جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
ⵜⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⵙⵉⴷⵉ ⵎⵓⵃⵎⴷ ⴱⵏ ⵄⴱⴷⵍⵍⴰⵀ ⵖ ⴼⴰⵙ
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES

كلية العلوم ظهر المهراز فاس
ⵜⴰⵖⵢⵍⵓⵎⵜ ⵖ ⵜⵎⵙⵙⵉⵏⵜ ⵎⴰⵔⵔⴰⵣ ⴼⴰⵙ
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ FES

N° d'ordre : 83/2024

Centre des Etudes Doctorale : **Sciences et Techniques et Sciences Médicales**

Formation Doctorale : **Sciences des Matériaux et Procèdes Industriels « SMPI »**

Discipline : **Chimie**

Spécialité : **Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement**

Laboratoire: **Ingénierie des Matériaux Organométalliques, Moléculaires et Environnement « LIMOME »**

THÈSE DE DOCTORAT

Conception, synthèse, caractérisation de fertilisants nanocomposites à base d'hydroxyapatite et impact sur la croissance des cultures

Présentée par :

Imane ADOUAR

Soutenue le 26 Décembre 2024 devant le jury :

Nom et prénom	Etablissement	Grade	Qualité
Pr. Mohamed TACHIHANTE	Faculté des Sciences Dhar el Mahraz, Fès	PES	Président
Pr. Mohamed El OMARI	Faculté des sciences, Meknès	PES	Rapporteur & examinateur
Pr. Amar BENTAYEB	Faculté des sciences, Meknès	PES	Rapporteur & examinateur
Pr. Rachid OUARSAL	Faculté des Sciences Dhar el Mahraz, Fès	MCH	Rapporteur & examinateur
Pr. Mohamed SENNOUNE	Faculté polydisciplinaire, Taza	MCH	Examinateur
Pr. Reka BARABAS	Faculté de chimie et ingénierie chimique - UBB, Cluj-Napoca, Roumanie	PES	Examinatrice
Pr. Liliana-Antonela BIZO	Faculté de chimie et ingénierie chimique - UBB, Cluj-Napoca, Roumanie	PES	Examinatrice
Pr. Souad RAKIB	Faculté des Sciences Dhar el Mahraz, Fès	PES	Co-directeur de thèse
Pr. Mohammed LACHKAR	Faculté des Sciences Dhar el Mahraz, Fès	PES	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023-2024

Résumé de la thèse

L'agriculture constitue l'axe principal du développement économique de tout pays à vocation agricole, et s'est transformée en une industrie majeure répondant aux besoins essentiels de la population. Toutefois, la durabilité dans ce secteur demeure une préoccupation majeure, notamment en termes de conservation de l'environnement et de maintien de la productivité des cultures. Ce travail de recherche vise à élaborer des nano-fertilisants à libération lente, respectueux de l'environnement, destinés à remplacer les engrais chimiques conventionnels. Ces nouveaux produits visent à minimiser les impacts négatifs sur l'environnement tout en maintenant, voire en améliorant, la productivité agricole.

Divers types de nanocomposites à base d'hydroxyapatite, d'urée, d'argile marocaine et d'acides aminés ont été synthétisés en suivant différentes approches, puis comparés aux engrais chimiques traditionnels. Dans un premier temps, l'hydroxyapatite a été synthétisée comme matériau support, puis, dans un second temps, ce support a été enrobé, intercalé ou dopé avec de l'urée, des minéraux argileux, des acides aminés et des nutriments essentiels. Les propriétés structurales, morphologiques et chimiques de ces nanocomposites ont été caractérisées par diverses techniques, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM) et la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX).

Les tests de libération des nutriments réalisés dans l'eau pendant 28 jours ont montré une libération progressive et prolongée des nutriments. L'efficacité des nanocomposites pour améliorer la production agricole a été évaluée par des expériences en pots sur des plants de tomates cerises. Ces tests ont permis d'évaluer l'effet de divers traitements par rapport à un témoin (eau seule) et à un fertilisant commercial, en utilisant quelques grammes de ces nanocomposites. Les résultats ont révélé une germination plus rapide avec certains traitements, comparés à l'engrais conventionnel et au traitement témoin. En conclusion, l'utilisation de ces nanocomposites peut non seulement protéger l'environnement, mais également améliorer le rendement des cultures, la qualité nutritionnelle des produits et les revenus des agriculteurs, tout en réduisant le coût des engrais, assurant ainsi un développement agricole durable.

Mots-clés : nano-fertilisants, nanocomposites, libération lente, protection de l'environnement

Dédicaces

Je dédie ce rapport de thèse en premier lieu à mes chers parents, mes chères sœurs et mon cher mari pour leurs soutiens et leurs encouragements indéfectibles qui ont été ma force motrice tout au long de ce parcours. « Votre amour et votre confiance en moi m'ont donné la force de surmonter les défis et de poursuivre mes objectifs ».

A tout membre de ma famille, pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont donnés.

A mes professeurs, pour leurs soutiens et leurs directives tout au long de cette période de thèse de Doctorat,

A toutes mes amies,

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin et que je ne trouve pas l'occasion de les nommer.

Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Organométalliques, Moléculaires et Environnement (LIMOME) de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon encadrant Monsieur le Professeur **Mohammed LACHKAR**, Directeur du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Organométalliques, Moléculaires et Environnement (LIMOME) de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès. Je suis extrêmement reconnaissante pour sa confiance en m'accueillant au sein du laboratoire LIMOME, ainsi que pour sa disponibilité, son encouragement et son soutien tout au long de mon parcours. Son rôle de directeur de ce travail de recherche a été précieux, et je tiens à exprimer mes sincères remerciements pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail.

Je remercie profondément Madame **Souad RAKIB**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, pour son intérêt manifesté à l'égard de ce travail en acceptant de le co-encadrer. Sa disponibilité et ses remarques fructueuses ont grandement enrichi cette étude. Je lui suis extrêmement reconnaissante et je souhaite qu'elle trouve ici toute ma gratitude sincère.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes encadrantes Madame la Vice Doyenne **Reka BARABAȘ**, et Madame **Liliana-Antonela BIZO**, professeurs à l'Université Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Roumanie et aussi à leurs équipes pour leurs conseils et soutiens durant mon stage de mobilité internationale ERASMUS+ à Cluj-Napoca, Romanie. Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée pour effectuer ce stage à leur laboratoire et avoir envisagé des voies innovantes dans mon domaine de recherche.

Je souhaite exprimer ma gratitude anticipée envers les membres du jury Pr. Mohamed TACHIHANTE, Pr. Mohamed El OMARI, Pr. Amar BENTAYEB, Pr. Rachid OUARSAL et Pr. Mohamed SENNOUNE pour leur engagement à évaluer ma thèse. Leur expertise et leur temps consacré à cette tâche sont grandement appréciés, et je suis reconnaissante pour leur contribution à l'enrichissement de mon travail de recherche.

Je tiens à exprimer ma gratitude la plus profonde à **ma chère mère**, **mon cher père**, **mon mari, mes sœurs**, **ma nièce**, **ma belle-mère** et toute ma grande famille pour leur soutien inébranlable

tout au long de cette thèse. Votre amour, vos encouragements et votre compréhension ont été des piliers essentiels dans ce parcours. Vos sacrifices et la confiance que vous m'avez accordée m'ont constamment motivée à persévérer. Je suis immensément fière et reconnaissante de faire partie d'une famille si aimante et solidaire. Merci du fond du cœur pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude au **Professeur Smaiel HERRADI** et au **Professeur Sarra BOUHAZMA** pour leur soutien précieux et leur contribution essentielle tout au long de la réalisation de cette thèse. Leur expertise, leur disponibilité et leur esprit de collaboration ont été d'une grande richesse pour ce travail. Je leur suis reconnaissante pour les compétences et les connaissances qu'ils ont généreusement partagées, qui ont permis de renforcer la qualité et la profondeur de cette recherche. Leurs idées novatrices et leurs perspectives éclairées ont joué un rôle déterminant dans l'avancement de ce projet.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes amies proches, **Docteur Meryem IDBOUMLIK, Docteur Meryem JERROUDI** et **Khadija MAJDIKI**, pour leur soutien constant tout au long de cette aventure. Leur présence réconfortante, leurs encouragements et leurs précieux conseils ont été d'une aide inestimable dans l'avancement de ma thèse. Leur amitié sincère et leur bienveillance ont illuminé mon parcours et ont fait de cette expérience une période mémorable de croissance personnelle et académique. Je leur suis infiniment reconnaissante pour leur présence, leur gentillesse et leur soutien indéfectible.

Je souhaiterais remercier mes amies et mes collègues, du laboratoire LIMOME qui m'ont apporté une aide morale et/ou matérielle tout au long de ce travail.

Enfin, mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui m'ont aidé à accomplir ce modeste travail, de loin comme de près.

Table des matières

Introduction générale....13
Chapitre I :....16
Synthèse bibliographique....16
1. La nanotechnologie pour les engrais et l'environnement....17
2. Les nanocomposites pour l'agriculture....18
3. Les nano-fertilisants dans la production agricole....19
 Les fertilisants à libération lente et contrôlée....23
4. Applications des nano-fertilisants....24
4.1 Hydroxyapatite phosphocalcique (HAp)....25
4.1.1 Structure....25
4.1.2 Substitutions dans l'hydroxyapatite phosphocalcique....28
4.1.3 Utilisation de la nano-Hydroxyapatite comme fertilisant phosphaté : méthodes et efficacité....30
4.2 Le phosphate tricalcique β (β-TCP)....33
4.2.1 Structure cristallographique du (β-TCP)....34
4.2.2 Substitutions ioniques....35
4.3 Le phosphate de calcium biphasique (BCP)....36
4.4 Les argiles....36
4.4.1 Minéralogie et cristallographie des argiles....37
4.4.2 Types structuraux et classifications des argiles....38
4.4.3 Application des argiles en fertilisation du sol....38
4.4.4 La pyrophyllite....39
4.4.4.1 Structure de la pyrophyllite....39
4.4.4.2 Utilisation de la pyrophyllite en fertilisation des sols....40
4.4.4.3 Rôle de la pyrophyllite comme neutralisant....42
4.5 L'urée....43
4.5.1 Utilisation d'urée en fertilisation du sol....44
4.5.2 Impact environnemental....44
4.5.3 Remède pour réduire l'impact environnemental....45
4.6 Les acides aminés....46
4.6.1 Caractéristiques et propriétés....46
4.6.2 La glycine....47
4.6.2.1 Structure de la glycine....47

4.6.2.2 Utilisation de la glycine en fertilisation du sol....48
Chapitre II : 50
Techniques expérimentales et méthodes de caractérisation....50
1. Différentes méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite....51
1.1 Méthode sèche....51
1.1.1 Synthèse par voie solide – solide....51
1.1.2 Synthèse mécanochimique....51
1.2 Méthode humide....52
1.2.1 Synthèse hydrothermale....52
1.2.2 Synthèse sol-gel....52
1.2.3 Synthèse par co-précipitation....53
2. Méthode de purification de la pyrophyllite....55
2.1 Prétraitement des argiles....55
2.2 Traitement des argiles....56
3. Méthodes de caractérisation....56
3.1 Analyse par diffraction des rayons X....56
3.2 Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge....58
3.3 Microscopie électronique à balayage....59
3.4 Spectroscopie d'émission atomique ICP-AES....61
3.5 Mesure du taux d'azote par la méthode Kjeldahl....62
3.6 Mesure du taux de libération de l'urée....63
3.7 Mesure du phosphore total, du phosphore soluble dans l'eau et du taux de libération du phosphore....63
4. Les différents types de sol utilisés....64
4.1 Sol sableux marron....64
4.2 Sol argileux....64
5. Etapes de croissance des tomates cerises....65
5.1 La germination....65
5.2 La croissance....65
5.3 La floraison....66
5.4 La fécondation, nouaison et fructification....66
5.5 La fructification et maturation....66
Chapitre III : 67
Synthèse et traitement thermique de l'hydroxyapatite : impact sur son utilisation comme engrais à libération lente....67

1. Introduction 68
2. Synthèse de l'hydroxyapatite 68
3. Caractérisation de l'hydroxyapatite 69
3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) 69
3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 72
3.3 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Dispersion Energétique des rayons X (MEB – EDX) 73
4. Impact de l'hydroxyapatite calcinée sur la croissance des tomates cerises 76
5. Conclusion 78
Chapitre IV : 79
Synthèse, caractérisation et application du nanofertilisant d'hydroxyapatite à libération lente 79
1. Introduction 80
2. Préparation et caractérisation du matériau d'encapsulation 81
2.1 Préparation du matériau d'encapsulation 81
2.1.1 L'argile brute 81
2.1.2 Traitement d'argile par HCl 82
2.2 Caractérisation du matériau 82
2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X 82
2.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 83
2.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) 84
3. Synthèse et caractérisation d'hydroxyapatite modifiée avec l'urée et encapsulée par la pyrophyllite 84
3.1 Synthèse d'hydroxyapatite modifiée avec l'urée et encapsulée par la pyrophyllite 84
3.2 Test de la germination et de la croissance racinaire des tomates cerises 85
3.2.1 Conditions de test de la germination et de la croissance des graines de tomates cerises en milieu sableux et à pH neutre 85
3.2.2 Transplantation et fertilisation des plantes de tomates 86
3.3 Caractérisation du HAp, de l'urée-HAp et de l'urée-HAp-pyrophyllite 86
3.3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) 86
3.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 88
3.3.3 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplé au Dispersion Energétique des rayons X (MEB-EDX) 90
3.3.4 Etude du taux d'azote 93
3.3.5 Etude du taux de libération de l'urée 93

3.3.6 Etude du phosphore total, du phosphore soluble dans l'eau et du taux de libération du phosphore....95

3.3.7 Application des matériaux synthétisés comme engrais pour les tomates cerises 96

4. Conclusion....98

Chapitre IV :....100

Synthèse et caractérisation du composite hydroxyapatite-glycine pour la fertilisation des tomates cerises....100

1. Introduction....101

2. Synthèse du nanocomposite hydroxyapatite – glycine....102

2.1 Méthode de synthèse....102

2.2 Technique de caractérisation des échantillons synthétisé....102

2.3 Expérience des plantes....103

2.3.1 Germination des graines et élongation des racines....103

2.3.2 Culture des semis....103

3. Caractérisation du nanocomposite Hydroxyapatite-glycine....104

3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)....104

3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)....106

3.3 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)....108

3.4 Mesure de l'Azote Total Kjeldahl (NTK)....109

4. Optimisation de la croissance des tomates cerises par l'application du composite hydroxyapatite-glycine comme fertilisant....109

5. Conclusion....112

Chapitre VI : Co-dopage de l'hydroxyapatite avec Mg et Fe : impact sur la fertilisation des tomates cerises....113

1. Introduction....114

2. Synthèse de l'hydroxyapatite co-dopée par le Fer et le Magnésium....115

3. Caractérisation de l'hydroxyapatite co-dopée par le Fer et le Magnésium....115

3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)....115

3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)....117

3.3 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplé au Dispersion Energétique des rayons X (MEB – EDX)....119

4. Application de l'hydroxyapatite co-dopée par le Mg et le Fe comme fertilisant pour la culture des tomates cerises....121

5. Conclusion....124

Comparaison des performances des composites de fertilisants synthétisés pour la culture de tomates cerises....125

1. Synthèse comparative.....127
2. Conclusion.....128
Conclusion générale 129
Références bibliographiques 132

Liste des figures

Figure 1 : Différentes applications des nanotechnologies en l'agriculture [17].....18
Figure 2 : Structure cristallographique d'HAp [74], **(a)** projection d'HAp selon le plan (001) ; **(b)** projection montrant l'arrangement des octaédres [Ca(1)O6] dans la structure HAp ; **(c)** projection montrant les octaèdres [Ca(1)O6]] et les tétraèdres [PO_4], **(d)** projection montrant les octaèdres [Ca(1)O6] et [Ca(2)O6] et ausssi les tétraèdres [PO_4] 25
Figure 3 : Diffractogramme de Rayon X d'une HA stœchiométrique[80,81].....27
Figure 4: Spectre Ifrarouge d'une HA stœchiométrique [80,81].....27
Figure 5 : Représentation de la maille élémentaire du β-TCP [115]. 34
Figure 6 : Diffractogramme de Rayon X du β-TCP [116].....34
Figure 7 : Spectre infrarouge du β-TCP [84].....35
Figure 8 : Structure générale des phyllosilicates [131].....37
Figure 9 : Eléments structuraux des phyllosilicates (les tétraèdres et les octaèdres) [132]....38
Figure 10 : Structure de la pyrophyllite. 39
Figure 11 : Structures des minéraux d'aluminosilicate à treillis en couches, montrant les feuilles octaédriques d'Al-O et de Si-O tétraédriques et la manière dont elles sont empilées dans (**A**) 1:1 aluminosilicates à treillis en couches (par exemple, kaolinite) et (**B**) 2:1 aluminosilicates à treillis en couches (par exemple pyrophyllite). 40
Figure 12 : Structure de l'urée 44
Figure 13 : Structure de la glycine. 48
Figure 14 : Diffractomètre X'Pert PRO.....58
Figure 15 : Spectrophotomètre d'absorption infrarouge VERTEX 70.....59
Figure 16 : Radiations émises lors de l'interaction électron-matière [211] 60
Figure 17 : Appareillage de MEB-EDS. 61
Figure 18 : Appareil d'ICP-AES. 62
Figure 19 : Sol sableux marron. 64
Figure 20 : Sol argileux marron. ..... **Figure 21 :** Sol argileux gris
65
Figure 22 : Phases de croissance des tomates cerises. 66
Figure 23 : Diffractogramme des Rayon X de l'hydroxyapatite ; (a) calcinée à 200°C, (b) calcinée à 400°C, (c) calcinée à 700°C, (d) calcinée à 900°C 70
Figure 24 : spectre IR de l'hydroxyapatite ; (a) calcinée à 200°C, (b) calcinée à 400°C, (c) calcinée à 700°C, (d) calcinée à 900°C.....72
Figure 25 : Résultat MEB de l'hydroxyapatite ; (a) calcinée à 200°C, (b) calcinée à 400°C, (c) calcinée à 700°C, (d) calcinée à 900°C 74
Figure 26 : Résultats EDX de l'hydroxyapatite ; (a) HAp calcinée à 200°C, (b) HAp calcinée à 400°C, (c) HAp calcinée à 700°C, (d) HAp calcinée à 900°C.....75
Figure 27 : plants de tomates cerises dans la douzième semaine 78
Figure 28 : Diffractogramme de Rayon X de la pyrophyllite traitée.....82
Figure 29 : spectre IR de la pyrophyllite. 83
Figure 30 : Image MEB de la pyrophyllite (a) à 1 μm et (b) à 500 nm 84
Figure 31 : Diffractogramme des Rayon X de (a) HAp, (b) Urée-HAp (c) Urée-HAp-Pyrophyllite.....87

