étudier les propriétés structurales et texturales des composites TiO_2 -HAp élaborés, une analyse des résultats par différents techniques expérimentales a été effectuée. Une analyse de la structure cristalline, la surface spécifique et la morphologie des composites préparés a été faite par la diffraction des rayons X (DRX), BET et la spectroscopie électronique à balayage (MEB), respectivement.

IV.3.1 Analyse par diffraction des rayons X

Les échantillons de TiO_2 , HAp et TiHAp ont été soumis à une Caractérisations par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Philips PW131 avec rayonnement

Cu K α pour examiner leurs structures cristallines. Les diagrammes de diffraction des rayons X des composites, préparés avec divers rapports massiques R et étuvés à 100°C, sont présentés dans la figure 40.

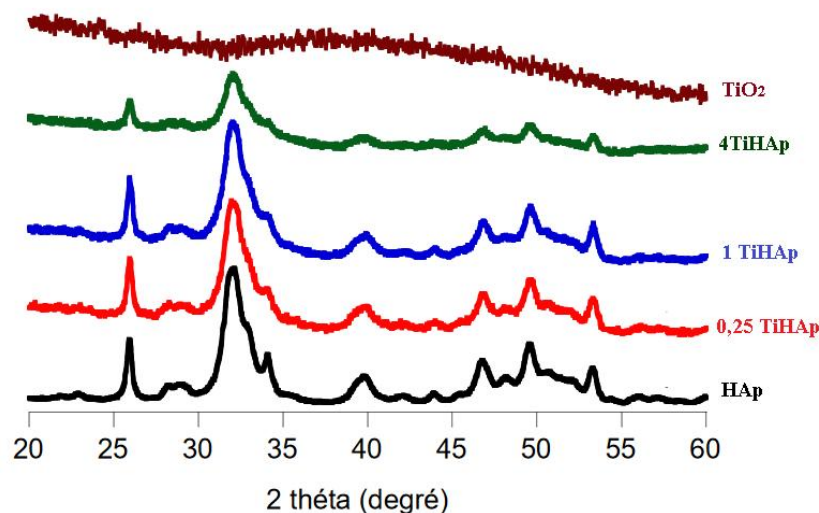


Figure 40: Diagramme de diffraction des rayons X de différents TiHAp

Il est à noter que le TiO₂ présente trois structures cristallines distinctes : anatase (tétragonale), rutile (tétragonale) et brookite (orthorhombique). Dans le commerce, il est disponible sous deux formes cristallines principales : anatase et rutile, qui sont toutes deux des phases tétragonales techniquement intéressantes. Ces variations cristallines induisent des différences dans la structure électronique, notamment des valeurs de bande interdite de 3,20 eV pour l'anatase et de 3,02 eV pour le rutile. Par conséquent, les seuils d'absorption de ces deux formes d'oxyde de titane correspondent respectivement à des longueurs d'onde de 380 et 410 nm[190]. De manière générale, l'anatase se distingue par sa forte réactivité photochimique attribuable à sa mobilité électronique élevée, à sa constante diélectrique réduite et à sa faible densité [191]. L'anatase conserve une stabilité cinétique, indiquant que sa transformation en rutile s'effectue à une vitesse très lente, particulièrement à basse température.

L'analyse de ces diagrammes révèle que l'incorporation de divers taux de TiO₂ n'induit aucune altération de la structure apatitique. Les composites TiHAp obtenus ne présentent pas une cristallinité marquée et se composent d'une unique phase, caractéristique de l'apatite. En revanche, la phase enregistrée pour le gel TiO₂ pur, élaboré par le procédé sol-gel, demeure amorphe. On observe que les raies de diffraction des matériaux du système mixte TiHAp deviennent de plus en plus larges, tandis que leur intensité décroît avec l'augmentation du rapport

massique R. Cette élargissement des raies de diffraction aux rayons X suggère que la taille des particules des composites préparés est à l'échelle nanométrique.

IV.3.2 La mesure de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques ont été évaluées selon la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET), en se basant sur les données d'adsorption dans la plage de pression relative de 0,05 à 0,25. La distribution a été caractérisée en appliquant l'approximation Barret-Joyner-Halenda (BJH) dans la plage mésoporeuse.

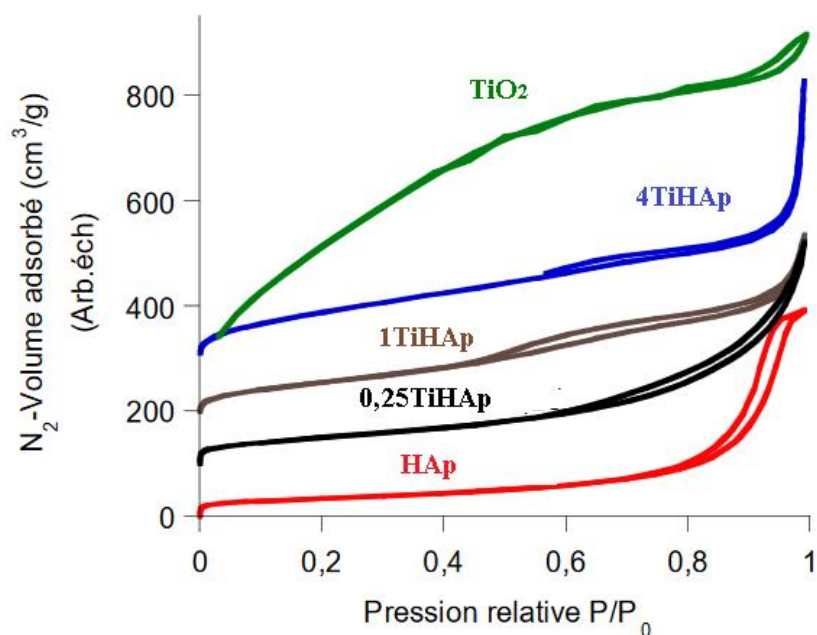


Figure 41: Les courbes d'adsorption-désorption d'azote sur les composites TiHAp

L'analyse de la texture poreuse a été effectuée sur des poudres présentant différentes teneurs en TiO_2 . Peu importe la proportion d'apatite dans le matériau final, l'allure des courbes reste sensiblement la même (Figure 41). Toutes les courbes présentent une boucle d'hystérèse caractéristique d'un matériau mésoporeux. Les valeurs des surfaces spécifiques des composites étudiés sont répertoriées dans le tableau 7. On observe une augmentation de la surface spécifique avec le rapport R. La présence d'une hystérèse suggère une mésoporosité de la surface des composites étudiés, où se produit une condensation capillaire. Les surfaces spécifiques des matériaux du système mixte TiHAp sont plus importantes que celle de l'apatite de référence HAp ($120 \text{ m}^2/\text{g}$). Cependant, on note une évolution de la surface spécifique de l'HAp vers celle du TiO_2 .

Tableau 6: Les valeurs de la surface spécifique sur les composites TiHAp

Echantillons	S_{BET} (m ² /g)	Dp	Vp (cm ³ /g)
HAp	120	11	35,15
TiO ₂	407	3,60	21,49
0,25TiHAp	191	2,71	44,06
1TiHAp	228	1,85	52,38
4TiHAp	357	1,61	82,06

IV.3.3 Étude de la morphologie

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JCM 6000 plus avec une tension accélératrice de 5 kV. Le détecteur SEM collecte un mélange d'électrons secondaires et rétrodiffusés dans des proportions variables. Ces proportions dépendent de plusieurs facteurs, tels que l'énergie primaire, la distance entre l'échantillon et l'objectif, l'angle d'incidence du faisceau primaire et le matériau observé. Les électrons secondaires contribuent à révéler les détails de la topographie de la surface de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés permettent d'observer le contraste chimique.

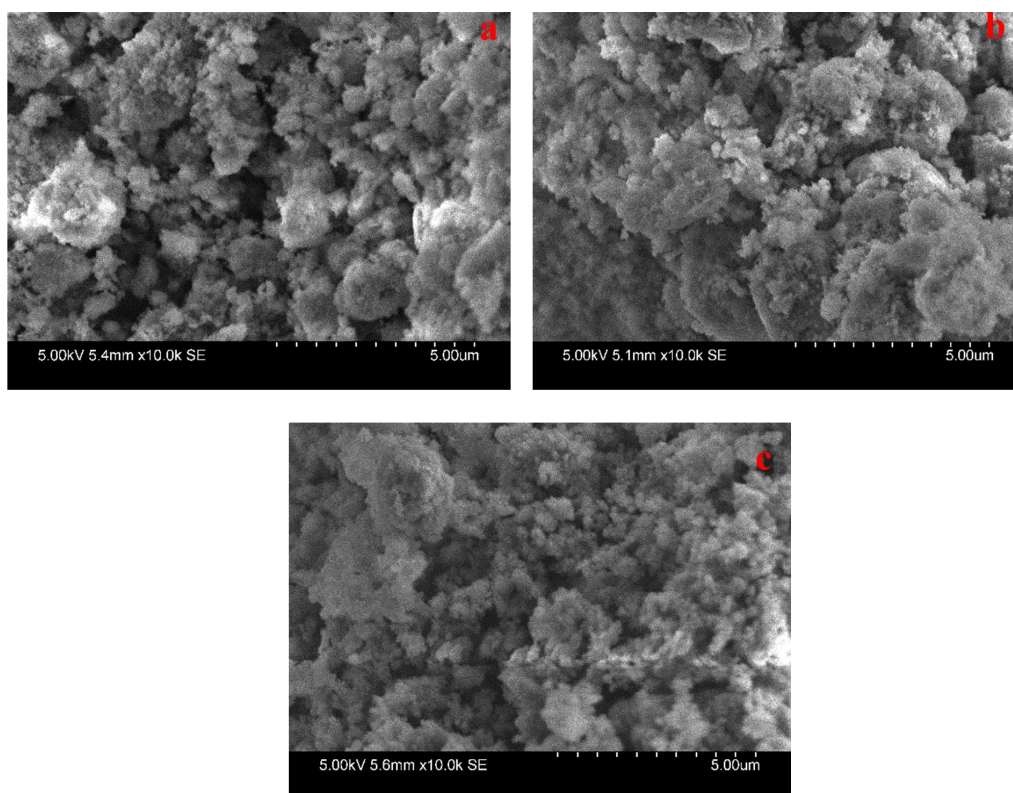


Figure 42: Image de MEB de (a) 0,25 TiHAp, (b) 1TiHAp et (c) 4TiHAp

Les résultats de cette étude indiquent que les composites TiHAp se composent de nanoparticules, et leur taille varie en fonction de la teneur en TiO_2 . Ces composites présentent une morphologie homogène et régulière. Les images obtenues par MEB (Figure 42) révèlent une forte agglomération et une densité élevée des composites TiHAp..

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu élaborer et caractériser des composites du système mixte à savoir, AMP-HAp et TiO_2 -HAp, susceptibles de posséder des propriétés physicochimiques intéressantes. Divers composites ont été examinés pour illustrer l'impact de la fonctionnalisation de la surface de l'HAp par AMP et l'incorporation de l'apatite dans la matrice TiO_2 . Ces résultats fournissent des détails sur la relation entre les propriétés structurales et texturales, en vue de les exploiter comme matériaux ignifuges pour les textiles et, notamment, comme catalyseurs photoactifs pour la dégradation des substances organiques néfastes.

Chapitre V : Élaboration et Caractérisations des bio-composites HAp-Cellulose à base de HAp et la cellulose

I. Introduction

L'un des inconvénients majeurs des celluloses est leur valorisation qui pose des problèmes techniques difficiles à surmonter et des coûts d'exploitation élevés. Une solution efficace à ces problèmes techniques est de fabriquer des matériaux composites. Afin d'explorer cette perspective, nous avons envisagé de combiner les hydroxyapatites préparées à partir de phosphates naturels avec la cellulose. Ce choix est motivé par la détention de plus de 70% des réserves mondiales de phosphate brut au Maroc. Dans ce chapitre, nous nous sommes donc concentrés sur la préparation et la Caractérisations de bio-composites HAp-Cellulose à divers pourcentages. La cellulose utilisée dans ce travail est un biopolymère extrait de la fibre naturelle de coton.

II. Élaboration et Caractérisations des bio-composites (HAp-Cellulose)

II.1 Cellulose

La cellulose a été obtenue en utilisant la méthode de débouillissage et blanchiment. Le débouillissage sert à éliminer les impuretés trouvées dans le coton, et cela peut être faite, en ajoutant 8 g/L de l'hydroxyde de sodium (NaOH), 1 g/L de détergent (Triton-X100). L'étape de blanchiment sert à faire sortir la coloration blanche du coton, en utilisant 0,35 g/L de NaOH, 0,25 g/L de détergents, 3 g/L de silicate de sodium (Na_2SiO_3) et 0,7 g/L de Na_2CO_3 .

La préparation de la cellulose se déroule comme suite, 1 L d'eau distillée a été versée dans un seau, puis les produits chimiques de débouillissage ont été ajoutée et le mélange a été maintenu à une température de 90 °C. Après que le mélange atteint cette température, 10 g de coton a été ajoutée et laissé sous agitation pendant 1 h. Ensuite, le coton a été retiré du seau et rincé avec l'eau douce pendant 30 min. Pour l'étape suivante, c'est le blanchiment du coton qui sert à verser 1 L d'eau distillée dans un seau est maintenu à une température de 90 °C, une fois le mélange atteint cette température, le coton a été ajouté et laissé sous agitation pendant 90 min. Après, le coton a été rincé avec l'eau douce et neutralisé avec 0,25 g/L d'acide acétique.

Enfin, le coton a été rincé à plusieurs reprises à l'eau douce et laissé sécher à température ambiante en vue de son prochain usage.

II.2 Élaboration des bio-composites HAp-Cellulose

La cellulose adsorbe facilement les métaux lourds en solution aqueuse car elle contient de nombreux groupes hydrophiles, nous avons donc choisi le matériau composé HAp comme matrice. Le matériau composite HAp-Cellulose a été préparé comme suit (Figure 43) : La cellulose a subi un processus de broyage suivi d'un tamisage à travers un tamis de 0,5 μm . Ensuite, la poudre résultante a été dissoute dans une solution composée de 7 % de NaOH, 12 % d'urée et 81 % d'eau distillée, maintenue à une température de -12°C . Une quantité de HAp a été introduite dans la solution de cellulose, puis le mélange a été agité à 6000 tr/min pendant 6 heures. Enfin, la solution ainsi préparée a été séchée dans une étuve à une température de 80°C pendant une nuit. Le matériau composite HAp-Cellulose a été préparé avec différents pourcentages de HAp : Cellulose [PC (1:2) ; PC(2:1); PC5(1:1); P0(1:0); C0(0:1)] en moles.

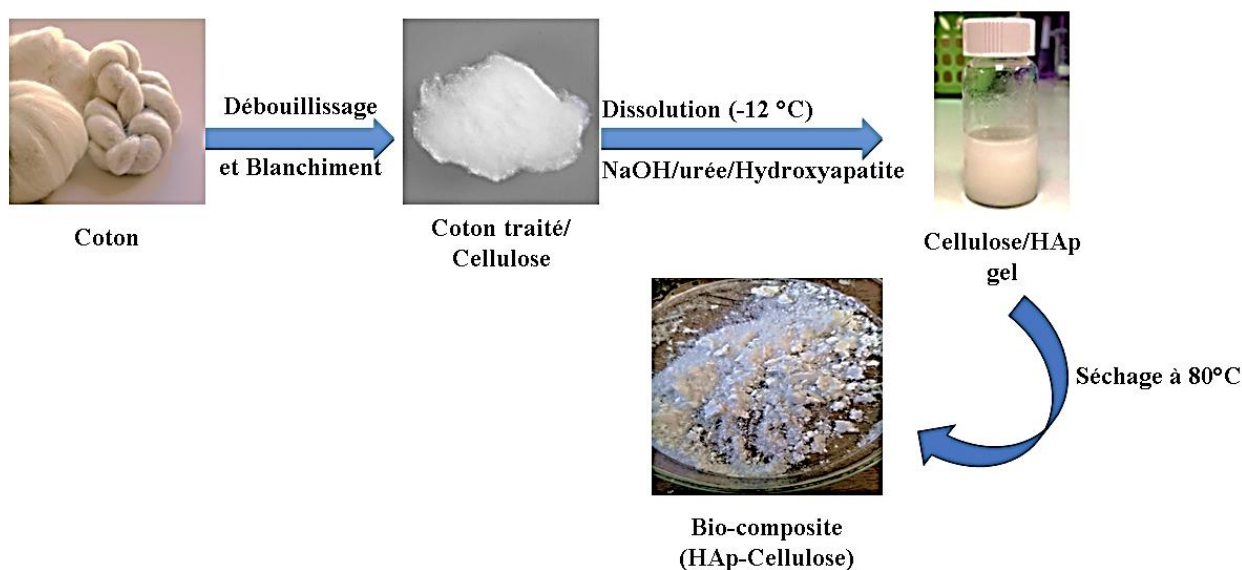


Figure 43: Procédure de la préparation de bio-composite HAp-Cellulose

II.3 Caractérisations des bio-composites élaborés

II.3.1 Analyse par diffraction des rayons X

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur des échantillons de poudre, préparés dans des conditions ambiantes de température et de pression. Le diffractomètre de rayons X utilisé était un appareil Philips PW131 équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Les comptes ont été recueillis sur une plage d'angles allant de 10° à 60° (en 2θ), avec une vitesse de balayage de $2,4 \text{ deg/min}$. Les diffractogrammes XRD pour le composite HAp-Cellulose sont présentés sur la figure 44.

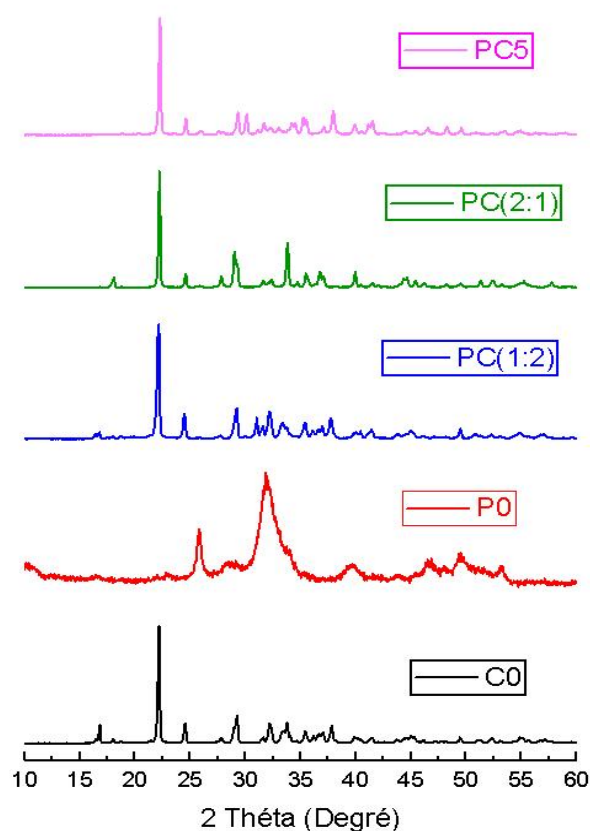


Figure 44: Diagramme de diffraction de RX de HAp-Cellulose

Des pics caractéristiques de la cellulose de type II ont été observés à $16,2^\circ$ et $22,4^\circ$ (en 2θ), liés aux plans (110), et (200), respectivement, car la dissolution dans NaOH transforme la cellulose I (Coton) à la cellulose II [73]. Chaîne des pics de structure hexagonale cristalline d'hydroxyapatite sont également observés. Les principaux pics observés pour HAp étaient à 27° et 34° (en 2θ) liés aux plans (121), (112) [192], respectivement.

II.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'étude de la stabilité thermique des échantillons produits a été réalisée par analyse thermogravimétrique dans un appareil Versatherme HM. L'analyse est effectuée sous une zone avec une température de 1000°C et une vitesse de chauffe de 5°C/min. Les courbes de perte de masse de différents échantillons de HAp-cellulose ont été représentées sur la figure 45. Cependant, une information cruciale est omise, à savoir la masse résiduelle de l'échantillon à la fin de l'expérience. Le Tableau 8 fournit les températures de dégradation obtenues pour le bio-composite.

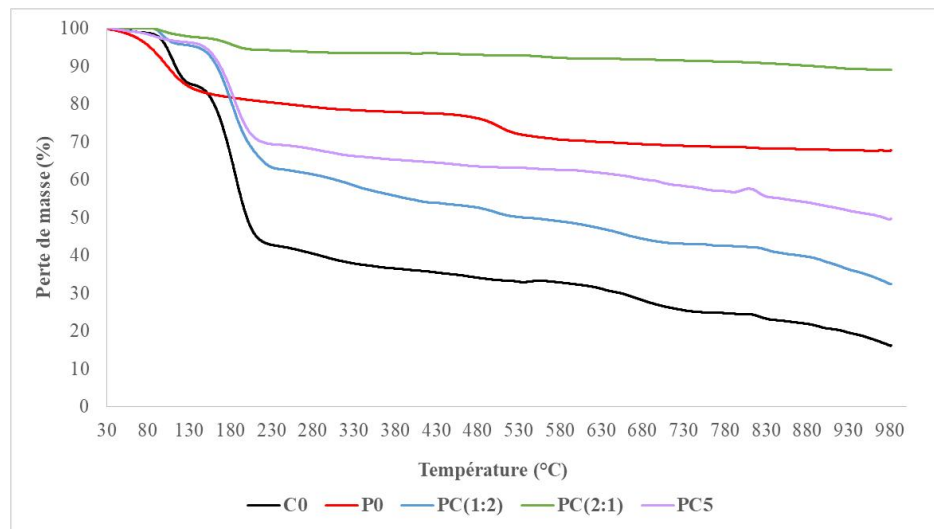


Figure 45: ATG de différents échantillons de bio-composite HAp-cellulose

Tableau 7: Les températures de dégradation obtenues pour le bio-composite.

Echantillons	T _{max1} (°C)	Résidu à T _{max1} (%)	T _{max2} (°C)	Résidu à T _{max2} (%)	Résidu à 982 °C (%)
C0	112,26	90,68	238,13	42,52	16,21
P0	103,32	90,16	491,36	75,55	67,78
PC(1:2)	156,38	92,55	260,30	62,21	32,49
PC(2:1)	112,27	98,52	218,86	94,32	89,13
PC5	161,05	92,42	281,08	68,09	49,68

Dans le cas de la cellulose (C0), la décomposition se déroule en trois étapes. La première étape de dégradation se situe entre 30 °C et 112,26°C due au départ des molécules d'eau absorbée par le solide C0 avec un pourcentage de perte de 9,32%. La seconde étape, correspond à une perte de masse de 57,48% dans un intervalle de température de 112,26°C à 238,13°C attribuée à la décomposition des produits volatils de la cellulose et des carbones aliphatiques. La dernière

étape, a lieu entre 238,13°C et 982 °C, due à la dépolymérisation de la cellulose, avec un résidu de 16,21% [193].

Pour l'hydroxyapatite P0, la décomposition se fait aussi en trois étapes. La première se fait avec une perte de masse de 9,84% qui est due à la déshydratation des poudres de HAp, la deuxième étape se déroule de 103,32 °C à 491,36 °C, attribué à la combustion des matières organiques, et la troisième étape se situe entre 491,36 °C et 982 °C due à la restructuration des matières minérales, avec un résidu de 67,78% [43]. Les bio-composites PC(1 :2) ; PC(2 :1) et PC5, la décomposition se déroule aussi en trois étapes, attribuée à la déshydratation, puis la décomposition des matières organiques et finalement la déminéralisation, avec un résidu de 32,49%, 89,13% et 49,68%. D'après la figure 45 et le tableau 8, nous pouvons constater que P0 est stable thermiquement que la cellulose C0, pour cela que PC(2 :1) est le plus stable bio-composite.

II.3.3 Analyse par MEB

La morphologie des bio-composites élaborés a été examinée au moyen d'un microscope électronique à balayage utilisant un appareil de type JEOL JCM6000 Plus, avec une tension d'accélération de 20 kV.

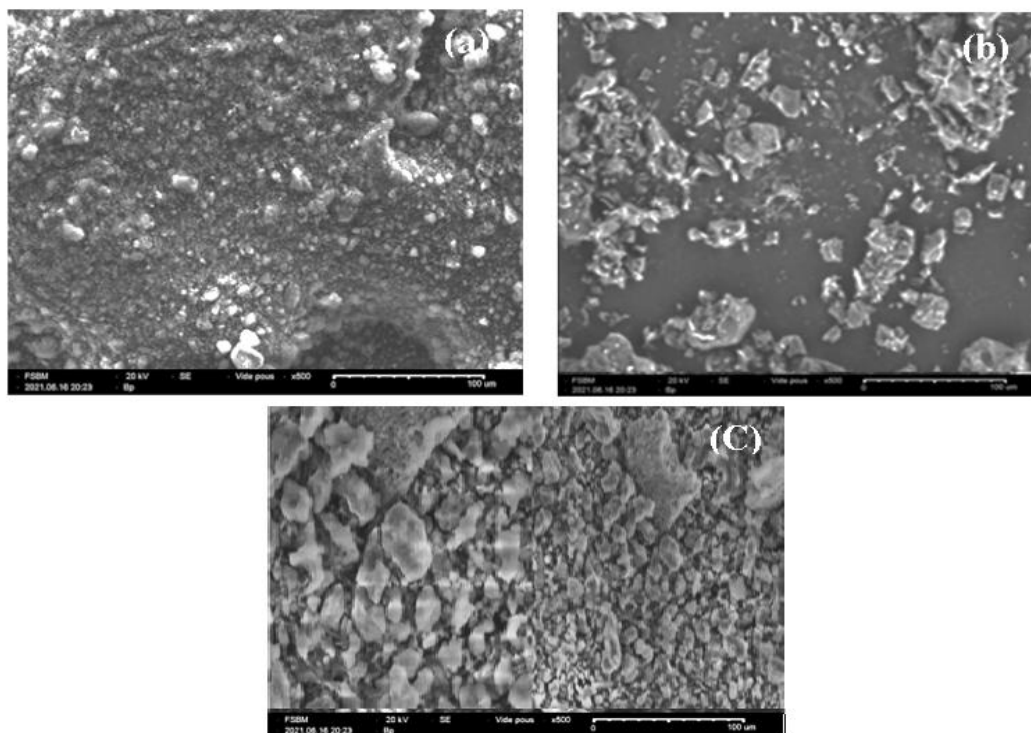


Figure 46: Image de MEB de (a) P0, (b) C0 et (c) PC5

La figure 46 affiche les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres de HAp (P0), de cellulose (C0) et de HAp-Cellulose (PC5). Pour P0 et C0, on observe des formes irrégulières ou arrondies d'environ une centaine de nanomètres. Cette variété de formes est due à la présence des débris inorganiques et organiques dans les échantillons. Pour PC5 des agglomérations sont observés qui peuvent être due à la dissolution de cellulose dans le solvant.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des bio-composites de système mixte HAp-Cellulose. La cellulose a été extraite des fibres de coton naturelles, par la méthode de débouillissage et blanchiment, et le HAp a été préparé par coprécipitation à partir du phosphate naturel Marocain. Différents pourcentages molaires de HAp-Cellulose ont été étudiés afin de montrer l'effet de chaque matériau sur l'autre. L'ensemble des résultats montre que ce système mixte susceptible de posséder des propriétés structurales et texturale intéressante pour les utiliser comme des bio-adsorbants des traces des métaux lourds trouvés dans les milieux aquatiques.

Chapitre VI : Élimination des polluants des eaux usées par TiO₂-HAp et HAp-Cellulose

I. Introduction

L'hydroxyapatite joue un rôle significatif dans des majeurs problèmes environnementaux, et leur application augmente sans cesse. Les propriétés d'éliminations des polluants organiques varient selon la nature de HAp, et sa composition surfacique. Plusieurs expériences ont été effectuées pour étudier le comportement de différents polluants organiques avec les hydroxyapatites fonctionnalisées. La capacité d'élimination des matériaux composites étudiés serait corrélée à la force des liaisons entre l'adsorbant et les éléments métalliques. L'objectif de ce chapitre est consacré à la valorisation des ressources naturelles à savoir le phosphate naturel et les fibres de coton pour l'adsorption des métaux lourds. Une meilleure compréhension des mécanismes de sorption des métaux lourds sur des apatites hybrides dérivées du phosphate naturel, de la cellulose extraite des fibres de coton naturel et des bio-composites HAp-Cellulose. Ensuite, le système mixte HAp-TiO₂ a été utilisé pour la dégradation des colorants trouvés dans les milieux aquatiques sous irradiations solaires et UV. Le mécanisme détaillé de la photo-dégradation a été étudié.

II. Les équations théoriques du procédé de l'élimination des polluants

La quantité adsorbée et le pourcentage d'élimination des polluants organiques ont été calculés à l'aide de l'équation 1 (eq.1) et l'équation 2 (eq.2), respectivement :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad \text{Eq .1}$$

Avec,

C₀ : La concentration initiale du polluant (mg/L)

C_e : La concentration du métal à l'équilibre (mg/L)

V : Le volume de la solution (L)

m : La masse de l'adsorbant (g)

$$\%R = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad \text{Eq.2}$$

Avec,

C_i : La concentration initiale du polluant(ppm)

C_t : La concentration du polluant à l'instant t (ppm)

L'élimination des polluants organiques nécessite l'étude des modèles cinétiques à savoir, Pseudo-premier ordre et Pseudo-deuxième ordre, et les isothermes Langmuir et Freundlich pour comprendre le mécanisme d'adsorption.