Figure 32 : Spectre FTIR de (a) HAp, (b) Urée-HAp, (c) Urée-HAp-Pyrophyllite, (d) pyrophyllite, (e) Urée.....88
Figure 33 : micrographies de MEB de : (a) HAp, (b) Urée-HAp, (c) Urée-HAp-Pyrophyllite, (d) Pyrophyllite. 90
Figure 34 : Spectres EDX (a) HAp, (b) Urée-HAp, (c) Urée-HAp-Pyrophyllite, (d) Pyrophyllite.....91
Figure 35 : Taux de libération cumulée d'urée à partir de l'urée-HAp et de l'urée-HAp-pyrophyllite obtenues par incubation dans l'eau par rapport à l'urée pure. 94
Figure 36 : Taux de libération cumulée de P à partir de HAp, urea-HAp et urea-HAp-pyrophyllite. 96
Figure 37 : Plantes de tomates cerises dans la huitième semaines, traitées par HAp (HI(1)), Urée-HAp (HI(2)), Urée-HAp-Pyrophyllite (HI(3)), l'eau de robinet (only water), et un fertilisant commercial (FS). 97
Figure 38 : Plantes de tomates cerises dans la douzième semaines, traitées par HAp (HI(1)), Urée-HAp (HI(2)), Urée-HAp-Pyrophyllite (HI(3)), l'eau de robinet (only water), et un fertilisant commercial (FS). 98
Figure 39 : Diffractogramme RX du composite hydroxyapatite-glycine ; (a) sans calcination, (b) calciné à 200°C, (c) calciné à 400°C, (d) calciné à 700°C, (e) calciné à 900°C.....104
Figure 40 : Spectre FTIR du composite hydroxyapatite-glycine ; (a) sans calcination, (b) calciné à 200°C, (c) calciné à 400°C, (d) calciné à 700°C, (e) calciné à 900°C. 107
Figure 41 : Résultat MEB du composite hydroxyapatite-glycine ; (a) sans calcination, (b) calciné à 200°C, (c) calciné à 400°C, (d) calciné à 700°C, (e) calciné à 900°C. 108
Figure 42 : plants de tomates cerises dans la huitième semaine.....111
Figure 43 : Plants de tomates cerises dans la douzième semaine 111
Figure 44 : Diffractogramme des Rayon X de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe (a) comme préparé (b) calcinée à 600°C. 117
Figure 45 : spectre IR de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe (a) comme préparé (b) calcinée à 600°C. 118
Figure 46 : Résultat MEB de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe (a) as prepared, (b) calcinée à 600°C. 119
Figure 47 : Spectre EDX de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe (a) as-prepared, (b) calcinée à 600°C. 120
Figure 48 : plantes de tomates cerises dans la huitième semaine 123
Figure 49 : plantes de tomates cerises dans la douzième semaine.....123

Liste des tableaux

Tableau 1: Exemples de substitutions possibles dans la structure apatitique (□ : lacune) [84] 28
Tableau 2 : Effet de quelques substitutions ioniques d'hydroxyapatite sur les paramètres de maille et sur la cristallinité (+ : augmentation, - : diminution, = : pas de changement) [81,86]. 29
Tableau 3 : Nanofertilisants à base de nano-hydroxyapatite et leurs applications potentielles [100].....31
Tableau 4 : Influence des substitutions des ions Ca^{2+} sur les paramètres de maille du β-TCP [120]. 35
Tableau 5 : Avantages et inconvénients des méthodes de synthèse d'HAp [196]. 54
Tableau 6 : Phases cristallines obtenues à différentes températures de calcination. 71
Tableau 7 : Taille des cristallites d'hydroxyapatite calcinée à différentes températures.....71
Tableau 8 : Composition élémentaire de HAp calcinée à 200°C. 76
Tableau 9 : Composition élémentaire de HAp calcinée à 400°C. 76
Tableau 10 : Composition élémentaire de HAp calcinée à 700°C. 76
Tableau 11 : Composition élémentaire de HAp calcinée à 900°C. 76
Tableau 12 : Bandes infrarouges et leurs attributions 84
Tableau 13 : Composition élémentaire d'HAp. 92
Tableau 14 : Composition élémentaire d'Urée – HAp. 92
Tableau 15 : Composition élémentaire d'Urée – HAp – Pyrophyllite. 92
Tableau 16 : Composition élémentaire de la pyrophyllite. 93
Tableau 17 : teneur en azote total, en azote ammoniacal et en azote nitrique. 93
Tableau 18 : Résultats ICP-AES pour le P_2O_5 total et le P_2O_5 soluble dans l'eau. 95
Tableau 19 : Taille des cristallites (nm) d'hydroxyapatite (HAp) modifiée par la glycine (GLY), avant et après calcination à différentes températures. 106
Tableau 20 : Teneur en azote des échantillons HAp-Gly en fonction de la température de calcination. 109
Tableau 21 : Composition élémentaire de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe non calcinée. 121
Tableau 22 : Composition élémentaire de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe calcinée à 600°C. 121

Liste des abréviations

HAp : hydroxyapatite

pH : potentiel d’hydrogène

HCl : acide chlorydrique

NaCl : Chlorure de sodium

CBD : Citrate Bicarbonate Dithionite

CH_3COONa : Acétate de sodium

NP : Nanoparticule

NP-HAp: Nanoparticule d’hydroxyapatite

CMC : Carboxyméthylcellulose

TSP : Triple superphosphate

NUE : Efficacité de l'utilisation des nutriments

SRF : Fertilisant à libération lente

CRF : Fertilisant à libération contrôlée

DI : Eau désionisée

β-TCP : phosphate tricalcique β

N : Azote

PN : Phosphate naturel

ADN : Acide désoxyribonucléique

ARN : Acide ribonucléique

SCE : Société Chérifienne d'Engrais

Introduction générale

Les engrais occupent une place centrale dans l'agriculture moderne en assurant l'apport de nutriments essentiels pour la croissance des plantes et en augmentant significativement les rendements des cultures. Cependant, les engrais conventionnels font face à plusieurs défis majeurs, tels que le lessivage des nutriments, l'inefficacité de leur absorption par les plantes, et leurs impacts négatifs sur l'environnement [1]. Par exemple, l'utilisation intensive d'engrais azotés, phosphatés et potassiques, sous forme de sels d'ammonium, d'urée, de nitrate ou de phosphates, entraîne souvent des concentrations locales très élevées, provoquant des déséquilibres dans le sol, la volatilisation de l'azote (jusqu'à 40-70 %) [2], et des pertes importantes de phosphates par formation de composés insolubles à base de fer et d'aluminium. De même, l'excès d'ammoniac et de sodium peut inhiber l'absorption d'autres nutriments, réduisant l'efficacité des engrais [3,4].

Par ailleurs, les carences en micronutriments, comme le fer, le zinc et le manganèse, sont fréquentes dans les sols calcaires ou alcalins [5,6]. Ces limitations nécessitent le développement de solutions innovantes pour surmonter les inefficacités des formulations actuelles [7].

Dans ce contexte, la nanotechnologie se distingue comme une approche prometteuse, permettant de manipuler les matériaux à l'échelle nanométrique (1-100 nm) afin d'obtenir des propriétés uniques, telles qu'une libération contrôlée et prolongée des nutriments, une meilleure absorption par les racines, et une réduction des pertes environnementales.

L'application des nanomatériaux, tels que les nanocomposites, offre ainsi des perspectives intéressantes pour améliorer les pratiques agricoles tout en réduisant leur impact écologique [8–12]. Parmi ces matériaux, l'hydroxyapatite (HAp), un phosphate de calcium analogue au composant minéral des os et des dents, a attiré l'attention pour son potentiel en tant que support d'engrais à libération lente. Sous forme de nanoparticules, l'HAp présente une surface spécifique élevée, permettant une adsorption efficace des nutriments et leur diffusion progressive vers les plantes. L'utilisation de l'HAp, combinée à d'autres matériaux comme les argiles ou les acides aminés, ouvre de nouvelles voies pour concevoir des systèmes de fertilisation durables et efficaces.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à l'intégration de la nanotechnologie dans le domaine des engrais, en mettant l'accent sur l'hydroxyapatite comme support de nutriments à libération lente. L'objectif est d'évaluer les performances de différents nanocomposites à base d'HAp,

tant sur le plan structurel que fonctionnel, pour optimiser la croissance des plantes et répondre aux défis de la fertilisation moderne.

Le premier chapitre explore l'importance de la nanotechnologie dans la fertilisation des sols et examine les applications prometteuses des nanocomposites à base d'HAp.

Le deuxième chapitre présente les différentes méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation des matériaux à base d'HAp.

Le troisième chapitre se concentre sur l'étude des performances des nanocomposites HAp sur la croissance des plantes de tomates cerise.

L'impact de la calcination sur le composite hydroxyapatite-glycine et son application sur les cultures de tomates cerises est développé dans le 4ème chapitre.

Les derniers chapitres approfondissent les effets de la calcination et du co-dopage de l'HAp avec des éléments tels que le magnésium et le fer, afin d'améliorer l'efficacité de ces nanocomposites dans diverses conditions agricoles.

Enfin, la conclusion générale synthétisera les résultats obtenus et proposera des perspectives pour le développement de nouvelles solutions fertilisantes adaptées à une agriculture durable.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

1. La nanotechnologie pour les engrais et l'environnement

Les engrais sont des substances utilisées en agriculture pour augmenter la fertilisation du sol, en fournissant à la plante différents éléments nutritifs dans un rapport spécifique [13]. Les engrais chimiques conventionnels sont utiles au développement des plantes, mais ils libèrent progressivement des nutriments pendant toute la période végétative des plantes. De même, une partie de l'engrais est lessivée du sol et contribue à la pollution de l'eau, en particulier les risques liés aux nitrates et aux phosphates pour l'eau naturelle [14,15]. Les menaces sont équivalentes à la libération de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Selon certaines estimations, l'effet de serre généré par les nitrates est 300 fois plus important que l'effet produit par le dioxyde de carbone. La nanotechnologie propose une alternative innovante avec les nano-engrais, qui optimisent l'absorption des nutriments par les plantes, répondant précisément à leurs besoins tout au long de leur croissance [16].

Les nanomatériaux, éléments clés de la nanotechnologie, permettent des avancées significatives dans la gestion durable des ressources environnementales, qui consiste à créer de nouvelles technologies et de nouveaux moyens de production en contrôlant les atomes et les molécules [16]. De plus, La nanotechnologie est un domaine de recherche en plein développement qui offre de vastes possibilités pour la création de nombreux nouveaux matériaux et produits susceptibles d'améliorer le niveau de vie et le bien-être général dans de nombreuses régions du monde. De plus en plus d'éléments indiquent que les nanotechnologies seront utilisées dans toute une série de domaines et d'applications, y compris l'agriculture (Figure 1) [17]. Cette application est illustrée par l'utilisation des nanomatériaux de propriété spécifique qui pourraient améliorer les pratiques agricoles actuelles. Plus précisément, cette nanotechnologie permet le développement des engrais intelligents équipés de capteurs et de systèmes réactifs capables de surveiller les conditions du sol en temps réel et par conséquence d'ajuster la libération des nutriments [18]. Ces technologies améliorent l'efficacité des ressources, réduisent les déchets et minimisent l'impact environnemental.

En résumé, les nanotechnologies possèdent un fort potentiel pour révolutionner le domaine des engrais en proposant des solutions innovantes qui améliorent l'efficacité des nutriments, le rendement des cultures et la durabilité environnementale en agriculture. Les recherches et développements actuels indiquent que les nano-engrais pourraient jouer un rôle crucial dans la sécurité alimentaire mondiale et promouvoir des pratiques agricoles durables.

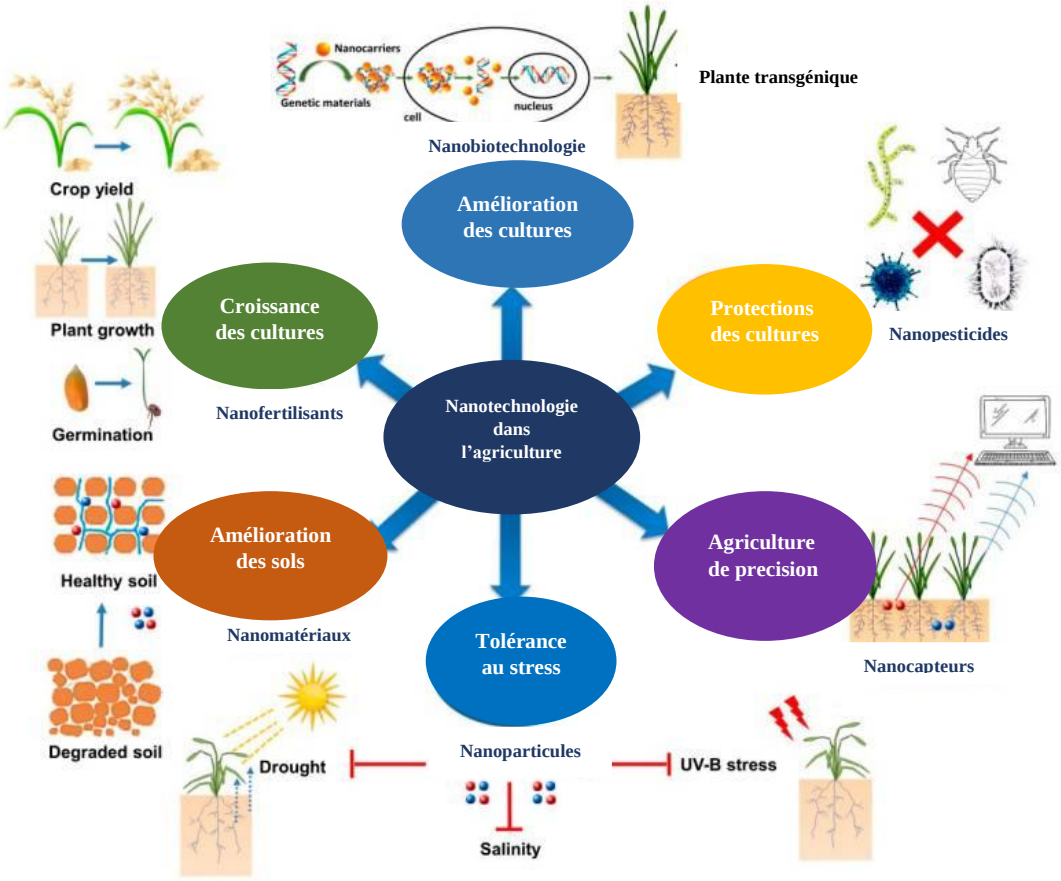


Figure 1 : *Différentes applications des nanotechnologies en l'agriculture* [17]

2. Les nanocomposites pour l'agriculture

Les nanocomposites sont des matériaux dans lesquels au moins une des phases présente des dimensions nanométriques. Ces matériaux de haute performance combinent des propriétés uniques et des possibilités de conception innovantes, offrant des alternatives prometteuses aux engrais conventionnels. Cependant, il existe des défis en ce qui concerne le contrôle de la composition élémentaire et de la stœchiométrie dans la phase nanocluster lors de la fabrication des matériaux nanocomposites. De plus, ces nanocomposites sont des engrais potentiellement à libération lente, qui pourraient limiter l'immobilisation des nutriments dans le sol et mieux synchroniser leur libération avec la demande des plantes. Comparés aux engrais solubles traditionnels, ils présentent des taux de libération plus lents, réduisant les pertes de nutriments et améliorant l'efficacité de leur utilisation. De plus, cette libération prolongée des nutriments favorise également la croissance des cultures.

Les propriétés des nanocomposites changent significativement lorsque la taille des particules diminue au-delà d'un seuil critique. A l'échelle nanométrique, les interactions aux interfaces de phase s'intensifient, améliorant les propriétés des matériaux. Le rapport surface/volume des

matériaux de renforcement utilisés dans la préparation des nanocomposites est crucial pour comprendre leurs relations structure-propriété.

Au cours des dernières décennies, plusieurs nanocomposites intelligents ont été développés comme supports d'engrais, optimisant la livraison des macronutriments essentiels tels que l'azote, le phosphore et le potassium. Ces nutriments sont vitaux pour la croissance et le développement des plantes. L'azote et le phosphore ont des rôles majeurs dans le développement structurel des plantes, dans la synthèse des acides nucléiques et des protéines, etc., et le potassium joue également un rôle majeur dans le maintien du potentiel osmotique et de l'équilibre ionique [19]. De plus, la stabilité des revêtements des nanocomposites est essentielle pour contrôler la libération lente des engrais et réduire leur taux de dissolution.

3. Les nano-fertilisants dans la production agricole

Les nano-fertilisants, constitués de formulations nano-structurées, permettent une absorption efficace et une libération lente des nutriments, contrairement aux engrais conventionnels qui ont une faible efficacité d'absorption et, par conséquent, de plus grandes quantités doivent être appliquées. Ces nano-fertilisants adressent les problèmes liés aux changements rapides des formes chimiques non assimilables par les plantes et aux pertes par ruissellement ou lessivage, réduisant ainsi les émissions de gaz à effet de serre (tels que certains oxydes d'azote) et l'eutrophisation, avec des conséquences négatives pour la santé des sols et de l'environnement.

Par conséquent, il est essentiel de développer des engrais intelligents qui sont plus facilement absorbés par les plantes. Comme nous l'avons cité, la nanotechnologie est la voie possible pour atteindre durablement et précisément cet objectif, raison pour laquelle les scientifiques recherchent activement une gamme de nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques à utiliser dans les sciences végétales et l'agriculture et il est crucial de déterminer la toxicité/biocompatibilité de ces nano-fertilisants [20,21]. Etant donné que les particules à l'échelle nanométrique ont une granulométrie homogène et sont plus petites que les particules en vrac, les plantes peuvent les absorber avec une dynamique différente de celle des particules en vrac ou des sels ioniques, ce qui présente un avantage supplémentaire [22–25]. Un certain nombre de nanomatériaux inorganiques, organiques et composites ont été testés sur diverses plantes, afin d'évaluer leur impact potentiel sur la croissance, le développement et la productivité des plantes. En plus, l'utilisation des nano-fertilisants a prouvé leur efficacité pour améliorer la croissance et la protection environnementale des cultures, y compris des nutriments essentiels comme l'azote, le phosphore, le fer, le zinc et le magnésium.

L'azote (N) est l'un des nutriments clés, classé comme macronutriment primaire ; il est cependant déficient dans la plupart des sols agricoles. Bien que l'atmosphère se compose de plus de 78% d'azote, les plantes ne peuvent pas utiliser cet azote sous sa forme atmosphérique. La plante a besoin de formes chimiques spécifiques d'azote, à savoir le nitrate et l'ammonium. Toute la fabrication commerciale d'engrais azotés commence par une source d'hydrogène gazeux et d'azote atmosphérique qui réagissent pour former de l'ammoniac, dans une réaction connue sous le nom du procédé Haber-Bosch [26]. Les engrais azotés apportent clairement une contribution essentielle au maintien d'un approvisionnement adéquat en aliments nutritifs en influençant la croissance et le développement des plantes [26]. L'azote de l'urée, un engrais azoté commercial, disparaît à environ 75 % après son application, en raison de la volatilisation et du lessivage rapides. Les engrais azotés actuels sont confrontés au problème de la faible efficacité d'utilisation (<20%), la perte d'azote dans l'environnement entraînant l'eutrophisation et l'augmentation des gaz à effet de serre [27]. C'est pour cela, des nano-engrais azoté ont était développé, en utilisant des nanoparticules d'hydroxyapatite (HAp) encapsulé d'urée, pour une livraison ciblée et une libération lente d'azote [28]. L'urée et les nanoparticules d'hydroxyapatite ont été sélectionnées en raison de leur compatibilité chimique et de leurs sources riches en azote et en phosphore, respectivement. Le nano-hybride d'hydroxyapatite modifié à l'urée, synthétisé avec un poids d'azote de 40%, libère l'azote douze fois plus lentement que l'urée conventionnelle. De plus, des essais sur le terrain avec du riz ont montré que les propriétés de libération lente du nano-hybride entraînaient un meilleur rendement à une concentration d'urée inférieure de 50% [28]. Un objectif ultérieur serait donc d'optimiser l'engrais azoté à l'échelle nanométrique pour maximiser son potentiel dans une gamme de types de sols arables en suivant des modèles quantitatifs de relations structurelles de surface [29].

Avec l'azote, le phosphore (P) est essentiel à tous les organismes vivants. Plus de 90% du P extrait dans le monde est utilisé pour la production alimentaire. Le phosphate naturel (PN) est la matière première de départ utilisée pour fabriquer la plupart des engrais phosphatés commerciaux disponibles sur le marché. Les réserves mondiales de PN sont très limitées et, selon les estimations géologiques, ne dureront que pendant les 100 prochaines années. Cependant, le taux de consommation d'engrais phosphatés ne restera pas au niveau actuel, en raison de l'augmentation de la population mondiale. Par conséquent, le prix des engrais phosphatés augmente constamment, et la disponibilité et l'accessibilité des engrais phosphatés diminuent. Selon une initiative mondiale de recherche sur le phosphore, les prix du phosphore naturel ont grimpé de 800% par rapport à la décennie précédente. Les principales

préoccupations concernant les engrais phosphatés sont leur faible efficacité d'utilisation ou d'absorption et la conversion rapide du phosphore utilisable par les plantes en des formes moins disponibles. De plus, il existe des préoccupations environnementales d'eutrophisation (augmentation des niveaux d'azote et de phosphore dans l'eau) [30,31]. Dans le passé, différentes approches, telles que les bactéries solubilisant le phosphore, les champignons producteurs de phosphatase et de phytase, les micro-organismes mycorhizes vésiculaires-arbusculaires, ont été étudiées pour améliorer l'absorption du phosphore. Cependant, le succès des micro-organismes mobilisant le phosphore a été limité en raison de la faible teneur en carbone organique du sol, qui limite l'apport d'énergie aux micro-organismes mobilisant le phosphore et de la forte évaporation de l'eau des sols de surface. Cela affecte négativement la capacité de survie des micro-organismes mobilisateurs de nutriments [32]. En outre, il est souvent signalé que le phosphore total du sol est adéquat, mais pas sous la forme utilisable par les plantes, de sorte que les agriculteurs ont toujours besoin de plus de fertilisation au phosphore. Par conséquent, plusieurs études sont effectuées afin d'améliorer l'efficacité de l'absorption du phosphore (P), la libération lente des engrais, la stabilité à long terme des formes de phosphore disponibles pour les plantes et la mobilisation du phosphore natif vers les plantes. Tarafdar *et al.* [33] ont synthétisé des nanoparticules de phosphore à médiation fongique en utilisant du phosphate tricalcique comme sel précurseur et confirmé leur composition à 62% (par atome) de phosphore, avec une taille de 28 nm. Liu *et al*. [34] ont ensuite créé des nanoparticules d'hydroxyapatite stabilisées à la carboxyméthylcellulose (CMC) de 16 nm, qu'ils ont testées sur le soja. Par des applications en serre, ces nanoparticules ont augmenté le taux de croissance phénologique du soja de 33% et le rendement de 18% par rapport aux engrais phosphatés conventionnels. Mécaniquement, les nanoparticules d'hydroxyapatite interagissent moins avec les composants du sol que les ions chargés des engrais phosphatés conventionnels, facilitant ainsi l'absorption du phosphore par les plantes [35].

Toutefois, des études supplémentaires sont nécessaires pour évaluer l'efficacité de l'absorption dans différents types de sols agricoles. Un rapport récent a montré que le nano-fertilisant P, obtenu à partir de phosphorite brute par dispersion ultrasonique, améliore les indices morphométriques et les rendements du maïs, avec des augmentations notables de la production [36]. En résumé, les tentatives d'améliorer l'absorption du phosphore en générant des nanoparticules à base de phosphore, tels que l'hydroxyapatite, non seulement améliorent la croissance et le développement des plantes, mais traitent également les conséquences environnementales des eutrophisations et disponibilité limitée du phosphore.

Comme l'azote et le phosphore, le fer (Fe) est un nutriment alimentaire essentiel pour la croissance et le développement des cultures. Il joue un rôle essentiel dans la biosynthèse de la chlorophylle et est nécessaire à certaines fonctions enzymatiques, en particulier les protéines hémiques telles que les cytochromes présents dans les chloroplastes et les mitochondries, et aussi intervient dans le système de transfert d'électrons [37]. Par conséquent, le principal symptôme d'une carence en Fe est la chlorose des jeunes feuilles des plantes, ce qui a un impact sur les fonctions physiologiques normales et la qualité nutritionnelle [38].

La forme la plus abondante du Fe dans les sols est l'oxyde ferrique (Fe_2O_3), ou hématite, qui est extrêmement insoluble, ce qui entraîne une faible absorption du Fe par les plantes. En général, l'absorption du Fe dépend de la capacité de la plante à réduire le Fe^{3+} (ferrique) en Fe^{2+} (ferreux) et à l'extraire du complexe ou du composé chélateur (souvent des phytosidérophores). Dans la chaîne alimentaire, la carence en fer n'entrave pas seulement la croissance et le développement des plantes, mais entraîne également une carence en fer chez les animaux et les humains [39]. Il est donc important d'accroître l'efficacité de l'utilisation des engrais à base de fer. La recherche fondamentale sur l'application de nanoparticules d'oxyde de fer dans diverses cultures, notamment la laitue [40], le blé [41], le soja [42] et le riz [43] , a montré que ces nanoparticules améliorent plusieurs caractéristiques agronomiques. Il s'agit notamment du rendement en grains, de la qualité nutritionnelle, de la biofortification en fer, de la biomasse et des paramètres biochimiques tels que la teneur en chlorophylle, la photosynthèse, l'absorption de la lumière et le métabolisme de l'azote et du phosphore.

De plus, les nanoparticules de fer peuvent constituer une alternative idéale aux engrais ferreux traditionnels à base de chélateurs. Toutefois, les résultats sont influencés par des facteurs tels que le type de sol, la chimie du sol, l'espèce végétale, l'âge de la plante, la concentration d'exposition aux nanoparticules et les propriétés physicochimiques des nanoparticules [37]. Par conséquent, une validation continue est nécessaire avec une gamme variée de cultures et dans divers sols arables, ainsi qu'une évaluation des effets ultérieurs sur la chaîne alimentaire.

Comme le fer, le magnésium (Mg) est un élément vital pour la croissance des plantes car il forme l'épine dorsale de la molécule de chlorophylle, essentielle à la photosynthèse. Cependant, le magnésium est souvent épuisé dans le sol en raison de la lixiviation et de sa grande mobilité [44]. L'application de nanoparticules d'hydroxyde de Mg à une concentration de 500 ppm a permis d'obtenir une germination de 100% des graines et d'améliorer le développement du maïs [45]. En outre, l'application foliaire de nanoparticules de magnésium et de nanoparticules de fer

à 0,5 $g.L^{-1}$ a augmenté de manière significative le taux de photosynthèse, ce qui a permis d'améliorer le développement et le rendement du niébé (*Vigna unguiculata*) lors d'essais sur le terrain [46].

- **Les fertilisants à libération lente et contrôlée**

Le coût des engrais conventionnels, les pertes économiques et les impacts environnementaux ont stimulé la recherche pour explorer les moyens d'augmenter l'efficacité de l'utilisation des nutriments (NUE). Une nouvelle génération d'engrais (engrais « intelligents ») plus efficaces a été développée et appliquée dans l'agriculture moderne [47]. Des exemples de tels engrais comprennent les engrais à libération lente et contrôlée (SRF et CRF), les engrais enrobés de polymères hydrosolubles, les engrais stabilisés et les engrais bio-intelligents [48,49].

L'engrais à libération contrôlée (CRF) est un engrais enrobé dans lequel la libération d'éléments nutritifs dans le sol est contrôlée par la température et les caractéristiques d'enrobage [50,51]. Le granulé d'engrais (NPK ou urée) est physiquement enrobé de soufre, de résine, de cire ou d'une combinaison de ces matériaux [48,50,51]. La libération de nutriments à partir de ces engrais peut dépendre de l'humidité du sol, de l'activité microbienne, de la température, de la taille des pores et de l'épaisseur du revêtement, ou d'une combinaison de certaines de ces variables [50]. Le taux de libération d'éléments nutritifs par les CRF disponibles sur le marché est vulnérable aux changements de la teneur en humidité du sol et varie selon les types de sol, entre autres facteurs. Ces complications peuvent entraîner une mauvaise synchronisation de la libération des nutriments avec les besoins des plantes ou les plantes peuvent être privées de nutriments [52]. De plus, certains produits tels que les engrais enrobés de polyuréthane, de polyoléfine et de résine alkyde ne sont pas bien dégradés dans le sol et leur accumulation peut dégrader la structure du sol en contradiction avec les objectifs de l'agriculture durable [53].

Le SRF peut être un engrais azoté dont la période de disponibilité de l'azote est prolongée dans le sol par l'ajout d'inhibiteurs de nitrification tels que le dicyandiamide, le phosphate de 3,4-diméthylpyrazone ou d'inhibiteurs d'uréase tels que l'hydroquinone et le triamide N-(n-butyl)-thiophosphorique [47,50,51,54]. Il peut également s'agir d'un produit formulé à base d'urée modifiée comme l'urée-formaldéhyde, l'isobutylidène diurée et la triazone [50]. La décomposition des produits formulés à base d'urée est due à l'activité microbienne et, par conséquent, la libération de l’azote dépend fortement des propriétés du sol telles que l'aération, le pH, la teneur en humidité, la teneur en argile et la température [50,51,55]. L'utilisation d'engrais à libération lente et contrôlée dans la production agricole reste un défi à ce jour en

raison du coût élevé de la production et sont principalement utilisés dans les pays développés [35,50,53,56].

4. Applications des nano-fertilisants

Comme nous l'avons cité auparavant, un nano-fertilisant est tout produit fabriqué par fabrication directe de nanoparticules ou utilisé dans une application nanotechnologique pour améliorer l'efficacité des nutriments et diminuer les effets secondaires [57]. Par conséquent, les nano-fertilisants exploitant les avancées des nanotechnologies révolutionnent l'agriculture en offrant des alternatives innovantes aux engrais traditionnels. Avec un marché projeté à plus de 70 milliards de dollars entre 2020 et 2030, ces innovations sont au cœur des recherches scientifiques [58]. Trois grandes catégories d'innovations ont été étudiées pour améliorer l'efficacité des nutriments et la production végétale [57,59] : premièrement, encapsuler la substance nutritive végétale souhaitée dans des nanomatériaux ; deuxièmement, appliquer des nanorevêtements sur les nutriments des plantes et troisièmement, la livraison directe des nanoparticules après leur synthèse. Ainsi, les plantes absorbent rapidement et efficacement ces nano-fertilisants, réduisant la nécessité d'engrais traditionnels et atténuant la pollution environnementale. Grâce à leurs caractéristiques spécifiques, comme leurs nanopores et leurs ouvertures stomatiques, les feuilles des plantes facilitent l'absorption profonde des nanomatériaux [7].

Les nano-engrais ont un transport et une distribution relativement élevés entre les cellules *via* des canaux de plasmodesmes d'une taille d'environ 50 à 60 nm, ce qui est une caractéristique unique conduisant à une augmentation de la productivité des plantes de 6 à 17% et de la qualité nutritionnelle [59]. L'utilisation de nano-engrais a été étudiée dans divers aspects de la production végétale avec plusieurs nanoparticules conçues, notamment des nanoparticules métalliques, inorganiques et organiques. Par exemple, il existe déjà des nanoparticules de zinc [60,61], de nanochitosan-NPK [62], des nanotubes de carbone [63], de dioxyde de silicium [64], de dioxyde de titane [65], d'engrais NPK à libération lente [49], et encore des nanoparticules d'hydroxyapatite [66].

Notre étude se concentre particulièrement sur les nanoparticules d'hydroxyapatite comme support de synthèse des fertilisants, visant à optimiser la disponibilité du phosphore pour les plantes. L'hydroxyapatite, une forme minérale naturelle d'apatite de calcium, est une source de phosphore à libération lente qui peut améliorer la fertilité du sol et favoriser une croissance soutenue des plantes. En libérant progressivement les nutriments, l'hydroxyapatite contribue à

atténuer le lessivage des différents nutriments et réduit la nécessité d'une fertilisation fréquente, ce qui favorise une utilisation plus efficace de ces nutriments et améliore le rendement des cultures au fil du temps.

4.1 Hydroxyapatite phosphocalcique (HAp)

4.1.1 Structure

L'hydroxyapatite (HAp) est une céramique appartenant à la famille des apatites. Le terme "apatite" vient du grec "*apatite*", signifiant "tromperie", en raison de la diversité de ses formes et de ses couleurs [67–69]. L'apatite est un groupe de composés ayant une densité moléculaire entre $3{,}16\times10^{-3}$ et $3{,}14\times10^{-3}$ g/mm^3 et une formule générale $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$, d'où Me représente un cation métallique divalent (Ca^{2+}), X représente un phosphore pentavalent (P^{5+}) et Y désigne un radical anionique, notamment Cl^-, F^- ou OH^- [70–73]. L'hydroxyapatite stœchiométrique est définie par un rapport molaire Ca/P = 1,67. La structure cristallographique de la maille d'HAp est présentée dans la Figure 2.

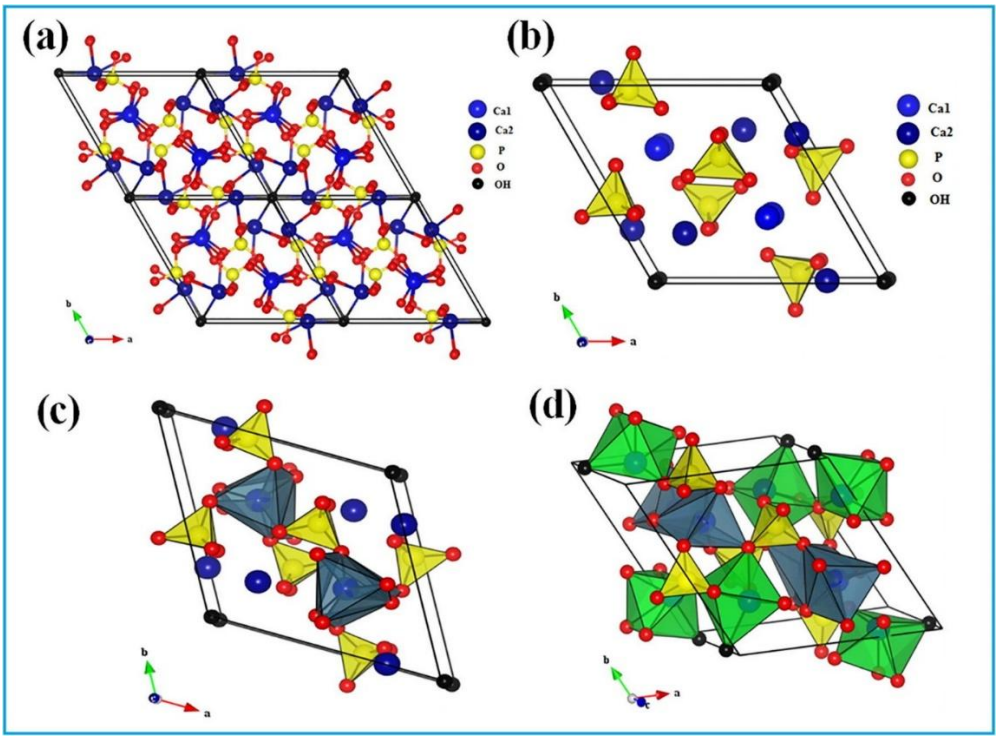


Figure 2 : *Structure cristallographique d'HAp* [74], ***(a)*** *projection d'HAp selon le plan (001) ;* ***(b)*** *projection montrant l'arrangement des octaédres [Ca(1)O6] dans la structure HAp ;* ***(c)*** *projection montrant les octaèdres [Ca(1)O6]] et les tétraèdres [PO_4],* ***(d)*** *projection montrant les octaèdres [Ca(1)O6] et [Ca(2)O6] et ausssi les tétraèdres [PO_4]*

L'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal avec un groupe spatial de symétrie $P6_3/m$, selon les paramètres cristallographiques suivants : a = b = 9.418 Å, c = 6. 881 Å, β = 120° (JCPDS No. 9-432) [75], et plus rarement dans une symétrie monoclinique ($P2_1/b$) (a = 9,4214 Å, b = 2a, c = 6,8814 Å, et γ = 120°) [76]. Cette variabilité est influencée par les méthodes de synthèse, avec la symétrie hexagonale favorisée par des voies humides et la monoclinique obtenue généralement par chauffage à 850°C sous air [77,78]. La structure cristalline de l'HAp est un assemblage compact de groupes tétraédriques PO_4, dont les ions P^{5+} sont au centre des tétraèdres et les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène. Chaque tétraèdre PO_4 est partagé par une colonne et délimite deux types de canaux non connectés (Figure 2 (a)).