II.1 Cinétique et modèles d'équilibre

Les analyses cinétiques ont employé des modèles Lagrangiens de pseudo-premier ordre (Éq.3) et de pseudo-deuxième ordre (Éq.4). Les données d'équilibre ont été évaluées en utilisant les modèles de Langmuir (Éq.5) et Freundlich (Éq.6). Voici les modèles et leurs équations correspondantes :

- Pseudo-premier ordre

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{e,1} - q_t)^2 \quad \text{Eq.3}$$

- Pseudo-deuxième ordre

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_{e,2} - q_t)^2 \quad \text{Eq.4}$$

Avec,

$q_{e,1}$ et $q_{e,2}$: Quantité adsorbée de polluant à l'équilibre (mg/g)

q_t : Quantité adsorbée de polluant à l'instant t(mg/g)

K_1 : La constante de Vitesse de pseudo-premier-ordre

K_2 : La constante de Vitesse de pseudo-deuxième-ordre

- Modèle isotherme de Langmuir

$$q_e = q_{e,max} \frac{\beta C_e}{1 + \beta C_e} \quad \text{Eq.5}$$

Avec,

$q_{e,max}$: La capacité maximale de l'élimination des polluants (mg/g)

β : La constante de Langmuir (L / mg) lié à l'énergie d'adsorption.

- Modèle isotherme de Freundlich

$$q_e = K_f C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad \text{Eq.6}$$

K_f : La constante de Freundlich corrélée avec la capacité maximale d'adsorption

n : représente l'intensité d'adsorption.

III. Adsorption de chrome (VI) par le bio-composite HAp-Cellulose

Les expériences d'adsorption ont eu lieu dans un volume de 100 mL. Les solutions aqueuses d'ions métalliques Cr^{6+} à différentes concentrations utilisées dans cette étude ont été préparées à partir de leurs sels correspondants, $Cr(NO_3)_3$. En examinant l'effet de la masse, la concentration initiale en Cr^{6+} , et le temps de contact, une concentration initiale de Cr (VI) de 80 ppm et une masse de HAp-Cellulose de 0,2 g ont été retenues. La solution a été agitée à 160 tr/min pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre. Les suspensions prélevées ont ensuite été filtrées pour éliminer l'adsorbant, puis analysées par spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA).

III.1 Effet de la masse de HAp-Cellulose

Afin de déterminer la masse optimale des composites HAp-Cellulose, nous avons mené une étude sur l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination des métaux lourds. En utilisant une concentration initiale de Cr(VI) de 20 ppm et le mélange a été agité pendant 3 heures. La figure 47 illustre le pourcentage d'élimination de Cr(VI) en fonction de la masse des différents matériaux composites, C0, P0, PC(1:2), PC(2:1) et PC5.

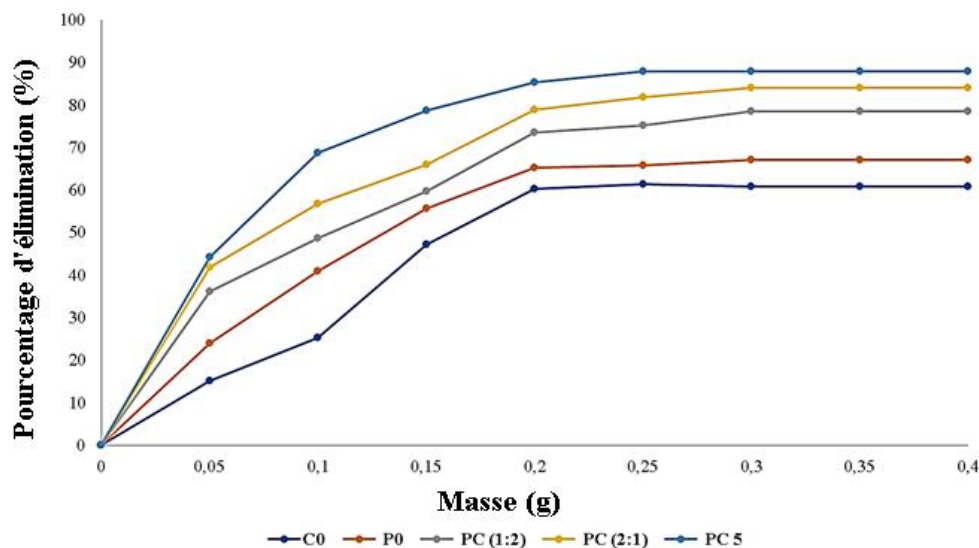


Figure 47: Effet de masse de composite HAp-Cellulose sur l'adsorption de Chromium (VI)

Selon la figure, on observe une augmentation du pourcentage d'élimination de Cr^{6+} avec l'augmentation de la masse des adsorbants jusqu'à une masse de HAp-cellulose de 0,2 g. Cette augmentation est attribuée à l'enrichissement des matériaux composites par des sites actifs [194]. Au-delà de la masse de 0,2 g d'adsorbant, un plateau stable est observé. Cela s'explique par le fait que le système atteint son équilibre à cette masse et avec une concentration initiale en Cr^{6+} de 20 ppm. Ainsi, nous pouvons conclure que la masse optimale pour poursuivre l'étude de l'adsorption est de 0,2 g.

III.2 Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact a été réalisé afin de déterminer le temps nécessaire au système d'adsorption pour atteindre son équilibre, ainsi que d'étudier la cinétique d'adsorption du Cr^{6+} par HAp-Cellulose de différents pourcentages. D'après la figure 48, nous constatons qu'une élimination rapide a été obtenue au cours des 20 premières minutes du processus d'adsorption du chrome (VI), avec un pourcentage d'élimination de 53,52 %, 63,15 %, 64,03 %, 75,9 % et 80,8 % pour C0, P0, PC(1:2), PC(2:1) et PC5, respectivement. Après cela, une étape d'adsorption plus lente s'est poursuivie jusqu'à ce qu'un plateau d'équilibre soit atteint à 180 min.

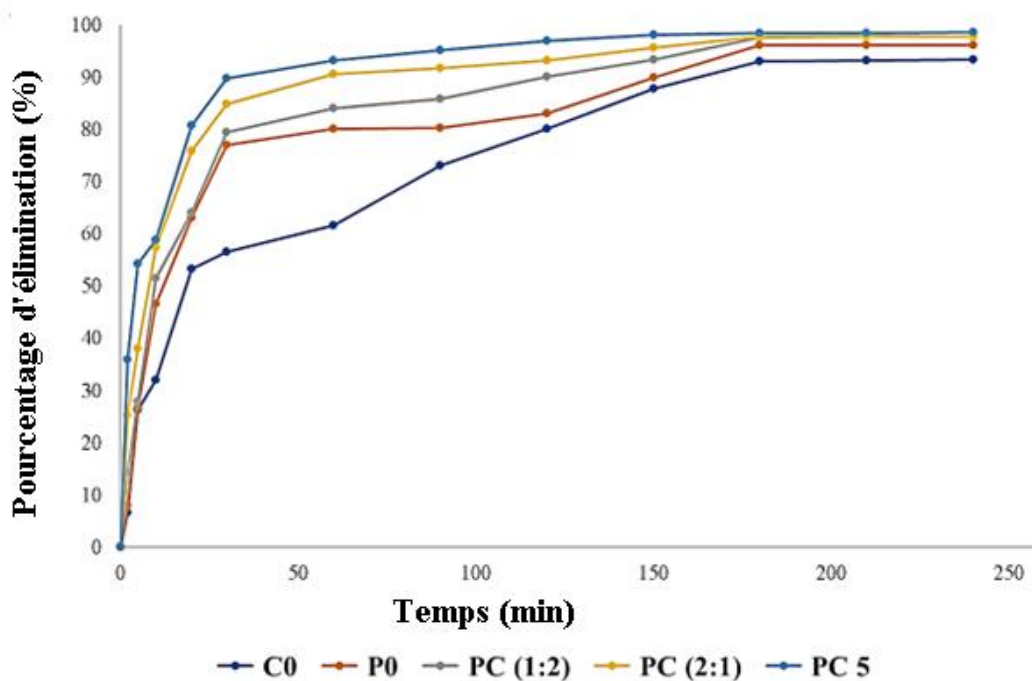


Figure 48: Effet du temps de contact avec différents adsorbants (Masse de l'adsorbant=0,2g, Concentration initiale de Cr^{6+} = 20ppm)

Ce phénomène peut être expliqué par la disponibilité initiale des sites actifs dès les premières minutes du processus d'adsorption. Par la suite, ces sites deviennent de plus en plus occupés, expliquant ainsi la lenteur du processus de sorption [195]. À l'état d'équilibre, chaque site actif est occupé par le polluant, ce qui signifie que les matériaux composites n'adsorbent pas le surplus de Cr^{6+} présent dans la solution aqueuse. C'est cette saturation des sites actifs qui explique l'observation d'un plateau stable après 180 minutes d'agitation.

III.2.1 Les modèles cinétiques

Pour étudier la cinétique de l'adsorption du Cr(VI) par le matériau composite à divers pourcentages, nous avons employé des modèles Lagrangiens de pseudo-premier et de pseudo-second ordre.

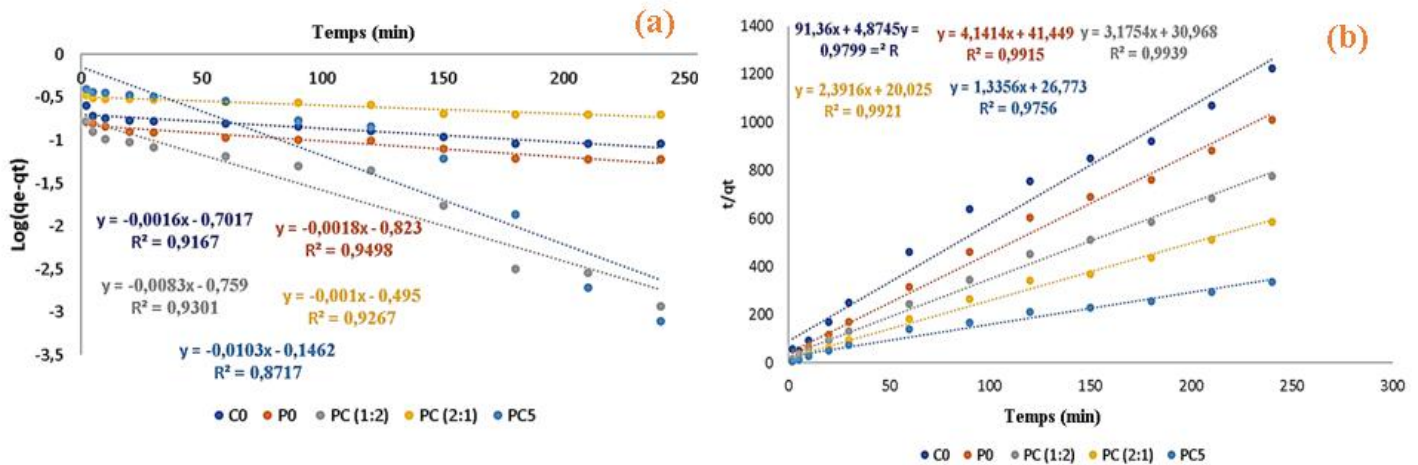


Figure 49: Représentation linéaire de (a) pseudo-premier ordre and (b) pseudo-deuxième ordre pour les échantillons étudiés (C0, P0, PC(1:2), PC(2:1) and PC5)

Tableau 8: Les constantes cinétiques d'adsorption de Chrome (VI) et la capacité d'adsorption de HAp-cellulose selon différents modèles cinétiques

Modèles cinétiques	Paramètres	C0	P0	PC(1:2)	PC(2:1)	PC5
Pseudo-premier-ordre	$K_1(\text{min}^{-1})$	3.6848×10^{-3}	4.1454×10^{-3}	0.0191	2.303×10^{-3}	0.0237
	$q_{e,1}(\text{mg/g})$	0.1987	0.1503	0.1742	0.3198	0.7142
	R^2	0.9167	0.9498	0.9301	0.9267	0.8717
Pseudo-deuxième-ordre	$K_2(\text{min}^{-1})$	0.0534	0.0985	0.1025	0.1194	0.0499
	$q_{e,2}$	0.2051	0.2415	0.3149	0.4181	0.7487
	R^2	0.9799	0.9915	0.9939	0.9921	0.9756

Les caractéristiques cinétiques de l'adsorption des ions Cr^{6+} par les composites HAp-Cellulose ont été analysées en utilisant les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre. Les valeurs des constantes du modèle ainsi que les coefficients de corrélation correspondants ont été calculés et sont présentés dans le tableau 9.

La figure 49 et les données du tableau 9 indiquent que le processus d'adsorption du Cr^{6+} par HAp-Cellulose suit le modèle du pseudo-second ordre. Ceci est corroboré par la valeur élevée du coefficient de corrélation R^2 , et les capacités d'adsorption calculées sont presque égales aux capacités d'adsorption expérimentales. Ainsi, on peut conclure que le taux d'adsorption de HAp-Cellulose est directement proportionnel au carré du nombre de sites vacants [196].

III.3 Effet de la concentration initiale

La concentration initiale de Cr (VI) est l'un des facteurs les plus importants pour avoir une étude d'adsorption plus efficace avec un taux d'élimination maximal. Dans cette étude, le pourcentage d'élimination a été réalisé à l'aide de 0,2 g d'adsorbants préparés à différentes concentrations de Cr^{6+} (Figure 50).

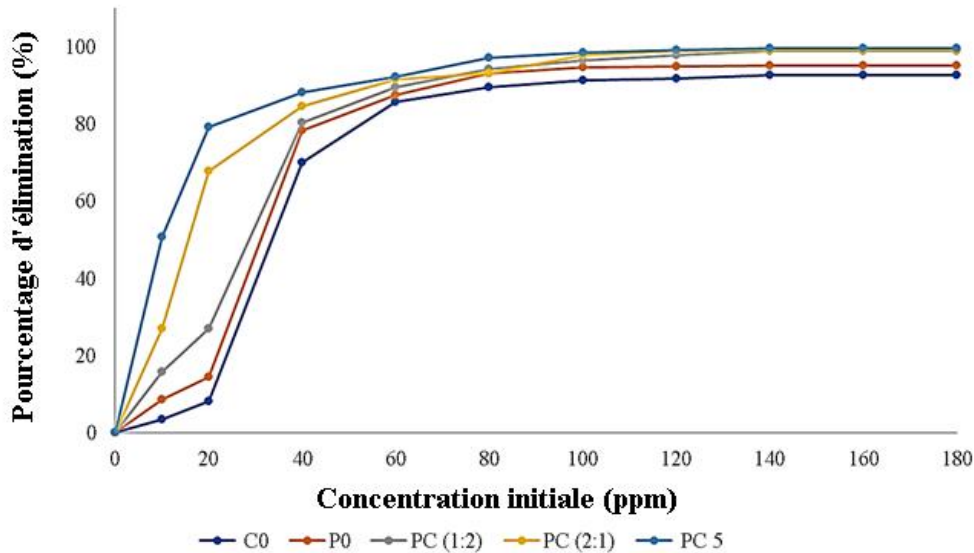


Figure 50: Effet de la concentration initiale de Cr(VI) sur l'efficacité d'élimination de HAp-Cellulose

Les données présentées à la figure 50, nous montrent que le pourcentage d'élimination des métaux lourds par les adsorbants augmente en augmentant la concentration initiale en Cr(VI). Des pourcentages d'élimination de 50,7 % et 99,6 % ont été observés à des concentrations de 10 ppm et 180 ppm, respectivement. Les courbes présentées sur la figure 50 commencent à se stabiliser à une concentration de 100 ppm, ceci est attribué à l'occupation des sites les plus actifs [197] des différents adsorbants (C0, P0, PC(1:2), PC(2:1), PC5). Ainsi, pour avoir une meilleure étude d'adsorption, il est important d'utiliser une concentration initiale de Cr^{6+} égale à 100 ppm.

III.3.1 Les modèles isothermes

Pour illustrer comment les ions Cr^{6+} interagissent avec les adsorbants HAp-cellulose, des modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été étudiés.

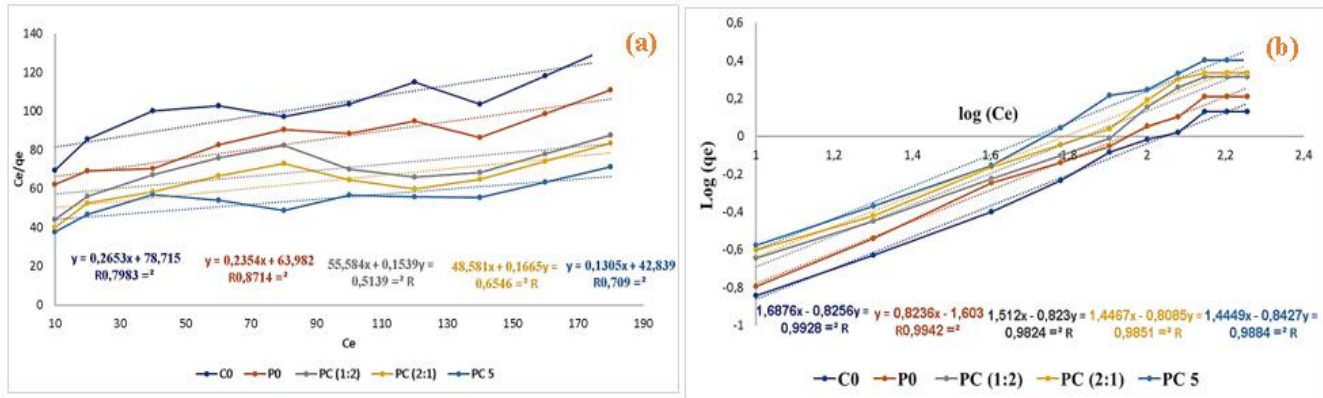


Figure 51: Modèles isothermes de (a) Langmuir et (b) Freundlich de (C0, P0, PC(1:2), PC(2:1) and PC5)

Tableau 9: Les paramètres d'adsorption de Cr^{6+} sur C0, P0, PC(1:2), PC(2:1), and PC5 selon les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich.

Echantillons	Langmuir			Freundlich		
	$q_{e,\max}$ (mg/g)	$\beta(\text{L/mg}) \times 10^{-3}$	R^2	K_f	n	R^2
C0	3.7693	3.5039	0.7983	0.0205	1.2112	0.9928
P0	4.2480	3.6792	0.8744	0.0249	1.2141	0.9942
PC(1:2)	6.4977	2.7687	0.5139	0.0307	1.2150	0.9824
PC(2:1)	6.006	3.4272	0.6546	0.0357	1.2368	0.9851
PC5	7.6628	3.0463	0.709	0.0359	1.1866	0.9884

Selon les données présentées dans la figure 51 et le tableau 9, on constate que le processus d'adsorption des ions $\text{Cr}(\text{VI})$ est bien ajusté au modèle de Freundlich. Cette conclusion est étayée par la valeur élevée du coefficient de corrélation R^2 par rapport au modèle de Langmuir. Le modèle de Freundlich suggère une adsorption multicouche sur des surfaces hétérogènes des matériaux composites HAp-Cellulose, et la valeur de n est supérieure à 1, indiquant ainsi que l'adsorption est un processus physique[198].

Pour faire une représentation théorique et des études statistiques sur le bio-composites PC5 qui a une capacité d'adsorption très élevée, une étude par le logiciel Design Expert 11 a été effectuée.

III.4 Conception et optimisation

Des scientifiques [192, 194] ont développé un logiciel visant à examiner l'impact de paramètres expérimentaux, tels que les concentrations initiales de Cr^{6+} , temps de contact et masse de HAp-Cellulose (PC5)) sur l'adsorption de Cr^{6+} . L'optimisation statistique avec une conception expérimentale factorielle complète est couramment utilisée pour déterminer les conditions aux

limites qui maximisent la sortie des produits souhaités. En utilisant une matrice de conception appropriée, nous pouvons obtenir une équation de régression qui met en évidence l'effet des paramètres individuels et leur importance relative dans une opération/un processus donné. Les effets interactionnels de deux variables ou plus peuvent également être déterminés. Dans notre étude, toutes les expérimentations ont été réalisées selon la matrice de conception, qui dépendait du nombre de variables à étudier. Chaque variable avait trois niveaux, notés -1 pour le plus bas et +1 pour le plus élevé (tableau 11).

Tableau 10: Niveaux bas et haut de facteurs expérimentaux dans les 23 plans factoriels complets

Facteurs	Symbole	Niveau	
		-1	+1
Masse de l'adsorbant (g)	A	0,05	0,4
Temps de contact	B	2	240
Concentration initiale de Cr(VI) (ppm)	C	10	180

La matrice utilisée dans cette enquête comprenait 16 passages. Tous les essais ont été réalisés à température ambiante. Le tableau 11 montre les moments auxquels les échantillons expérimentaux ont été prélevés de l'agitateur.

Tableau 11: Matrice de plan utilisée dans la présente étude

Passage	Factor 1: A (g)	Factor 2: B (min)	Factor 3: C (ppm)	Response: R (%)
1	0,05	2	180	23,9
2	0,4	2	180	35,9
3	0,2	120	100	88,5
4	0,05	2	10	10,65
5	0,05	240	180	34,25
6	0,4	2	10	18,32
7	0,2	120	100	88,5
8	0,2	120	100	88,5
9	0,4	120	100	97,5
10	0,4	240	180	98,5
11	0,2	120	100	96,5
12	0,4	240	10	50,7
13	0,2	120	100	88,5
14	0,2	120	180	99,6
15	0,2	120	100	88,5
16	0,05	240	10	14,25

Plusieurs paramètres et constantes ont été utilisés pour étudier les statistiques (tableau 12) :

- **L'écart-type** est une mesure de la dispersion des données autour de la moyenne. Il indique à quel point les valeurs individuelles d'un ensemble de données sont éloignées de la moyenne
- **La moyenne** est simplement la somme de toutes les valeurs divisée par le nombre total de valeurs. C'est une mesure de la tendance centrale d'un ensemble de données..
- **Le coefficient de variation(C.V)** est une mesure de la variabilité relative par rapport à la moyenne. Il est exprimé en pourcentage et est utilisé pour comparer la dispersion relative entre deux ensembles de données
- **Le coefficient de détermination (R-carré)** mesure la proportion de la variance totale de la variable dépendante qui est expliquée par le modèle. Il varie de 0 à 1, où 1 indique que le modèle explique parfaitement la variance
- **Le R-carré ajusté** est une version du R-carré qui prend en compte le nombre de termes dans le modèle. Il pénalise l'ajout de termes inutiles au modèle et est souvent utilisé pour comparer des modèles avec un nombre différent de prédicteurs.

Tableau 12: Paramètres et constante statistique

Std. Dev.	4,51	R²	0,9934
Mean	63,91	Adjusted R²	0,9835
C.V. %	7,06		

III.4.1 Le rapport des résultats analysés par Design Expert 11.

Les pourcentages observés et prédits d'adsorption de Cr^{6+} par HAp-cellulose (PC5) sont présentés dans la figure 52 et le Tableau 13.

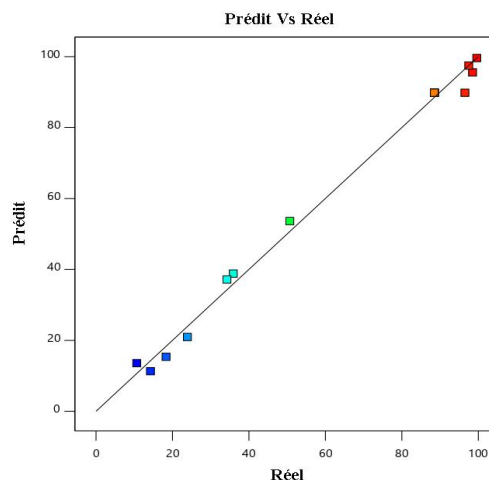


Figure 52: Valeurs Prédits Vs Réels de R (%)

Tableau 13: Matrice de conception factorielle à trois variables avec réponses réelles et prédites pour l'élimination du Cr^{6+} par PC5.

Ordre de passage	Valeur réelle	Valeur prédite	Résidu
1	23,90	20,97	2,93
2	35,90	38,83	-2,93
3	88,50	89,83	-1,33
4	10,65	13,58	-2,93
5	34,25	37,18	-2,93
6	18,32	15,39	2,93
7	88,50	89,83	-1,33
8	88,50	89,83	-1,33
9	97,50	97,50	0,0000
10	98,50	95,57	2,93
11	96,50	89,83	6,67
12	50,70	53,63	-2,93
13	88,50	89,83	-1,33
14	99,60	99,60	0,0000
15	88,50	89,83	-1,33
16	14,25	11,32	2,93

III.4.2 Équation finale utilisant des facteurs codés

Une équation de facteur réel peut être utilisée pour anticiper la réaction afin de fournir des quantités pour chaque facteur. Le modèle mathématique codé pour 16 plans factoriels est donné par l'Eq :

$$\begin{aligned} \text{Pourcentage d'élimination de Cr(VI)} = & 91,605522128472 + 15,04625 \times A + 13,61625 \\ & \times B + 12,32875 \times C + 10,12875 \times AB + 4,01625 \times AC + 4,62125 \times BC - 9,9038929738562 \times A^2 - \\ & 44,628190001177 \times B^2 - 1,2646891534391 \times C^2 \end{aligned}$$

L'équation finale a été utilisée pour déterminer l'importance des facteurs variés. Lors de la comparaison des coefficients de facteur. Le tableau 14 montre les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) des facteurs d'interaction affectant l'élimination du Cr^{6+} .

Tableau 14: Résultats de l'analyse de la variance (ANOVA)

Source	Somme des carrés	dl	Carré moyen	F-valeur	p-valeur	
Modèle	18382,56	9	2042,51	100,30	< 0,0001	significant
A-Masse de l'adsorbant	1811,12	1	1811,12	88,93	< 0,0001	
B-Temps de contact	1483,22	1	1483,22	72,83	0,0001	
C-Concentration initiale de Cr(VI)	1215,98	1	1215,98	59,71	0,0002	
AB	820,73	1	820,73	40,30	0,0007	
AC	129,04	1	129,04	6,34	0,0455	
BC	170,85	1	170,85	8,39	0,0275	
A ²	70,74	1	70,74	3,47	0,1116	
B ²	783,27	1	783,27	38,46	0,0008	
C ²	1,24	1	1,24	0,0610	0,8132	
Residual	122,19	6	20,36			

Le degré de liberté pour chaque source est répertorié dans la colonne "dl". Les degrés de liberté totaux, selon la méthodologie de surface, étaient égaux au nombre de coefficients du modèle ajouté séquentiellement ligne par ligne.

Les termes du modèle étaient significatifs lorsque la valeur p était <0,0500 [199]. Les termes significatifs du modèle dans cette situation étaient A, B, C, AB, AC, BC et B². Les valeurs >0,1000 impliquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. Si de nombreux termes de modèle sans conséquence (à l'exception de ceux requis pour prendre en charge la hiérarchie) sont présents, la réduction du modèle peut améliorer le modèle étudié.

III.4.3 Optimisation

Une méthode de fonction de désirabilité a été réalisée pour optimiser les différents paramètres au cours du processus d'adsorption [200], y compris la concentration initiale de Cr⁶⁺, la masse de PC5 et le temps de contact.