La stabilité du réseau structural de l'apatite est assurée par l'assemblage d'ions métalliques et d'ions PO_4^{3-} indépendants des ions situés dans les tunnels. Cependant, il faut noter qu'une des particularités structurales de l'hydroxyapatite est de présenter deux types différents de sites calciques non équivalents notés Ca1 et Ca2 (Figure 2 (a)). Le premier tunnel a un diamètre de 2,5 Å et est entouré d'ions Ca^{2+}, notés Ca (1) (4 par cellule unitaire) qui sont en coordination 9 avec les atomes d'oxygène des tétraèdres PO_4, ce qui entraîne la formation d'un polyèdre comme le montre la Figure 2 (b). Le deuxième type de tunnel joue un rôle important dans les propriétés des apatites. Il a un diamètre plus grand que le précédent (3-4,5 Å) et contient six autres ions Ca^{2+}, appelés Ca (2). Ces derniers sont positionnés à la périphérie du second tunnel.

Ces ions sont situés dans les deux côtes 1/4 et 3/4 de la cellule unitaire le long de l'axe c et forment des triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Leur coordination est de 7 et sont entourés de six atomes d'oxygène appartenant au tétraèdre [XO_4] et d'un anion OH^- en position 2a (Figure 2 (c)) [75]. L'existence de deux sites calciques différents est particulièrement intéressante car les propriétés de HAp peuvent être ajustées par une modification spécifique du site [79]. Ces tunnels hébergent des groupes OH^- le long de l'axe c pour équilibrer la charge positive de la matrice. Les ions OH^- sont présents en colonnes perpendiculaires à la face de la cellule unitaire, au centre du deuxième tunnel.

L'oxygène présent dans le groupe hydroxyle est situé à 0,4 Å hors du plan formé par l'ion calcium, et l'hydrogène du groupe hydroxyle est situé à 1 Å, soit presque sur le plan triangulaire du calcium. La dimension des tunnels confère une certaine mobilité à ces ions et permet par conséquent leur circulation le long de ces tunnels dans la direction de l'axe Oz (Figure 2 (c)).

Cependant, pour une hydroxyapatite monoclinique, tous les OH^- d'une seule colonne parallèle à l'axe c sont orientés dans la même direction mais les OH^- des deux colonnes adjacentes sont orientés dans des directions opposées, ce qui conduira à un doublement du paramètre b et créera alors un système cristallin monoclinique [76]. A l'inverse pour l'hydroxyapatite de structure hexagonale, les protons sont aléatoirement localisés en position supérieure ou inférieure par rapport à l'anion oxyde O^{2-}.

L'hydroxyapatite est identifiable par diffraction des rayons X (DRX), (JCPDS 09-432) (Figure 3), avec une bonne cristallinité indiquée par des raies de diffraction intenses, fines et bien résolues[80,81].

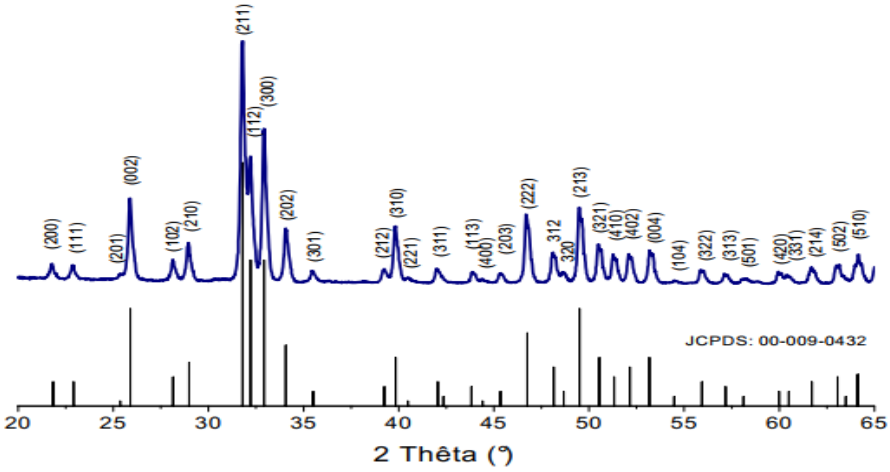


Figure 3 : *Diffractogramme de Rayon X d'une HA stœchiométrique*[80,81]

L'analyse qualitative par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet de déterminer la composition, en particulier la présence d'ions HPO_4^{2-} et/ou CO_3^{2-} [80]. Un exemple de spectre FTIR d'une HAp stœchiométrique est présenté dans la Figure 4.

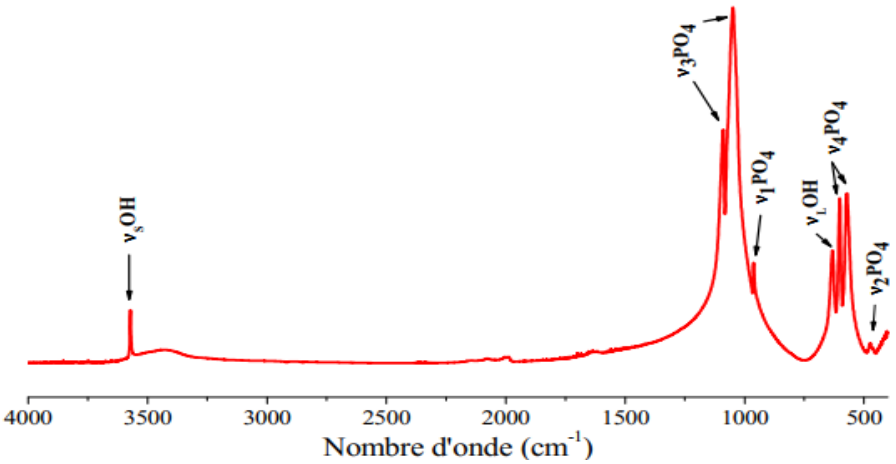


Figure 4: *Spectre Ifrarouge d'une HA stœchiométrique* [80,81]

4.1.2 Substitutions dans l'hydroxyapatite phosphocalcique

L'une des principales caractéristiques de l'hydroxyapatite (HAp) est sa capacité à accepter divers substituants dans sa structure cristallographique, formant ainsi des solutions solides tout en maintenant la structure de base inchangée [82,83]. Cette flexibilité rend l'HAp adaptée à de nombreuses applications dans des domaines tels que la médecine, le nucléaire, la biologie, la géologie et l'agriculture.

En ce qui concerne l'hydroxyapatite phosphocalcique, chaque ion constitutif (Ca^{2+}, PO_4^{3-}, OH^-) peut être substitué par un autre ion de même valence ou de valence différente. Les ions Ca^{2+} peuvent être remplacés par d'autres cations divalents (par exemple : Sr^{2+}, Ba^{2+}), les ions PO_4^{3-} par d'autres anions tétravalents (par exemple, SiO_4^{4-}), et les ions OH^- par d'autres anions monovalents (par exemple, F^-, Cl^-). Le Tableau 1 fournit des exemples de différentes substitutions possibles.

Tableau 1: *Exemples de substitutions possibles dans la structure apatitique (□ : lacune)* [84]

Ca^{2+}	**PO_4^{3-}**	**OH^-**
Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Br^-
Cu^{2+}	CrO_4^{2-}	S^{2-}
Na^+	SiO_4^{4-}	F^-
Sr^{2+}	MnO_4^-	I^-
Ba^{2+}	CO_3^{2-}	O^{2-}
Zn^{2+}	AsO_4^{3-}	Cl^-
K^+	VO_4^{3-}	
Cd^{2+}	HPO_4^{2-}	CO_3^{2-}
Pb^{2+}		
Eu^{3+}		

Lorsque les substitutions impliquent des ions de valence identique, elles entraînent généralement une légère déformation de la maille cristalline et une variation des paramètres a et c. En revanche, les substitutions par des ions de valence différente nécessitent une compensation de charge pour maintenir l'électroneutralité de la structure. Cette compensation est réalisée par des substitutions couplées ou par la création de lacunes cationiques et/ou anioniques. Notons que les sites XO_4^{3-} restent saturés avec six ions par maille, quelle que soit la stœchiométrie causée par les substitutions multiples [85].

La substitution des anions phosphates (PO_4^{3-}) par des anions silicates (SiO_4^{4-}) s'accompagne d'une réduction du nombre de groupes hydroxyles (OH^-) pour obtenir une hydroxyapatite de formule générale : $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)^{2-x}$. La substitution des phosphates par des anions

carbonates (CO_3^{2-}) ou sulfates (SO_4^{2-}) conduit à une diminution des cations Ca^{2+} pour maintenir la neutralité de la charge.

Les hydroxyapatites carbonatées se divisent en trois types principaux selon le site de substitution des ions CO_3^{2-} :

- Type A : Substitution des ions OH^- par CO_3^{2-},
- Type B : Substitution des ions PO_4^{3-} par CO_3^{2-},
- Type AB : Substitution des ions OH^- et PO_4^{3-} par CO_3^{2-}.

L'hydroxyapatite, en tant que phase minérale stœchiométrique proche des phases biologiques, a fait l'objet de nombreuses études pour comprendre les effets des substitutions ioniques sur ses propriétés. Des recherches physico-chimiques ont été menées sur des modèles d'HAp totalement ou partiellement substitués afin d'évaluer l'influence de chaque ion sur les paramètres de maille et la cristallinité. Les résultats de ces études sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : *Effet de quelques substitutions ioniques d'hydroxyapatite sur les paramètres de maille et sur la cristallinité (+ : augmentation, - : diminution, = : pas de changement)* [81,86].

		Paramétre de maille (Axe a)	Paramétre de maille (Axe c)	
	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	9.431 Å	6.882 Å	
Substitution OH^-	Substituants			Cristallinité
	Carbonates, CO_3^{2-}	+	-	
	Fluor, F^-	-	=	+
	Chlore, Cl^-	+	-	=
Substitution PO_4^{3-}	Carbonates, CO_3^{2-}	-	+	-
	HPO_4^{2-}	+	=	=
Substitution Ca^{2+}	Strontium, Sr^{2+}	+	+	=
	Barium, Ba^{2+}	+	+	-
	Plomb, Pb^{2+}	+	+	-
	Potassium, K^+	+	=	=
	Magnésium, Mg^{2+}	-	-	-
	Cadmium, Cd^{2+}	-	-	-
	Manganèse, Mn^{2+}	-	-	-

4.1.3 Utilisation de la nano-Hydroxyapatite comme fertilisant phosphaté : méthodes et efficacité

De nos jours, de nombreux scientifiques s'intéressent aux nano-fertilisants à base de nano-hydroxyapatite (nHAp, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) comme alternative aux engrais phosphatés traditionnels solubles dans l'eau [87,88]. Le phosphore est un composant clé des os humains, des dents, des tissus durs et il a le potentiel d'améliorer l'utilisation des engrais phosphatés [89]. Les engrais phosphatés disponibles dans le commerce sont facilement solubles dans la solution du sol, et les phosphates solubles peuvent être transportés vers les masses d'eau de surface par ruissellement, provoquant une eutrophisation [88]. En raison de sa faible solubilité, la nHAp pourrait fournir le nutriment phosphore de manière contrôlée, réduisant ainsi le risque de contamination environnementale. La nHAp présente également la capacité de ralentir la libération d'urée ou d'azote en formant une forte liaison avec l'urée [90]. Diverses méthodes ont été développées pour préparer la nHAp synthétique, telles que la précipitation chimique humide [91], l'hydrolyse [92], la méthode mécanochimique [93], la méthode hydrothermale [94] et la méthode sol-gel [88].

La nHAp synthétisée à partir d'une solution de carboxyméthylcellulose (CMC) a été appliquée sur des plantes de soja (Glycine max) pour évaluer son efficacité fertilisante [34]. Les résultats ont montré que le taux de croissance du soja traité avec la nHAp était de 32,6% plus élevé que celui traité avec un engrais phosphaté conventionnel. Kottegoda *et al.* (2011) ont introduit un engrais à libération lente (SRF) basé sur des nanoparticules de HAp modifiées par l'urée et encapsulées dans des cavités de bois tendre (*Gliricidia sepium*) [95]. Cet engrais a amélioré le rendement des cultures et réduit les dommages environnementaux dus à la biocontamination, en comparaison avec un engrais commercial soluble dans l'eau [95].

Kottegoda *et al.* (2017) ont en outre synthétisé un autre type de fertilisant azoté à base de nanohybride d'hydroxyapatite modifié par de l'urée a été synthétisé avec un rapport de poids (6:1) entre l'urée et l'hydroxyapatite [28]. Les tests sur des fermes de riz ont montré que ces nanohybrides réduisaient la consommation d'azote de 50% tout en augmentant la croissance des plantes grâce à leurs propriétés prometteuses de libération lente. Rop *et al.* (2018) ont formulé un autre SRF basé sur un composite de nHAp et d'engrais hydrosoluble (urée, $(NH_4)_2HPO_4$ et K_2SO_4) dans un hydrogel de polymère de cellulose-greffe-poly (acrylamide) de jacinthe d'eau pour le NPK [49].

L'étude FTIR a révélé que l'HAp et l'urée formaient un complexe par liaison hydrogène, ce qui aide à maintenir un taux de libération de l'azote plus faible. Montalvo *et al.* (2015) ont constaté que la nHAp en tant qu'engrais phosphaté pouvait atteindre les racines des plantes *via* le flux de masse et diminuer la fixation du phosphore [96]. Ils ont étudié l'effet de la nHAp sur le taux de croissance de la laitue (*Lactuca sativa* L.) et ont observé une augmentation de la biomasse et du rendement en graines [97]. L'étude a révélé que la nHAp augmentait le taux, le rendement en graines d'un plant de laitue et augmentait la biomasse de la plante.

Priyam *et al.* (2019) ont développé une méthode de biosynthèse de la nHAp utilisant des bactéries libérant du phosphate (*Bacillus licheniformis*) [98]. La nHAp biogénique présentait des propriétés similaires à celles de la nHAp commerciale et n'avait aucun impact négatif sur la croissance des bactéries du sol.

En outre, Marchiol *et al.* (2019) ont étudié l'influence de la nHA sur le rendement des semis, la germination et la croissance de la tomate (*Solanum lycopersicum* L.) [99]. Ces chercheurs ont démontré que bien que le taux de germination n'augmente pas avec la concentration de la nHA, une stimulation significative de la croissance des racines a été observée. Les nanofertilisants à base de nHAp et leurs applications potentielles sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3 : *Nanofertilisants à base de nano-hydroxyapatite et leurs applications potentielles* [100]

Nanomatériaux	**Conc.**	**Application**	**Plante**	**Observation**	**Ref**
U-nHAp	N/A	Exposition au sol	*N/A*	- Libération lente d'urée.	[95]
	50kg/h	Exposition au sol	*Oryza sativa*	- Réduction de la consommation d'azote et augmentation de l'efficacité de l'utilisation des nutriments.	[28]
	100mg/L	Irrigation	*Glycine max*	- Améliorer le taux de croissance du soja et de meilleurs produits de biomasse.	[34]

nHAp-CMC	30mg/kg 2-2000mg/L	Exposition au sol Des boites de Pétri	*N/A* *Solanum lycopersicum*	- Libération lente de NP. - Le taux de germination n'a pas augmenté avec l'augmentation de la concentration de nHA mais la racine a été fortement simulée.	[101] [99]
nHA	150mg/kg 200mg/kg N/A 15kg/feddan	Exposition au sol Exposition au sol Exposition au sol Exposition au sol	*Triticum aestivum* *Lactuca sativa* *Helianthus annuus* *Glycine max*	- Les nanoparticules pourraient se déplacer dans le sol et atteindre les racines par le flux massique. - Augmentation du taux de croissance, du rendement en graines et de la biomasse végétale. - Améliorer la croissance des tournesols. - Augmentation du taux de croissance, du rendement en graines, de la production de biomasse, minimisation du risque de contamination et des problèmes de livraison.	[96] [97] [102]
U-nHAp-MMT	N/A	Exposition au sol	*Oryza sativa*	- Diminution du taux de libération de N et	[103]

	N/A	Exposition au sol	*Cortaderia selloana*	amélioration du rendement des cultures. - Libération lente de N.	

L'utilisation de nanoparticules d'hydroxyapatite comme engrais à libération lente offre plusieurs avantages. Premièrement, cela aide à surmonter le problème de la lixiviation des nutriments. Les engrais traditionnels libèrent souvent rapidement des nutriments, ce qui entraîne des pertes excessives par ruissellement, ce qui non seulement gaspille les ressources mais conduit également à la pollution de l'eau. Les propriétés de libération lente de l'hydroxyapatite garantissent que les nutriments sont progressivement libérés, minimisant le lessivage et maximisant l'absorption des nutriments par les plantes.

Deuxièmement, les engrais à base d'hydroxyapatite fournissent un apport nutritif soutenu sur une période prolongée. La libération contrôlée des nutriments s'aligne sur les stades de croissance et les exigences métaboliques de la plante, assurant une disponibilité continue et équilibrée des nutriments. Cela favorise un développement plus sain des plantes, une résistance accrue aux facteurs de stress environnementaux et un meilleur rendement global des cultures.

De plus, l'utilisation de nanoparticules d'hydroxyapatite comme engrais à libération lente peut contribuer à la durabilité environnementale. La fréquence réduite d'application d'engrais, grâce à la libération prolongée d'éléments nutritifs, diminue la charge environnementale associée à l'utilisation excessive d'engrais.

4.2 Le phosphate tricalcique β (β-TCP)

Le phosphate tricalcique de formule chimique ($Ca_3(PO_4)_2$) présente un rapport atomique Ca/P de 1,5. Il se distingue par quatre formes allotropiques distinctes [104] :

- Forme α : Stable entre 1120 et 1470°C, cette forme devient métastable à température ambiante,
- Forme α^{-}: Stabilisée au-dessus de 1470°C,
- Forme β : Stabilité sous 1120°C,
- Forme γ : Obtenue sous haute pression.

La synthèse de la forme β du phosphate tricalcique présente des défis, ne pouvant être réalisée par simple précipitation en milieux aqueux. Les méthodes de synthèse impliquent le chauffage

de phosphate de calcium amorphe (ACP) entre 800 et 1000°C [105], ou la calcination d'une apatite déficiente en calcium obtenue des solutions [106], ainsi que des réactions à l'état solide.

4.2.1 Structure cristallographique du (β-TCP)

Le β-TCP cristallise dans le groupe d'espace rhomboédrique R3c [107,108], généralement décrit dans un cadre trigonal. Ses dimensions de cellule unitaire varient selon les études de 10,35 à 10,53 Å pour l'axe "a" et de 36,89 à 37,63 Å pour l'axe "c", avec des angles α=β=90 et γ =120 [107–112]. La présence possible d'impuretés élémentaires dans certaines structures analysées peut expliquer ces variations significatives. Pour le β-TCP chimiquement pur, les dimensions de la cellule unitaire sont estimées entre a = 10,435-10,438 Å et c = 37,39-37,43 Å [108,112,113], avec une densité proche de 3,07 g/cm^3 [107,114]. Chaque maille contient 21 motifs [$Ca_3(PO_4)_2$] (Z=21), soit 273 atomes par maille (Figure 5) [86].

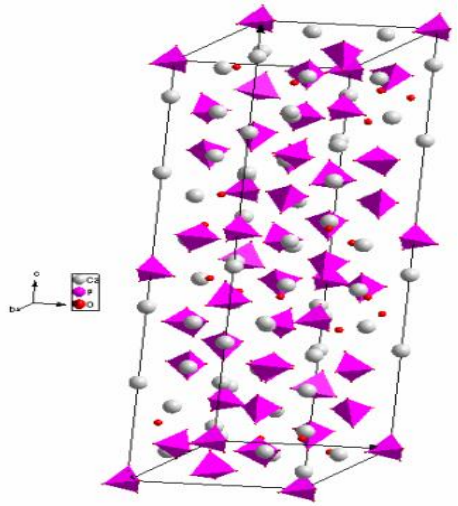


Figure 5 : *Représentation de la maille élémentaire du β-TCP* [115].

Le diagramme de diffraction des rayons X et le spectre infrarouge du β-TCP sont présentés respectivement sur les Figures 6 et 7.

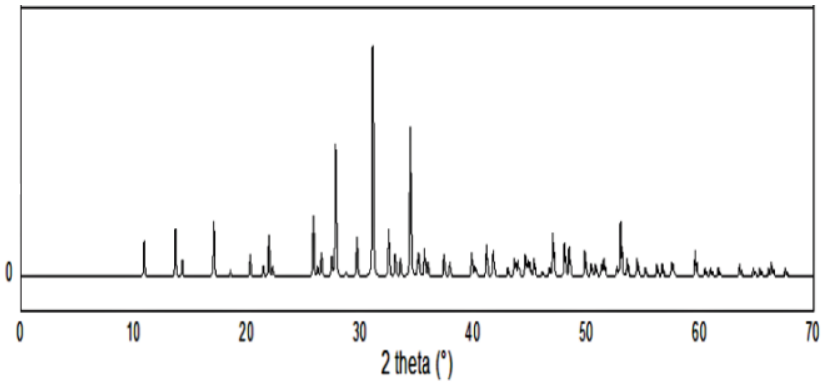


Figure 6 : *Diffractogramme de Rayon X du β-TCP* [116]

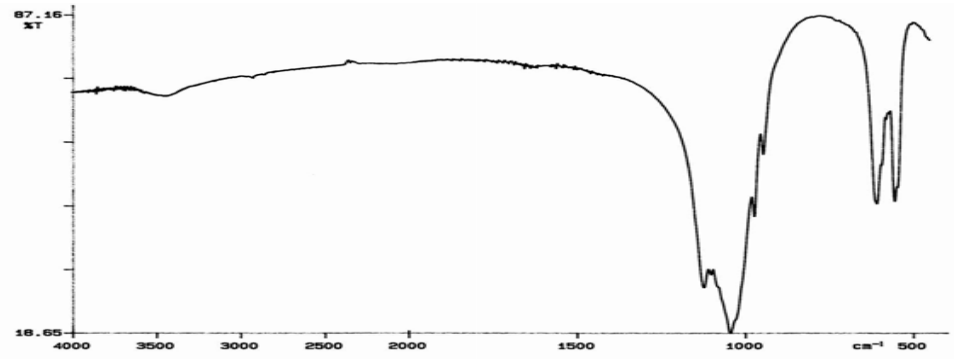


Figure 7 : *Spectre infrarouge du β-TCP* [84]

4.2.2 Substitutions ioniques

Le β-TCP pur n'est généralement pas observé dans les tissus biologiques. Cependant, une phase isostructurale contenant du magnésium, appelée « Whitlockite » de formule chimique : β-$(Ca,Mg)_3(PO_4)_2$ (β-TCMP) [117,118], est souvent présente dans de nombreuses calcifications pathologiques et dans les caries dentaires. De plus, le β-TCP dopé par le Mg ou par le Zn (β-TCMP et β-TCZP, respectivement) peut être obtenu directement des solutions sous des conditions appropriées de concentration, de pH et de température [81,119]

Le Tableau 4 répertorie quelques substitutions possibles des ions calcium, ainsi que leur influence sur les paramètres de maille.

Tableau 4 : *Influence des substitutions des ions Ca^{2+} sur les paramètres de maille du β-TCP* [120].

	a=b (Å)	**c (Å)**
β-TCP	10,439	37,375
Mg	-	=
Cu	-	-
Eu	+	+
Nd	+	+
Na	+	-
Co	-	-
Fe	-	-
Sr	=	-
Zn	-	-

4.3 Le phosphate de calcium biphasique (BCP)

Les phosphates de calcium biphasiques (BCP) désignent des combinaisons intimes d'hydroxyapatite (HAp) et de phosphate tricalcique β (β-TCP) [121]. Actuellement, le terme BCP englobe deux formulations distinctes :

1. BCP composé de deux phosphates de calcium de rapport molaire Ca/P similaire (par exemple α-TCP et β-TCP, avec un rapport Ca/P de 1,5 pour les deux) ;
2. BCP constitué de deux phosphates de calcium avec un rapport molaire Ca/P différent (par exemple β-TCP et HAp, avec des rapports Ca/P de 1,5 et 1,67, respectivement) [122].

Parmi ces formulations, les BCP composés de HAp et de β-TCP sont les plus étudiés [123,124], car ils fusionnent les propriétés physico-chimiques des deux composés : le β-TCP, avec son taux de dissolution élevé, favorise une sursaturation locale en ions calcium et phosphate, stimulant ainsi la formation des apatites biologiques [125].

La synthèse des BCP peut être réalisée avec divers rapports HAp/β-TCP, après frittage de l'apatite déficiente en calcium, en utilisant des rapports Ca/P appropriés, à des températures supérieures à 900°C [126]. Par exemple, la décomposition thermique de $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ avec x = 0,5 est [122] :

$$2\ Ca_{9.5}(HPO_4)_{0.5}(PO_4)_{5.5}(OH)_{1.5} \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 3Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2O$$

Il est essentiel de noter que, dans les mêmes conditions opératoires, la valeur initiale du rapport Ca/P du HAp influence la taille des grains du BCP obtenu, où la taille moyenne des grains diminue avec l'augmentation du rapport Ca/P [127].

4.4 Les argiles

Les argiles sont des formations rocheuses composées de particules minérales dont le diamètre est inférieur à deux micromètres (< 2 μm). Elles sont constituées de minéraux argileux et d'impuretés cristallines variées, et sont reconnues pour leur abondance, leur grande surface spécifique, leurs charges électriques de surface et la capacité d'échange de cations interfoliaires. Ces cations, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie.

4.4.1 *Minéralogie et cristallographie des argiles*

La classification des minéraux argileux, proposée par des scientifiques comme Brindley et Brown [128], Grim [129], Caillère et Hénin [130], regroupe les argiles dans la famille des phyllosilicates. Leur structure se compose de quatre niveaux :

- Plans constitués d'atomes ;
- Couches tétraédriques ou octaédriques, formées par des combinaisons de plans ;
- Feuillets correspondant à des combinaisons de couches ;
- Cristaux résultant de l'empilement de plusieurs feuillets (Figure 8) ;

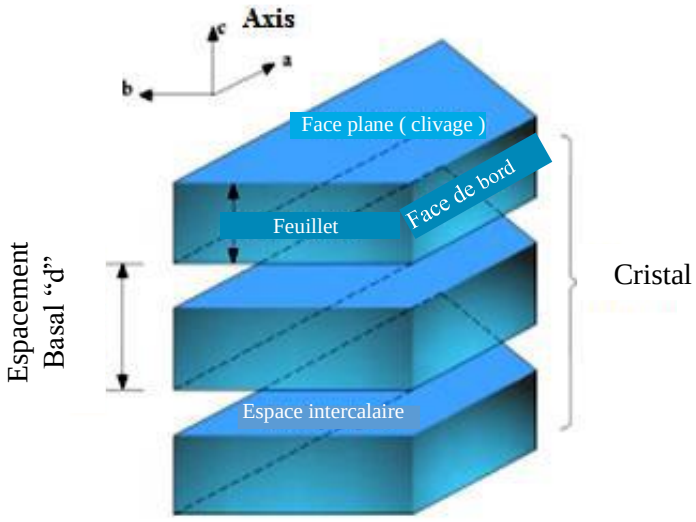


Figure 8 : *Structure générale des phyllosilicates* [131]

Les phyllosilicates sont structurés autour d'une charpente d'ions O^{2-} et OH^-. Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques O^{2-} et octaédriques (O^{2-} et OH^-) (Figure 9). Les cations (Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Si^{4+}) occupent les sites tétraédriques et octaédriques. La structure peut être dioctaédrique ou trioctaédrique, selon la proportion des cavités occupées par les ions métalliques [131]. L'espace entre deux feuillets parallèles est appelé un espace interfoliaire. Lorsque les deux tiers des cavités d'une couche octaédrique sont occupés par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dite dioctaèdre. Lorsque toutes les cavités octaédriques sont occupées par des ions métalliques divalents, la structure est dite trioctaèdre [131]. Par ailleurs, des substitutions isomorphiques peuvent créer un déficit de charge, compensé par des cations externes (cations compensateurs).

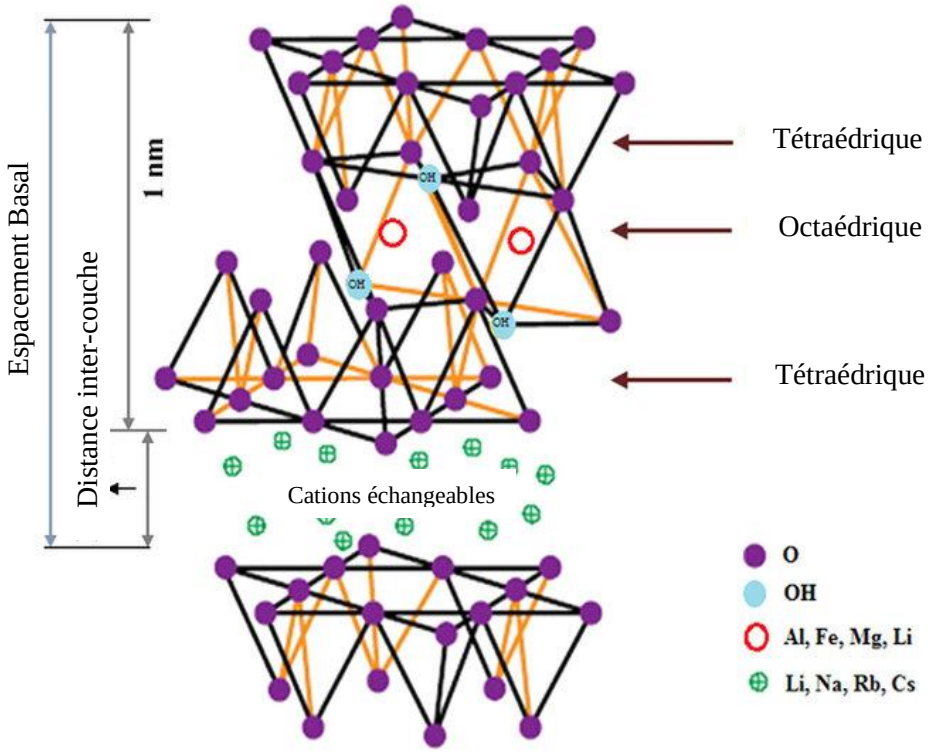


Figure 9 : *Eléments structuraux des phyllosilicates (les tétraèdres et les octaèdres)* [132]

4.4.2 Types structuraux et classifications des argiles

Les classifications établies par l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972) et Pédro [133] distinguent quatre groupes principaux de minéraux argileux :

- Minéraux à 7 Å : Feuillet de type 1:1 ou T:O (une couche tétraédrique et une couche octaédrique) ;
- Minéraux à 10 Å : Feuillet de type 2:1 ou T:O:T (deux couches tétraédriques et une couche octaédrique) ;
- Minéraux à 14 Å : Alternance de feuillets 2:1 ou T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires ;
- Minéraux interstratifiés : Mélanges réguliers ou irréguliers d'argiles avec épaisseur variable.

4.4.3 Application des argiles en fertilisation du sol

Sur la base du contexte ci-dessus, les minéraux argileux et les nanocomposites sont fréquemment utilisés pour la libération contrôlée d'engrais, de pesticides et d'herbicides [134–136]. Ces nanocomposites sont fabriqués en enrobant des argiles comme (le kaolin, la montmorillonite, l'attapulgite, la bentonite, la pyrophyllite, etc...) dans un réseau matriciel utilisé pour contrôler la libération d'engrais et de pesticides, améliorer la rétention d'humidité

du sol, augmenter la germination des graines et assurer une plus grande efficacité d'absorption de l'eau [135]. De plus, les argiles et les argiles modifiées sont également utilisées pour le nettoyage de l'environnement [137–139]. Ces matériaux sont récemment devenus très populaires en raison de leur faible coût de production, de leur abondance et de leurs multiples utilisations. De plus, les minéraux argileux peuvent être utilisés comme conditionneurs de sol pour améliorer ses conditions physiques.

4.4.4 La pyrophyllite

La pyrophyllite est le minéral argileux utilisé dans notre étude pour l'encapsulation du nanocomposite d'hydroxyapatite modifiée à l'urée et comme conditionneur pour améliorer la qualité des sols afin d'améliorer la production agricole.

4.4.4.1 Structure de la pyrophyllite

La pyrophyllite est un hydroxyaluminosilicate, de formule $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ et de composition chimique : 65% SiO_2, 28.35% Al_2O_3 et 5% H_2O avec une structure dioctaédrique 2 :1. Cette dernière consiste en une couche Al-O octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (Figures 10 et 11). Chaque Al octaédrique étant lié au Si tétraédrique par un O apical et un Al adjacent par deux groupes OH. L'absence des groupements hydroxyles dans les surfaces basales de la structure explique l'hydrophobicité de la pyrophyllite [140]. Il ressemble étroitement au talc par de nombreuses propriétés physiques et optiques, mais diffère par sa composition chimique ; le talc contient un cation Mg^{2+} au lieu d'Al^{3+} en positions octaédriques.

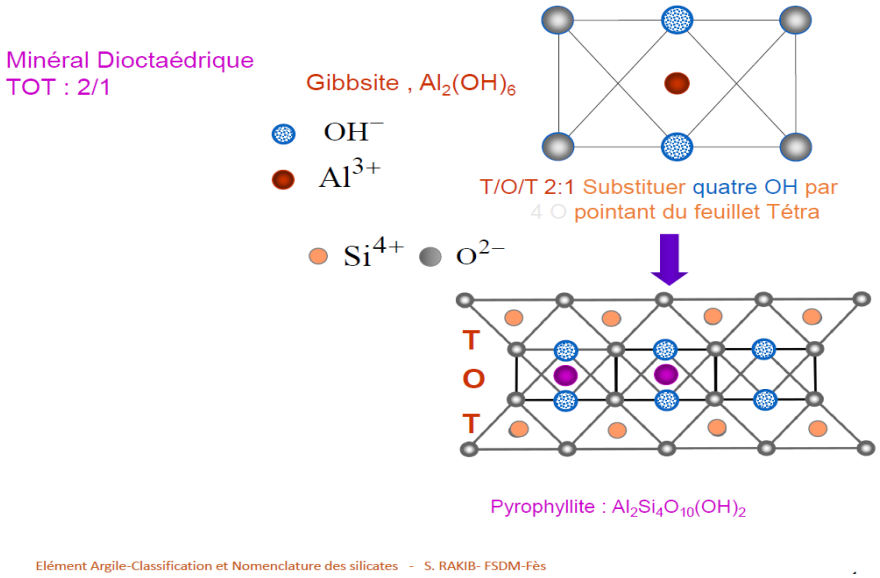


Figure 10 : *Structure de la pyrophyllite.*

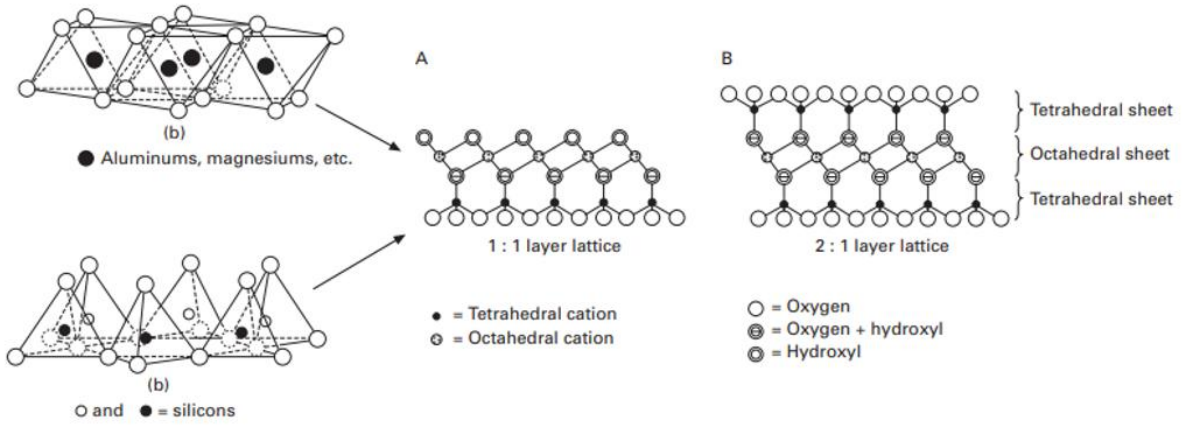


Figure 11 : *Structures des minéraux d'aluminosilicate à treillis en couches, montrant les feuilles octaédriques d'Al-O et de Si-O tétraédriques et la manière dont elles sont empilées dans (**A**) 1:1 aluminosilicates à treillis en couches (par exemple, kaolinite) et (**B**) 2:1 aluminosilicates à treillis en couches (par exemple pyrophyllite).*

La pyrophyllite est un produit d'altération qui se produit généralement sous forme de dépôts hydrothermique dans les roches de phyllite et de schiste, mais elle peut également se produire dans des cavités volcaniques et des environnements avec des roches métamorphiques de haute qualité. D'une manière générale, elle est associée à des matériaux comme l'andalousite, la topaze, le quartz, le graphite, … . La pyrophyllite est difficile à identifier lorsqu'elle est mélangée à d'autres espèces argileuses qui ont des caractéristiques structurelles extrêmement similaires. La pyrophyllite est disponible dans une variété de couleurs, notamment le blanc, le blanc grisâtre, le jaunâtre, le bleu pâle, le vert et le brunâtre.

La pyrophyllite possède plusieurs propriétés physico-chimique telles qu'une faible densité apparente (2,65 à 2,9 g/cm^3), une faible conductivité thermique et électrique (due à sa structure en feuillet), un comportement de réfraction élevé, un faible coefficient de dilatation ((4 – 6)10^{-6}/°C), une forte résistance à la corrosion et une faible déformation à chaud [141]. Par conséquent, ce minéral est largement utilisé dans les industries réfractaire, céramique, fibre de verre, pesticide, engrais, papier, peinture, plastique, caoutchouc, ciment, matériaux de construction et pharmaceutique [142,143].