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

All Responses

0,000 1,000

X1 = A: Masse de l'adsorbant

X2 = B: Temps de contact

Actual Factor

C: Concentration initiale de Cr(VI) = 138,155

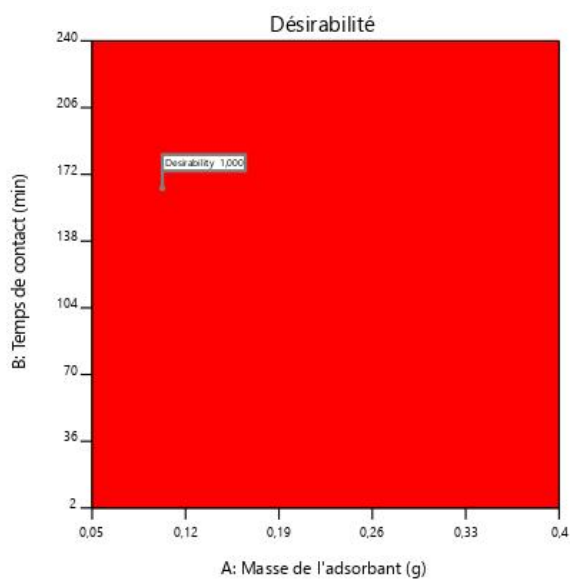


Figure 53 : Désirabilité de l'adsorption de Cr^{6+} par PC5

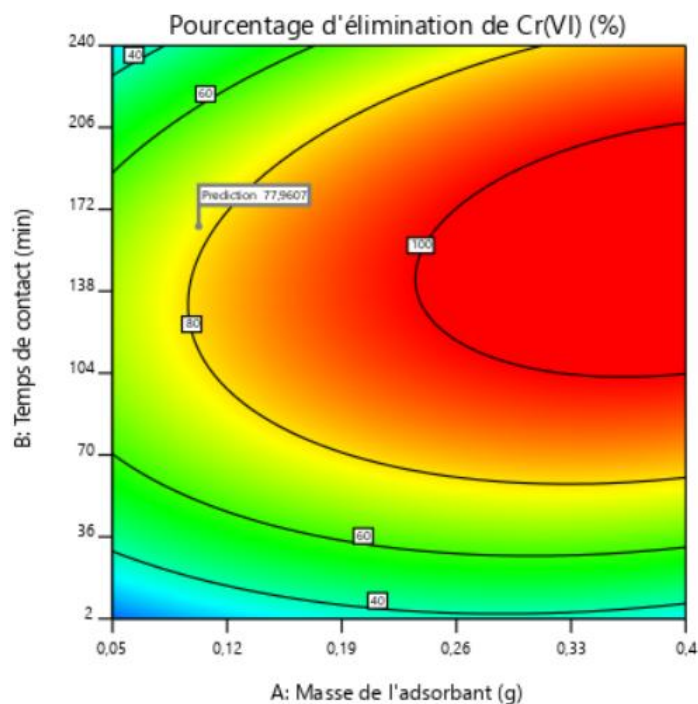


Figure 54: Réponses optimisées pour l'élimination du Cr^{6+} par PC5

La figure 53 et la figure 54 montrent l'opportunité de PC5 et la réponse optimisée, respectivement. Pour maximiser la désirabilité, le temps de contact optimal s'est avéré être de 164,88 minutes, avec une dose d'adsorbant de 0,102 g et une concentration initiale de Cr^{6+} de 138,155 ppm. En fixant ces paramètres, une élimination de 77,96 % de Cr^{6+} a été observée.

IV. Photo-dégradation du bleu de méthylène par le système TiO₂-HAp sous irradiation solaire et UV

L'hydroxyapatite confère au TiO₂ photo-actif une autre propriété d'adsorption des polluants organiques initialement en solution ou des métabolites après réactions photochimiques. La combinaison d'oxyde de titane avec des suspensions préformées d'hydroxyapatite (HAp) est brièvement discutée dans cette étude. Il est à noter que les apatites présentent de bonnes efficacités d'adsorption des polluants organiques et inorganiques présents aussi bien dans les effluents liquides que gazeux. La mise en place de procédés capables d'éliminer les entités organiques non biodégradables est nécessaire.

IV.1 Expériences de dégradation photo-catalytique

Les conditions expérimentales telles que 100 ml de volume total, 20 mg/l de concentration initiale de bleu de méthylène et 2 000 mg de quantité de catalyseur ajoutée et de valeur naturelle (pH=5,91) ont été maintenues constantes tout au long de l'étude. Les différents ratios (0.5;1;2;4) de catalyseurs TiHAp ont été bien mélangés dans des solutions de bleu de méthylène en utilisant les conditions suivantes : 100 ml du volume total contenant 20 mg/L de concentration initiale de bleu de méthylène et 2000 mg de xTiHAp et avec un pH de 5,91. Les solutions de mélange ont été placées dans l'obscurité pendant 30 min avec une agitation adéquate pour déterminer leur capacité d'adsorption de BM. Et ils ont été mis sous irradiation solaire (l'intensité d'irradiation lumineuse est de 312 J/m²min en juillet au moment de l'expérience) et également sous irradiation de lampe UV (l'intensité d'irradiation lumineuse est UV est de 480 J/m²min) pour déterminer le pourcentage de dégradation de BM par les différents ratios de TiHAp.

Les suspensions prélevées ont ensuite été centrifugées à 4000 rpm pendant 20 min pour éliminer les catalyseurs puis analysées par spectrophotomètre UV-vis. Les taux de dégradation du colorant ont été déterminés à partir du changement d'absorbance de la solution de BMe à $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$ en utilisant l'équation décrite précédemment (Eq.2).

IV.2 Effet du temps d'irradiation

L'étude consiste à mettre en contact, dans un bécher d'une contenance de 100 mL, un volume de 100 mL d'une solution de bleu de méthylène à 20 mg/L, et 0,2 g de TiHAp.

- Effet d'irradiation solaire

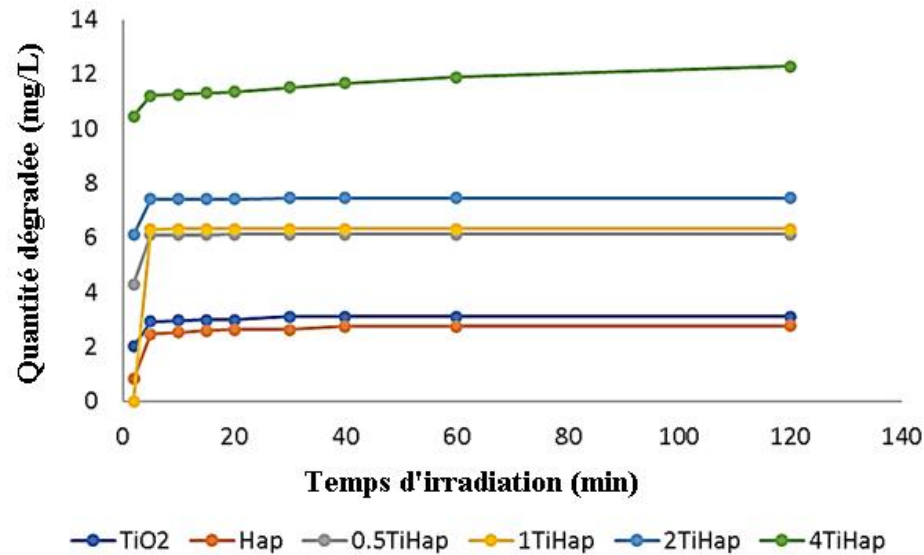


Figure 55: Cinétique de dégradation du BM par différents échantillons sous lumière visible

- Sous irradiation UV

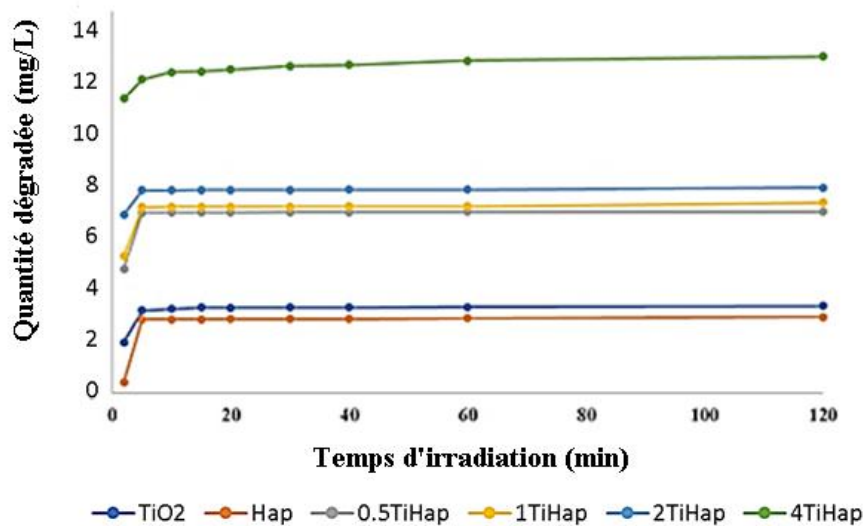


Figure 56: Cinétique de dégradation du BM par différents échantillons sous la lampe UV

Selon les données des figures 55 et 56, on observe que la dégradation photochimique du bleu de méthylène sur xTiHap sous irradiation solaire et UV, respectivement, est rapide. L'équilibre est atteint dans les quinze premières minutes, suivi d'un plateau de saturation. Cette réaction peut s'expliquer par la disponibilité initiale d'un grand nombre de sites actifs à la surface des

adsorbants. Cette liaison s'explique par la grande affinité du support pour le soluté utilisé. Dans le cas d'une irradiation sous lumière visible, la quantité dégradée de BM par HAp est de 2,46 mg/L, pour TiO₂ est de 2,93 mg/L. Mais, pour le xTiHAp composite, la quantité de dégradation a été portée à une valeur de 11,24 mg/L pour le 4TiHAp.

Pour l'irradiation sous lampe UV, la quantité dégradée de BM par HAp et TiO₂ est d'environ 2,9 mg/L et 3 mg/L dans les quinze premières minutes, respectivement. En revanche, pour les composites xTiHAp préparés, la quantité dégradée est très élevée, atteignant 11,87 mg/L pour le 4TiHAp. Ces résultats confirment que la réaction de dégradation du BM par xTiHAp a un caractère photocatalytique [201]. L'activation catalytique est initiée par les particules de TiO₂. Cela résulte de l'absorption des rayons UV par le TiO₂, générant une espèce hautement réactive (OH°), qui induit la dégradation de la substance organique en solution[202].

IV.2.1 Les modèles cinétiques

Des modèles lagrangiens de pseudo-premier ordre (Eq.3) et de pseudo-second ordre (Eq.4) ont été utilisés pour les analyses de données cinétiques.

- Sous irradiation solaire

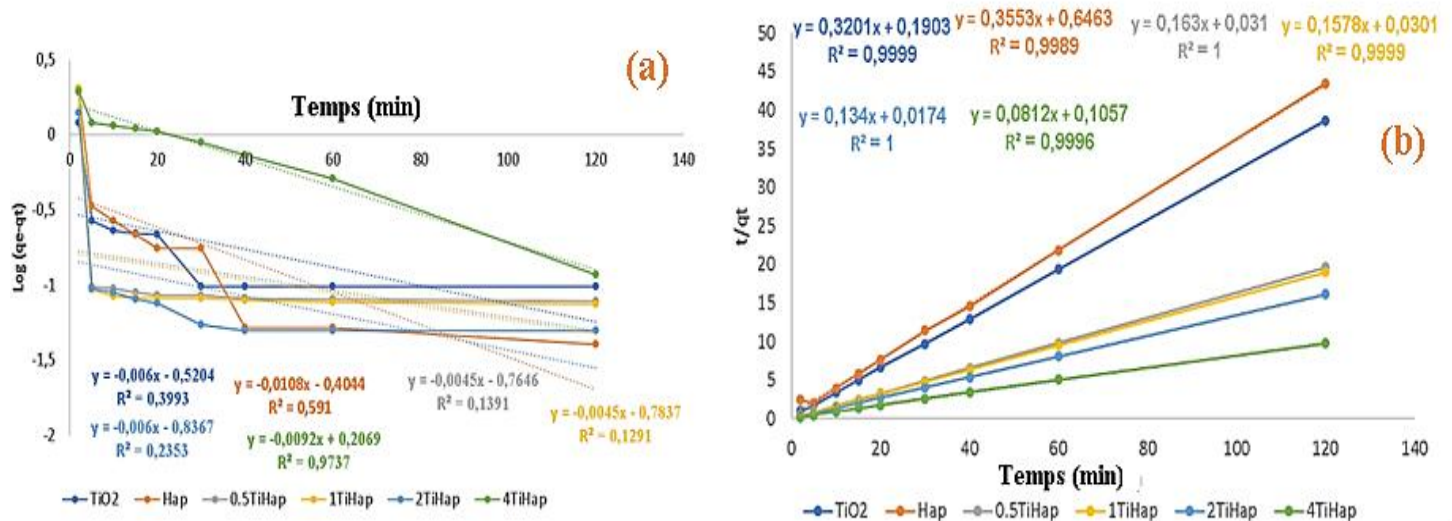


Figure 57: Représentation linéaire des modèles cinétiques de (a) the pseudo-premier ordre et (b) pseudo-deuxième ordre sous la lumière solaire.

Tableau 15: Constantes cinétiques et capacité de dégradation de BM sur les échantillons sous la lumière solaire

	Paramètres	TiO ₂	HAp	0.5 TiHAp	1 TiHAp	2 TiHAp	4 TiHAp
Pseudo-premier ordre	K ₁ (min ⁻¹)	0.014	0.025	0.010	0.010	0.014	0.021
	q _{e,1} (mg.g ⁻¹)	0.302	0.394	0.172	0.164	0.146	1.610
	R ²	0.3993	0.591	0.1391	0.1291	0.2353	0.9737
Pseudo-deuxième ordre	K ₂ (min ⁻¹)	0.538	0.195	0.8547	0.827	1.032	0.062
	q _{e,2} (mg.g ⁻¹)	3.124	2.814	6.135	6.337	7.462	12.315
	R ²	0.9999	0.9989	1	0.9999	1	0.9996

- Sous irradiation UV

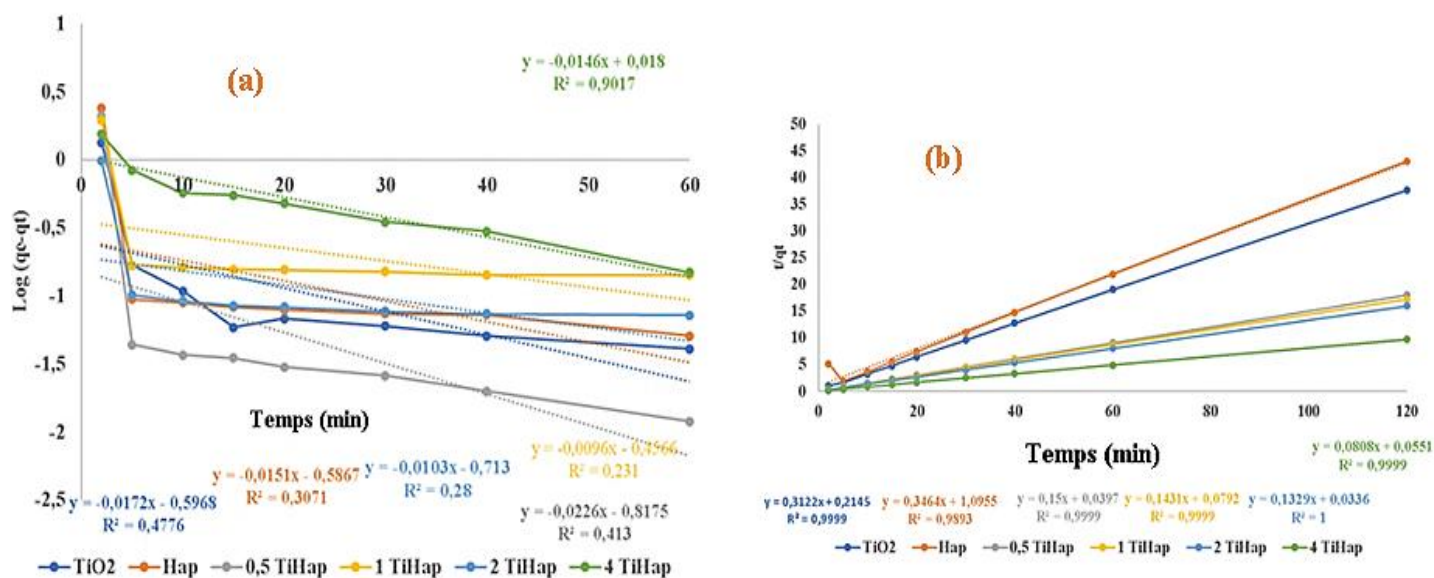


Figure 58: Représentation linéaire des modèles cinétiques de (a) pseudo-premier ordre et (b) pseudo-deuxième ordre sous la lampe UV

Tableau 16: Constantes cinétiques et capacité de dégradation de BM sur les échantillons sous lampe UV

	Paramètres	TiO ₂	HAp	0.5 TiHAp	1 TiHAp	2 TiHAp	4 TiHAp
Pseudo-premier ordre	K ₁ (min ⁻¹)	0.039	0.034	0.052	0.022	0.024	0.033
	q _{e,1} (mg.g ⁻¹)	0.253	0.259	0.152	0.349	0.193	0.959
	R ²	0.477	0.307	0.413	0.231	0.280	0.902
Pseudo-deuxième ordre	K ₂ (min ⁻¹)	0.454	0.109	0.567	0.258	0.482	0.118
	q _{e,2} (mg.g ⁻¹)	3.203	2.886	6.660	6.988	7.524	12.379
	R ²	0.9999	0.9893	0.9999	0.9999	1	0.9999

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à la cinétique du phénomène de dégradation de BM à l'aide des composites préparés xTiHAp. Les constantes de taux de dégradation de BM sont déterminées graphiquement (Figure 57 et 58).

D'après les figures 57 et 58 ainsi que les données des Tableaux 15 et 16, on peut conclure que l'équation du pseudo-deuxième ordre présente le meilleur coefficient de corrélation ($R^2=0,9999$) pour le bleu de méthylène sur 4TiHAp sous lampe UV et $R^2=0,9996$ pour le bleu de méthylène sur 4TiHAp sous lumière solaire. En revanche, l'équation du pseudo-premier ordre montre un faible coefficient de corrélation pour les deux processus. Les valeurs élevées des coefficients de corrélation (R^2) obtenues pour le modèle de pseudo-second ordre indiquent une affinité particulière de xTiHAp pour le bleu de méthylène [203].

IV.3 Effet de la concentration initiale de BM

L'effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption et la photo-dégradation de HAp, TiO₂, et xTiHAp a été étudié en utilisant des volumes de 100 mL de concentrations initiales en métal allant de 10 à 180 mg/L, en contact avec une masse de 0,2 g d'adsorbant à température ambiante.

- Sous irradiation solaire

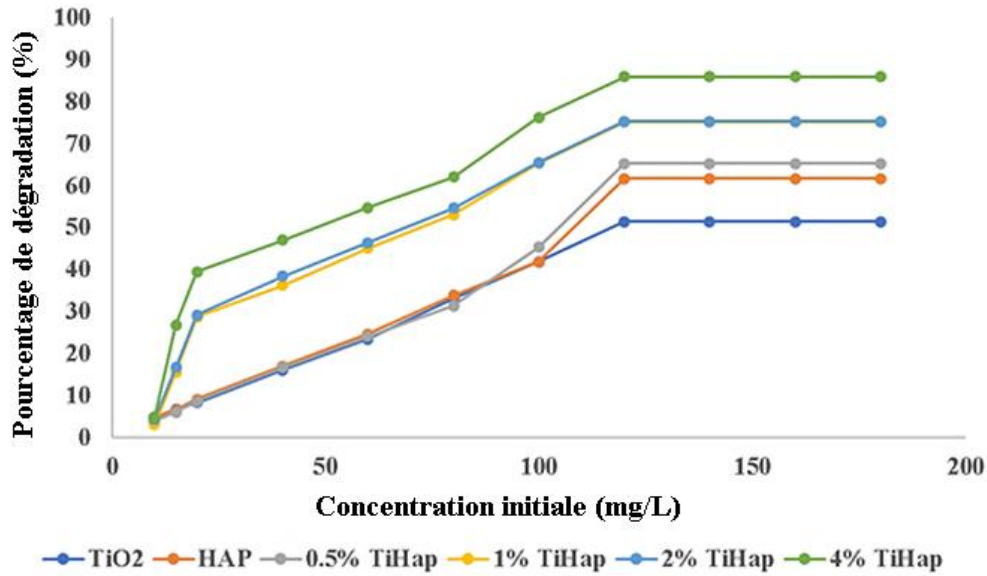


Figure 59: Effet de la concentration initiale de BM sur xTiHAp sous lumière solaire

- Sous irradiation UV

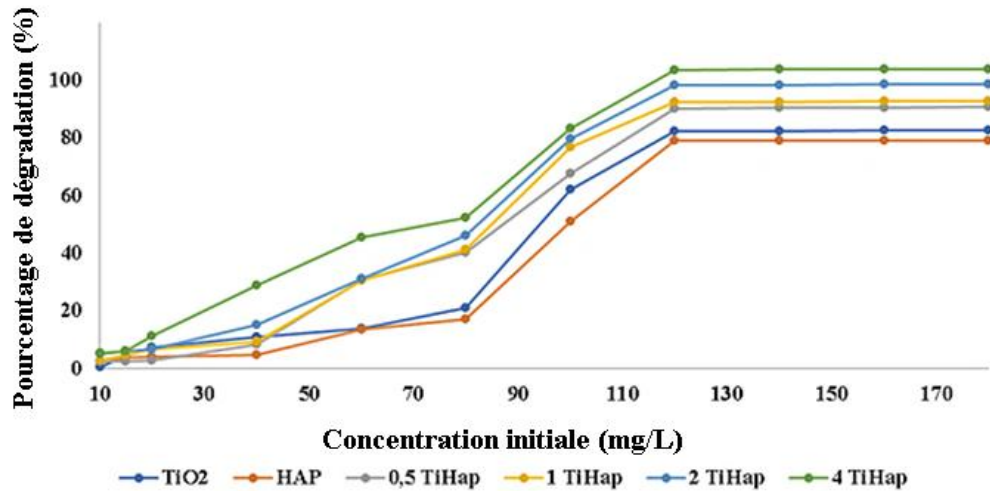


Figure 60: Effet de la concentration initiale de BM sur xTiHAp sous lumière UV

Les figures 59 et 60 illustrent l'évolution du pourcentage de dégradation du bleu de méthylène en fonction de sa concentration initiale sur HAp, TiO₂ et xTiHAp, respectivement sous lumière solaire (Figure 59) et sous UV (Figure 60). Lors de la dégradation sous lampe UV, le pourcentage de bleu de méthylène dégradé par les différents supports augmente avec la concentration initiale du polluant (BM) jusqu'à saturation à une concentration initiale de 120 ppm, atteignant un pourcentage de dégradation de 96,58% pour le 4TiHAp. En ce qui concerne la dégradation sous

lumière visible, le pourcentage de dégradation atteint jusqu'à 90,01% avec une concentration initiale de 120 ppm pour le 4TiHAp. La stabilité de la courbe à une concentration initiale en BM égale à 120 mg/l pourrait s'expliquer par la déplétion de tous les sites actifs existant à la surface de chaque milieu.

En conclusion, l'adsorption améliorée de BM par la présence de HAp facilite une augmentation de l'activité photo-catalytique. De plus, l'augmentation de la teneur en TiO_2 dans le composite xTiHAp améliore dans une certaine mesure l'activité photo-catalytique [204].

IV.3.1 Les modèles isothermes

Les données d'équilibre sont évaluées en appliquant les modèles de Langmuir (Eq.5) et Freundlich (Eq.6).

- Sous irradiation solaire

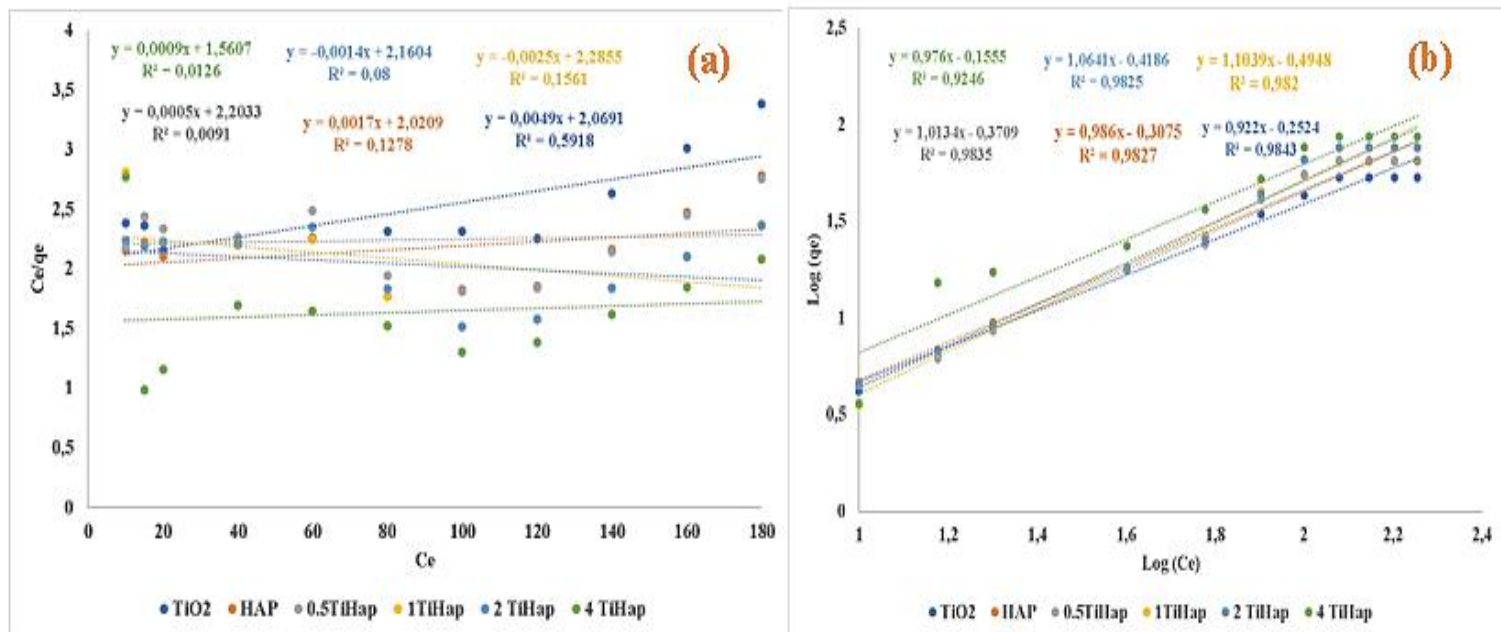


Figure 61: Représentation linéaire des modèles isothermes de (a) Langmuir et (b) Freundlich sous irradiation solaire

Tableau 17: Paramètres de dégradation de BM par xTiHAp selon les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich sous irradiation solaire

	Expérien ce $q_{e,max}$ (mg/g)	Langmuir			Freundlich		
		$q_{e,max}$ (mg/g)	B (L/mg)	R^2	Log(k_f)	1/n	R^2
TiO₂	55.14	204.08	0.00236	0.5918	0.2524	0.922	0.9843
HAp	55.65	588.2352	0.00841	0.1278	0.3075	0.9867	0.9827
0.5TiHAp	56.24	2000	0.000226	0.0091	0.3709	1.0134	0.9835
1TiHAp	56.41	400	0.00109	0.1561	0.4948	1.1039	0.982
2TiHAp	56.04	714.28	0.000648	0.08	0.4186	1.0641	0.9825
4TiHAp	56.54	1111.11	0.00057	0.0126	0.1555	0.976	0.9246

- Sous irradiation UV

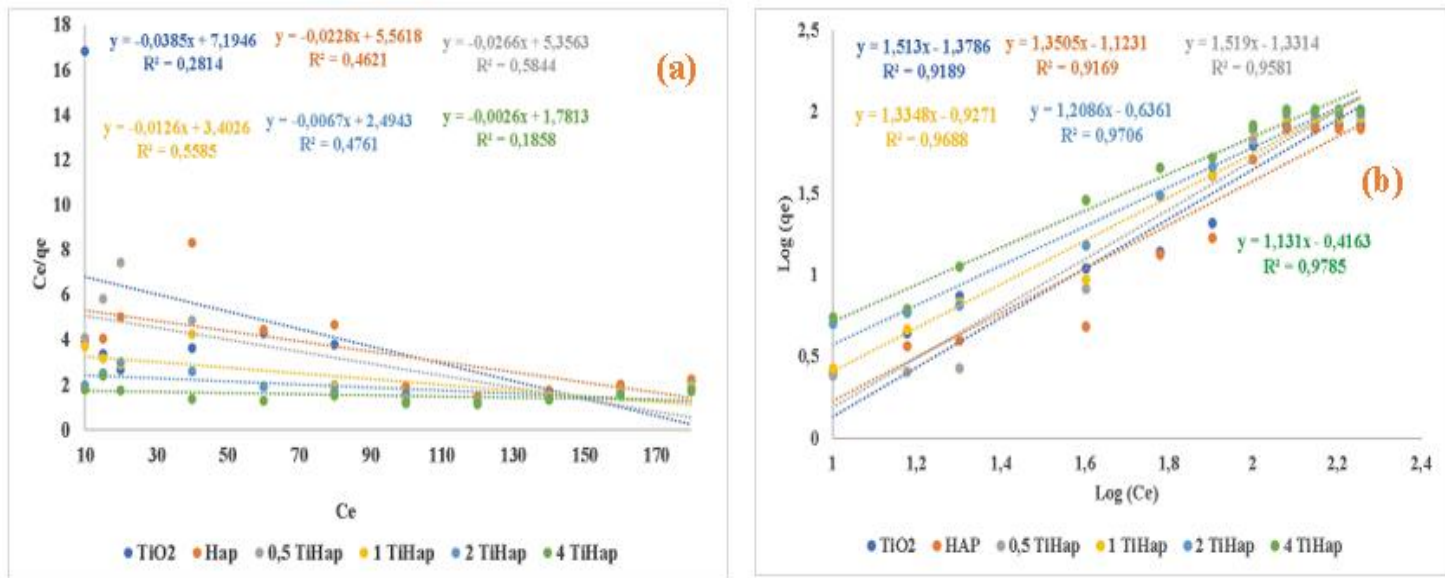


Figure 62: Représentation linéaire des modèles isothermes de (a) Langmuir et (b) Freundlich Sous irradiation UV

Tableau 18: Paramètres de dégradation de BM par xTiHAp selon les modèles de Langmuir et Freundlich sous irradiation UV

	Expérience $q_{e,max}$ (mg/g)	Langmuir			Freundlich		
		$q_{e,max}$ (mg/g)	B (L/mg)	R^2	Log(k _f)	1/n	R^2
TiO₂	82.73	25.97	0.0053	0.2814	1.3786	1.513	0.9189
HAp	79.002	43.85	0.0041	0.4621	1.1231	1.350	0.9169
0.5 TiHAp	90.821	37.59	0.0049	0.5844	1.3314	1.519	0.9581
1 TiHAp	92.803	83.33	0.0035	0.5585	0.9271	1.334	0.9688
2 TiHAp	98.561	149.25	0.0026	0.4761	0.6361	1.208	0.9706
4 TiHAp	103.869	384.61	0.0014	0.1858	0.4163	1.131	0.9785

A partir des figures 61 et 62, des tableaux 16 et 17, et sur la base des coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des raies des isothermes d'adsorption des deux modèles de dégradation par irradiation UV et par irradiation solaire, on peut conclure que le modèle de Freundlich est le plus probable pour caractériser la dégradation de BM sur xTiHAp. Ces résultats montrent qu'il existe une coexistence de sites d'énergies différentes, réparties de manière exponentielle en fonction de l'énergie d'adsorption. De même l'adsorption suivie d'une dégradation a lieu sur des surfaces hétérogènes [205].