4.4.4.2 Utilisation de la pyrophyllite en fertilisation des sols

Récemment, l'intérêt pour l'utilisation des minéraux aluminosilicates, tels que la pyrophyllite, pour améliorer et maintenir la productivité des sols a fortement augmenté. Grâce à ses propriétés spécifiques, la pyrophyllite est utilisée comme conditionneur de sol et support

d'engrais en agriculture, favorisant la rétention des nutriments et réduisant leur lessivage [144].
Rétention et disponibilité des nutriments

La pyrophyllite améliore la rétention des nutriments dans le sol, bien que sa capacité d'échange cationique (CEC) soit relativement faible, autour de 2 meq/100 g. Cependant, plusieurs caractéristiques de la pyrophyllite lui permettent de jouer un rôle crucial malgré cette faible CEC :

1. Adsorption des nutriments :

Grâce à sa surface spécifique modérée (5-20 m^2/g) et à sa structure en feuillets non expansibles, la pyrophyllite présente des sites actifs issus de la silice amorphe. Ces sites permettent l'adsorption d'ions essentiels tels que NH_4^+, NO_3^-, K^+, Ca^{2+} et Mg^{2+}. Cette adsorption réduit leur perte par lessivage et permet une disponibilité graduelle des nutriments pour les plantes. Ces propriétés permettent à la pyrophyllite de fonctionner comme un réservoir à libération lente, offrant une libération prolongée des nutriments [145].

2. Amélioration de la disponibilité du phosphore :

La pyrophyllite favorise la solubilisation du phosphore issu des roches phosphatées, augmentant ainsi sa disponibilité pour les cultures. Cette amélioration est possible grâce à l'interaction de la silice amorphe avec les ions phosphates, ce qui facilite l'absorption par les racines des plantes.

3. Effet tampon sur les nutriments :

La pyrophyllite possède un pH neutre (entre 6,5 et 8), ce qui lui permet de maintenir un environnement stable dans le sol. Ce pH optimal aide à conserver la stabilité des ions nutritifs et à maintenir leur disponibilité pour les plantes, particulièrement pour des ions comme le potassium, le calcium et le magnésium.

4. Immobilisation des métaux lourds :

Bien que sa capacité d'échange cationique soit relativement faible, la structure de la pyrophyllite, associée à ses sites actifs, lui permet de fixer les métaux lourds comme Cu, Zn, Ni, Pb, Cd et Cr, réduisant ainsi leur mobilité dans le sol. Ces métaux sont piégés dans les couches internes de la pyrophyllite, limitant leur disponibilité pour les plantes et réduisant les risques de contamination du sol [146].

5. Contribution en oligo-éléments

En complément de son rôle de support et de conditionneur de sol, la pyrophyllite apporte de petites quantités de potassium, calcium, magnésium et fer, contribuant ainsi à la croissance et au développement des plantes.

4.4.4.3 Rôle de la pyrophyllite comme neutralisant

La pyrophyllite se distingue par sa composition chimique unique, riche en silice (environ 60 %, dont 85 % sous forme amorphe), ainsi que par sa structure en feuillets non expansibles. Bien que sa surface spécifique et sa capacité d'échange cationique (CEC) soient relativement faibles comparées à d'autres minéraux argileux, la pyrophyllite réussit néanmoins à jouer un rôle crucial comme neutralisant dans les sols grâce à plusieurs mécanismes complémentaires [147].

Neutralisation des sols acides et des contaminants

1. Stabilisation du pH :

Grâce à son pH naturellement neutre (environ 6,5-8), la pyrophyllite agit comme un tampon dans les sols acides ou contaminés. Ce pH optimal favorise un équilibre chimique stable pour la croissance des plantes et contribue à l'amélioration de la disponibilité des nutriments en maintenant des conditions favorables à leur absorption.

2. Fixation des métaux lourds et des toxines :

Bien que sa capacité d'échange cationique soit faible (~2 meq/100 g), la pyrophyllite possède des sites actifs issus de la silice amorphe qui lui permettent de fixer des contaminants tels que les métaux lourds (Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Cr). Ces substances sont piégées dans les couches internes du minéral, ce qui les rend inaccessibles aux plantes et à la nappe phréatique, réduisant ainsi leur toxicité et leur mobilité dans le sol.

Restauration et enrichissement des sols

1. Apport de nutriments essentiels :

La pyrophyllite apporte de petites quantités de minéraux nutritifs tels que le potassium (K), le calcium (Ca), le magnésium (Mg) et le fer (Fe), qui sont essentiels pour la croissance et le développement des plantes. Ces éléments contribuent à restaurer la fertilité des sols appauvris et à améliorer la résilience des cultures.

2. Rôle de la silice amorphe :

La silice amorphe présente dans la pyrophyllite a une action bénéfique sur la structure des parois cellulaires des plantes, ce qui renforce leur résistance aux stress abiotiques tels que la sécheresse ou la salinité. De plus, la silice favorise l'adsorption et l'amélioration de la biodisponibilité de certains nutriments dans le sol, augmentant ainsi leur absorption par les racines des plantes.

Réhabilitation des sols contaminés

1. Effet dépolluant :

La pyrophyllite, utilisée comme amendement, peut réduire la toxicité des sols contaminés en fixant les polluants chimiques et en limitant leur mobilité. Cela est particulièrement efficace

dans les sols affectés par des excès de phosphates ou des produits chimiques industriels. Sa capacité à immobiliser les contaminants, associée à sa stabilité chimique, contribue à la dépollution des terres.

2. Action synergique :

Bien que ses propriétés adsorbantes soient limitées, la pyrophyllite fonctionne de manière complémentaire lorsqu'elle est associée à d'autres amendements organiques ou minéraux. Ces combinaisons permettent d'améliorer sa capacité à retenir les nutriments et à neutraliser les contaminants, renforçant ainsi son efficacité dans la gestion des sols.

Application dans l'agriculture biologique

Avec la montée de l'agriculture biologique, la pyrophyllite s'impose comme une solution naturelle et durable pour :

- Réduire la dépendance aux engrais chimiques,
- Restaurer les sols appauvris,
- Dépolluer les terres contaminées,
- Favoriser une agriculture respectueuse de l'environnement.

Conclusion

La pyrophyllite, bien que présentant une faible capacitée d'échange cationique et une surface spécifique modérée, joue un rôle déterminant grâce à sa silice amorphe, ses sites actifs et sa stabilité chimique. Ces propriétés lui permettent de neutraliser les sols acides, de fixer les métaux lourds, de soutenir la rétention des nutriments et de favoriser la réhabilitation des sols contaminés. Son utilisation en tant qu'amendement de sol et neutralisant représente une solution efficace pour améliorer la fertilité des sols, réduire la contamination chimique et promouvoir des pratiques agricoles durables.

4.5 L'urée

L'urée, également connue sous le nom de carbamide (CH_4N_2O), est un solide cristallin incolore à blanc largement utilisé comme engrais. Sa formule chimique est CH_4N_2O, et elle a une densité de 1,32 g/cm³, un point de fusion de 134°C, et une grande solubilité dans l'eau. Elle est le produit final du processus métabolique des protéines et se trouve dans l'urine, mais elle n'a aucune fonction physiologique. Ce composé organique possède deux groupes NH_2 reliés par un groupe fonctionnel carbonyle. Sa structure est présentée dans la Figure 12.

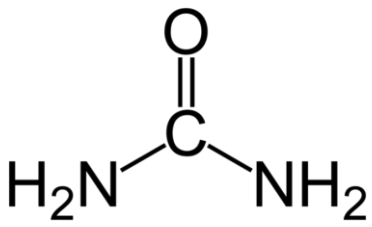


***Figure 12** : Structure de l'urée*

4.5.1 Utilisation d'urée en fertilisation du sol

L'urée est une source essentielle d'azote, activement absorbée par les plantes à partir de la solution du sol. Elle joue également un rôle central dans le catabolisme de l'arginine végétale, contribuant à la remobilisation de l'azote depuis les tissus sources. À l'échelle mondiale, l'urée représente l'engrais azoté le plus utilisé, couvrant environ 50 % de l'azote appliqué en agriculture [148]. L'azote contenu dans l'urée devient assimilable par les plantes uniquement après sa conversion en ammoniac et dioxyde de carbone par hydrolyse. Historiquement, il était admis que l'urée appliquée au sol était principalement convertie en ammonium et nitrate par des processus microbiens avant d'être absorbée par les plantes, tandis que son absorption directe et sa dégradation interne par les plantes étaient considérées comme marginales [148]. Cependant, des découvertes récentes remettent en cause cette hypothèse. Elles montrent que les plantes possèdent des transporteurs spécifiques pour l'urée, qu'elles peuvent hydrolyser cette molécule efficacement et qu'elles sont capables de l'utiliser comme source exclusive d'azote. Ces avancées scientifiques offrent de nouvelles perspectives pour optimiser l'utilisation de l'urée dans les systèmes agricoles.

Pour aller plus loin, une compréhension approfondie des processus impliqués dans le métabolisme de l'urée chez les plantes s'impose. Cela inclut l'étude des mécanismes d'absorption, de stockage, de transport interne, d'hydrolyse et d'assimilation de l'azote dérivé de l'urée. Une telle démarche est essentielle pour évaluer et améliorer l'efficacité de l'utilisation directe de l'urée par les plantes, sans nécessiter sa conversion préalable dans le sol, et ainsi maximiser son efficacité dans les pratiques de fertilisation agricole.

4.5.2 Impact environnemental

L'utilisation d'urée comme engrais azoté a considérablement augmenté au cours des 25 dernières années, devenant l'un des principaux engrais dans l'agriculture mondiale. Cependant, son application présente des risques environnementaux notables. Parmi ceux-ci figurent la

volatilisation de l'azote sous forme de (NH_3), pouvant représenter jusqu'à 50 % de l'azote appliqué, ainsi que les dommages potentiels aux semences et aux jeunes plants.

En moyenne, les cultures n'absorbent que 30 à 40 % de l'azote appliqué, tandis que le reste peut être perdu par ruissellement, lessivage, dénitrification ou volatilisation. Ces pertes entraînent une pollution environnementale significative. Pour atténuer ces impacts et améliorer la durabilité de la fertilisation azotée, il est essentiel d'augmenter l'efficacité d'utilisation de l'azote (NUE) des cultures, ce qui représente un défi majeur pour la production agricole [149].

4.5.3 Remède pour réduire l'impact environnemental

L'urée est produite par la réaction de CO_2 avec de l'ammoniac anhydre à haute température et sous pression. Le produit fondu est ensuite transformé en granulés ou comprimés pour son utilisation en tant qu'engrais. Composée à 46 % d'azote et très soluble dans l'eau, l'urée offre une concentration d'azote supérieure par tonne appliquée par rapport à d'autres engrais azotés. Cependant, les recherches antérieures n'ont pas permis de développer un engrais à base d'urée avec une libération prolongée d'azote.

Les engrais à libération lente, tels que ceux dérivés de matières organiques (résidus de culture, déchets animaux, ….), constituent une alternative naturelle [150]. En pratique, l'efficacité de l'urée se mesure par la quantité d'azote absorbée par les plantes à partir de l'azote disponible dans le sol, sur une période donnée. Bien que des progrès aient été réalisés, de nouvelles technologies ont récemment émergé pour optimiser l'efficacité de l'urée sur le terrain [151]. Parmi les solutions les plus prometteuses, l'utilisation de revêtements à libération lente ou contrôlée se distingue. Ces technologies assurent une libération progressive de l'azote, en adéquation avec les besoins des plantes, tout en réduisant les pertes et la contamination. Le revêtement, souvent réalisé à partir de matériaux capables de ralentir la dissolution de l'urée, permet ainsi d'améliorer l'efficacité de l'engrais [152–155].

Selon Thind *et al.* [156], l'urée enrobée diminue la toxicité pour les plantes en limitant le lessivage rapide de l'azote dans la solution du sol. La libération des nutriments dépend des caractéristiques du matériau de revêtement [157]. Par exemple, avec des revêtements hydrophobes, l'urée se libère lentement à mesure que le revêtement se dégrade. Les revêtements idéaux combinent des propriétés hydrophiles et hydrophobes, facilitant l'absorption de l'eau et le transport des nutriments tout en retardant la rupture du revêtement et la libération rapide de l'engrais [158,159].

4.6 Les acides aminés

Les acides aminés sont des composés vitaux pour la croissance et le développement des plantes, jouant un rôle clé dans la synthèse des protéines, des enzymes et des hormones [160]. Leur utilisation en agriculture est de plus en plus répandue en raison de leur capacité à améliorer la nutrition des plantes et à réduire l'impact environnemental des pratiques agricoles [161].

Les acides aminés jouent des rôles très divers et essentiels dans les plantes. En tant qu'éléments constitutifs des enzymes et des protéines, ils fournissent des composants importants pour le métabolisme et la structure des plantes [162]. En outre, ils servent de précurseurs ou de donneurs d'azote pour la synthèse d'une grande variété de composés essentiels au développement des plantes, notamment les nucléotides, la chlorophylle, les hormones et les métabolites secondaires. Les plantes peuvent absorber les acides aminés directement à partir du sol ou assimiler l'azote inorganique (c'est-à-dire le nitrate et l'ammonium) en acides aminés [163].

Ces dernières années, les acides aminés ont été largement utilisés dans la nutrition des plantes, que ce soit sous forme de composés purs ou, plus significativement, sous forme d'engrais à base d'aminochélates. Aujourd'hui, les acides aminés sont généralement présents dans de nombreux produits fertilisants. Ils jouent un rôle important dans l'industrie des engrais et dans la nutrition moderne des plantes [164]. Dans l'agriculture, en raison des préoccupations environnementales et de santé humaine, il y a un besoin inévitable de passer de simples engrais chimiques de routine à des formulations plus précises, respectueuses de l'environnement et efficaces telles que les acides aminés ou les engrais aminochélates.

L'application d'acides aminés peut avoir plusieurs effets positifs sur les caractéristiques de croissance des plantes, y compris les caractères végétatifs, reproductifs et qualitatifs [165–168]. Leurs effets bénéfiques sur la croissance des plantes ont été davantage mis en évidence, en particulier dans le cadre de stress environnementaux tels que la salinité [169,170]. De plus, les acides aminés ont joué un rôle important dans l'apport de nutriments aux plantes en tant que nouveaux engrais.

4.6.1 Caractéristiques et propriétés

Les acides aminés constituent une part importante de l'azote organique présent dans le sol, ce qui les rend essentiels pour maintenir la fertilité du sol et fournir des nutriments essentiels aux

plantes [171,172]. Leur concentration dans le sol varie en fonction de plusieurs facteurs, notamment le type de sol, les pratiques agricoles et les conditions environnementales [173].

En plus de servir de source d'azote, les acides aminés agissent également comme des signaux chimiques permettant aux racines de détecter et de répondre aux fluctuations de disponibilité des nutriments dans le sol [174]. Cette capacité des plantes à réguler l'absorption et l'utilisation des acides aminés est cruciale pour leur adaptation à l'environnement et leur survie dans des conditions changeantes [175].

C'est pour cela, nous avons choisi la glycine comme source d'azote en le dopant dans l'hydroxyapatite afin de regrouper tous ces caractéristiques avec celle d'hydroxyapatite en un seul nanocomposite avec un caractère de libération lente des nutriments.

4.6.2 La glycine

La glycine est l'un des premiers acides aminés découverts, elle a été retirée de la gélatine protéique en 1820. En raison de sa saveur sucrée, cet acide aminé tire son nom du mot grec *glyco*, qui signifie sucre. C'est l'acides aminé le plus simple, caractérisé par sa petite taille et ses propriétés uniques. Il s'agit d'un acide aminé non essentiel, ce qui signifie que le corps humain peut le synthétiser. La glycine joue un rôle crucial dans diverses fonctions physiologiques, notamment la synthèse des protéines, la production d'ADN et d'ARN et la formation de l'hème, la partie de l'hémoglobine contenant du fer. En outre, la glycine fonctionne comme un neurotransmetteur dans le système nerveux central, contribuant à la neurotransmission inhibitrice et jouant un rôle dans la régulation du sommeil et les fonctions cognitives

4.6.2.1 Structure de la glycine

Si nous parlons de la structure des acides aminés en général, la base ou le squelette de chaque acide aminé est le même. Un groupe amine ($-NH_2$) constitue le squelette avec un groupe carboxyle attaché à un carbone central. Un atome de carbone simple attaché à un groupe hydroxyle et doublement lié à l'oxygène est appelé groupe carboxyle (-COOH). Le carbone du noyau est lié à l'hydrogène d'un côté et à une chaîne latérale ou à un groupe R de l'autre, car le carbone peut établir quatre liaisons.

De tous les acides aminés humains, la glycine a la structure la plus petite et la plus basique. La glycine a la formule moléculaire $C_2H_5NO_2$ (Figure 13). Elle possède un seul atome d'hydrogène (H) comme chaîne latérale (groupe R), ce qui fait de la glycine le seul acide aminé achiral (il

n'a pas de stéréocentre), d'un groupe amino (-NH_2) et d'un groupe carboxylique (-COOH). En raison du fait qu'il ne contient qu'un minuscule atome d'hydrogène en tant que chaîne latérale, c'est le plus petit acide aminé et il a la plus grande mobilité rotationnelle.

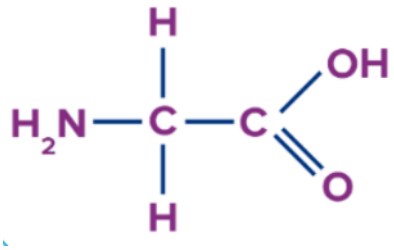


Figure 13 : *Structure de la glycine.*

4.6.2.2 Utilisation de la glycine en fertilisation du sol

La glycine est un acide aminé modèle dans la recherche sur l'absorption par les plantes et est considérée comme une source d'azote importante pour les plantes en raison de son faible poids moléculaire, de son faible rapport carbone/azote, de son taux de diffusion rapide dans le sol et de sa résistance à la décomposition microbienne [176–178]. Elle joue plusieurs rôles importants dans l'agriculture, contribuant à la santé et à la croissance des plantes.

La glycine améliore l'absorption et le transport des nutriments essentiels par les plantes [179]. elle aide également à activer la photosynthèse et à en augmenter l'efficacité en améliorant la formation de chlorophylle et en encourageant la croissance végétative ; elle joue également un rôle dans la pollinisation et la fructification [180].

La glycine est largement reconnue pour sa capacité à améliorer la biodisponibilité et la translocation des nutriments essentiels dans les plantes. Son application peut conduire à des concentrations accrues de macro- et micro-nutriments dans diverses cultures. Par exemple, des études ont montré que l'application de glycine dans le sol améliore de manière significative la croissance, le rendement et la qualité de cultures telles que les concombres et le maïs, avec une augmentation du rendement en grains et de la teneur en protéines [179,181].

La glycine peut être appliquée à la fois par pulvérisation foliaire et par application au sol. L'efficacité de ces méthodes peut varier en fonction de facteurs tels que le type de culture, le stade de croissance et les conditions environnementales. Pour des résultats optimaux, les applications de glycine sont souvent recommandées tout au long du cycle de croissance, en

particulier pendant les phases de croissance critiques telles que l'enracinement, la floraison et le développement des fruits [181].

En résumé, la glycine est un biostimulant agricole essentiel qui améliore l'absorption des nutriments, favorise la croissance et augmente la résistance au stress des cultures. Ses diverses applications sur différentes espèces de plantes soulignent son potentiel en tant qu'outil précieux dans les pratiques agricoles modernes.

Chapitre II :

Techniques expérimentales et méthodes de caractérisation

Ce chapitre décrit les différentes méthodes de synthèse des poudres de l'hydroxyapatite, les méthodes de purification d'argile, ainsi qu'une description des tests d'agriculture effectués pour étudier l'efficacité des matériaux synthétisés. Les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre sont aussi abordées.

1. Différentes méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

Pour synthétiser l'hydroxyapatite, un certain nombre de processus ont été rapportés. Ces processus comprennent des méthodes physiques, chimiques et biologiques.

1.1 Méthode sèche

1.1.1 Synthèse par voie solide – solide

La synthèse par voie solide-solide se fait par le mélange réactionnel de sel de calcium et de phosphate en poudre, suivi d'un traitement thermique à des températures extrêmement élevées [182]. Les précurseurs de départ doivent être bien broyés pour assurer l'homogénéité des tailles de particules suffisamment petites. Selon Arkin V H. et al [182], la synthèse de l'HAp peut être réalisée à 1300°C par le mélange du carbonate de calcium ($CaCO_3$) et l'hydrogénophosphate de calcium ($CaHPO_4$) selon la réaction suivante :

$$4CaCO_3 + 6CaHPO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4CO_2 + 2H_2O$$

Cette méthode présente l'avantage de produire une composition stœchiométrique, mais son coût est substantiel en raison d'utilisation énorme d'énergie (très haute température), en plus de la nécessité de multiples étapes de broyage, qui peuvent affecter la pureté des poudres synthétisées [81].

1.1.2 Synthèse mécanochimique

La synthèse mécanochimique est également une réaction à l'état solide pour la production des particules de l'HAp. C'est une technique qui utilise la compression, le cisaillement ou le frottement par broyage et fraisage pour induire une transformation chimique [183]. Les techniques mécanochimiques utilisent généralement des broyeurs à billes ou des broyeurs planétaires à certaines vitesses ou fréquences. La compression intense par impact et l'augmentation de la température locale au cours de la réaction mécanochimique, facilitent la réaction chimique et améliorent le processus de diffusion [184–186].

La synthèse d'hydroxyapatite par la méthode mécanochimique consiste à mélanger des poudres sèches d'hyrogénophosphate de di-ammonium ($(NH_4)_2HPO_4$) et d'hydroxyde de calcium

($Ca(OH)_2$) et les broyées à différentes vitesse de rotation [187]. La taille des cristallites d'HAp résultante augmente quand la vitesse de rotation est plus élevée, alors que la distribution granulométrique diminue.

Pour surmonter les limitations liées au contrôle de l'air et des substances sensibles à l'humidité, la méthode mécanochimique est généralement réalisée dans des récipients scellés fabriqués à partir des matériaux tels que l'acier inoxydable, l'agate ou la zircone [183].

1.2 Méthode humide

1.2.1 Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale se définit comme une technique de réaction en milieu aqueux à des pressions et températures supérieures aux conditions ambiantes [188]. Dans le cadre de la synthèse d'hydroxyapatite, cette méthode utilise des températures et pressions élevées pour induire une réaction dans une solution contenant des précurseurs de calcium et de phosphate. Ce processus se déroule dans des environnements à haute température et pression, tels que des autoclaves ou des cuves sous pression. L'augmentation de la pression et de la température améliore la réactivité, et l'effet de la condensation favorise la formation des liaisons chimiques, assurant ainsi la production d'une HAp relativement stœchiométrique et hautement cristalline [74].

Cette méthode utilise une variété de sels de calcium et de phosphore comme produits de départ tels que l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, le nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$, le carbonate de calcium ($CaCO_3$), le chlorure de calcium ($CaCl_2$), l'hydrogénophosphate de calcium ($CaHPO_4$) ainsi que l'hydrogénophosphate de di-ammonium ($(NH_4)_2HPO_4$) et de di-potassium (K_2HPO_4). Cette méthode permet la production de particules d'HAp de formes homogènes mais elle exige des temps de synthèse assez longs (plusieurs jours) afin d'avoir des poudres d'HAp pures [189].

1.2.2 Synthèse sol-gel

Dans le procédé sol-gel on utilise souvent des précurseurs en solution, généralement des composés organométalliques ou d'autres matériaux appropriés. Cette méthode est particulièrement efficace pour synthétiser l'hydroxyapatite poreuse (HAp) dans des conditions de chimie douce, en raison de ses avantages inhérents, notamment le mélange moléculaire homogène, les basses températures de traitement (inférieures à 400°C) et la capacité de produire des particules de taille nanométrique [74]. Cette technique présente l'inconvénient de la difficulté d'hydrolyser le phosphate et le coût élevé des réactifs. En outre, par rapport à

d'autres méthodes à basse température, la méthode sol-gel se caractérise par des limites d'extensibilité en raison de la fragilité du processus.

Le procédé sol-gel est confronté à plusieurs limitations qui restreignent son utilisation pour la production industrielle. Les principaux défis sont : le coût élevé, la rareté des précurseurs à base d'alcoxyde couramment utilisés, et le contrôle minutieux du processus requis, qui se traduit souvent par des procédures longues. On utilise généralement des alcoxydes métalliques (tels que le tétraéthoxysilane pour introduire le silicium) et des sels métalliques (tels que le nitrate de calcium pour ajouter du calcium et le phosphate d'ammonium pour ajouter du phosphore). Ces précurseurs sont mécaniquement mélangés dans un solvant à un pH qui empêche la précipitation, afin de former un sol. Ensuite, des réactions d'hydrolyse et de polycondensation se produisent, reliant les unités monomères pour former des liaisons M-O-M au sein du sol, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité [190,191]. Ce processus est connu sous le nom de gélification.

Cependant, la vitesse de formation du gel est fortement influencée par la nature du solvant utilisé, les conditions de température et de pH pendant le processus de formation et par les caractéristiques chimiques des réactifs utilisés. En outre, l'insuffisance du contrôle de certains paramètres pendant la croissance de l'hydroxyapatite (HAP) peut conduire à l'apparition des phases secondaires telles que CaO, $Ca_2P_2O_7$, $Ca_3(PO_4)_2$ et $CaCO_3$ [192,193].

1.2.3 Synthèse par co-précipitation

La synthèse par co-précipitation est la méthode la plus couramment utilisée pour créer des poudres d'HAp. Cette méthode permet la fabrication des quantités relativement importante d'hydroxyapatite, à un cout raisonnable et sans solvant organique [194]. La précipitation implique généralement une réaction entre l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) et l'acide orthophosphorique (H_3PO_4), c'est le cas d'une réaction de neutralisation directe.

$$10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O$$

L'acide orthophosphorique est ajouté goutte à goutte dans la solution de l'hydroxyde de calcium sous agitation continue jusqu'à la formation du précipité. La réaction de précipitation se développe d'une manière très lente et à des températures qui peuvent varier de 25 à 90°C. La taille, la forme et la surface des particules de l'HAp obtenues par cette réaction sont très sensibles à la vitesse d'addition de l'acide H_3PO_4 et à la température de la réaction. Cette dernière est le paramètre responsable de la nature des cristaux d'HAp. L'hydroxyapatite

monocristalline ce produit à basse température (inférieure à 60°C) alors que la haute température conduit à la formation de l'HAp polycristalline [195]. Dans le cas d'une double décomposition, une solution contenant les cations Ca^{2+} est ajoutée goutte à goutte à une solution des anions PO_4^{3-}, selon les réactions suivantes :

$$10Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8(NH_4OH) \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 6H_2O + 20(NH_4^+, NO_3^-)$$

$$10Ca(CH_3COO)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8(NH_4OH) \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 6H_2O + 20(NH_4^+, CH_3COO^-)$$

L'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) est ajouté pour assurer un pH constant et par conséquent un taux de production plus rapide. Cependant après précipitation ; le précipité obtenu doit être lavé pour éliminer les nitrates et l'hydroxyde d'ammonium.

Le tableau suivant présent quelques avantages et inconvénients de toutes les méthodes de synthèse cités auparavant.

Tableau 5 : *Avantages et inconvénients des méthodes de synthèse d'HAp [196].*

Méthode de synthèse	**Avantages**	**Inconvénients**
Voie solide	- Facile à réaliser ; - Formation de l'HAp stœchiométrique.	- Nécessite une température de frittage élevée ; - Temps de traitement long ; - Méthode coûteuse.
Hydrothermale	- Poudre bien cristallisée et homogène ; - Haute pureté et cristallinité ; - Uniformité des particules ; - Diversité des précurseurs ; - Formation d'HAp nanométrique.	- L'agglomération des poudres d'HAp est courante ; - Haute pression requise pour le traitement ; - Temps de synthèse longs ; - Equipements spécialisés.
Sol-gel	- Peut produire des nanoparticules d'HAp ; - Un mélange moléculaire homogène se produit ; - Une faible température de traitement requise ; - Contrôle accru de la pureté des phases ;	- Difficulté à hydrolyser le phosphate ; - Produits chimiques de démarrage coûteux ; - Contrôle délicat ; - Limitation d'extensibilité.

	- Conditions douces ; - Homogénéité moléculaire.	
Co-précipitation	- Peut produire des nanoparticules d'HAp ; - L'eau est le seul sous-produit ; - Simplicité et coût économique ; - Fabrication de grandes quantités d'HAp ; - Possibilité de la production industrielle.	- Difficulté d'obtention de l'HAp stoechiométrique - Besoin d'une température de frittage élevée pour former l'HAp cristalline ; - Produit très sensible aux conditions de réaction telles que le pH, la vitesse d'agitation, la température de séchage, etc.

2. Méthode de purification de la pyrophyllite

La pyrophyllite est le minéral argileux utilisé dans notre étude pour l'encapsulation du nanocomposite d'hydroxyapatite modifié à l'urée et comme conditionneur pour améliorer la qualité des sols afin d'améliorer la production agricole.

La purification des argiles peut être réalisée à travers diverses techniques en fonction des impuretés contenues dans ces argiles et du degré de purification requis. Les techniques de purification de l'argile impliquent souvent des procédures de prétraitement communes et varient dans le traitement sélectionné en fonction de l'utilisation prévue.

2.1 Prétraitement des argiles

Le processus de prétraitement comporte les cinq étapes principales suivantes :

1. Broyage : c'est la première étape effectuée afin de réduire la taille des particules et affiner les matériaux argileux par la décomposition des gros blocs d'argile. Cette étape permet l'amélioration de la plasticité, l'homogénéité et les performances de l'argile dans diverses applications.
2. Tamisage : il consiste à séparer les particules d'argile en fractions de différentes tailles par leurs passages à travers un tamis de taille déterminé ou une série de tamis à mailles variables.
3. Lavage : c'est le rinçage de la matière argileuse à plusieurs reprises avec l'eau distillée sous agitation pour éliminer les impuretés ou contaminants solubles. Le mélange résultant est ensuite décanté pour séparer l'argile purifiée.

4. Décantation : le mélange argile-eau résultant de l'étape précédente est laissé se déposer au fil du temps, cependant les impuretés les plus denses se déposent au fond tandis que la fraction argileuse purifiée reste en haut.
5. Séchage : c'est la dernière étape qui consiste à sécher la fraction argileuse récupérée après décantation dans une étuve à 105°C pour un temps donné.

2.2 Traitement des argiles

Le traitement des argiles se fait soit par un traitement chimique tels que la lixiviation ou lavage à l'acide qui consiste en l'ajout de produits chimiques à la suspension d'argile pour réagir entre eux et dissoudre les impuretés ou les contaminants spécifiques ou par un traitement thermique à haute température pour éliminer la matière organique afin d'obtenir une argile purifiée et l'utiliser dans des applications spécifiques.

El Gaidoumi *et al.* [197] ont utilisé l'acide chlorhydrique HCl 0.5 M pour traiter la pyrophyllite afin d'éliminer les carbonates présentent et par l'eau oxygénée afin d'éliminer la matière organique existante. Haffane *et al.* [198] ont utilisé une autre méthode de traitement des argiles par échange cationique à travers l'utilisation d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M) pendant un temps de contact de 3 jours. Stéphanie Sorieul [199] a utilisé un traitement chimique pour l'élimination du fer trivalent libre qui existe hors du feuillet et associé sous forme d'oxyde à la Montmorillonite. Ce traitement est fait par la méthode proposée par Mehra et Jackson (1960) appelée CBD (Citrate Bicarbonate Dithionite) qui consiste à réduire le fer par le dithionite de sodium ensuite le complexer par le tricitrate puis tamponner la solution par le bicarbonate. Elle a utilisé un autre traitement de décarbonatation de bentonite par une solution d'acétate de sodium CH_3COONa (1M) ajusté à pH 5 à l'aide d'acide acétique. Une méthode de purification par traitement thermique d'argiles a été utilisée par Denise Fayolle afin de purifier et stériliser la poudre d'argile pour usage thérapeutique [200].

3. Méthodes de caractérisation

3.1 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation cruciale pour analyser divers types de matériaux, permettant d'identifier les phases cristallines, d'évaluer la pureté de l'échantillon et de déterminer la taille des cristallites [201].

Cette analyse est basée sur l'interférence constructive de rayons X monochromatiques avec un échantillon cristallin. Ces rayons X, qui sont des rayonnements électromagnétiques de courte

longueur d'onde, sont produits lorsque des particules chargées électriquement et suffisamment énergétiques sont décélérées.

Dans l'analyse par diffraction des rayons X, ces rayons générés sont collimatés et dirigés vers un échantillon de nanomatériau. Lorsque les rayons X incidents interagissent avec l'échantillon, ils produisent des rayons diffractés qui sont ensuite détectés, traités et comptés. L'intensité des rayons diffractés diffusés à différents angles du matériau analysé est tracée pour créer un schéma de diffraction [202]. Ce schéma fournit des informations précieuses sur la disposition des atomes dans le réseau cristallin, l'espacement entre les plans atomiques et les phases cristallines présentes dans le matériau [203]. Cependant, chaque phase cristalline présente une périodicité d'arrangement atomique unique, en raison des empilements de plans identiques, également appelés plans réticulaires, séparés entre eux par une distance d_{hkl} (distance inter-réticulaire), où h, k, l (les indices de Miller) indique la direction considérée dans le cristal [204,205]. La figure de diffraction est une simple somme des figures de diffraction de chaque phase. Lorsqu'un matériau polycristallin est exposé à des rayons X monochromatiques, ces rayons sont diffractés par les plans réticulaires du réseau cristallin. Cependant, chaque famille de plans de réseau produit un pic de diffraction à un angle de 2 Theta (**θ**) entre les rayons X incidents et les rayons diffractés [81]. Cet angle Theta (**θ**) est lié à la distance d_{hkl} par la formule de Bragg :

$$\mathbf{n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta}$$

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde (**λ**) est incident sur les plans de réseau d'un cristal selon un angle thêta (**θ**), la diffraction ne se produit que lorsque la distance parcourue par les rayons réfléchis par des plans successifs diffère d'un nombre complet (n) de longueurs d'onde.

Dans ce travail, Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) obtenus ont été enregistrés sur le diffractomètre X'Pert Pro Panalytical, fonctionnant à 40 kV et 30 mA et équipé d'un détecteur à scintillation ultrarapide X'Celerator qui permet le pilotage de l'installation, l'acquisition, le stockage et le traitement des données (Figure 14). Le spectromètre est équipé d'un tube à anticathode de cuivre Cu Kα (λ = 0,15406 nm), d'un tube monochromateur arrière. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans la gamme 2θ de 10 à 80°, avec un pas (2 thêta) de 0,02 et un temps de comptage de 2 s. L'échantillon placé en position verticale est animé d'un mouvement de rotation permettant la réalisation de spectres en condition θ-2θ.



Figure 14 : *Diffractomètre X'Pert PRO*

3.2 Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est l'une des techniques analytiques les plus essentielles permettant d'étudier une grande variété d'échantillons. L'un des principaux avantages de cette méthode est qu'elle permet d'étudier pratiquement n'importe quel échantillon, quel que soit son état. Avec des techniques d'échantillonnage appropriées, la spectroscopie infrarouge peut analyser des liquides, des solutions, des pâtes, des poudres, des films, des fibres, des gaz et des surfaces.

La spectroscopie infrarouge est une technique qui repose sur les mouvements vibratoires des atomes d'une molécule. Généralement, un spectre infrarouge est obtenu en faisant passer un rayonnement infrarouge à travers un échantillon et en mesurant la fraction du rayonnement incident absorbée à des niveaux d'énergie spécifiques. L'énergie à laquelle chaque pic apparaît dans le spectre d'absorption correspond à la fréquence de vibration d'un segment de la molécule de l'échantillon [206].

Les premiers instruments infrarouges enregistraient le pourcentage de transmittance sur une plage linéaire de longueurs d'onde. La mesure effectuée par l'instrument est appelée spectre. La plupart des instruments commerciaux présentent un spectre avec le nombre d'ondes décroissant de gauche à droite. Le spectre infrarouge peut être divisé en trois régions principales : l'infrarouge lointain (<400 cm^{-1}), l'infrarouge moyen (400 - 4000 cm^{-1}) et l'infrarouge proche (4000 - 13000 cm^{-1}) [207]. Les bandes d'absorption dans le domaine du moyen infrarouge (400 - 4000 cm^{-1}) sont générées par les modes de vibration des groupements fonctionnels fondamentaux. L'identification de ces différentes bandes d'absorption se base sur des références bibliographiques et la position de chaque bande dépend à la fois de la nature de

la liaison et de son environnement. En outre, l'intensité de ces bandes spectrale est proportionnelle non seulement à la concentration de l'échantillon analysé, mais également influencée par les caractéristiques spécifiques et la polarité de la liaison chimique concernée [208,209].

Dans ce travail, les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) ont été obtenus avec un spectromètre BRUKER VERTEX 70 en mode transmittance (Figure 15), avec des échantillons sous forme de poudre. Les spectres ont été acquis par accumulation de 64 scans, avec une résolution de 4 cm^{-1} sur une plage de longueur d'onde de 4000 – 400 cm^{-1}.