IV.4 Mécanisme proposé pour l'activité photo-catalytique TiHAp

L'efficacité photocatalytique sous irradiation UV avec xTiHAp peut être expliquée par le mécanisme suivant : lors de l'exposition de l'oxyde de titane (TiO₂) à la lumière UV, avec une énergie de bande interdite (GAP), un électron (e⁻) de la bande de valence (VB) est transféré dans la bande de conduction (CB), créant ainsi un trou (h⁺) dans la VB. Ensuite, les électrons photo-générés dans le TiO₂ (CB) sont transférés au niveau HAp. Les hydroxyapatites sont énergétiquement favorables et suppriment la recombinaison électron-trou. Ensuite, les électrons piégés par le TiO₂ réagissent avec l'oxygène pré-adsorbé et les groupes hydroxyle liés à la surface (-OH), pour générer des radicaux hydroxyle. Ensuite, ces radicaux dégradent le BM par abstraction d'hydrogène et processus d'oxydation ultérieurs [206] [207].

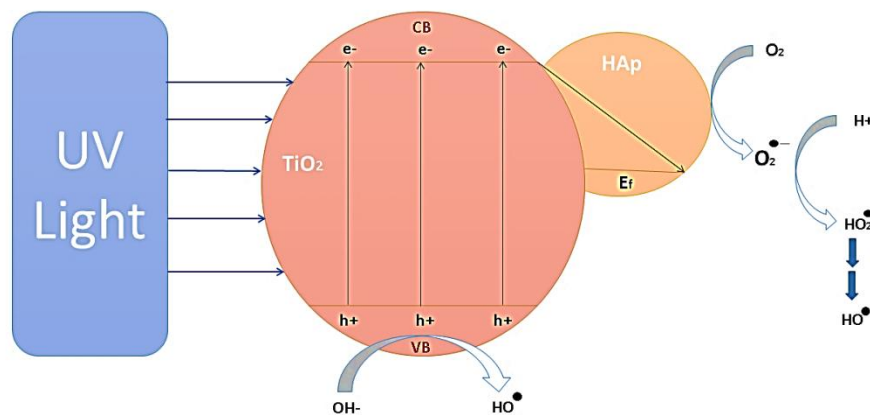
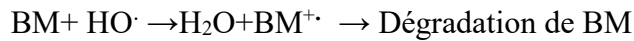
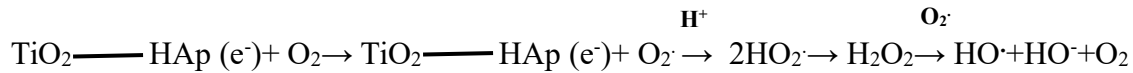
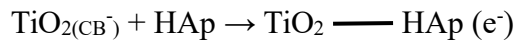
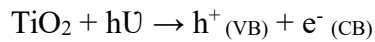


Figure 63: Schéma du mécanisme photo-catalytique de xTiHAp sous lumière UV

V. Conclusion

Notre étude se concentre sur l'élimination des polluants organiques (Cr(VI) et BM) à l'aide de matériaux écologiques que nous avons élaborés. Nous avons examiné l'influence de certains paramètres opératoires tels que la concentration initiale en BM et le temps de contact du xTiHAp avec le colorant. La vitesse d'élimination des polluants Cr(VI) et BM a été évaluée par SAA et spectroscopie UV-visible, respectivement, à la température ambiante ($T=25^{\circ}\text{C}$). Les résultats montrent que l'adsorption du chrome (VI) par le bio-composite HAp-cellulose et la photo-dégradation de BM par le système mixte xTiHAp suivent parfaitement le pseudo-deuxième ordre cinétique. Les isothermes indiquent que l'élimination des polluants se produit sur une couche hétérogène de xTiHAp et HAp-cellulose. La dégradation photocatalytique de MB augmente avec la teneur en oxyde de titane (TiO_2) jusqu'à 40 % en masse. Cette amélioration est attribuée à la facilité de transfert d'électrons entre les électrons CB de TiO_2 et le niveau de Fermi de HAp, limitant ainsi la recombinaison électron-trou et favorisant la photo-dégradation accrue de BM sous irradiation UV et solaire.

Chapitre VII : Fonctionnalisation des matériaux textiles pour des propriétés environnementales

I. Introduction

En ce moment, l'ajout de propriétés techniques aux supports textiles, en plus de leurs caractéristiques naturelles, suscite un vif intérêt dans divers secteurs. Les fibres fonctionnelles sont donc utilisées pour diverses applications, notamment le confort (protection contre les odeurs et les taches), la protection humaine (vêtements de protection, vêtements de travail, etc.) et la biomédecine (prothèses, implants, bandages). Par exemple, pour protéger les personnes, les textiles techniques répondent à plusieurs critères fonctionnels de par leur effet barrière. On peut produire des textiles résistants au feu en utilisant des agents ignifuges par le biais de diverses techniques de fabrication et de fonctionnalisation. Les agents ignifuges les plus couramment utilisés dans l'industrie textile sont sans halogène, mais ces derniers émettent des gaz lors de la combustion, ce qui a des répercussions sur l'environnement, la santé humaine et animale. Pour cela les industries textiles ont été forcées récemment d'éliminer les retardateurs de flamme toxiques et de les remplacer par des retardateurs de flamme écologiques.

Dans ce cadre, nous avons préparé des matériaux textiles (Coton/Polyester) ignifuges, par des retardateurs de flamme écologiques à savoir les liquides ioniques à base de PF_6^- synthétisés par Boukhriss [208], et le composite déjà décrit, AMP-HAp. Cette fonctionnalisation a été effectuée par la méthode d'enduction par racle, en utilisant le polyacrylate comme polymère d'enduction.

II. Étude expérimentale de traitement des tissus

II.1 Support textile utilisé

70 % des fibres synthétiques employées dans la confection de vêtements sont constituées de polyester, tandis que le coton demeure la fibre textile la plus largement utilisée à l'échelle mondiale depuis le 19^e siècle. Grâce aux progrès de l'industrialisation et de l'agriculture, il est né comme le premier textile au monde. Ces deux fibres sont les plus répandues sur le marché textile. Actuellement, aucune fibre synthétique ne peut véritablement remplacer le coton, sauf dans le domaine sportif, où les fibres synthétiques, dont le polyester, sont majoritaires. Bien que les caractéristiques soient différentes, le système de fabrication est simple. De plus, les vêtements en coton et en polyester sont accessibles à tous. Le coton est souvent bon marché et peut atteindre

une très haute qualité, ouvrant ainsi toute une gamme de marchés. Comparativement au coton, les fibres synthétiques sont de plus en plus employées en enduction. L'utilisation de fibres coupées polyester est la transposition de la mise en œuvre du coton vers celles des fibres synthétiques par la voie de filature conventionnelle fibres courtes des fibres naturelles. Cette application est essentiellement destinée à l'enduction d'une face pour la réalisation d'articles ou l'enduction est évidente. On obtient une ténacité deux ou trois fois supérieure au coton, permettant un allègement des supports et une grande régularité de surface.

Le coton est la fibre la plus répandue dans le secteur de l'habillement. Qu'ils soient purs ou mélangés, ils possèdent les mêmes propriétés. En fait, le coton présente de nombreux avantages. C'est une fibre hypoallergénique avec peu de réactions et est souvent utilisée dans les vêtements pour bébés et enfants. Il est confortable car il présente une excellente respirabilité, une excellente absorption de l'eau et une excellente flexibilité. Enfin, il n'aime pas la macération, ce qui le rend adapté à la confection de sous-vêtements. Le polyester absorbe peu l'humidité et a un toucher légèrement rugueux, contrairement au coton, qui a un toucher doux. Le polyester présente également une résistance élevée à la traction, une résistance élevée à l'abrasion et une résistance aux micro-organismes et aux parasites. Il a une excellente élasticité et résistance à la lumière, et n'est pas affecté par les champignons ou les moisissures. Le polyester est facile à entretenir, mais le coton est une fibre délicate qui rétrécit au lavage, il doit donc être lavé avec soin. Le polyester a également de mauvaises performances isolantes.

II.2 Machine d'enduction

Dans notre étude, nous travaillons avec un appareil manuel (Figure 65) pour réaliser des tests à l'échelle laboratoire et confirmer les premiers résultats. Les matériaux textiles sont enduits à l'aide d'une machine d'enduction manuelle MATHIS type SV, munie d'un cylindre support en acier inoxydable de diamètre de 41 mm, avec une racle et deux régulateurs de l'épaisseur de la couche d'enduction.

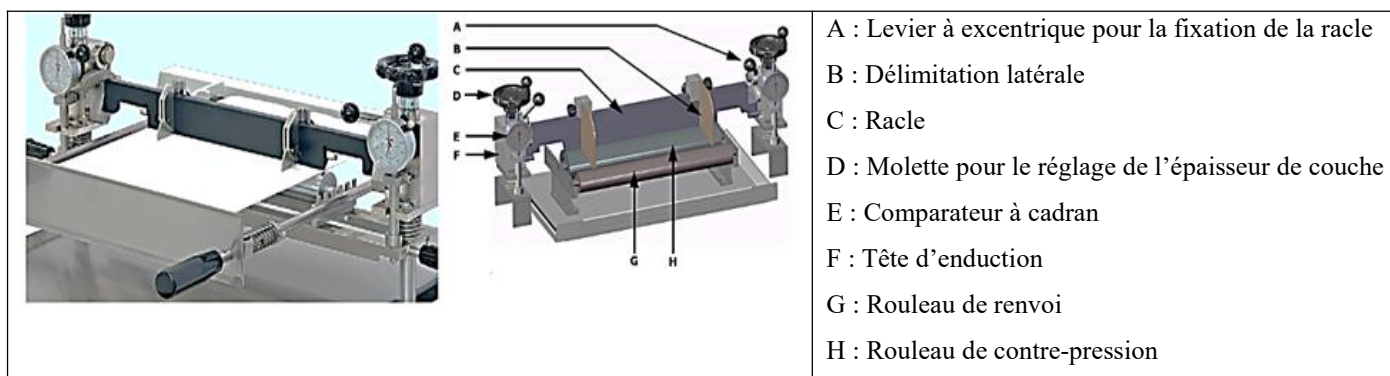


Figure 64: Appareil manuel pour enduction MATHIS type SV

II.3 Caractérisations des tissus enduits

II.3.1 Propriétés mécaniques : essai de traction

Les propriétés de résistance à la traction et d'allongement des textiles, qu'ils aient été traités ou non, ont été évaluées à l'aide de l'équipement Hounsfield aH50KS/06 et examinées conformément à la norme NF ISO 13934-1:2013. Les échantillons, découpés dans le sens de la chaîne (50 x 300 mm), ont été fixés au centre de l'appareil, avec l'axe longitudinal central passant par le centre du bord extérieur des mâchoires dans le cas de formes rectangulaires. La longueur d'essai du dispositif de traction était de 200 mm, avec une vitesse longitudinale de 100 mm/min. Les résultats de la force à la rupture et de l'allongement ont été exprimés comme la moyenne arithmétique de trois échantillons.

II.3.2 Test d'inflammabilité

Des essais d'inflammabilité ont été conduits sur divers échantillons, qu'ils soient traités ou non, conformément à la norme NF ISO 6940 : 2004-08. Chaque échantillon a été positionné verticalement sur le porte-échantillon, et une flamme de butane de 4 cm a été appliquée au bas du tissu pendant 20 secondes (conformément à la durée maximale d'exposition à la flamme spécifiée par la norme ISO 6940 : 2004(F)). Le brûleur a été positionné à 10 mm perpendiculairement à la surface des tissus. Une fois la source d'inflammation retirée, la durée de la flamme a été mesurée jusqu'à son extinction sur l'échantillon.

II.3.3 Résistance au mouillage

La résistance au mouillage est un critère important pour les tissus de haute performance. Il n'est pas simple de tester le caractère hydrofuge des textiles. Le dispositif permet de réaliser un test au mouillage pour déterminer la résistance de la surface d'un tissu enduit à l'eau. La résistance à

l'humidité du tissu a été évaluée par test de douche selon la norme AATCC 22-2005 à l'aide d'une douche AATCC (Figure 65).

Un échantillon de tissu mesurant 180 cm x 180 cm a été aspergé avec 250 ml d'eau distillée pendant une durée de 30 secondes. Les fibres ont ensuite été pesées pour évaluer la quantité d'eau absorbée au cours de ce test. Après cela, les échantillons ont été conditionnés dans une atmosphère à une température de $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ pendant 24 heures.

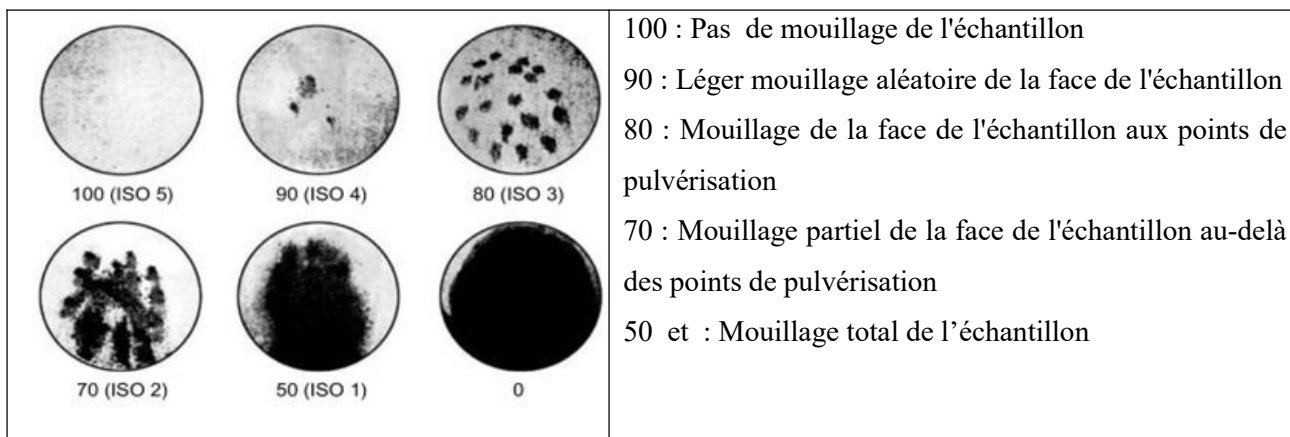


Figure 65: Test de la résistance au mouillage selon la norme AATCC

II.3.4 Stabilité au lavage

La stabilité des matériaux retardateurs de flamme sur des tissus de mélange COT/PES a été étudiée conformément à la norme ISO105-C06 : 2010. Les échantillons (20 cm x 8 cm) ont été traités dans un bain de 150 ml de détergent standard ECE (European Color -nessness Establishment) et des billes en acier avec un pH de 9,7. Le lavage a été effectué dans une machine standard (Rotawash, LAB) à $40 ^\circ\text{C}$ pendant 30 min. La procédure de lavage a été répétée pour plusieurs cycles.

II.3.5 Test d'hydrophobicité

La méthode de test d'hydrophobicité a été réalisée selon la méthode de test AATCC/ASTM TS-018 pour les tissus de coton non traités et traités afin d'étudier leurs propriétés hydrofuges dans des conditions habituelles. Cette méthode de test est conçue pour mesurer la capacité d'absorption d'eau des textiles en mesurant le temps qu'il faut à une goutte d'eau placée sur la surface du tissu (surface horizontale de $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$) pour être complètement absorbée dans le tissu. L'indice d'absorption est calculé en obtenant cinq valeurs, en supprimant les valeurs haute et basse et en

faisant la moyenne des trois valeurs restantes. Si la goutte n'a pas été absorbée en 10 min, le test doit être considéré comme terminé, arrêter le chronomètre et enregistrer 10 min comme valeur.

III. Traitement des matériaux textiles par la méthode d'enduction

III.1 Pré-traitement des matériaux textiles à fonctionnalisés

Avant de travailler avec les matrices textiles mentionnées ci-dessus, il faut qu'elles soient propres pour l'enduction via deux prétraitements : le débouillissage suivi d'un blanchiment.

Le débouillissage : sert à éliminer les impuretés naturelles ou étrangères, s'opposant à la pénétration de l'eau et des produits du traitement en utilisant les réactifs suivants:

- Lessives alcalines : soude caustique, ou carbonate de sodium.
- Des produits auxiliaires mouillants ou détergents.

Le blanchiment : sert à éliminer la couleur naturelle pour faire ressortir la blancheur, en utilisant:

- Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2);
- L'hypochlorite de sodium ($NaClO$) (eau de Javel).

Le textile à traiter est placé dans l'autoclave avec un rapport de bain de 1/20 à 25°C. Ensuite, la température est augmentée à 40°C (2°C/min). À cette température, les ingrédients nécessaires tels que le mouillant/détergent, la soude caustique, l'antimousse, le carbonate de sodium et le H_2O_2 sont mélangés dans les cinq premières minutes. La température est ensuite progressivement portée à 98°C (2°C/min), laissant la réaction se dérouler pendant 60 minutes. Ensuite, la température est progressivement réduite jusqu'à 40°C pour vider le bain, rincer et essorer le textile trois fois de manière successive. À la fin du processus, le tissu traité doit être séché à une température de 70°C pendant 30 minutes.

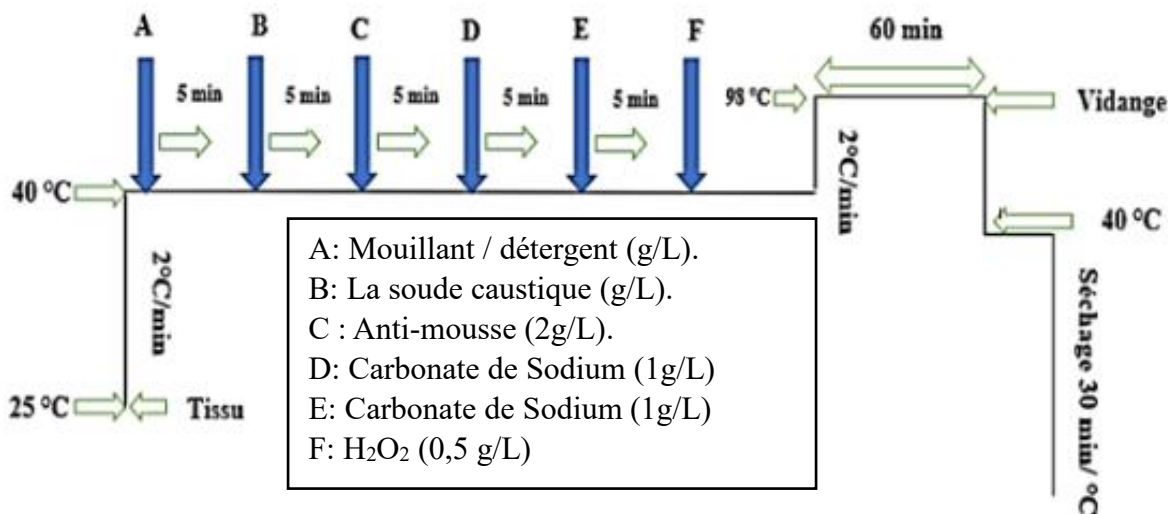


Figure 66: Étapes de pré-traitement des matrices textiles (Coton/Polyester)

III.2 Procédé d'enduction de COT/PES par PF_6^- et AMP-HAp

Dans cette étude, un tissu chaîne et trame coton/Polyester (30%/70%) d'une masse surfacique de (234,7 g.m⁻²) a été utilisé après avoir subi des prétraitements de débouillissage et blanchiment.

Le tissu en mélange coton-polyester a été enduit par deux résines polymères différentes. Une résine polyuréthane commerciale (FIXAMIN PU K NEW) de DyStar qui est une dispersion aqueuse de polyuréthane utilisant un polyol et des diisocyanates aliphatiques, un épaississant (AGROPRINT) de GRAPHICHIMIE, et une résine de polyacrylate (DICRYLAN AS) de HUNTSMAN qui est une dispersion aqueuse d'acide polyacrylique pour revêtement textile, avec une densité de 1,035-1,065g/cm³. Un épaississant (DICRYLAN THICKENER HV 30), un réticulant (KNITTEX CHN) de la même société, AMMONIA 25%, et les matériaux élaborés (PF_6^- et AMP-HAp). Afin d'avoir une uniformité dans les formulations de revêtement, les matériaux préparés doivent être dispersés dans une solution de 50% d'éthanol et 50% de H₂O, pour éviter l'agglomération avec le polymère. La dispersion a été réalisée par un bain Ultrasons pendant 30 min.

Pour obtenir une pâte de polyacrylate (PA), on ajoute de l'ammoniaque (25%) jusqu'à avoir une solution de pH égale à 10 et un agent de réticulation (Knittex CHN) qui est un dérivé alkylé modifié mélamine/formaldéhyde en solution aqueuse, pour assurer une bonne réticulation du polymère en surface du tissu lors du séchage. Des formulations de différentes concentrations ont été préparées par un agitateur mécanique avec une vitesse minimale de 250 rpm, en ajoutant

l'épaississant (DICRYLAN THICKENER HV 30) pour la résine PA, et (AGROPRINT) pour la résine PU, pendant l'agitation jusqu'à une viscosité de 2800 cp. Ces formulations ont été appliquées au textile par la technique d'enduction à la racle, en utilisant une machine très développée qui est une ligne continue semi-industrielle de MATHIS.

IV. Fonctionnalisation ignifuge de matériaux textiles à base de liquides ioniques avec auto-extinction, haute stabilité thermique et propriétés mécaniques

Dans cette étude, les liquides ioniques novateurs, Hexafluorophosphate N-Hexylpyridinium [Py, PF₆] et Hexafluorophosphate N-Hexyl N, N, N tributyl ammonium [A, PF₆], ont été appliqués sur le tissu mélangé coton/polyester à l'aide de la méthode de revêtement au couteau, un système écologique innovant. Le choix du revêtement au couteau repose sur sa stabilité lors des lavages et son application uniforme à la surface des textiles. De plus, cette méthode améliore les propriétés ignifuges en créant une couche barrière à la surface des tissus enduits. Les polymères utilisés dans cette étude comprennent le polyuréthane, le polyacrylate et le latex. L'objectif principal de cette recherche est d'explorer les propriétés ignifuges et hydrophobes des matériaux textiles, notamment le coton/polyester fonctionnalisé avec de nouveaux liquides ioniques à base de PF₆⁻. La morphologie, la dégradation thermique, la résistance au feu, la propriété hydrophobe et la résistance à l'eau des textiles fonctionnalisés par le PF₆⁻ ont été examinées respectivement par microscopie électronique à balayage, analyse thermogravimétrique, test de combustion verticale, test d'hydrophobicité et test de mouillage.

IV.1 Formulation d'enduction de COT/PES par les liquides ioniques

Environ (30 cm × 30 cm) d'une matrice de mélange de 30 % de fibres de coton et de 70 % de polyester a été enduite par les pâtes préparées en utilisant la méthode d'enduction par racle (méthode directe). Les pâtes de différents polymères contenant les 2% de liquides ioniques ([A, PF₆] et [Py, PF₆]) ont été étalées sur la surface du tissu à l'aide d'une racle. Après grattage, le tissu a été repris pour le séchage dans une rame. Le tableau 19 regroupe la concentration des liquides ioniques mélangés avec les différents polymères, les épaisseurs de la couche appliquée, température de séchage du tissu enduit et temps de séchage.

Tableau 19: Les formulations d'enduction et leurs propriétés

Polymères	Liquides ioniques	Concentration des liquides ioniques (%)	L'épaisseur de la couche appliquée (mm)	Température de séchage(°C)	Temps de séchage (s)
Polyacrylate (PA)	[A, PF ₆]; [Py, PF ₆]	2	0.1	150	230
Polyurethane (PU)	[A, PF ₆]; [Py, PF ₆]	2	0.1	120	230

IV.2 Étude de la morphologie

L'aspect structurel des textiles composés de coton et de polyester, traités avec du polyacrylate, du polyuréthane, et les liquides ioniques ([Py, PF₆] ; [A,PF₆]), a été examiné à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type Hirox SH-4000M.

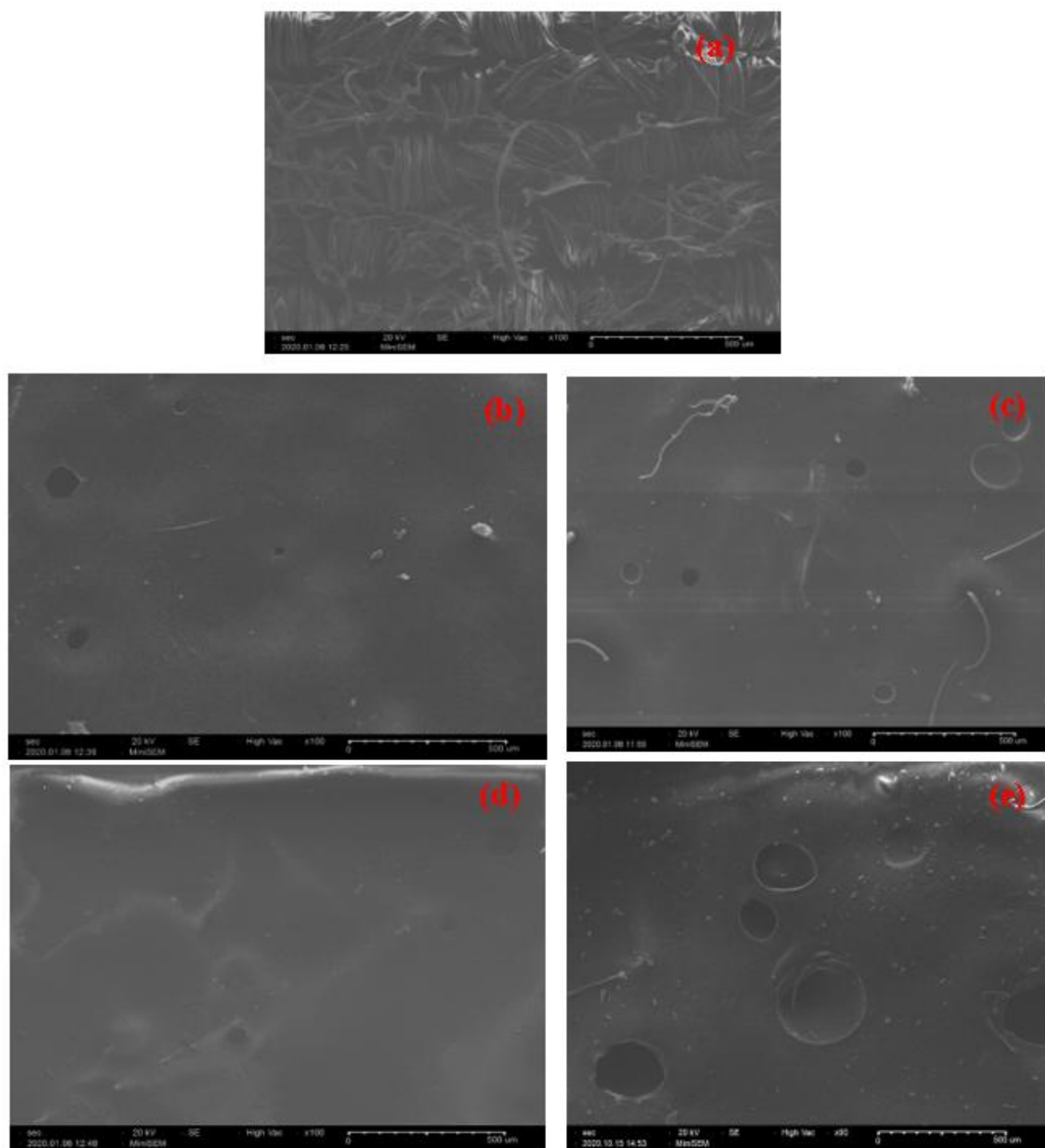


Figure 67: Images MEB de : (a) tissu brut, (b) tissu enduit par PA, (c) tissu enduit par PU, (d) tissu enduit par PA+ 2 % [Py,PF₆] et (e) tissu enduit de PU+ 2% [Py,PF₆]

Les images MEB (Figure 67) montrent que la surface du tissu non traité est lisse, ainsi que les séquences de fibres sont très claires alors que, la surface des tissus traités est recouverte et cela est dû au film mince formé par les différents polymères (PA, PU). Des agglomérations et le dépôt de polymères en plus des liquides ioniques ont été observés à la surface des tissus enduits des

différents polymères et du liquide ionique [Py, PF6]. Les agglomérations observées sont irrégulières en raison de la dispersion insuffisante, ce qui confirme la présence de nos nouveaux liquides ioniques à la surface des tissus et améliore la propriété ignifuge et réduit la dégradation thermique des tissus. Ces observations sont déterminées par le test de flamme et par analyse thermogravimétrique respectivement.

IV.3 Étude des propriétés mécaniques

Le but de l'essai mécanique est utilisé pour confirmer que l'application de liquides ioniques par la méthode d'enduction à la surface des tissus n'influence pas les propriétés mécaniques. La résistance à la traction est la propriété mécanique la plus importante pour les matériaux textiles car elle influence les performances des tissus lors de leur utilisation [209].

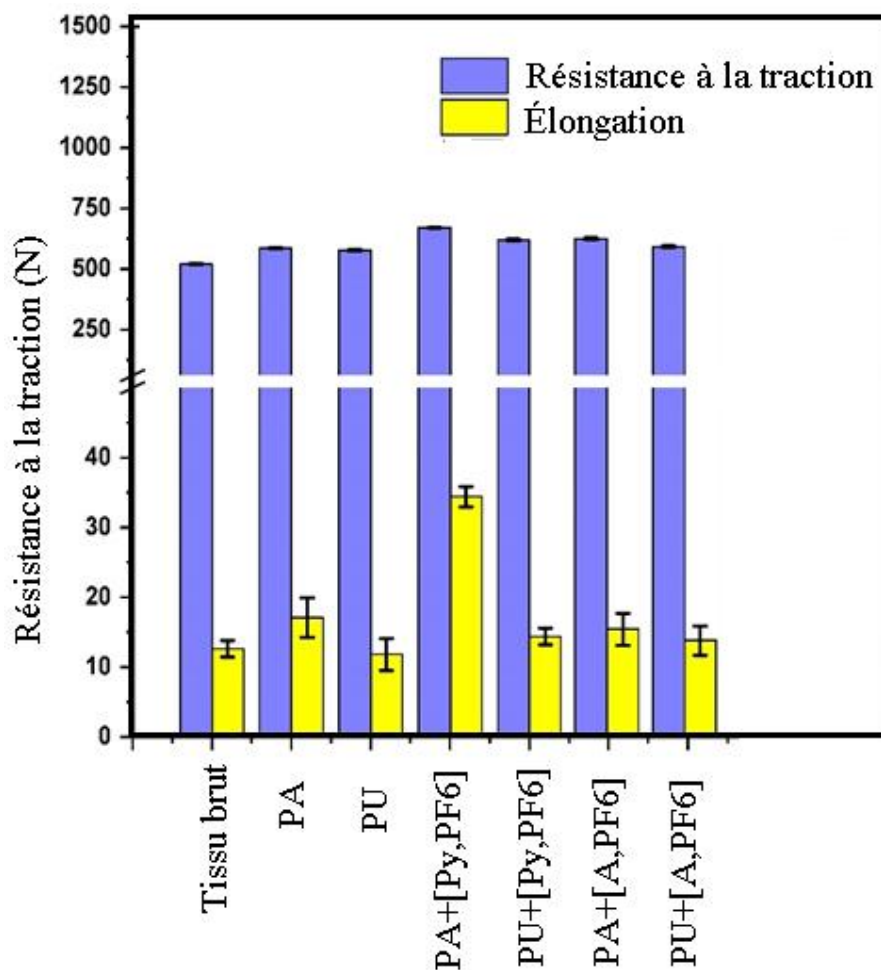


Figure 68: Propriétés mécaniques du tissu brut et des tissus enduits

Le but de l'essai mécanique est utilisé pour confirmer que l'application de liquides ioniques par la méthode d'enduction à la surface des tissus n'influence pas les propriétés mécaniques. La résistance à la traction est la propriété mécanique la plus importante pour les matériaux textiles car elle influence les performances des tissus lors de leur utilisation [209].

Comme le montre la figure 68, l'allongement du tissu brut est de 12,6 % et la résistance à la traction de 516,6 N et les tissus enduits de polyuréthane, de polyacrylate ont un allongement de 11,8 %, 17,1 % et une résistance à la traction de 615N et 643N , respectivement. Avec les différents polymères mélangés aux liquides ioniques l'allongement a été amélioré de 12,6% à 14,4% pour PU + [Py, PF₆] et à 34,4% pour PA + [Py, PF₆].

La figure 68 montre que la résistance à la traction des tissus enduits des polymères ou des tissus enduits des liquides ioniques mélangés avec les différents polymères n'a pas été influencée. En revanche, une légère amélioration de la résistance à la traction entre le tissu brut et les tissus enduits a été observée. L'augmentation de la résistance à la traction et de l'allongement est attribuée au film polymère formé à la surface des tissus enduits [210],[211].

Les résultats de résistance à la traction confirment que les liquides ioniques n'affectent pas les propriétés mécaniques des tissus, ils améliorent la propriété ignifuge tout en maintenant l'élasticité des tissus en mélange coton/polyester, ce qui affirme la finalité de notre travail.

IV.4 Test de flamme

Le test de flamme est basé sur la mesure du temps d'allumage moyen, qui est défini par le temps moyen mesuré entre le moment de l'application de la flamme et l'allumage de l'échantillon, pour confirmer que les liquides ioniques accordent la propriété ignifuge au COT/PES.



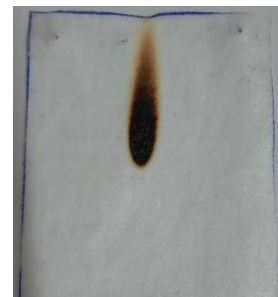
(a) tissu brut



(b) tissu enduit de PA



(c) tissu enduit de PU



(d) tissu enduit de
PA+[Py,PF₆]

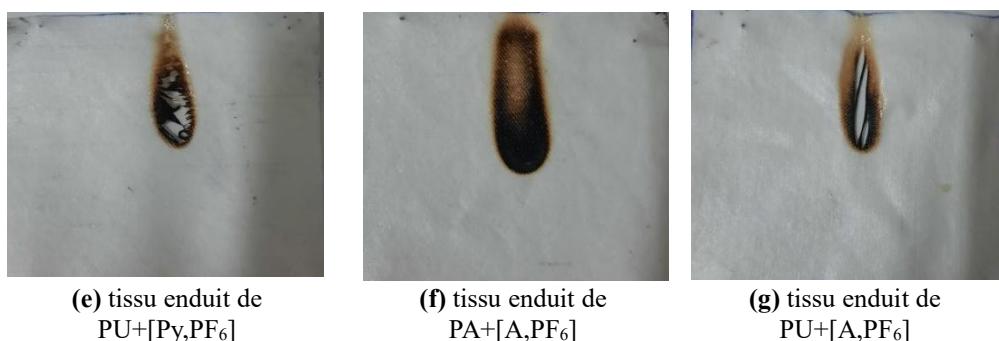


Figure 69: Essai à la flamme du tissu brut et des tissus enduits

Tableau 20: Test d'inflammabilité de tissu brut et des tissus enduits

Echantillons	Temps d'application de la flamme (s)	Surface brûlée (cm ²)	Durée de combustion totale (s)	Résidu (%)	Résidu reporté dans la littérature
Tissu enduit	5	16	86	0	84,1 % Smaran and al (2018) [40]
Tissu enduit par PA	10	16	147	0	
Tissu enduit par PU	10	16	223	0	
PA+2% [Py, PF ₆]	20	3.1	Ignifuge	92	28 % Oliviera and al (2021) [39]
PU+2% [Py, PF ₆]	20	1.9	Ignifuge	98	
PA+2% [A, PF ₆]	20	3.1	Ignifuge	92	
PU+2% [A, PF ₆]	20	2	Ignifuge	95	

Peu d'études ont été réalisées sur des liquides ioniques à base de PF₆⁻ pour améliorer la propriété ignifuge en utilisant différentes méthodes de revêtement. Dans notre travail, le mélange coton-polyester enduit PA et de liquides ioniques a une grande résistance au feu. Le tableau 20 montre que le tissu brut (fig 69 (a)) brûle à 5s sans résidu, et les tissus enduits de PA (fig 69 (b)), PU (fig 69 (c)) brûlent à 10s et sans résidu. En revanche, les tissus enduits PA+2% [Py, PF₆] (fig 69 (d)), PU+2% [Py, PF₆] (fig 69 (e)), PA+2% [A, PF₆] (fig 69 (f)) et PU+2% [A, PF₆] (fig 69 (g)) ne

brûlent pas même en augmentant le temps de flamme à 20s et avec un résiduel de 92%, 98%, 92% et 95%, respectivement.

Ces résultats confirment que les liquides ioniques PF_6^- donnent une propriété ignifuge aux matériaux textiles. Les liquides ioniques peuvent former une couche de carbone et réduire le nombre de gaz combustibles [212], qui peut être une barrière thermique efficace pour protéger les matériaux textiles de l'irradiation thermique, ce qui nous permet de conclure que les tissus enduits de liquides ioniques deviennent ignifuges comme indiqué précédemment dans le tableau 21 et la figure 69. Les résultats de flamme des échantillons recouverts de polymères mélangés à 2% de liquides ioniques sont les meilleurs par rapport aux résultats trouvés dans la littérature, ce qui confirme que nos nouveaux liquides ioniques PF_6^- confèrent l'ignifugation des tissus étudiés.

IV.5 Analyse thermogravimétrique

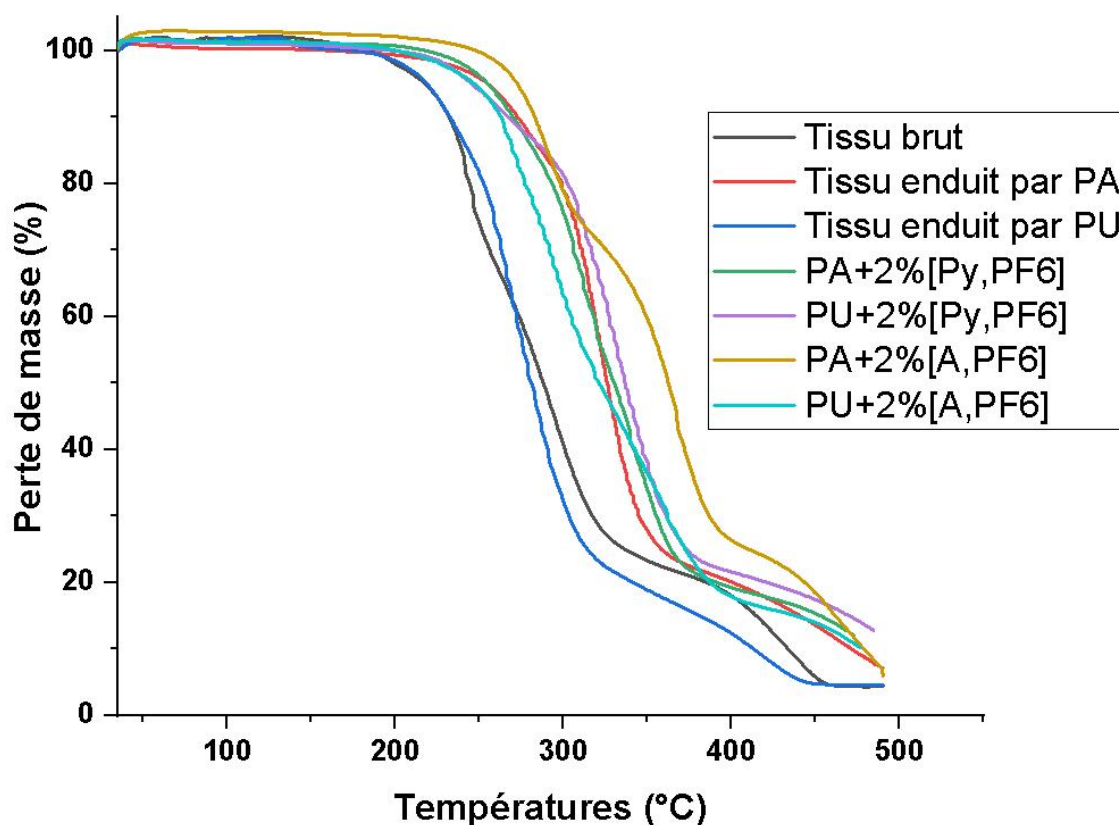


Figure 69: ATG du tissu brut et des tissus enduits

L'étude de la stabilité thermique des échantillons produits a été réalisée par analyse thermogravimétrique dans un appareil Versatherme HM. L'analyse est réalisée sous une zone avec une température de 500°C et une vitesse de chauffage de 20°C/min.

Tableau 21: Données de l'ATG du tissu brut et des tissus enduits

Échantillons	T_{10%} (°C)	T_{max1} (°C)	Résidu à T_{max1} (%)	T_{max2} (°C)	Résidu à T_{max2} (%)	Résidu à 484,5 °C (%)
Tissu brut	227,7	329,3	26,87	442,6	7,35	4,32
Tissu enduit par PA	272,7	339,1	34,28	416,6	18,28	8,03
Tissu enduit par PU	230,9	304,8	29,38	412,2	10,06	4,6
PA+2% [Py, PF₆]	267,6	352,9	31,82	402,5	19,11	11,95
PU+2% [Py, PF₆]	266,2	352,9	34,14	401,7	21,26	13,07
PA+2% [A, PF₆]	281,3	316,7	72,87	395,4	25,49	8,34
PU+2% [A, PF₆]	262,	358,4	75,49	400,1	17,15	10,33

Dans le cas du mélange coton-polyester vierge, la décomposition se déroule en trois étapes. La première étape de dégradation se situe entre 262,9°C et 314,3°C en raison de la décomposition des produits volatils producteurs de coton et des carbones aliphatiques. La seconde étape de dégradation a lieu entre 341,8°C et 391,2°C du fait de la décomposition du polyester qui est une étape de dépolymérisation. La troisième étape de dégradation a lieu entre 403,2°C et 451,2°C et est due à une réaction de carbonisation du coton et du polyester [213].

La figure 70 et le tableau 20 montrent la différence de stabilité thermique entre les tissus vierges et enduits. Le résidu du tissu vierge à T = 485,5°C est de 4,32 %. En revanche, les résidus de tissus enduits par le polyacrylate (PA), avec PA + 2 % [Py, PF₆] et PA + 2 % [A, PF₆] sont

respectivement de 8,03 %, 11,95 % et 8,34 % et les résidus traités au Polyuréthane et PU + 2 % [Py, PF₆] et PU + 2 % [A, PyPF₆] sont respectivement de 4,6 %, 13,07 % et 10,33 %.

Le tableau 20 montre que la stabilité thermique des tissus enduits de liquides ioniques PF₆⁻ mélangés à des polymères a été améliorée par rapport au tissu vierge et aux tissus enduits de polymères. L'augmentation de la stabilité thermique est attribuée à l'ajout de l'additif ignifuge PF₆⁻ qui pourrait catalyser la formation d'une couche de carbone et jouer un bon rôle dans l'isolation thermique et l'isolation à l'oxygène à un stade précoce du développement du feu [214].

Les résultats de l'analyse TG démontrent que le traitement des tissus mélangés coton/polyester par la méthode d'enduction à la racle utilisant des polymères (PU, PA) mélangés à 2 % de liquides ioniques ([Py, PF₆] ; [A, PF₆]) améliore la stabilité thermique des échantillons, en particulier les échantillons qui sont revêtus des polymères + Nouveaux liquides ioniques (PF₆⁻) présentent la meilleure finition pour la protection des tissus de sa dégradation thermique.

IV.6 Test de solidité au lavage

Les résultats du test de lavage sont rapportés dans le tableau 21. Pour les échantillons lavés, les propriétés ignifuges ont diminué par rapport aux tissus non lavés. Les tissus enduits de PU + [Py, PF₆] et PU + [A, PF₆] ont été brûlés à 20 s après 12 cycles de lavage, tandis que les tissus enduits de PA + [Py, PF₆] ont brûlé après 9 cycles de lavage et le tissu enduit de PA + [A, PF₆] brûle après 8 cycles de lavage. La diminution de la propriété ignifuge des tissus enduits après les cycles de lavage est due à l'absence de PF₆⁻[208]. Ensuite, le tissu traité avec le polymère + liquide ionique conserve la propriété ignifuge jusqu'à 12 cycles de lavage. Ce nombre de cycles de lavage que nous avons atteint est le meilleur de tous les travaux antérieurs effectués jusqu'à présent et il se résume au revêtement méthode utilisée.

Tableau 22: Résultats de test de lavage des tissus non traités et traités

Echantillons	Concentration des liquides ioniques dans le polymère (%)	Cycle de lavage	Temps de la flamme (s)	Temps de flambage (s)
PA+[Py,PF ₆]	2	9	20	190
PU+[Py,PF ₆]	2	12	20	122
PA+[A,PF ₆]	2	8	20	132
PU+[A,PF ₆]	2	12	20	194

IV.7 Test d'hydrophobicité

Le test d'hydrophobicité a été employé pour confirmer la caractéristique hydrophobe des tissus, qu'ils soient traités ou non. Les images ont été capturées 10 minutes après l'application d'une goutte d'eau à la surface des échantillons.

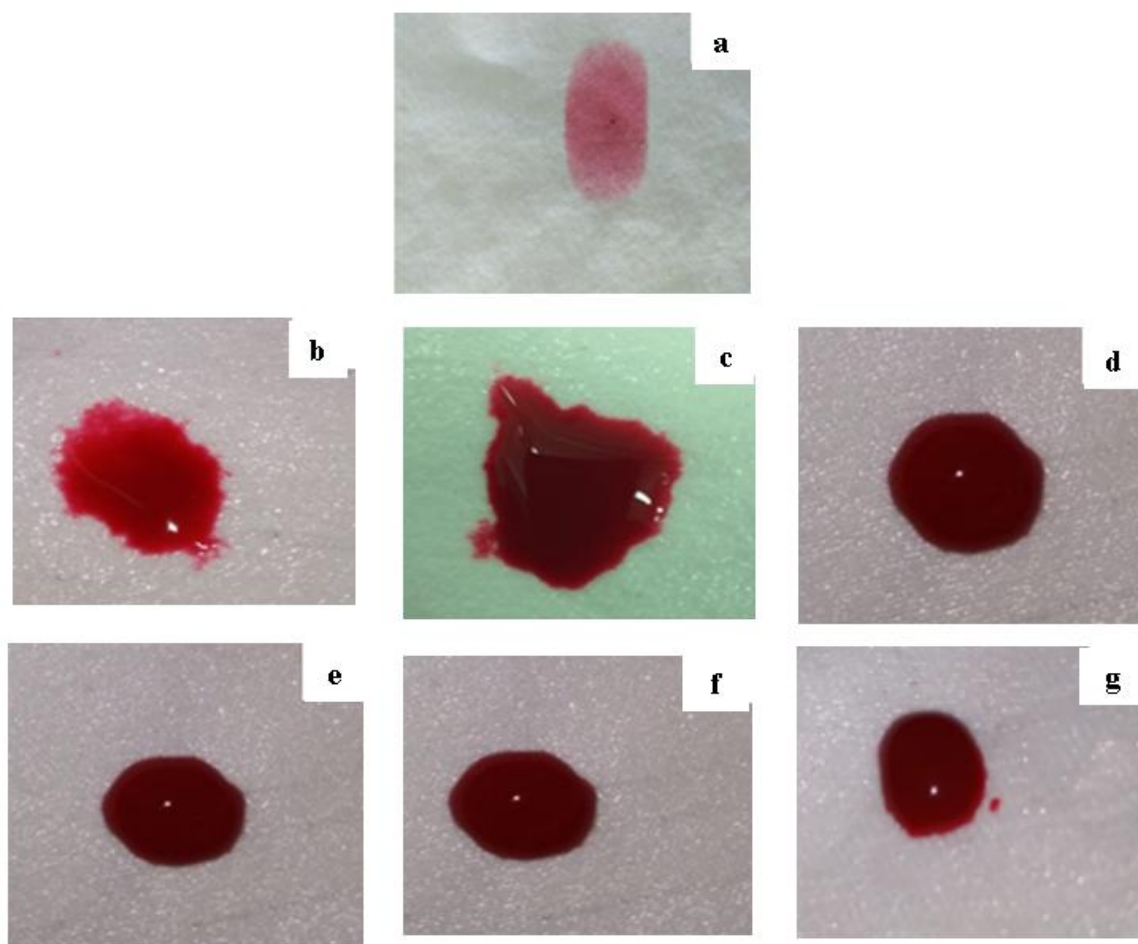


Figure 70: Résultats de test d'hydrophobicité de : (a) Tissu brut, (b) Tissu enduit par PU, (c) Tissu enduit par PA, (d) PU+[A,PF₆], (e) PA+[A,PF₆], (f) PU+[Py,PF₆], (g) PA+[Py,PF₆]

D'après la figure 71, il est possible d'observer que dans le cas d'un tissu non traité, la goutte est instantanément absorbée, indiquant l'hydrophilie de l'échantillon brut due à la présence abondante de groupes hydroxyles en surface. Pour les tissus traités avec des polymères (PU, PA), la goutte commence à se propager après 2 minutes. En revanche, dans les tissus traités avec des polymères mélangés à des liquides ioniques ([A, PF₆], [Py, PF₆]), la goutte d'eau ne s'évacue pas pendant plus de 10 minutes. Les petites gouttelettes sphériques observées à la surface des échantillons traités avec nos nouveaux liquides ioniques confirment que [A, PF₆] et [Py, PF₆] confèrent une propriété hydrophobe au mélange coton/polyester initialement hydrophile.

IV.8 Test de mouillage (Douchette)

Le test de pluie a été réalisé pour étudier la résistance à l'eau des échantillons revêtus sans exercer de pression [215]. Les résultats de ce test sur les tissus vierges et enduits sont montrés dans la figure 73 et les valeurs correspondantes sont regroupées dans le tableau 24.

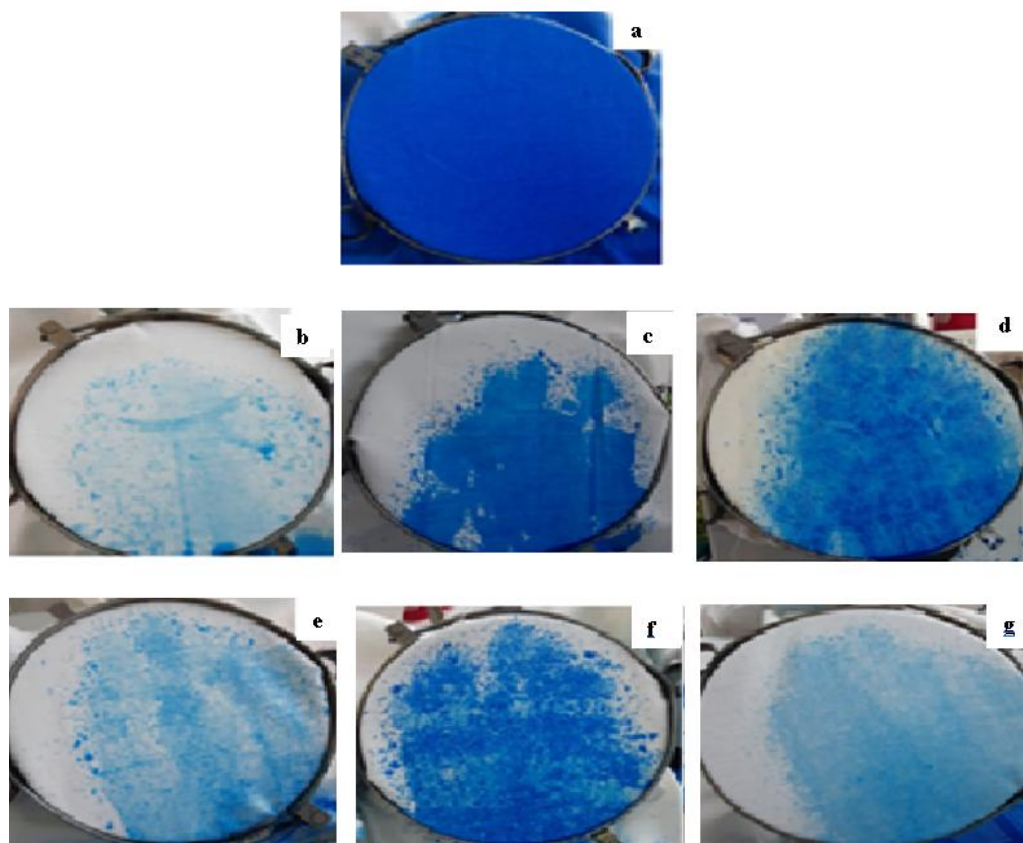


Figure 71: Résultats de test de mouillage de : (a) Tissu brut, (b) Tissu enduit par PU, (c) Tissu enduit par PA, (d) PU+[A,PF₆], (e) PA+[A,PF₆], (f) PU+[Py,PF₆], (g) PA+[Py,PF₆]

Tableau 23: Le pourcentage d'eau absorbée par les tissus non traités et les tissus traités

Echantillons	Masse avant le test (g)	Masse après le test (g)	L'eau absorbée (%)
Tissu brut	8.16	21.23	160.17
Tissu enduit par PA	27.96	33.84	21.03
Tissu enduit par PU	29.10	36.3	24.74
PA+[Py,PF₆]	21.13	24.47	21
PU+[Py,PF₆]	23.22	25.12	15.80
PA+[A,PF₆]	23.15	27.86	20.34
PU+[A,PF₆]	25.82	29.10	12.70

Les résultats trouvés ont été interprétés selon la description donnée au paragraphe II.3.3 (figure 65). Ces résultats montrent que le tissu vierge appartient au rang 0, ce qui signifie qu'il n'y a pas de mouillage. Alors que les échantillons enduits uniquement de polymères (PU, PA) et de polymères + [A, PF₆] appartiennent au rang 50 (ISO 1), pour ceux enduits de PU + [Py, PF₆] appartiennent à 80 (ISO 3) ; ce qui signifie qu'il y a des mouillages et pour ceux enduits de PA + [Py, PF₆], ils appartiennent à 70 (ISO 2), ce qui signifie qu'il y a un mouillage partiel. Pour confirmer les résultats précédents, un calcul du pourcentage d'eau absorbée par les tissus vierges et enduits a été effectué. Le tissu vierge a absorbé 160,17 % de l'eau et les tissus enduits par PA et PU ont absorbé respectivement 21,03 % et 24,74 % de sorte que le pourcentage d'absorption d'eau a diminué pour les échantillons enduits de polymères. (PU, PA) + liquides ioniques ([A, PF₆], [Py, PF₆]) selon le tableau 22. Les résultats trouvés montrent que les tissus n'absorbent pas un grand pourcentage d'eau après traitement avec des polymères mélangés à des liquides ioniques par rapport aux tissus bruts et aux tissus traités avec des polymères. Nos nouveaux liquides ioniques donnent un effet hydrophobe aux tissus.

V. Fonctionnalisations des matériaux textiles par AMP-HAp pour des propriétés ignifuges et antibactériennes.

La fonctionnalisation a été réalisée par la méthode d'enduction au couteau utilisant du polyacrylate (PA) avec de la poudre composite AMP-HAp autant qu'un retardateur de flamme non toxique, pour conférer aux matériaux textiles (coton/polyester) une résistance à la flamme et une activité antibactérienne. Les produits finaux ont été analysés par microscopie électronique à

balayage (SEM) pour étudier la morphologie du textile, test de résistance à la traction pour étudier l'impact du revêtement sur la flexibilité du textile, puis, la propriété ignifuge des matériaux textiles a été confirmée par le test de combustion verticale, la stabilité thermique par analyse thermogravimétrique (ATG), et finalement le test d'activité antibactérienne pour étudier la zone d'inhibition des matériaux textiles traités.

V.2 Formulation d'enduction

Les hydroxyapatites fonctionnalisés par différents pourcentages de l'aminotriméthylphosphonate (AMP-HAp) ont été ajoutées à la solution de PA. Le mélange du polymère et 2% de AMP-HAp est agité pendant 5 min, par un agitateur mécanique avec une vitesse minimale de 250 rpm, jusqu'à obtention d'une solution homogène. Afin d'appliquer ces formulations sur le textile, la viscosité de la solution doit être augmentée en ajoutant L'épaississant (HV 30) sous agitation jusqu'à l'obtention d'une pâte d'une viscosité d'environ 2800 cP. Les pâtes d'enduction préparées par le polymère avec de la poudre AMP-HAp ont été appliquées sur le mélange de 30% coton et de 70% polyester (30cm×30 cm) par le procédé d'enduction par racle (méthode directe) et avec une épaisseur de 0,3 mm. Après l'application de la pâte d'enduction sur les différents supports textiles, les échantillons doivent passer par l'étape du séchage 120°C dans une rame (la thermo-réticulation du polymère) pendant 230s pour assurer une bonne adhésion entre le film du polymère et le support textile.

V.2 Etude de la morphologie

Pour examiner la morphologie des divers substrats textiles revêtus de polymère contenant de la poudre de phosphate naturel à différentes concentrations, une analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée.

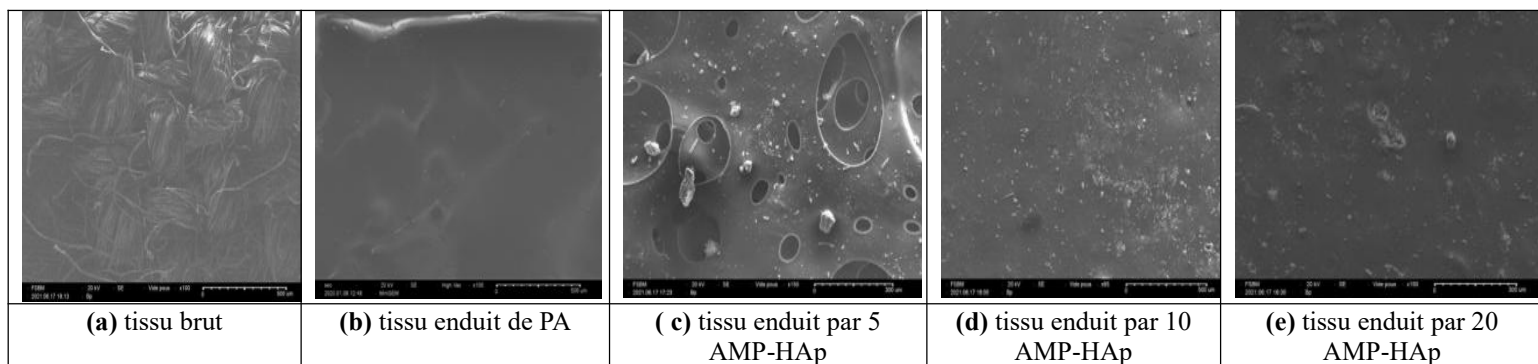


Figure 72: Image de MEB du tissu brut et des tissus enduits

Les propriétés de surface des substrats textiles, avant et après l'enduction par PA et PA+AMP-HAp, ont été scrutées au microscope électronique à balayage (MEB) afin de déterminer l'impact de l'enduction sur la morphologie des fibres.

Les modifications topologiques éventuelles des fibres après le revêtement sont illustrées dans la figure 72. Comme le montrent les images de cette figure, la surface des substrats textiles non traités semble lisse, et la séquence des fibres est très claire. Le tissu enduit uniquement avec le polymère PA présente une couverture de surface lisse due au film mince et transparent formé par le polymère. Lorsque différentes concentrations de AMP-HAp ont été ajoutées au polymère, des agglomérations ont été observées. Ces agglomérations diminuent avec l'augmentation de la concentration de AMP, ce qui est attribuable à la réduction de la taille des particules de AMP-HAp avec l'augmentation du taux de greffage, comme indiqué par les résultats de l'analyse de diffusion dynamique de la lumière (DLS).

V.3 Propriétés mécaniques

La résistance à la traction d'un substrat textile fait partie des propriétés physiques qui doivent être étudiées pour son impact sur les performances du tissu lors de son utilisation. Pour étudier l'effet de l'application du polymère chargé en AMP-HAp sur les propriétés mécaniques des textiles enduits, nous avons étudié la résistance à la traction et l'allongement à résistance maximale d'échantillons non traités et enduits.

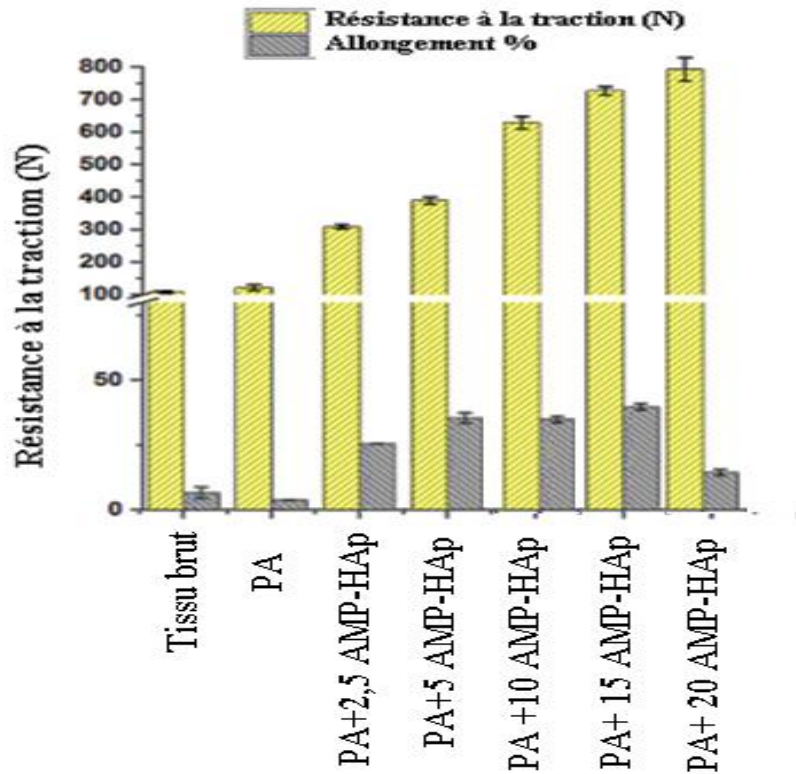


Figure 74: Résistance à la traction et allongement des tissus non traités et enduits

Comme le montre le graphique de la figure 74, en appliquant le polymère chargé avec du AMP-HAp, on constate une forte amélioration de la résistance à la traction des échantillons enduits, qui arrive à une force maximale de 792 N pour PA+20 AMP-HAp, et une bonne amélioration de résistance de la matrice polyacrylate avec un allongement de 35,4 % dû à sa structure au film élastique du polymère appliqué sur la surface du textile.

V.4 Test de flamme

Pour confirmer que les composites AMP-HAp accordent la propriété ignifuge au mélange de tissu COT/PES, un test de flamme verticale a été effectué (figure 75).



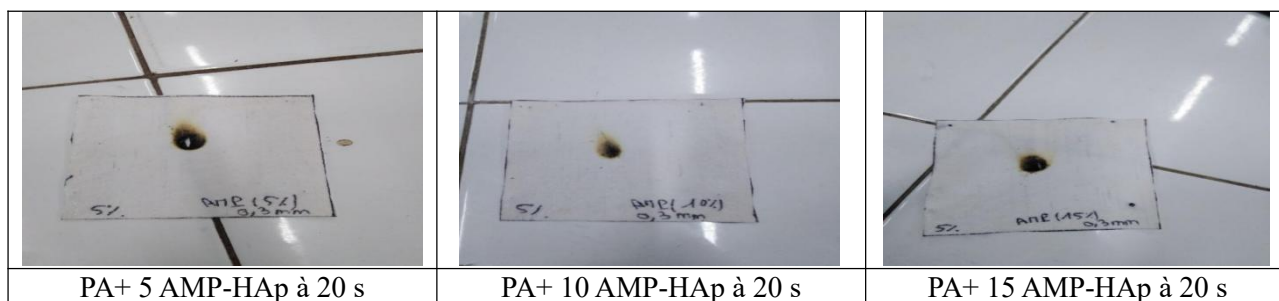


Figure 75: Test de flamme verticale des tissus non traités et des tissus enduits

D'après la figure 75, le mélange coton-polyester enduit PA et AMP-HAp a une grande résistance au feu. le tissu brut brûle à 5s sans résidu, et le tissu enduit par PA brûle à 10s sans résidu. En revanche, les tissus enduits par PA mélangé avec HAp-AMP de différents taux de greffage ne brûlent pas même en augmentant le temps de flamme à 20s et avec un résiduel de 98%, pour PA+15 AMP-HAp.

Ces résultats confirment que les AMP-HAp donnent une propriété ignifuge aux matériaux textiles. Les composites élaborés peuvent former une couche de carbone qui peut être due aux halogènes de phosphores libres qui forment une barrière thermique efficace pour protéger les matériaux textiles de l'irradiation thermique. Ceci nous permet de conclure que les tissus enduits AMP-HAp deviennent ignifuges comme indiqué dans la figure 75.

V.5 Analyse thermogravimétrique

L'évaluation de la stabilité thermique des échantillons produits a été effectuée à l'aide d'une analyse thermogravimétrique réalisée dans un appareil Versatherme HM. Les analyses thermiques ont été menées sur une plage de température allant de la température ambiante à 500°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. La figure 76 illustre la courbe de l'analyse thermogravimétrique des tissus enduits de PA mélangé à AMP-HAp avec différents taux de greffage.

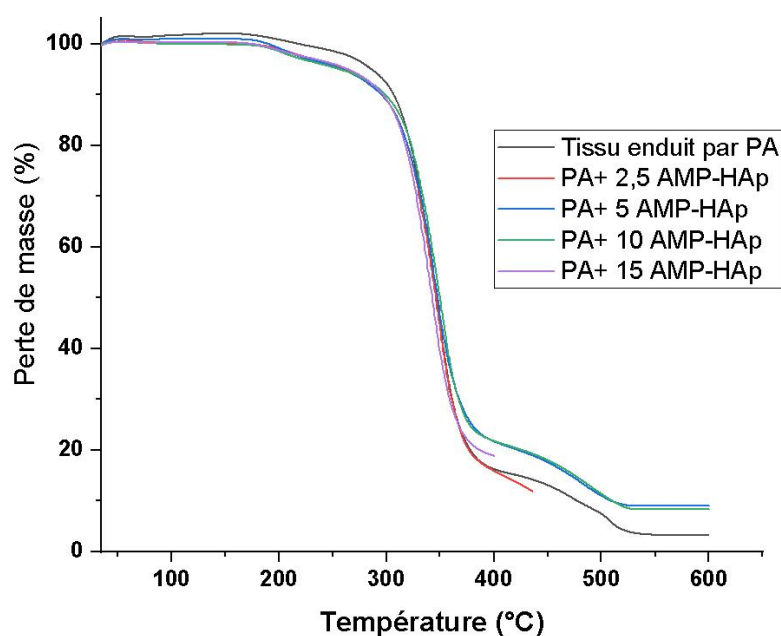


Figure 76: Résultats de l'ATG des tissus non traités et les tissus traités

Selon la figure 76, les courbes présentent des similitudes marquées. Les pertes de masse enregistrées dans la plage de température allant de la température ambiante à 200 °C pour les divers échantillons sont dues à la désorption des eaux de surface [216]. La deuxième perte de masse dans la plage de 200 à 600°C résulte de la dégradation de la matière organique de l'aminophosphonate pour les revêtements par AMP-HAp et du polyacrylate pour le tissu enduit par PA. Les résidus sont de 3,28% et 25% pour le tissu enduit par PA, et le tissu enduit par 15 AMP-HAp à une température de 500 °C, respectivement. Pour les matériaux textiles enduits par AMP-HAp à faible taux de greffage, une perte de masse importante a été observée, attribuable au comportement combustible du polymère utilisé [217].

V.6 L'activité antibactérienne

L'activité antibactérienne des composites AMP-HAp, comportant différents pourcentages d'AMP, ainsi que des composites AMP-HAp mélangés avec du polyacrylate (PA), a été évaluée. Après la fonctionnalisation des textiles avec AMP-HAp et le PA, un autre essai d'activité antibactérienne a été réalisé sur le tissu brut et les tissus revêtus d'AMP-HAp. Les deux essais ont été conduits en utilisant la méthode de diffusion par disque contre trois bactéries pathogènes : *Escherichia coli* (E. coli), *Staphylococcus aureus* (S. aureus) et *Pseudomonas aeruginosa* (P. aeruginosa). Les souches bactériennes ont été cultivées à 37 °C pendant 18 heures dans un bouillon Mueller-Hinton (MHB),

atteignant une turbidité standard de 0,5 McFarland. Ensuite, des cultures bactériennes (100 μ L, 108 UFC/mL) ont été étalées sur des plaques de gélose Mueller-Hinton. Les échantillons colloïdaux ont été appliqués sur des disques de papier filtre stérilisés (6 mm de diamètre), qui ont été disposés sur la gélose Mueller-Hinton préalablement inoculée. Les plaques inoculées ont ensuite été incubées à 37 °C pendant 24 heures. L'éthanol a servi de contrôle négatif, tandis que la tétracycline (30 μ g/disque) a été utilisée comme contrôle positif. Tous les essais de diffusion sur disque ont été effectués en triple, et les diamètres (mm) des zones d'inhibition ont été mesurés après l'incubation

Tableau 24: Diamètres de zone d'inhibition des composites AMP-HAp et de AMP-HAp+PA

Echantillon	Diamètre de la zone d'inhibition (mm)		
	E. coli	P. aeruginosa	S. aureus
HAp	NIL	NIL	NIL
10 AMP-HAp	NIL	NIL	NIL
20 AMP-HAp	NIL	NIL	NIL
HAp+PA	10	18	5
10 AMP-HAp+PA	15	26	10
20AMP-HAp+PA	19	30	13
Control	NIL	NIL	NIL

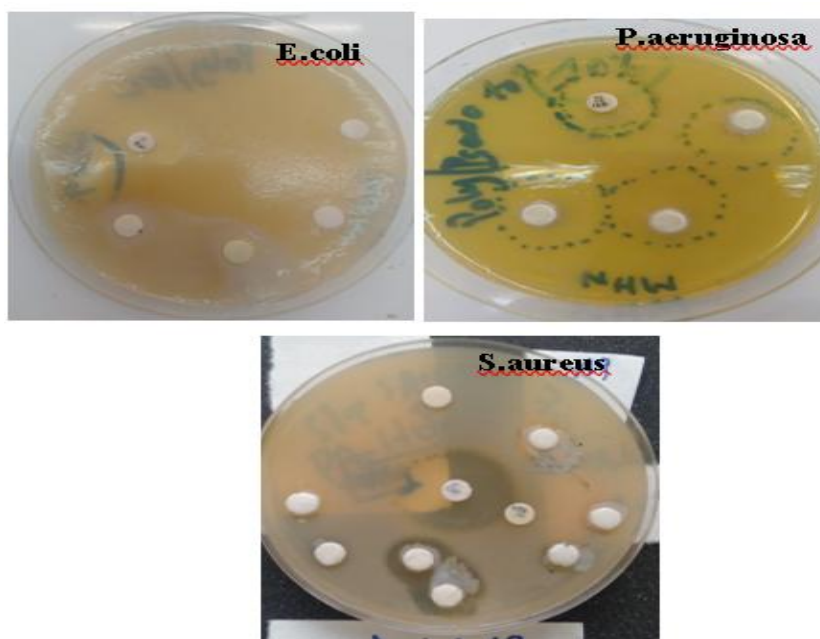


Figure 77: Photos de l'activité antibactérienne des matériaux préparés

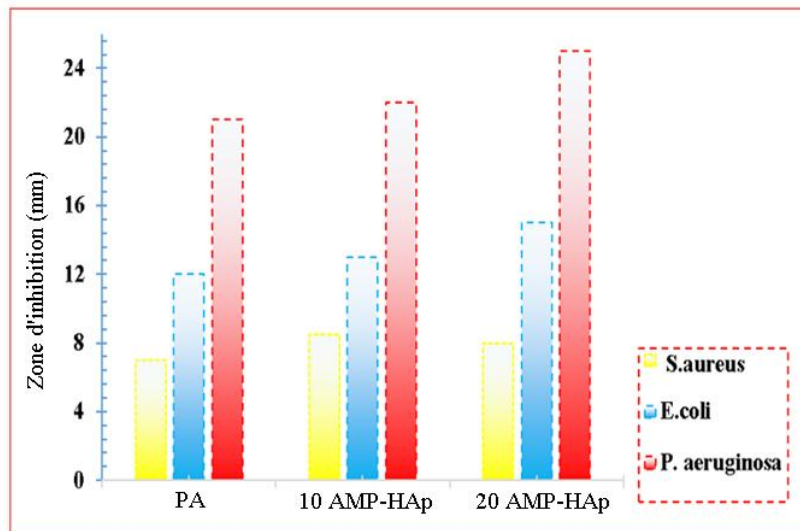


Figure 78: Zone d'inhibition des tissus préparés contre E. coli, P. aeruginosa and S. aureus

Tableau 25: Diamètres de zone d'inhibition de tissu non traités et des tissus traités

Echantillons	Diamètre de la zone d'inhibition (mm)		
	E. coli	P. aeruginosa	S. aureus
Tissu brut	Néant	Néant	Néant
Tissu enduit par PA	12	21	7
Tissu endui par PA+ 10 AMP-HAp	13	22	8.5
Tissu enduit par PA+ 20 AMP-HAp	15	25	8

L'activité antibactérienne des échantillons préparés contre E. coli, P. aeruginosa et S. aureus est illustrée dans les figures 77 et 78. Les diamètres des zones d'inhibition des échantillons élaborés contre les trois bactéries sont répertoriés dans les tableaux 23 et 24.

Aucune zone d'inhibition n'a été observée pour le HAp, suggérant une absence d'effet sur l'activité antibactérienne. En revanche, les échantillons de PA+AMP-HAp, avec différents taux de greffage, ont présenté des zones d'inhibition. Selon le tableau 24, PA+20 AMP-HAp a affiché la zone d'inhibition la plus importante, mesurant 30 mm. Concernant le tissu brut en coton/polyester, aucune zone d'inhibition n'a été détectée. En revanche, le tissu revêtu de polyacrylate a présenté une zone d'inhibition de 21 mm contre P. aeruginosa, soulignant ainsi l'influence significative du PA sur l'activité antibactérienne des tissus.

Les composites AMP-HAp avec différents taux de greffage, ainsi que les tissus fonctionnalisés par 10 AMP-HAp+PA et 20 AMP-HAp+PA, ont exhibé une zone d'inhibition significativement étendue pour les deux bactéries (*E. coli* et *P. aeruginosa*). Cette activité antibactérienne pourrait résulter de la présence de biomolécules dans les échantillons [216], lesquelles inhibent les enzymes essentielles à la croissance et à la réplication bactériennes. De plus, l'effet du PA a démontré une capacité inhibitrice contre des bactéries telles que *S. aureus* et *E. coli* [218].

À mesure que le pourcentage d'AMP dans l'apatite augmente, la cristallinité de HAp diminue, conduisant à une augmentation de la surface de l'apatite. Cette augmentation favorise potentiellement la formation de liaisons avec des micro-organismes, entraînant ainsi la mort cellulaire [219]. La taille ne semble pas être le facteur prédominant, soulignant l'importance d'accorder une attention particulière aux autres propriétés physico-chimiques des nanoparticules lors de l'exploration de leurs mécanismes antibactériens [220].

Les échantillons PA + 20 AMP-HAp et le tissu enduit de PA mélangé avec 20 AMP-HAp ont démontré une activité antibactérienne plus élevée contre les bactéries gram-négatives et gram-positives par rapport aux échantillons PA + 10 AMP-HAp et au tissu enduit de PA + 10 AMP-HAp. Cette observation peut être attribuée au zêta potentiel des échantillons, qui exerce une influence significative sur l'adhésion bactérienne. Des études récentes ont révélé que le zêta potentiel des nanoparticules joue un rôle crucial dans l'adhésion bactérienne en raison de l'attraction électrostatique entre les nanoparticules chargées positivement et la membrane cellulaire bactérienne chargée négativement. Les nanoparticules portant une charge de surface positive sont plus enclines à adsorber la surface bactérienne, contrairement à celles chargées négativement [221].

Malgré le zêta potentiel négatif mesuré à -47,5 mV pour le PA + 20 AMP-HAp, ce matériau présente une activité antibactérienne très forte. Les résultats des tests antibactériens ont souligné que l'AMP-HAp a montré la meilleure activité inhibitrice contre les bactéries testées, tout en présentant le paramètre de stabilité des colloïdes le plus élevé parmi les échantillons testés. Ces études suggèrent que l'activité antibactérienne des échantillons peut être influencée par leur charge de surface (zêta potentiel).

.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé des nouveaux liquides ioniques à base de PF_6^- , et les composites AMP-HAp comme retardateurs de flamme écologiques pour les matériaux textiles. La fonctionnalisation de mélange de 30% coton et de 70% polyester a été effectuée par la méthode d'enduction directe, en utilisant le polyuréthane (PU) et le polyacrylate (PA) comme des résines de revêtement. Les tests mécaniques des tissus non traités et des tissus traités ont approuvé que l'ajout des charges à la surface des tissus n'affecte plus l'allongement et la résistance à la traction des tissus fonctionnalisés. Le test de la flamme vertical a montré que les tissus traités par PF_6^- et AMP-HAp ont une propriété ignifuge, et cela est dû à la présence du phosphore autant qu'halogène libre. Les tests d'hydrophobicité et de mouillage ont confirmé la propriété hydrophobe des matériaux textiles traités par les nouveaux liquides ioniques. L'activité antibactérienne, montre que les tissus enduits par AMP-HAp ont une zone d'inhibition très élevée contre différentes souches, ce qui confirme que le tissu COT/PES fonctionnalisé par AMP-HAp a une propriété antibactérienne.

Conclusion générale

Ce manuscrit s'inscrit dans la continuité des travaux de recherche menés au Laboratoire de chimie appliquée des matériaux, axés sur l'exploration des propriétés physico-chimiques des matériaux apatitiques écologiques. Notre principal objectif était la modification de la surface des hydroxyapatites poreuses en utilisant divers matériaux pour créer des bio-composites. Au fil de cette étude, nous avons démontré la faisabilité d'obtenir des apatites dotées de surfaces fonctionnalisées, constituées de fines particules présentant des surfaces spécifiques considérables. Ces apatites fonctionnalisées ont été exploitées dans le contexte d'objectifs environnementaux.

Initialement, diverses apatites ont été synthétisées à partir de phosphate naturel via la méthode de coprécipitation. Les analyses par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge ont révélé que le matériau ainsi obtenu présente une structure cristalline d'hydroxyapatite. Les Caractérisations par BET et ATG ont corroboré une surface spécifique d'environ 120 m²/g, ainsi qu'une dégradation thermique lente et stable, respectivement. Par la suite, l'hydroxyapatite élaborée a été greffée avec différents pourcentages d'aminotriméthylphosphonate (AMP) pour servir d'agents retardateurs de flamme. L'analyse de AMP-HAp par diffusion dynamique de la lumière a révélé une diminution de la taille des particules avec l'augmentation du taux de greffage, et l'analyse du zêta potentiel a souligné que la charge négative à la surface améliore la bio-activité des nanoparticules. Les analyses par DRX et IR ont indiqué que l'incorporation de divers pourcentages d'AMP n'a entraîné aucune altération de la structure apatitique. La stabilité thermique de AMP-HAp a été confirmée par une analyse thermogravimétrique. Ensuite, un système mixte de HAp-TiO₂ a été élaboré pour des applications photochimiques. L'analyse par DRX a révélé une faible structure cristalline du système mixte, composé d'une phase unique caractéristique de celle de HAp. Une augmentation de la surface spécifique de 120 m²/g pour HAp à 357 m²/g pour 4TiHAp a été confirmée par la méthode BET.

Ensuite, nous avons préparé des bio-adsorbants (HAp-cellulose) avec différents pourcentages en mole, en utilisant des matériaux écologiques. Premièrement, la cellulose a été extraite des fibres de coton naturel par la méthode de débouillissage et blanchiment, après une dissolution de la cellulose et HAp par une attaque alcaline, le bio-composite HAp-cellulose a été obtenu. L'analyse par DRX, donne des pics caractéristiques de la cellulose de type II, ainsi que des pics de structure

hexagonale cristalline d'hydroxyapatite ont été observés. L'analyse thermogravimétrique a montré que le bio-composite HAp-cellulose est stable thermiquement.

L'application environnementale des divers matériaux élaborés a été réalisée en tenant compte des propriétés spécifiques des systèmes mixtes et des bio-composites. Des expériences d'adsorption du chrome (VI) par le bio-composite HAp-cellulose ont été menées en examinant l'effet de la masse, de la concentration initiale de Cr (VI) et du temps de contact. Une concentration initiale en Cr^{6+} de 80 ppm et une masse de HAp-cellulose de 0,2 g ont été utilisées, la solution étant agitée pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre. Les modèles cinétiques lagrangiens ont démontré que le processus d'adsorption de Cr (VI) par HAp-cellulose suit le modèle du pseudo-deuxième ordre, indiquant que le taux d'adsorption du bio-composite est directement proportionnel au carré du nombre de sites vacants. L'élimination de Chrome (VI) par adsorption classique a été ajustée avec le modèle isotherme Freundlich, confirmant ainsi une adsorption multicouche sur des surfaces hétérogènes de HAp-cellulose. Une représentation théorique du processus d'adsorption de chrome (VI) par HAp-cellulose a été effectuée à l'aide du logiciel Design Expert 11. Cette étude théorique a démontré que le modèle expérimental quadratique est significatif, avec des valeurs optimales de la masse de l'adsorbant, de la concentration initiale du polluant et du temps de contact à 0,102 g, 138,115 ppm et 164,88 min, respectivement, pour une élimination de 77,96% de Cr^{6+} .

Autrement, la mise en place des procédés capable d'éliminer les entités organiques non-biodégradables est nécessaire. Pour cela une étude de photo-dégradation de BM sur irradiation UV et solaire par le système mixte HAp-TiO₂ a été effectuée. La dynamique du processus de dégradation du bleu de méthylène (BM) à l'aide des composites xTiHAp indique que le phénomène suit le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre. Ce résultat met en évidence l'affinité particulière de TiHAp pour le BM. L'analyse isotherme révèle que l'adsorption suivie de la photodégradation du BM par xTiHAp s'ajuste parfaitement au modèle de Freundlich, indiquant ainsi que l'élimination du BM se produit sur une couche hétérogène de xTiHAp. De plus, la dégradation photocatalytique du BM augmente proportionnellement avec la concentration croissante d'oxyde de titane (TiO₂) jusqu'à 40 % en masse. La facilité de transfert d'électrons entre les électrons CB de TiO₂ et le niveau de Fermi de HAp, qui à son tour limite la recombinaison électron-trou, est la principale cause de la photo-dégradation accrue de BM sous irradiation UV et solaire.

Finalement, différentes pâtes ont été préparées avec 2% de liquides ioniques ([Py, PF₆]; [A, PF₆]) mélangés avec du polyacrylate, du polyuréthane et 2% de AMP-HAp mélangé avec PA et elles ont été appliquées séparément sur les tissus mélangés COT / PES par la méthode d'enduction par racle. Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour étudier la morphologie des tissus bruts et enduits. L'évaluation mécanique, conforme à la norme NF EN ISO 13934-1 : 2013, a révélé que la résistance à la traction des tissus, enduits de 2% de PF₆⁻ et AMP-HAp, n'a pas été altérée suite à l'ajout des charges. L'analyse thermogravimétrique de la stabilité thermique des tissus bruts comparée à celle des tissus enduits de polymères, de liquides ioniques, et du composite AMP-HAp, démontre une amélioration de la stabilité thermique des tissus enduits par rapport à celle des tissus non traités. La propriété de résistance à la flamme est déterminée par un test de flamme verticale selon la norme ISO 6940:2004 (F), ce test montre que le tissu brut brûle après 5s mais les tissus enduits uniquement avec des polymères (PU, PA) brûlent après 10s, par contre, les tissus enduits de polymères + liquides ioniques PF₆⁻ et les tissus enduits avec PA+AMP-HAp ne brûlent même pas en augmentant le temps de flamme jusqu'à 20s, avec un résidu de 98% pour PU+2% [Py, PF₆] et pour PA+15 AMP-HAp. Ces résultats confirment que les tissus traités ont une propriété ignifuge.

Ensuite, le test de solidité au lavage selon la norme ISO105-C06 : 2010 montre que la propriété ignifuge des tissus enduits de polymères + liquides ioniques diminue après 12 cycles de lavage et cette diminution est due à l'absence de PF₆⁻ à la surface des tissus. Le test d'hydrophobicité a été utilisé pour étudier la propriété hydrophobe du tissu vierge et des tissus enduits, ce test montre que la goutte d'eau déposée à la surface des tissus enduits de polymères+PF₆⁻ n'est pas immergée pendant une durée supérieure à 10 minutes. Pour confirmer la résistance à l'eau des tissus enduits, un test de douchette selon la norme AATCC 22-2005 est utilisé, ce dernier montre que la capacité d'absorption d'eau a été réduite de 160,17% pour le tissu vierge à 12,70% pour le tissu enduit PU+ [A, PF₆]. A partir de ces résultats, nous avons confirmé que les tissus traités avec les liquides ioniques ont une bonne propriété de résistance à l'eau. L'activité antibactérienne de tissu brut et des tissus enduits par AMP-HAp de différents pourcentages de AMP a été réalisée contre trois bactéries pathogènes : *Escherichia coli* (E. coli), *Staphylococcus aureus* (S. aureus) et *Pseudomonas aeruginosa* (P. aeruginosa), en utilisant la solide méthode de diffusion par disque moyen. Le tissu enduit par 20 AMP-HAp a montré une activité antibactérienne plus élevée contre les gram-négatifs et les gram-positifs par rapport au tissu enduit par 10 AMP-HAp. Cela peut être dû au zêta potentiel des échantillons qui a une forte influence sur l'adhésion bactérienne. Malgré

la charge de surface négative de 20 AMP-HAp mise en évidence par le potentiel zêta ($z = 47,5$ mV), ce matériau montre une très forte activité contre les interrogations. Les résultats des tests antibactériens ont mis en évidence que la meilleure activité inhibitrice contre les bactéries testées a été obtenue pour les tissus enduits par AMP-HAp, qui s'est également avéré avoir le paramètre de stabilité des colloïdes le plus élevé parmi les échantillons testés. Généralement, les chercheurs ont du mal à conserver les propriétés mécaniques des matériaux textiles après la fonctionnalisation ce qui n'est pas le cas dans notre travail. Le traitement avec les polymères mélangés à des liquides ioniques et de AMP-HAp n'affecte pas les propriétés mécaniques.

Comme perspective, nous allons essayer de préparer des biopolymères à base de ressources naturelles qui ont une biodégradabilité inhérente, puis fonctionnalisés pour des applications médicales. L'une des directions passionnantes pour ce domaine est l'interface croissante entre la biologie moléculaire et la chimie des polymères. Cette interface combine un contrôle puissant sur la structure des polymères avec les attributs fonctionnels des polymères, conduisant à des applications nouvelles et utiles pour ces types de biopolymères. Cette tendance est particulièrement évidente avec les polymères à base de protéines. Les applications initiales de ces types de matériaux issus de la bio-ingénierie se concentreront sur les besoins médicaux/pharmaceutiques en raison des coûts de production. Cependant, au fil du temps, à mesure que les outils de la biologie moléculaire seront optimisés, des applications à grand volume seront également réalisées à mesure que les coûts de production seront réduits de concert avec les augmentations attendues du coût des polymères synthétiques dérivés du pétrole.

Références bibliographiques:

- [1] A. Furukawa and Y. Tanaka, "Conversion of Nastrophites to Fibrous Strontium Apatites and Their Crystallographic Characterization," *Crystals*, vol. 12, no. 12, p. 1705, Nov. 2022, doi: 10.3390/cryst12121705.
- [2] A. B. Kanu, "Recent developments in sample preparation techniques combined with high-performance liquid chromatography: A critical review," *J. Chromatogr. A*, vol. 1654, p. 462444, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.chroma.2021.462444.
- [3] E. Fiume, G. Magnaterra, A. Rahdar, E. Verné, and F. Baino, "Hydroxyapatite for Biomedical Applications: A Short Overview," *Ceramics*, vol. 4, no. 4, pp. 542–563, Sep. 2021, doi: 10.3390/ceramics4040039.
- [4] M. Ibrahim, M. Labaki, J.-M. Giraudon, and J.-F. Lamonier, "Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 383, p. 121139, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121139.
- [5] S. Ramzan, "Synthesis, engineering and development of nano/micro antibacterial composites for drug delivery."
- [6] F. Hellal, S. El-Sayed, R. Zewainy, and A. Amer, "Importance of phosphate rock application for sustaining agricultural production in Egypt," *Bull. Natl. Res. Cent.*, vol. 43, no. 1, p. 11, Dec. 2019, doi: 10.1186/s42269-019-0050-9.
- [7] I. Gaafar, M. Hanfi, L. S. El-Ahll, and I. Zeidan, "Assessment of radiation hazards from phosphate rocks, Sibaiya area, central eastern desert, Egypt," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 173, p. 109734, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.apradiso.2021.109734.
- [8] M. H. Taha, A. M. Masoud, Y. M. Khawassek, A. E. M. Hussein, H. F. Aly, and E. Guibal, "Cadmium and iron removal from phosphoric acid using commercial resins for purification purpose," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 25, pp. 31278–31288, Sep. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09342-7.
- [9] "Le Phosphate au Maroc," *Centre Marocain de Conjoncture*. <https://www.cmconjoncture.com/conjoncture/actualites/le-phosphate-au-maroc> (accessed Jun. 08, 2023).
- [10] "Actualités," *OCP Group*. <http://www.ocpgroup.ma/fr/actualit%C3%A9s> (accessed Jun. 08, 2023).
- [11] "Phosphates et dérivés: les exportations bénéficient d'un important effet prix." <https://ecoactu.ma/phosphates/> (accessed Jun. 08, 2023).
- [12] X. Hou *et al.*, "Calcium Phosphate-Based Biomaterials for Bone Repair," *J. Funct. Biomater.*, vol. 13, no. 4, p. 187, Oct. 2022, doi: 10.3390/jfb13040187.
- [13] B. Priyadarshini, M. Rama, Chetan, and U. Vijayalakshmi, "Bioactive coating as a surface modification technique for biocompatible metallic implants: a review," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 7, no. 4, pp. 397–406, Oct. 2019, doi: 10.1080/21870764.2019.1669861.
- [14] E. Andrés Sastre *et al.*, "A new semi-orthotopic bone defect model for cell and biomaterial testing in regenerative medicine," *Biomaterials*, vol. 279, p. 121187, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.biomaterials.2021.121187.
- [15] S. Sagadevan *et al.*, "Recent advancements in polymer matrix nanocomposites for bone tissue engineering applications," *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 82, p. 104313, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.jddst.2023.104313.
- [16] I. Cacciotti, "Multisubstituted hydroxyapatite powders and coatings: The influence of the codoping on the hydroxyapatite performances," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 16, no. 5, pp. 1864–1884, Sep. 2019, doi: 10.1111/ijac.13229.

- [17] H. Zhou, L. Yang, U. Gbureck, S. B. Bhaduri, and P. Sikder, "Monetite, an important calcium phosphate compound—Its synthesis, properties and applications in orthopedics," *Acta Biomater.*, vol. 127, pp. 41–55, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.actbio.2021.03.050.
- [18] S. Adzila, M. Murad, and I. Sopyan, "Doping Metal into Calcium Phosphate Phase for Better Performance of Bone Implant Materials," *Recent Pat. Mater. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 18–47, Jan. 2012, doi: 10.2174/1874464811205010018.
- [19] T. M. Oliveira, F. C. B. Berti, S. C. Gasoto, B. Schneider, M. A. Stimamiglio, and L. F. Berti, "Calcium Phosphate-Based Bioceramics in the Treatment of Osteosarcoma: Drug Delivery Composites and Magnetic Hyperthermia Agents," *Front. Med. Technol.*, vol. 3, p. 700266, Jun. 2021, doi: 10.3389/fmedt.2021.700266.
- [20] M. Hafiz, T. Matsumoto, M. Okazaki, A. Nakahira, and T. Sohmur, "Biomimetic Fabrication of Apatite Related Biomaterials," in *Biomimetics Learning from Nature*, A. Mukherjee, Ed., InTech, 2010. doi: 10.5772/8777.
- [21] B. Charbonnier, "Développement de procédés de mise en forme et de Caractérisations pour l'élaboration de biocéramiques en apatites phosphocalciques carbonatées."
- [22] M. B. Sallek, "PROPRIETES STRUCTURALES D'HYDROXYAPATITES SILICATEES ET ELABORATION DES SYSTEMES COMPOSITES A BASE D'ORTHOPHOSPHATE D'ARGENT/HYDROXYAPATITE EN VUE D'APPLICATIONS PHOTOCATALYTIQUES ET ANTIBACTERIENNES".
- [23] A. Solhy *et al.*, "Bi-functional modified-phosphate catalyzed the synthesis of α - α' -(EE)-bis(benzylidene)-cycloalkanones: Microwave versus conventional-heating," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 336, no. 1–2, pp. 8–15, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.molcata.2010.11.032.
- [24] V. Uskoković, "Ion-doped hydroxyapatite: An impasse or the road to follow?," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 8, pp. 11443–11465, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.001.
- [25] A. Ressler, A. Žužić, I. Ivanišević, N. Kamboj, and H. Ivanković, "Ionic substituted hydroxyapatite for bone regeneration applications: A review," *Open Ceram.*, vol. 6, p. 100122, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.oceram.2021.100122.
- [26] S. L. Wong, C. Drouet, and A. Deymier, "Carbonate environment changes with Na or K substitution in biomimetic apatites," *Materialia*, vol. 29, p. 101795, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.mtla.2023.101795.
- [27] V. M. Wu, M. K. Ahmed, M. S. Mostafa, and V. Uskoković, "Empirical and theoretical insights into the structural effects of selenite doping in hydroxyapatite and the ensuing inhibition of osteoclasts," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 117, p. 111257, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.111257.
- [28] M. Gruselle, K. Tõnsuaadu, P. Gredin, and C. Len, "Apatites based catalysts: A tentative classification," *Mol. Catal.*, vol. 519, p. 112146, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.mcat.2022.112146.
- [29] P. Bačík *et al.*, "The REE-Induced Absorption and Luminescence in Yellow Gem-Quality Durango-Type Hydroxylapatite from Muránska Dlhá Lúka, Slovakia," *Minerals*, vol. 10, no. 11, p. 1001, Nov. 2020, doi: 10.3390/min10111001.
- [30] D. V. Deyneko *et al.*, "«Ellestadite»-type anionic $[\text{PO}_4]^{3-} \rightarrow [\text{SO}_4]^{2-}$ substitutions in β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ type compounds: A new route to design the inorganic phosphors," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 16, pp. 24012–24020, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.05.077.
- [31] I. Demnati, "Développement et Caractérisations de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux," 2011, doi: 10.13140/2.1.3720.5280.
- [32] M. B. Baaziz, M. Azdouz, M. Azrour, B. Manoun, and M. El Amraoui, "Elaboration, Vibrational Study and Thermal Behavior of Lacunar Apatites $\text{NaPb}_{3-x}\text{Cd}_x\text{Ca}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq$

- $x \leq 1$),” *J. Struct. Chem.*, vol. 60, no. 8, pp. 1285–1298, Aug. 2019, doi: 10.1134/S0022476619080080.
- [33] M. Gao, Y. Pan, Y. Jin, and J. Lin, “A review on the structural dependent optical properties and energy transfer of Mn^{4+} and multiple ion-codoped complex oxide phosphors,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 2, pp. 760–779, 2021, doi: 10.1039/D0RA08550B.
- [34] G. Prashar and H. Vasudev, “Understanding cold spray technology for hydroxyapatite deposition: Review paper,” *J. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 13, no. 1, pp. 41–62, Jan. 2023, doi: 10.5599/jese.1424.
- [35] M. U. A. Khan, S. I. A. Razak, M. N. M. Ansari, R. M. Zulkifli, N. Ahmad Zawawi, and M. Arshad, “Development of Biodegradable Bio-Based Composite for Bone Tissue Engineering: Synthesis, Characterization and In Vitro Biocompatible Evaluation,” *Polymers*, vol. 13, no. 21, p. 3611, Oct. 2021, doi: 10.3390/polym13213611.
- [36] J. Guo, G. Zhang, L. Xiang, R. Zhang, L. Zhang, and W. Sun, “Combined mica and apatite chemical compositions to trace magmatic-hydrothermal evolution of fertile granites in the Dachang Sn-polymetallic district, South China,” *Ore Geol. Rev.*, vol. 151, p. 105168, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.oregeorev.2022.105168.
- [37] T. Varadavenkatesan, R. Vinayagam, S. Pai, B. Kathirvel, A. Pugazhendhi, and R. Selvaraj, “Synthesis, biological and environmental applications of hydroxyapatite and its composites with organic and inorganic coatings,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 151, p. 106056, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.106056.
- [38] H. Nosrati, R. S. Mamoori, D. Q. S. Le, C. E. Bünger, R. Z. Emaheh, and F. Dabir, “Gas injection approach for synthesis of hydroxyapatite nanorods via hydrothermal method,” *Mater. Charact.*, vol. 159, p. 110071, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.matchar.2019.110071.
- [39] M. Sadat-Shojai, M. Atai, A. Nodehi, and L. N. Khanlar, “Hydroxyapatite nanorods as novel fillers for improving the properties of dental adhesives: Synthesis and application,” *Dent. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 471–482, May 2010, doi: 10.1016/j.dental.2010.01.005.
- [40] P. Phatai, C. M. Futralan, S. Kamonwannasit, and P. Khemthong, “Structural characterization and antibacterial activity of hydroxyapatite synthesized via sol-gel method using glutinous rice as a template,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 89, no. 3, pp. 764–775, Mar. 2019, doi: 10.1007/s10971-018-4910-9.
- [41] N. Che Hashim, “GRAPHENE OXIDE-MODIFIED HYDROXYAPATITE NANOCOMPOSITES IN BIOMEDICAL APPLICATIONS: A REVIEW,” *Ceram. - Silik.*, pp. 426–448, Sep. 2019, doi: 10.13168/cs.2019.0040.
- [42] K. Benataya, M. Lakrat, L. L. Elansari, and E. Mejdoubi, “Synthesis of B-type carbonated hydroxyapatite by a new dissolution-precipitation method,” *Mater. Today Proc.*, vol. 31, pp. S83–S88, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.06.100.
- [43] S. George, D. Mehta, and V. K. Saharan, “Application of hydroxyapatite and its modified forms as adsorbents for water defluoridation: an insight into process synthesis,” *Rev. Chem. Eng.*, vol. 36, no. 3, pp. 369–400, Apr. 2020, doi: 10.1515/revce-2017-0101.
- [44] B. A. E. Ben-Arfa, I. M. M. Salvado, J. M. F. Ferreira, and R. C. Pullar, “Novel route for rapid sol-gel synthesis of hydroxyapatite, avoiding ageing and using fast drying with a 50-fold to 200-fold reduction in process time,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 70, pp. 796–804, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.09.054.
- [45] S. Pai, S. M. Kini, R. Selvaraj, and A. Pugazhendhi, “A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater,” *J. Water Process Eng.*, vol. 38, p. 101574, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101574.
- [46] M. V. Chaikina, N. V. Bulina, O. B. Vinokurova, I. Yu. Prosanov, and D. V. Dudina, “Interaction of calcium phosphates with calcium oxide or calcium hydroxide during the

- 'soft' mechanochemical synthesis of hydroxyapatite," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 14, pp. 16927–16933, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.05.239.
- [47] M. A. M. Castro *et al.*, "Synthesis of hydroxyapatite by hydrothermal and microwave irradiation methods from biogenic calcium source varying pH and synthesis time," *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.*, vol. 61, no. 1, pp. 35–41, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.bsecv.2020.06.003.
- [48] F. Cestari, F. Agostinacchio, A. Galotta, G. Chemello, A. Motta, and V. M. Sglavo, "Nano-Hydroxyapatite Derived from Biogenic and Bioinspired Calcium Carbonates: Synthesis and In Vitro Bioactivity," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 2, p. 264, Jan. 2021, doi: 10.3390/nano11020264.
- [49] M. Sadat-Shojai, M.-T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, and A. Jamshidi, "Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures," *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 8, pp. 7591–7621, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.actbio.2013.04.012.
- [50] M. Benabdelkader, "Productivité, innovation et propriété intellectuelle dans les industries de transformation au Maroc (1995-2014)".
- [51] M. E. C. Akpoue and I. A. J. Yabip, "Impacts des tendances de l'indice A Cotlook sur le coton de l'Afrique de l'Ouest et du Centre de 1960 à 2022," *Rev. Fr. Econ. Gest.*, vol. 4, no. 3, Art. no. 3, Apr. 2023, Accessed: Jun. 08, 2023. [Online]. Available: <https://www.revuefreg.fr/index.php/home/article/view/1082>
- [52] "International Institute for Sustainable Development (IISD)," in *Encyclopedia of Global Warming and Climate Change*, 2455 Teller Road, Thousand Oaks California 91320 United States: SAGE Publications, Inc., 2008. doi: 10.4135/9781412963893.n343.
- [53] B. Lecocq and G. Merckx, "Quelles sont les différences dans la gestion de la chaîne logistique de marques sportives en fonction de la taille de la société ?".
- [54] S. Ladib and M. Khariss, "Les facteurs de résilience de l'activité touristique contre le coronavirus : Etude comparative entre l'Asie et le Maroc," *Rev. Fr. Econ. Gest.*, vol. 3, no. 4, Art. no. 4, Apr. 2022, Accessed: Jun. 08, 2023. [Online]. Available: <https://www.revuefreg.fr/index.php/home/article/view/617>
- [55] D. Pereira *et al.*, "Exploring Irrigation and Water Supply Technologies for Smallholder Farmers in the Mediterranean Region," *Sustainability*, vol. 15, no. 8, p. 6875, Apr. 2023, doi: 10.3390/su15086875.
- [56] "Indian guinée cloth, West Africa, and the French colonial empire 1826–1925: Colonialism and imperialism as agents of globalization." <https://journals.co.za/doi/epdf/10.1080/20780389.2021.1985454> (accessed Jun. 13, 2023).
- [57] "ODI working paper".
- [58] S. Smouh, F. Z. Gargab, B. Ouhammou, A. A. Mana, R. Saadani, and A. Jamil, "A New Approach to Energy Transition in Morocco for Low Carbon and Sustainable Industry (Case of Textile Sector)," *Energies*, vol. 15, no. 10, p. 3693, May 2022, doi: 10.3390/en15103693.
- [59] C. Y. Co, "Export capacity and capital stock augmentation through imports: Evidence from Sub-Saharan African countries," *South Afr. J. Econ.*, vol. n/a, no. n/a, doi: 10.1111/saje.12345.
- [60] M. Tanchum, "Turkey's Maghreb–West Africa Economic Architecture: Challenges and Opportunities for the European Union".
- [61] M. S. Saadi, "Impact of Agricultural Policies on Food Security in the Arab Region".
- [62] H. Basal *et al.*, "Cotton Production in Turkey and Europe," in *Cotton Production*, K. Jabran and B. S. Chauhan, Eds., 1st ed. Wiley, 2019, pp. 297–321. doi: 10.1002/9781119385523.ch14.

- [63] A. Dinar, A. Tieu, and H. Huynh, "Water scarcity impacts on global food production," *Glob. Food Secur.*, vol. 23, pp. 212–226, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.gfs.2019.07.007.
- [64] T. Li *et al.*, "Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material," *Nature*, vol. 590, no. 7844, pp. 47–56, Feb. 2021, doi: 10.1038/s41586-020-03167-7.
- [65] S. H. Zainal, N. H. Mohd, N. Suhaili, F. H. Anuar, A. M. Lazim, and R. Othaman, "Preparation of cellulose-based hydrogel: a review," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 10, pp. 935–952, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.12.012.
- [66] A. K. Rana, E. Frollini, and V. K. Thakur, "Cellulose nanocrystals: Pretreatments, preparation strategies, and surface functionalization," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 182, pp. 1554–1581, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.119.
- [67] S. Tanpichai, A. Boonmahitthisud, N. Soykeabkaew, and L. Ongthip, "Review of the recent developments in all-cellulose nanocomposites: Properties and applications," *Carbohydr. Polym.*, vol. 286, p. 119192, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119192.
- [68] Z. Niu *et al.*, "Recent advances in cellulose-based flexible triboelectric nanogenerators," *Nano Energy*, vol. 87, p. 106175, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106175.
- [69] K. Heise *et al.*, "Chemical Modification of Reducing End-Groups in Cellulose Nanocrystals," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 60, no. 1, pp. 66–87, Jan. 2021, doi: 10.1002/anie.202002433.
- [70] J. Heng, Z. Zhang, E. Proctor, M. Tyufekchiev, N. A. Deskins, and M. T. Timko, "Cellobiose as a Model Carbohydrate for Predicting Solubilities in Nonaqueous Solvents," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, no. 4, pp. 1859–1871, Feb. 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.0c04963.
- [71] C. Olsson and G. Westm, "Direct Dissolution of Cellulose: Background, Means and Applications," in *Cellulose - Fundamental Aspects*, T. G. M. Van De Ven, Ed., InTech, 2013. doi: 10.5772/52144.
- [72] P. Li and R. Liu, "Cellulose Gels and Microgels: Synthesis, Service, and Supramolecular Interactions," in *Supramolecular Polymer Networks and Gels*, S. Seiffert, Ed., in *Advances in Polymer Science*, vol. 268. Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 209–251. doi: 10.1007/978-3-319-15404-6_6.
- [73] M. Wohler, T. Benselfelt, L. Wågberg, I. Furó, L. A. Berglund, and J. Wohler, "Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything," *Cellulose*, vol. 29, no. 1, pp. 1–23, Jan. 2022, doi: 10.1007/s10570-021-04325-4.
- [74] A. Grzabka-Zasadzińska, I. Ratajczak, K. Król, M. Woźniak, and S. Borysiak, "The influence of crystalline structure of cellulose in chitosan-based biocomposites on removal of Ca(II), Mg(II), Fe(III) ion in aqueous solutions," *Cellulose*, vol. 28, no. 9, pp. 5745–5759, Jun. 2021, doi: 10.1007/s10570-021-03899-3.
- [75] C. M. Lee *et al.*, "Cellulose polymorphism study with sum-frequency-generation (SFG) vibration spectroscopy: identification of exocyclic CH₂OH conformation and chain orientation," *Cellulose*, vol. 20, no. 3, pp. 991–1000, Jun. 2013, doi: 10.1007/s10570-013-9917-3.
- [76] Y. Liao *et al.*, "The role of pretreatment in the catalytic valorization of cellulose," *Mol. Catal.*, vol. 487, p. 110883, May 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2020.110883.
- [77] J. C. Ferreira, D. V. Evtuguin, and A. Prates, "Effect of cellulose structure on reactivity of eucalyptus acid sulphite dissolving pulp," *Cellulose*, vol. 27, no. 8, pp. 4763–4772, May 2020, doi: 10.1007/s10570-020-03092-y.
- [78] Narsimha. Pandi, S. H. Sonawane, and K. Anand Kishore, "Synthesis of cellulose nanocrystals (CNCs) from cotton using ultrasound-assisted acid hydrolysis," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 70, p. 105353, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105353.

- [79] G. A. Siqueira, I. K. R. Dias, and V. Arantes, "Exploring the action of endoglucanases on bleached eucalyptus kraft pulp as potential catalyst for isolation of cellulose nanocrystals," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 133, pp. 1249–1259, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.04.162.
- [80] X. Chen *et al.*, "Ball milling for cellulose depolymerization and alcoholysis to produce methyl levulinate at mild temperature," *Fuel Process. Technol.*, vol. 188, pp. 129–136, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.02.002.
- [81] M. Lu, J. Li, L. Han, and W. Xiao, "An aggregated understanding of cellulase adsorption and hydrolysis for ball-milled cellulose," *Bioresour. Technol.*, vol. 273, pp. 1–7, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2018.10.037.
- [82] C. Duan, C. Tian, X. Feng, G. Tian, X. Liu, and Y. Ni, "Ultrafast process of microwave-assisted deep eutectic solvent to improve properties of bamboo dissolving pulp," *Bioresour. Technol.*, vol. 370, p. 128543, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.biortech.2022.128543.
- [83] X.-J. Shen *et al.*, "Facile fractionation of lignocelluloses by biomass-derived deep eutectic solvent (DES) pretreatment for cellulose enzymatic hydrolysis and lignin valorization," *Green Chem.*, vol. 21, no. 2, pp. 275–283, 2019, doi: 10.1039/C8GC03064B.
- [84] M. Volpe *et al.*, "Reactivity of cellulose during hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass," *Fuel Process. Technol.*, vol. 206, p. 106456, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106456.
- [85] S. P. Bangar and W. S. Whiteside, "Nano-cellulose reinforced starch bio composite films- A review on green composites," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 185, pp. 849–860, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.017.
- [86] R. M. Cherian *et al.*, "A review on the emerging applications of nano-cellulose as advanced coatings," *Carbohydr. Polym.*, vol. 282, p. 119123, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119123.
- [87] A. Kumar, A. Sood, and S. S. Han, "Potential of magnetic nano cellulose in biomedical applications: Recent Advances," *Biomater. Polym. Horiz.*, vol. 1, no. 1, Art. no. 1, 2022, doi: 10.37819/bph.001.01.0133.
- [88] W. Chawalitsakunchai *et al.*, "Properties of natural rubber reinforced with nano cellulose from pineapple leaf agricultural waste," *Mater. Today Commun.*, vol. 28, p. 102594, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102594.
- [89] S. Varshney, N. Mishra, and M. K. Gupta, "Progress in nanocellulose and its polymer based composites: A review on processing, characterization, and applications," *Polym. Compos.*, vol. 42, no. 8, pp. 3660–3686, Aug. 2021, doi: 10.1002/pc.26090.
- [90] S. Sihag and Sheetal, "Synthesis of nanocellulose from sawdust," *Abstr. Int. Conf. Meet.*, vol. 1, no. 5, Art. no. 5, Sep. 2021.
- [91] K. Dhali, M. Ghasemlou, F. Daver, P. Cass, and B. Adhikari, "A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability," *Sci. Total Environ.*, vol. 775, p. 145871, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145871.
- [92] T. J. Bondancia *et al.*, "Production of Nanocellulose Using Citric Acid in a Biorefinery Concept: Effect of the Hydrolysis Reaction Time and Techno-Economic Analysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 25, pp. 11505–11516, Jun. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c01359.
- [93] M. Rajinipriya, M. Nagalakshmaiah, M. Robert, and S. Elkoun, "Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial Developments of Wood Based Nanocellulose: A Review," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 3, pp. 2807–2828, Mar. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03437.

- [94] J. Xu, P. H. Manepalli, L. Zhu, S. Narayan-Sarathy, and S. Alavi, "Morphological, barrier and mechanical properties of films from poly (butylene succinate) reinforced with nanocrystalline cellulose and chitin whiskers using melt extrusion," *J. Polym. Res.*, vol. 26, no. 8, p. 188, Aug. 2019, doi: 10.1007/s10965-019-1783-8.
- [95] S. Sasmal and K. Mohanty, "Pretreatment of Lignocellulosic Biomass Toward Biofuel Production," in *Biorefining of Biomass to Biofuels*, S. Kumar and R. K. Sani, Eds., in *Biofuel and Biorefinery Technologies*, vol. 4. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 203–221. doi: 10.1007/978-3-319-67678-4_9.
- [96] P. Liu *et al.*, "Structure Selectivity of Alkaline Periodate Oxidation on Lignocellulose for Facile Isolation of Cellulose Nanocrystals," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 59, no. 8, pp. 3218–3225, Feb. 2020, doi: 10.1002/anie.201912053.
- [97] F. L. Shimizu, G. O. De Azevedo, L. F. Coelho, F. C. Pagnocca, and M. Brienzo, "Minimum Lignin and Xylan Removal to Improve Cellulose Accessibility," *BioEnergy Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 775–785, Sep. 2020, doi: 10.1007/s12155-020-10120-z.
- [98] Y. Zhu *et al.*, "Complementing Vanillin and Cellulose Production by Oxidation of Lignocellulose with Stirring Control," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 6, pp. 2361–2374, Feb. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b04837.
- [99] L. Liang, F. Xi, W. Tan, X. Meng, B. Hu, and X. Wang, "Review of organic and inorganic pollutants removal by biochar and biochar-based composites," *Biochar*, vol. 3, no. 3, pp. 255–281, Sep. 2021, doi: 10.1007/s42773-021-00101-6.
- [100] T. G. Ambaye, M. Vaccari, E. D. Van Hullebusch, A. Amrane, and S. Rtimi, "Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 10, pp. 3273–3294, Oct. 2021, doi: 10.1007/s13762-020-03060-w.
- [101] B. Hu *et al.*, "Efficient elimination of organic and inorganic pollutants by biochar and biochar-based materials," *Biochar*, vol. 2, no. 1, pp. 47–64, Mar. 2020, doi: 10.1007/s42773-020-00044-4.
- [102] N. Madima, S. B. Mishra, I. Inamuddin, and A. K. Mishra, "Carbon-based nanomaterials for remediation of organic and inorganic pollutants from wastewater. A review," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 4, pp. 1169–1191, Jul. 2020, doi: 10.1007/s10311-020-01001-0.
- [103] A. Talaiekhosani, S. Rezaei, K.-H. Kim, R. Sanaye, and A. M. Amani, "Recent advances in photocatalytic removal of organic and inorganic pollutants in air," *J. Clean. Prod.*, vol. 278, p. 123895, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123895.
- [104] R. N. Bharagava, G. Saxena, and S. I. Mulla, "Introduction to Industrial Wastes Containing Organic and Inorganic Pollutants and Bioremediation Approaches for Environmental Management," in *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*, G. Saxena and R. N. Bharagava, Eds., Singapore: Springer Singapore, 2020, pp. 1–18. doi: 10.1007/978-981-13-1891-7_1.
- [105] M. J. Ahmed and B. H. Hameed, "Insight into the co-pyrolysis of different blended feedstocks to biochar for the adsorption of organic and inorganic pollutants: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 265, p. 121762, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121762.
- [106] A. Bazan-Wozniak and R. Pietrzak, "Adsorption of organic and inorganic pollutants on activated bio-carbons prepared by chemical activation of residues of supercritical extraction of raw plants," *Chem. Eng. J.*, vol. 393, p. 124785, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124785.
- [107] J. Zhang, G. Sun, J. Liu, F. Evrendilek, and M. Buyukada, "Co-combustion of textile dyeing sludge with cattle manure: Assessment of thermal behavior, gaseous products, and

- ash characteristics,” *J. Clean. Prod.*, vol. 253, p. 119950, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119950.
- [108] J. Huang, X. Wu, J. Liu, K. Chang, F. Evrendilek, and G. Liang, “Flue gas-to-ash desulfurization of combustion of textile dyeing sludge: Its dependency on temperature, lignocellulosic residue, and CaO,” *Chem. Eng. J.*, vol. 417, p. 127906, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127906.
- [109] H. Cai, J. Liu, J. Kuo, W. Xie, F. Evrendilek, and G. Zhang, “Ash-to-emission pollution controls on co-combustion of textile dyeing sludge and waste tea,” *Sci. Total Environ.*, vol. 794, p. 148667, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148667.
- [110] L. Fu, J. Li, G. Wang, Y. Luan, and W. Dai, “Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 217, p. 112207, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112207.
- [111] A. Ameri, S. Tamjidi, F. Dehghankhalili, A. Farhadi, and M. A. Saati, “Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study,” *Environ. Technol. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 85–110, Jan. 2020, doi: 10.1080/21622515.2020.1831619.
- [112] H. Patel, “Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review,” *Appl. Water Sci.*, vol. 9, no. 3, p. 45, Apr. 2019, doi: 10.1007/s13201-019-0927-7.
- [113] D. N. M. Aljamali, “Physical and Chemical Adsorption and its Applications”.
- [114] V. Puccia and M. J. Avena, “On the use of the Dubinin-Radushkevich equation to distinguish between physical and chemical adsorption at the solid-water interface,” *Colloid Interface Sci. Commun.*, vol. 41, p. 100376, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.colcom.2021.100376.
- [115] Z. H. Rada, “Adsorption of Gases (CO₂, CH₄) Using Novel Porous Materials (MOFs)”.
- [116] O. Kheliel, “Les nitrates dans les eaux souterraines de la région de Biskra et possibilités de traitement”.
- [117] S. Karimi, M. Tavakkoli Yarak, and R. R. Karri, “A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 107, pp. 535–553, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.03.025.
- [118] L. Zhu, L. Tong, N. Zhao, X. Wang, X. Yang, and Y. Lv, “Key factors and microscopic mechanisms controlling adsorption of cadmium by surface oxidized and aminated biochars,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 382, p. 121002, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121002.
- [119] B.-L. Liu *et al.*, “Adsorption of microcystin contaminants by biochars derived from contrasting pyrolytic conditions: Characteristics, affecting factors, and mechanisms,” *Sci. Total Environ.*, vol. 763, p. 143028, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143028.
- [120] S. Rani, E. Padmanabhan, and B. K. Prusty, “Review of gas adsorption in shales for enhanced methane recovery and CO₂ storage,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 175, pp. 634–643, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.petrol.2018.12.081.
- [121] K. O. Iwuzor, J. O. Ighalo, E. C. Emenike, L. A. Ogunfowora, and C. A. Igwegbe, “Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance,” *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, vol. 4, p. 100179, 2021, doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100179.
- [122] F. Raganati and P. Ammendola, “Sound-Assisted Fluidization for Temperature Swing Adsorption and Calcium Looping: A Review,” *Materials*, vol. 14, no. 3, p. 672, Feb. 2021, doi: 10.3390/ma14030672.

- [123] X. Li, L. Zhang, Z. Yang, P. Wang, Y. Yan, and J. Ran, "Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 235, p. 116213, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116213.
- [124] B. S. Rathi and P. S. Kumar, "Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater," *Environ. Pollut.*, vol. 280, p. 116995, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116995.
- [125] S. S. Fiyadh *et al.*, "Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes," *J. Clean. Prod.*, vol. 230, pp. 783–793, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.05.154.
- [126] M. Mozaffari Majd, V. Kordzadeh-Kermani, V. Ghalandari, A. Askari, and M. Sillanpää, "Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020)," *Sci. Total Environ.*, vol. 812, p. 151334, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151334.
- [127] X. Guo and J. Wang, "Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm," *J. Mol. Liq.*, vol. 296, p. 111850, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111850.
- [128] R. Ezzati, "Derivation of Pseudo-First-Order, Pseudo-Second-Order and Modified Pseudo-First-Order rate equations from Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption," *Chem. Eng. J.*, vol. 392, p. 123705, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123705.
- [129] G. Alam, I. Ihsanullah, Mu. Naushad, and M. Sillanpää, "Applications of artificial intelligence in water treatment for optimization and automation of adsorption processes: Recent advances and prospects," *Chem. Eng. J.*, vol. 427, p. 130011, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.130011.
- [130] N. Fayoud, S. A. Younssi, S. Tahiri, and A. Albizane, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes)," 2015.
- [131] M. Kumar, A. K. Singh, and M. Sikandar, "Biosorption of Hg (II) from aqueous solution using algal biomass: kinetics and isotherm studies," *Heliyon*, vol. 6, no. 1, p. e03321, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03321.
- [132] R. Mallampati, L. Xuanjun, A. Adin, and S. Valiyaveetil, "Fruit Peels as Efficient Renewable Adsorbents for Removal of Dissolved Heavy Metals and Dyes from Water," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 6, pp. 1117–1124, Jun. 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00207.
- [133] W. S. Koe, J. W. Lee, W. C. Chong, Y. L. Pang, and L. C. Sim, "An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 3, pp. 2522–2565, Jan. 2020, doi: 10.1007/s11356-019-07193-5.
- [134] D. Chen *et al.*, "Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 268, p. 121725, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121725.
- [135] W. Zhao *et al.*, "A critical review on surface-modified nano-catalyst application for the photocatalytic degradation of volatile organic compounds," *Environ. Sci. Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 61–80, 2022, doi: 10.1039/D1EN00955A.
- [136] S. Pandey, K. K. Mandari, J. Kim, M. Kang, and E. Fosso-Kankeu, "Recent Advancement in Visible-Light-Responsive Photocatalysts in Heterogeneous Photocatalytic Water Treatment Technology," in *Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, E. Fosso-Kankeu, S. Pandey, and S. S. Ray, Eds., 1st ed. Wiley, 2020, pp. 167–196. doi: 10.1002/9781119631422.ch6.
- [137] N. Fessi, "Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering".

- [138] C. Chen *et al.*, “Perovskite LaNiO₃/TiO₂ step-scheme heterojunction with enhanced photocatalytic activity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 503, p. 144287, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144287.
- [139] L. Wang *et al.*, “An All-Organic Semiconductor C₃N₄/PDINH Heterostructure with Advanced Antibacterial Photocatalytic Therapy Activity,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 33, p. 1901965, Aug. 2019, doi: 10.1002/adma.201901965.
- [140] Rocha Segundo, Freitas, Landi Jr., Costa, and Carneiro, “Smart, Photocatalytic and Self-Cleaning Asphalt Mixtures: A Literature Review,” *Coatings*, vol. 9, no. 11, p. 696, Oct. 2019, doi: 10.3390/coatings9110696.
- [141] E. A. K. BOUDJELTHIA, “Piégeage des impuretés métalliques présentes dans le silicium destiné au photovoltaïque par plasma immersion ion implantation (PIII),” 2012, doi: 10.13140/2.1.2665.7281.
- [142] O. Mertah, K. El Hajjaji, S. El Amrani, K. Tanji, I. Goncharova, and A. Kherbeche, “Visible-light Cu/TiO₂@Ag₃PO₄ heterostructure photocatalyst for selective nitrate reduction and antimicrobial activity,” *Opt. Mater.*, vol. 129, p. 112549, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112549.
- [143] H. M. Ali, *Titanium Dioxide: Advances and Applications*. BoD – Books on Demand, 2022.
- [144] F. Hamidi and F. Aslani, “TiO₂-based Photocatalytic Cementitious Composites: Materials, Properties, Influential Parameters, and Assessment Techniques,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 10, p. 1444, Oct. 2019, doi: 10.3390/nano9101444.
- [145] M. Ismael, “Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review,” *Fuel*, vol. 303, p. 121207, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121207.
- [146] A. Rafiq *et al.*, “Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 97, pp. 111–128, May 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2021.02.017.
- [147] N. Geng, W. Chen, H. Xu, M. Ding, Z. Liu, and Z. Shen, “A sono-photocatalyst for humic acid removal from water: Operational parameters, kinetics and mechanism,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 57, pp. 242–252, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.03.022.
- [148] M. Malayeri, F. Haghighat, and C.-S. Lee, “Modeling of volatile organic compounds degradation by photocatalytic oxidation reactor in indoor air: A review,” *Build. Environ.*, vol. 154, pp. 309–323, May 2019, doi: 10.1016/j.buildenv.2019.02.023.
- [149] A. Bouasria, A. Nadi, A. Boukhriss, H. Hannache, O. Cherkaoui, and S. Gmouh, “Advances in Polymer Coating for Functional Finishing of Textiles,” in *Frontiers of Textile Materials*, M. Shabbir, S. Ahmed, and J. N. Sheikh, Eds., 1st ed. Wiley, 2020, pp. 61–86. doi: 10.1002/9781119620396.ch3.
- [150] B. Roth, R. R. Søndergaard, and F. C. Krebs, “Roll-to-roll printing and coating techniques for manufacturing large-area flexible organic electronics,” in *Handbook of Flexible Organic Electronics*, Elsevier, 2015, pp. 171–197. doi: 10.1016/B978-1-78242-035-4.00007-5.
- [151] O. Gavrilenko and X. Wang, “Functionalized nanofibrous coating on cotton fabrics,” *Cellulose*, vol. 26, no. 6, pp. 4175–4190, Apr. 2019, doi: 10.1007/s10570-019-02342-y.
- [152] T. Ruiz-Calleja *et al.*, “Thermoelectrical properties of graphene knife-coated cellulosic fabrics for defect monitoring in Joule-heated textiles,” *J. Ind. Text.*, vol. 51, no. 5_suppl, pp. 8884S–8905S, Jun. 2022, doi: 10.1177/15280837211056986.
- [153] C. Apiwathnasorn, S. Sungvornyothin, X. Wang, and L. Wang, “DEVELOPMENT OF MOSQUITO REPELLENT TEXTILE USING ZANTHOXYLUM LIMONELLA ESSENTIAL OIL WITH KNIFE-COATING PROCESS: A PRELIMINARY REPORT”.

- [154] P. K. Kunam, D. Ramakanth, K. Akhila, and K. K. Gaikwad, "Bio-based materials for barrier coatings on paper packaging," *Biomass Convers. Biorefinery*, Sep. 2022, doi: 10.1007/s13399-022-03241-2.
- [155] G. Akovali, "1 Thermoplastic Polymers Used in Textile Coatings," p. 24.
- [156] T. A. Taha, N. Hendawy, S. El-Rabaie, A. Esmat, and M. K. El-Mansy, "Effect of NiO NPs doping on the structure and optical properties of PVC polymer films," *Polym. Bull.*, vol. 76, no. 9, pp. 4769–4784, Sep. 2019, doi: 10.1007/s00289-018-2633-2.
- [157] J. L. O. Wong, Y. Munusamy, G. Q. Yu, S. Y. Kee, and O. K. Seng, "Performance of form-stable myristic acid/polymethyl methacrylate composite phase-change material coated with nitrile butadiene rubber/polyacrylic acid layered coatings," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 18, p. 48642, May 2020, doi: 10.1002/app.48642.
- [158] A. Das and P. Mahanwar, "A brief discussion on advances in polyurethane applications," *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, vol. 3, no. 3, pp. 93–101, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002.
- [159] C. R. S. De Oliveira, A. H. Da Silva Júnior, A. P. S. Immich, and J. Fiates, "Use of advanced materials in smart textile manufacturing," *Mater. Lett.*, vol. 316, p. 132047, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2022.132047.
- [160] S. Mallakpour, E. Azadi, and C. M. Hussain, "Recent breakthroughs of antibacterial and antiviral protective polymeric materials during COVID-19 pandemic and after pandemic: Coating, packaging, and textile applications," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 55, p. 101480, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.cocis.2021.101480.
- [161] A. Sezer Hicyilmaz, Y. Altin, and A. Bedeloglu, "Polyimide-coated fabrics with multifunctional properties: Flame retardant, UV protective, and water proof," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 23, p. 47616, Jun. 2019, doi: 10.1002/app.47616.
- [162] J. Zhao *et al.*, "Multifunctional, Waterproof, and Breathable Nanofibrous Textiles Based on Fluorine-Free, All-Water-Based Coatings," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 13, pp. 15911–15918, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c00846.
- [163] A. M. Elbarbary, M. A. Elhady, and Y. H. Gad, "Development of Cotton Fabrics via EVA/SiO₂/Al₂O₃ Nanocomposite Prepared by γ -Irradiation for Waterproof and Fire Retardant Applications," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 32, no. 10, pp. 4039–4056, Oct. 2022, doi: 10.1007/s10904-022-02395-w.
- [164] R. Cheng *et al.*, "Flame-Retardant Textile-Based Triboelectric Nanogenerators for Fire Protection Applications," *ACS Nano*, vol. 14, no. 11, pp. 15853–15863, Nov. 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c07148.
- [165] S. Giraud, F. Rault, M. Rochery, F. Salaün, and E. Devaux, "Amélioration du comportement au feu des textiles : spécificités et contraintes industrielles".
- [166] A.-L. Davesne, M. Jimenez, F. Samyn, and S. Bourbigot, "Thin coatings for fire protection: An overview of the existing strategies, with an emphasis on layer-by-layer surface treatments and promising new solutions," *Prog. Org. Coat.*, vol. 154, p. 106217, May 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106217.
- [167] R. Friedman, *Principles of Fire Protection Chemistry and Physics*. Jones & Bartlett Learning, 1998.
- [168] W.-Y. Liu, C.-H. Chen, Y.-L. Shu, W.-T. Chen, and C.-M. Shu, "Fire suppression performance of water mist under diverse desmoking and ventilation conditions," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 133, pp. 230–242, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.psep.2019.10.019.
- [169] X.-W. Cheng, J.-P. Guan, X.-H. Yang, R.-C. Tang, and F. Yao, "A bio-resourced phytic acid/chitosan polyelectrolyte complex for the flame retardant treatment of wool fabric," *J. Clean. Prod.*, vol. 223, pp. 342–349, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.157.

- [170] J. Fu, F. Yang, G. Chen, G. Zhang, C. Huang, and Z. Guo, "A facile coating with water-repellent and flame-retardant properties on cotton fabric," *New J. Chem.*, vol. 43, no. 25, pp. 10183–10189, Jun. 2019, doi: 10.1039/C9NJ02240F.
- [171] F. Zhang, W. Gao, Y. Jia, Y. Lu, and G. Zhang, "A concise water-solvent synthesis of highly effective, durable, and eco-friendly flame-retardant coating on cotton fabrics," *Carbohydr. Polym.*, vol. 199, pp. 256–265, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.05.085.
- [172] S. Chang, B. Condon, E. Graves, and J. Smith, "Anti-Flammable Properties of Cotton Fabrics Using Eco Friendly Inorganic Materials by Layering Self-Assisted Processing," *Int. J. Mater. Sci. Appl.*, vol. 7, no. 4, Art. no. 4, May 2018, doi: 10.11648/j.ijmsa.20180704.11.
- [173] Y. Lu, Y. Jia, G. Zhang, and F. Zhang, "An eco-friendly intumescent flame retardant with high efficiency and durability for cotton fabric," *Cellulose*, vol. 25, no. 9, pp. 5389–5404, Sep. 2018, doi: 10.1007/s10570-018-1930-0.
- [174] T.-T. Yang, J.-P. Guan, R.-C. Tang, and G. Chen, "Condensed tannin from *Dioscorea cirrhosa* tuber as an eco-friendly and durable flame retardant for silk textile," *Ind. Crops Prod.*, vol. 115, pp. 16–25, May 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.02.018.
- [175] Shubha and J. B. Dahiya, "Flame retardant coating on cotton fabric with phosphorus containing polymeric film by admicellar polymerization," *IJFTR Vol434 Dec. 2018*, Dec. 2018, Accessed: Jun. 02, 2019. [Online]. Available: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/45531>
- [176] V. Varadarajan, M. Varsha, K. Vijayasekaran, and S. V. Shankar, "Comparative studies of hydroxyapatite (HAp) nanoparticles synthesized by using different green templates," presented at the 3RD NATIONAL CONFERENCE ON CURRENT AND EMERGING PROCESS TECHNOLOGIES – CONCEPT 2020, Erode, India, 2020, p. 080002. doi: 10.1063/5.0011048.
- [177] L. El Hammari, A. Laghzizil, A. Saoiabi, P. Barboux, and M. Meyer, "Chemical modification of porous calcium hydroxyapatite surfaces by grafting phenylphosphonic and phenylphosphite acids," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 289, no. 1–3, pp. 84–88, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.04.009.
- [178] L. El Hammari, A. Laghzizil, A. Saoiabi, P. Barboux, and M. Meyer, "Chemical modification of porous calcium hydroxyapatite surfaces by grafting phenylphosphonic and phenylphosphite acids," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 289, no. 1–3, pp. 84–88, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.04.009.
- [179] B. H. K. Azzaoui, "Toxic heavy metals removal from river water using a porous phospho-calcic hydroxyapatite," *Moroc. J. Chem.*, vol. Vol. 10, p. Mor. J. Chem. 10 N°1 (2022) 062-072 Pages, Apr. 2022, doi: 10.48317/IMIST.PRSM/MORJCHEM-V10I1.31752.
- [180] M. Eddya, B. Tbib, and K. El-Hami, "Activité photocatalytique élevée des semi-conducteurs biodégradables à base d'hydroxyapatite aux services des panneaux solaires et la protection de l'environnement," *Incert. Fiabilité Systèmes Multiphysiques*, vol. 2, no. 1, May 2018, doi: 10.21494/ISTE.OP.2018.0262.
- [181] L. El Hammari *et al.*, "Optimization of the adsorption of lead (II) by hydroxyapatite using a factorial design: Density functional theory and molecular dynamics," *Front. Environ. Sci.*, vol. 11, p. 1112019, Mar. 2023, doi: 10.3389/fenvs.2023.1112019.
- [182] D. Yan, Y. Lou, Y. Han, M. N. Wickramaratne, H. Dai, and X. Wang, "Controllable synthesis of poly(acrylic acid)-stabilized nano-hydroxyapatite suspension by an ultrasound-assisted precipitation method," *Mater. Lett.*, vol. 227, pp. 9–12, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.04.124.

- [183] A. Fahami, G. W. Beall, and T. Betancourt, "Synthesis, bioactivity and zeta potential investigations of chlorine and fluorine substituted hydroxyapatite," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 59, pp. 78–85, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.10.002.
- [184] W. Cai *et al.*, "Self-assembly followed by radical polymerization of ionic liquid for interfacial engineering of black phosphorus nanosheets: Enhancing flame retardancy, toxic gas suppression and mechanical performance of polyurethane," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 561, pp. 32–45, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2019.11.114.
- [185] H. Kim, S. Mondal, B. Jang, P. Manivasagan, M. S. Moorthy, and J. Oh, "Biomimetic synthesis of metal–hydroxyapatite (Au-HAp, Ag-HAp, Au-Ag-HAp): Structural analysis, spectroscopic characterization and biomedical application," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 16, pp. 20490–20500, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.045.
- [186] X. Ge, Y. Leng, F. Ren, and X. Lu, "Integrity and zeta potential of fluoridated hydroxyapatite nanothick coatings for biomedical applications," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 7, pp. 1046–1056, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.jmbbm.2011.03.013.
- [187] S. Saoiabi, A. Gouza, H. Bouyarmene, A. Laghzizil, and A. Saoiabi, "Organophosphonate-modified hydroxyapatites for Zn(II) and Pb(II) adsorption in relation of their structure and surface properties," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 428–433, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jece.2015.11.036.
- [188] S. Saoiabi, S. El Asri, A. Laghzizil, S. Masse, and J. L. Ackerman, "Synthesis and characterization of nanoapatites organofunctionalized with aminotriphosphonate agents," *J. Solid State Chem.*, vol. 185, pp. 95–100, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2011.10.031.
- [189] S. Saoiabi, S. El Asri, A. Laghzizil, A. Saoiabi, J. L. Ackerman, and T. Coradin, "Lead and zinc removal from aqueous solutions by aminotriphosphonate-modified converted natural phosphates," *Chem. Eng. J.*, vol. 211–212, pp. 233–239, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.09.017.
- [190] A. Fahami, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, and B. Nasiri-Tabrizi, "Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite/titanium nanocomposite," *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 135–141, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.026.
- [191] T. Nonami, H. Hase, and K. Funakoshi, "Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification," *Catal. Today*, vol. 96, no. 3, pp. 113–118, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.06.112.
- [192] K. Azzaoui *et al.*, "Synthesis and characterization of composite based on cellulose acetate and hydroxyapatite application to the absorption of harmful substances," *Carbohydr. Polym.*, vol. 111, pp. 41–46, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.04.058.
- [193] A. J. Sayyed, D. V. Pinjari, S. H. Sonawane, B. A. Bhanvase, J. Sheikh, and M. Sillanpää, "Cellulose-based nanomaterials for water and wastewater treatments: A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 6, p. 106626, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106626.
- [194] O. R. Kam, C. Bakouan, I. Zongo, and B. Guel, "Removal of Thallium from Aqueous Solutions by Adsorption onto Alumina Nanoparticles," *Processes*, vol. 10, no. 9, p. 1826, Sep. 2022, doi: 10.3390/pr10091826.
- [195] Y. Abdellaoui, M. T. Olguin, M. Abatal, A. Bassam, and G. Giacomán-Vallejo, "Relationship between Si/Al ratio and the sorption of Cd(II) by natural and modified clinoptilolite-rich tuff with sulfuric acid," *DESALINATION WATER Treat.*, vol. 150, pp. 157–165, 2019, doi: 10.5004/dwt.2019.23792.
- [196] A. A. Oun, K. H. Kamal, K. Farroh, E. F. Ali, and M. A. Hassan, "Preparation and characterization of multifunctional sponge-gourd fibers (*Luffa cylindrica*)/ hydroxyapatite composites for removal of lead and methylene blue," In Review, preprint, Mar. 2021. doi: 10.21203/rs.3.rs-260989/v1.

- [197] R. Zhao *et al.*, “Efficient removal of diclofenac from surface water by the functionalized multilayer magnetic adsorbent: Kinetics and mechanism,” *Sci. Total Environ.*, vol. 760, p. 144307, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144307.
- [198] H. S. Hassan, A. M. El-Kamash, and H. A.-S. Ibrahim, “Evaluation of hydroxyapatite/poly(acrylamide-acrylic acid) for sorptive removal of strontium ions from aqueous solution,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 25, pp. 25641–25655, Sep. 2019, doi: 10.1007/s11356-019-05755-1.
- [199] R. Hsissou, “Review on epoxy polymers and its composites as a potential anticorrosive coatings for carbon steel in 3.5% NaCl solution: Computational approaches,” *J. Mol. Liq.*, vol. 336, p. 116307, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116307.
- [200] O. Dagdag *et al.*, “Fabrication of polymer based epoxy resin as effective anti-corrosive coating for steel: Computational modeling reinforced experimental studies,” *Surf. Interfaces*, vol. 18, p. 100454, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.surf.2020.100454.
- [201] Q. Li *et al.*, “Photocatalytic degradation of bisphenol A using Ti-substituted hydroxyapatite,” *Chin. J. Catal.*, vol. 35, no. 1, pp. 90–98, Jan. 2014, doi: 10.1016/S1872-2067(12)60709-8.
- [202] L. Duan *et al.*, “Titanium oxide improves boron nitride photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid,” *Chem. Eng. J.*, vol. 448, p. 137735, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137735.
- [203] A. Esmaeilzadeh and F. Heshmatpour, “Photocatalytic Performance of a Novel Sr-Ce-TiO₂/HAp for Degradation of Methylene Blue Dye in the Presence of Visible Light,” In Review, preprint, Sep. 2021. doi: 10.21203/rs.3.rs-917820/v1.
- [204] G. Rajakumar *et al.*, “Fungus-mediated biosynthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles and their activity against pathogenic bacteria,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 91, pp. 23–29, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.saa.2012.01.011.
- [205] A. Singh *et al.*, “Titanium dioxide doped hydroxyapatite incorporated photocatalytic membranes for the degradation of chloramphenicol antibiotic in water,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 96, no. 4, pp. 1057–1066, Apr. 2021, doi: 10.1002/jctb.6617.
- [206] M. F. Abdel Messih, M. A. Ahmed, A. Soltan, and S. S. Anis, “Synthesis and characterization of novel Ag/ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue under UV and solar irradiation,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 135, p. 109086, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.109086.
- [207] F. M. Sanakousar, C. C. Vidyasagar, V. M. Jiménez-Pérez, and K. Prakash, “Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 140, p. 106390, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2021.106390.
- [208] A. Boukhriss, S. Gmouh, H. Hannach, J.-P. Roblin, O. Cherkaoui, and D. Boyer, “Treatment of cotton fabrics by ionic liquid with PF₆ – anion for enhancing their flame retardancy and water repellency,” *Cellulose*, vol. 23, no. 5, pp. 3355–3364, Oct. 2016, doi: 10.1007/s10570-016-1016-9.
- [209] A. Bents, A. Boukhriss, A. M. Grancaric, M. El Bouchti, M. El Achaby, and S. Gmouh, “Flammability and combustion behavior of cotton fabrics treated by the sol gel method using ionic liquids combined with different anions,” *Cellulose*, vol. 26, no. 3, pp. 2139–2153, Feb. 2019, doi: 10.1007/s10570-018-2206-4.
- [210] I. Bramhecha and J. Sheikh, “Development of Sustainable Citric Acid-Based Polyol To Synthesize Waterborne Polyurethane for Antibacterial and Breathable Waterproof Coating of Cotton Fabric,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 47, pp. 21252–21261, Nov. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b05195.

- [211] C. R. S. de Oliveira, M. A. Batistella, L. A. Lourenço, S. M. de A. G. U. de Souza, and A. A. U. de Souza, "Cotton fabric finishing based on phosphate/clay mineral by direct-coating technique and its influence on the thermal stability of the fibers," *Prog. Org. Coat.*, vol. 150, p. 105949, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105949.
- [212] L. Liu, Z. Huang, Y. Pan, X. Wang, L. Song, and Y. Hu, "Finishing of cotton fabrics by multi-layered coatings to improve their flame retardancy and water repellency," *Cellulose*, vol. 25, no. 8, pp. 4791–4803, Aug. 2018, doi: 10.1007/s10570-018-1866-4.
- [213] M. Messali, "Eco-Friendly Synthesis of a New Class of Pyridinium-Based Ionic Liquids with Attractive Antimicrobial Activity," *Molecules*, vol. 20, no. 8, pp. 14936–14949, Aug. 2015, doi: 10.3390/molecules200814936.
- [214] S. Qiu *et al.*, "Melamine-containing polyphosphazene wrapped ammonium polyphosphate: A novel multifunctional organic-inorganic hybrid flame retardant," *J. Hazard. Mater.*, vol. 344, pp. 839–848, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.11.018.
- [215] K. S. Mohamed and D. K. Padma, "Spectral studies on pyridinium hexafluorophosphate," *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, vol. 41, no. 5, pp. 725–728, 1985, doi: 10.1016/0584-8539(85)80181-1.
- [216] G. S. Kumar *et al.*, "Green synthesis and antibacterial activity of hydroxyapatite nanorods for orthopedic applications," *MRS Commun.*, vol. 7, no. 2, pp. 183–188, Jun. 2017, doi: 10.1557/mrc.2017.18.
- [217] F.-Y. Huang, "Thermal Properties and Thermal Degradation of Cellulose Tri-Stearate (CTs)," *Polymers*, vol. 4, no. 2, pp. 1012–1024, Apr. 2012, doi: 10.3390/polym4021012.
- [218] S. Miki, H. Kitagawa, R. Kitagawa, W. Kiba, M. Hayashi, and S. Imazato, "Antibacterial activity of resin composites containing surface pre-reacted glass-ionomer (S-PRG) filler," *Dent. Mater.*, vol. 32, no. 9, pp. 1095–1102, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.dental.2016.06.018.
- [219] J. Lin, J. Ding, Y. Dai, X. Wang, J. Wei, and Y. Chen, "Antibacterial zinc oxide hybrid with gelatin coating," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 81, pp. 321–326, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.08.009.
- [220] K. Deplanche, I. Caldelari, I. P. Mikheenko, F. Sargent, and L. E. Macaskie, "Involvement of hydrogenases in the formation of highly catalytic Pd(0) nanoparticles by bioreduction of Pd(II) using *Escherichia coli* mutant strains," *Microbiology*, vol. 156, no. 9, pp. 2630–2640, Sep. 2010, doi: 10.1099/mic.0.036681-0.
- [221] I. V. Sukhorukova *et al.*, "Toward bioactive yet antibacterial surfaces," *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 135, pp. 158–165, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.colsurfb.2015.06.059.