Figure 15 : *Spectrophotomètre d'absorption infrarouge VERTEX 70*

3.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique permettant de produire des images agrandies révélant des détails microscopiques sur la taille, la forme, la composition, et d'autres propriétés physiques et chimiques d'un échantillon.

Le principe de fonctionnement d'un MEB consiste à crée un faisceau focalisé d'électrons émis par une source, d'où l'énergie, E0, des électrons est de l'ordre de 0,1 à 30 keV [210]. Lorsque ce faisceau frappe la surface de l'échantillon, il pénètre profondément dans le matériau, illuminant un volume appelé poire d'interaction, dont la taille dépend du numéro atomique des éléments constitutifs de l'échantillon et de l'énergie de l'électron incident (Figure 16). Les électrons du faisceau incident perdent l'énergie à cause de multiples interactions avec les atomes du matériau ; une grande quantité de rayonnement est alors produite. Grâce à ces rayonnements, les échantillons peuvent être observés et analysés simultanément.

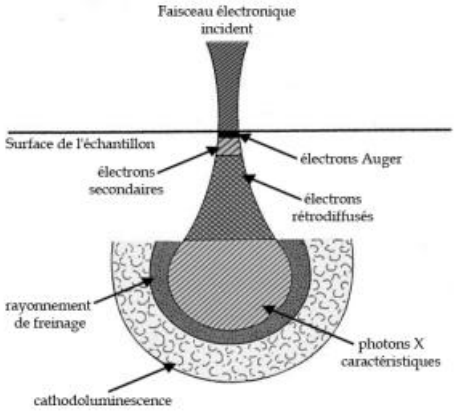


Figure 16 : *Radiations émises lors de l'interaction électron-matière* [211]

- Electrons secondaires : créés par l'ionisation d'électrons de faible énergie, et à cause de la faible énergie cinétique des électrons secondaires (50 eV), ils fournissent un contraste topographique avec une bonne résolution spatiale car seuls les électrons proches de la surface sont détectés.
- Les électrons rétrodiffusés : résultant de collisions élastiques entre des électrons incidents et des atomes de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés à plusieurs reprises perdent une grande quantité d'énergie et sont éjectés sur une vaste zone, fournissant ainsi des informations de mauvaise résolution ; En revanche, ceux sans grande rétrodiffusion ont une plus grande énergie et apparaissent à côté du faisceau incident, offrant ainsi une bonne résolution spatiale [212]. Ces électrons émergent du plus profond de l'échantillon avec la majeure partie de leur énergie incidente intacte ; ils sont moins sensibles à la topographie que les électrons secondaires. L'efficacité d'émission des électrons rétrodiffusés est proportionnelle à la racine carrée du numéro atomique Z. On obtient alors des images de contrastes de composition chimique.
- Les rayons X sont produits lorsqu'un électron de la couche interne d'un atome est expulsé, suivi d'un électron de la couche externe qui occupe l'espace. Ils sont libérés dans un volume d'interaction ayons un diamètre de l'ordre du plusieurs micromètres. L'énergie de chaque photon X libéré est spécifique à l'élément qui l'émet. Lorsque les photons X sont catégorisés selon leur énergie, on appelle cette méthode spectrométrie dispersive d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectrometry), qui permet une analyse qualitative et quantitative de l'échantillon. De plus, la spectrométrie dispersive de longueur d'onde WDS (spectrométrie dispersive de longueur d'onde WDS) vise à classer les photons X détectés en fonction de leurs longueurs d'onde. L'avantage du WDS est qu'il fournit une mesure de quantité plus précise que l'EDS [212].

- Les électrons Auger se forment lorsque l'électron initialement éjecté crée une lacune, et cette lacune est ensuite comblée par un électron provenant d'une orbite plus externe. Ce nouvel électron est à son tour éjecté. La détection des électrons Auger fournit des informations sur la composition, la surface et le type de liaison chimique.
- La cathodoluminescence est obtenue lorsqu'un échantillon émis des photons dans le domaine visible et proche infrarouge.

Dans ce travail, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-IT500HR InTouchScope. Ce microscope est couplé à deux ordinateurs à fin d'exploiter les résultats. Un tel appareillage est présenté dans la Figure 17.



Figure 17 : *Appareillage de MEB-EDS.*

3.4 Spectroscopie d'émission atomique ICP-AES

La spectroscopie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES, pour Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) permet de réaliser l'analyse compositionnelle des solutions aqueuses. L'échantillon, sous forme liquide, est transformée en aérosol par nébulisation, puis acheminé par un gaz vecteur (souvent de l'argon) à travers une torche où un plasma (un gaz où les atomes sont ionisés) est activé. Les atomes ionisés émettent ensuite des rayonnements à des longueurs d'onde spécifiques correspondant aux éléments présents. Ces longueurs d'onde caractéristiques sont sélectionnées par un réseau de diffraction et converties

en signaux électriques par un photomultiplicateur. Après calibration, les intensités des rayonnements permettent de quantifier les éléments présents dans la solution, en fonction des longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément [81].

L'appareil d'ICP-AES utilisé dans notre étude est HORIBA JOBIN YVON ACTIVA équipé d'un échantillonneur automatique programmable et qui fonctionne dans des conditions standards : débit de gaz de gaine et de plasma de 0,2 et 12 L/min, respectivement, et une chambre de nébulisation en verre. Un tel appareillage est présenté dans la Figure 18.



Figure 18 : *Appareil d'ICP-AES.*

3.5 Mesure du taux d'azote par la méthode Kjeldahl

La méthode Kjeldahl consiste en une minéralisation de l'échantillon par l'acide sulfurique concentré à chaud, en présence d'un catalyseur (K_2SO_4). Cette minéralisation transforme l'azote organique en ions ammonium (acide). Ensuite, les produits de réaction sont alcalinisés, et l'ammoniac (NH_3) libéré est distillé pour former une solution de sulfate d'ammonium ou borate d'ammonium, qui est neutralisée par l'acide borique. Enfin, la base conjuguée de l'acide borique est titrée par l'acide chlorhydrique HCl.

Les réactions chimiques se déroulant lors de la détermination de l'azote Kjeldhal sont :

- Minéralisation :

$$CH_3CHNH_2COOH + 6H_2SO_4 \rightarrow 3CO_2 + 6\,SO_2 + 8H_2O + NH_4HSO_4^-$$

- Récupération de l'ammoniac dans l'acide pour le mettre en milieu aqueux :

$$NH_3 + H_3BO_3 \leftrightharpoons NH_4^+ + H_2BO_3^-$$

- Titration avec acide chlorhydrique pour récupérer l'acide borique.

$$H_2BO_3^- + H^+ \leftrightharpoons H_3BO_3$$

La quantité d'azote d'un échantillon est exprimée en g/L ou en pourcentage en masse sèche. Dans notre étude, la teneur initiale en azote total de chaque fertilisant a été déterminée par la méthode Kjeldahl, en utilisant l'appareil J.P. Selecta Pro-Nitro-M.

3.6 Mesure du taux de libération de l'urée

Les taux de libération de l'urée à partir des matériaux synthétisés ont été évalués à l'aide d'une approche modifiée telle que rapportée dans la littérature [213]. Nous avons réalisé cette expérience avec une quantité pesée des matériaux encapsulés et de l'urée pure comme expérience de contrôle, qui ont été dispersés dans des béchers remplis de 40 mL d'eau puis incubés à température ambiante. Les mesures ont été effectuées toutes les 24 heures en prélevant 6 mL de la solution et en la remplaçant par un volume égal d'eau fraîche afin de maintenir le même volume de solution. La vitesse de libération a été estimée en calculant la quantité d'urée libérée dans l'eau à un intervalle de temps « t » par rapport à sa concentration initiale dans l'engrais encapsulé. Cette estimation a été réalisée à l'aide de la spectrophotométrie UV-visible, comme indiqué dans la littérature [214]. Cette approche comporte plusieurs étapes [213] : dans une fiole jaugée de 25 mL, 10 mL de solution de p-diméthylamino benzaldéhyde (DMABA) ont été ajoutés, suivis de 5 mL d'échantillon sans matières solides. Le mélange a été vigoureusement agité, après l'ajout de 5 mL d'acide acétique (CH_3COOH) et de 5 mL d'acide chlorhydrique. Après quelques minutes d'agitation, la solution a pris une couleur jaune. La concentration de la couleur est corrélée à la concentration d'urée dans la solution. Une solution à blanc a été préparée pour comparer l'absorbance de la solution de l'échantillon à 420 nm. Ensuite, les calculs ont été effectués à l'aide de la courbe d'étalonnage de l'urée.

3.7 Mesure du phosphore total, du phosphore soluble dans l'eau et du taux de libération du phosphore

Le phosphore total, le phosphore soluble dans l'eau et les taux de libération du phosphore des nanofertilisants ont été analysés à l'aide de spectromètres d'émission atomique à plasma inductif (ICP-AES). Le phosphore total a été déterminé comme indiqué dans la littérature [215]. 0,5 g de chaque échantillon a été mélangé avec 15 mL de HNO_3 et 10 mL de $HClO_4$ dans des ballons de 250 mL. Le mélange a été doucement porté à ébullition sur une plaque chauffante à chaleur moyenne pendant 1 heure jusqu'à ce qu'il devienne incolore. La solution a été refroidie à température ambiante, puis 50 ml d'eau désionisée ont été ajoutés et l'ébullition

s'est poursuivie pendant 15 minutes. Après refroidissement à température ambiante, la solution a été diluée au volume et ensuite diluée 10 fois avant l'analyse ICP-AES. Pour le phosphore soluble dans l'eau, l'analyse a été réalisée de la même manière que celle décrite dans la littérature [215]. Le taux de libération du phosphate a été étudié en dispersant une quantité connue de chaque nanofertilisant dans 40 mL d'eau. Le taux de libération du phosphore a été déterminé par la quantité de P libérée dans l'eau à l'intervalle de temps « t » par rapport à sa concentration initiale dans les nanofertilisants. Cette quantité a été déterminée à l'aide d'une analyse ICP-AES.

4. Les différents types de sol utilisés

4.1 Sol sableux marron

Le sol sableux marron est composé d'au moins 60% de sable ou plus, caractérisé par une structure faible : chaque poignée de terre s'émiette facilement. Sa texture légère le rend facile à travailler et propice au réchauffement rapide au printemps, favorisant ainsi les cultures précoces. Cependant, ce type de sol est peu fertile car il retient mal l'eau et les éléments nutritifs. Le sol sableux marron utilisé dans cette étude provient de la région de Sebaa Ayoun, près de Meknès (Figure 19).



Figure 19 : *Sol sableux marron.*

4.2 Sol argileux

Le sol argileux se caractérise par sa consistance collante lorsqu'il est humide et par la formation de fissures lorsqu'il sèche. Ce type de sol est difficile à travailler et se réchauffe lentement au printemps. Bien qu'il soit très fertile et capable de retenir efficacement l'eau et les minéraux essentiels aux plantes, sa compacité peut entraver l'enracinement et les échanges de gaz et de

nutriments. Deux types de sol argileux ont été utilisés dans cette étude : un sol argileux de couleur marron provenant de la région d'Immouzar Kandar, et un sol argileux de couleur grise provenant de la région d'Oued Sebou à Fès (Figures 20 et 21).



Figure 20 : *Sol argileux marron.*



Figure 21 : *Sol argileux gris*

5. Etapes de croissance des tomates cerises

Les tests des composites synthétisés, en tant que fertilisants, ont été réalisés sur des tomates cerises rouges, en raison de leur rapidité de germination et de croissance. Le cycle de croissance des tomates cerises, du semis à la récolte, dure entre 3 et 6 mois et se décompose en cinq phases principales :

5.1 La germination

La germination marque le passage de la graine d'un état de vie ralentie à une vie active, caractérisé par la sortie des radicules et l'émergence de l'hypocotyle en surface. Les réserves de la graine sont hydrolysées, fournissant à l'embryon les métabolites nécessaires à ses synthèses et divisions cellulaires. Après le semis, les graines germent en 6 à 8 jours à une température optimale du sol de 20 à 25°C. La tigelle et deux feuilles cotylédonaires apparaissent au-dessus du sol, tandis que la radicule développe un manchon de poils absorbants bien visible.

5.2 La croissance

La croissance se divise en deux phases distinctes : en pépinière et en plein champ ou sous serre. En pépinière, la croissance dure de la levée jusqu'au stade des 6 feuilles, garantissant la formation des racines fonctionnelles nécessaires à l'alimentation en eau et nutriments. La partie

aérienne de la plante s'allonge et forme des feuilles. A partir du stade des 6 feuilles, la plante est repiquée en plein champ ou sous serre pour poursuivre sa croissance, où la tige continue de se développer et le nombre de feuilles augmente.

5.3 La floraison

La première inflorescence apparaît environ deux mois et demi approximativement après le semis. Les inflorescences suivantes se forment successivement au-dessus de la première, avec un nombre variable de feuilles entre elles, s'échelonnant de bas en haut. Les bouquets floraux apparaissent 6 à 7 semaines après le semis, sous des conditions favorables de température nocturne et diurne de 13 à 23°C.

5.4 La fécondation, nouaison et fructification

Selon Rey et Costes [216], la pollinisation et la fécondation se produisent en 2 à 3 jours. Une excellente nouaison se produit à une température nocturne comprise entre 13 et 15°C, tandis que les nuits chaudes au-dessus de 22 °C sont défavorables à ce processus.

5.5 La fructification et maturation

La fructification commence pendant la floraison, débutant par la nouaison des fruits de l'inflorescence de base et se poursuivant par les inflorescences supérieures. Les fruits se développent, grossissent, et après avoir atteint leur taille définitive, ils changent de couleur du vert au jaune, puis au rouge. Cette phase dure environ deux mois.
Toutes ces phases citées ci-dessus sont représentées dans la Figure 22.



Figure 22 : *Phases de croissance des tomates cerises.*

Chapitre III :

Synthèse et traitement thermique de l'hydroxyapatite : impact sur son utilisation comme engrais à libération lente

1. Introduction

Depuis longtemps, le phosphore (P) est largement appliqué pour améliorer les rendements agricoles. Notamment à la suite de la révolution verte, l'utilisation généralisée d'engrais phosphatés inorganiques transformés a connu une augmentation considérable, jouant un rôle essentiel dans l'augmentation significative de la production alimentaire mondiale [217]. Néanmoins, les réserves actuelles des roches phosphatées, qui servent de matière première pour la fabrication d'engrais phosphatés, sont limitées [218], et la majorité étant concentrée dans notre pays (Maroc). Bien que la rareté du phosphore soit devenue un problème mondial, la technologie des engrais et les méthodes agronomiques actuellement disponibles entraînent une faible efficacité de l'utilisation du phosphore. Seuls 10 à 20% du phosphore utilisé sous forme d'engrais se retrouvent dans l'alimentation humaine, une grande partie (80 à 90%) du phosphore étant transformée en formes à disponibilité réduite en raison de leur grande solubilité [219]. Par conséquent, l'utilisation des réserves de phosphore restantes doit être efficace. Le développement et l'application de nouveaux types d'engrais utilisant des nanotechnologies innovantes constituent l'une des options potentiellement efficaces. En effet, les engrais à base de nanoparticules tels que les nanoparticules d'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HAp), ont été récemment proposés comme une nouvelle technologie pour améliorer l'efficacité de l'utilisation du phosphore et réduire les risques environnementaux [34]. Cependant, quelques études ont encore étudié l'utilisation des HANP en tant que fertilisant.

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser et d'étudier les effets des nanoparticules d'hydroxyapatite, ainsi que leurs versions calcinées à différentes températures, en tant que fertilisant pour les plants de tomates cerises. Dans le présent travail, la précipitation humide a été utilisée pour synthétiser les nanoparticules d'hydroxyapatite (HAp-NP) suivie d'un traitement thermique au four électrique.

2. Synthèse de l'hydroxyapatite

Dans cette étude, nous avons utilisé le nitrate de calcium tétrahydraté ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$, Loba Chemie Inc., India), le di-ammonium hydrogénophosphate ($(NH_4)_2HPO_4$, Riedel-de Haën AG, Germany) et l'hydroxyde d'ammonium 28% ((NH_4OH), Ouameb, *Kénitra*) sans aucune purification préalable. Pour toutes les solutions aqueuses, nous avons utilisé de l'eau désionisée pour leur préparation.

Les nanoparticules d'hydroxyapatite ont été synthétisées selon la méthode de précipitation conventionnelle [78]. En résumé, une quantité appropriée de nitrate de calcium tétrahydraté

($Ca(NO_3)_2.4H_2O$) a été dissoute dans l'eau désionisée pour former une solution de molarité connue, avec un pH ajusté à 10 à l'aide d'hydroxyde d'ammonium 28% (NH_4OH). La solution résultante a été ajustée en volume avec l'eau désionisée. Une solution de di-ammonium hydrogénophosphate ($(NH_4)_2HPO_4$) a été préparée en dissolvant une quantité appropriée dans l'eau désionisée. Le pH de cette solution a été ajusté en ajoutant du NH_4OH, puis en augmentant le volume avec l'eau désionisée. Cette solution résultante a été ajoutée goutte à goutte à la solution de $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ sous agitation continue. Le précipité obtenu a été laissé sous agitation pendant une nuit à 70°C, afin de former les nanoparticules d'hydroxyapatite. Le produit résultant a été filtré, lavé puis séché à 60°C pendant 24h avant d'être broyé pour obtenir des poudres. Enfin, le produit a été placé dans des creusets en porcelaine puis transféré vers le four pour subir un traitement thermique à des températures variant de 200 à 900°C pendant 12 heures.

3. Caractérisation de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite synthétisée et calcinée a été étudiée à l'aide des techniques de caractérisation suivantes : DRX, FTIR et MEB. Les résultats de ces analyses ont été comparés à la fois entre l'hydroxyapatite calcinée à 200°C, à 400°C, à 700°C et à 900°C.

3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes DRX des échantillons sont présentés dans la Figure 23, où l'on peut visualiser que tous les échantillons montrent des pics de diffraction caractéristiques de l'hydroxyapatite calcinée à 200°C (Figure 23 (a)), de l'hydroxyapatite calcinée à 400°C (Figure 23 (b)), de l'hydroxyapatite calcinée à 700°C (Figure 23 (c)), et de l'hydroxyapatite calcinée à 900°C (Figure 23 (d)). Les résultats d'analyse par DRX des quatre échantillons confirment la présence de l'hydroxyapatite, à l'exception des échantillons calcinés à 700 et 900°C qui indiquent l'apparition de quelques pics caractéristiques de la phase β-TCP. En effet, les spectres XRD d'hydroxyapatite correspondent étroitement aux numéros ICSD 98-005-6311 / 98-009-7849 de HAP et 98-041-0782 de β-TCP de la base de données Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

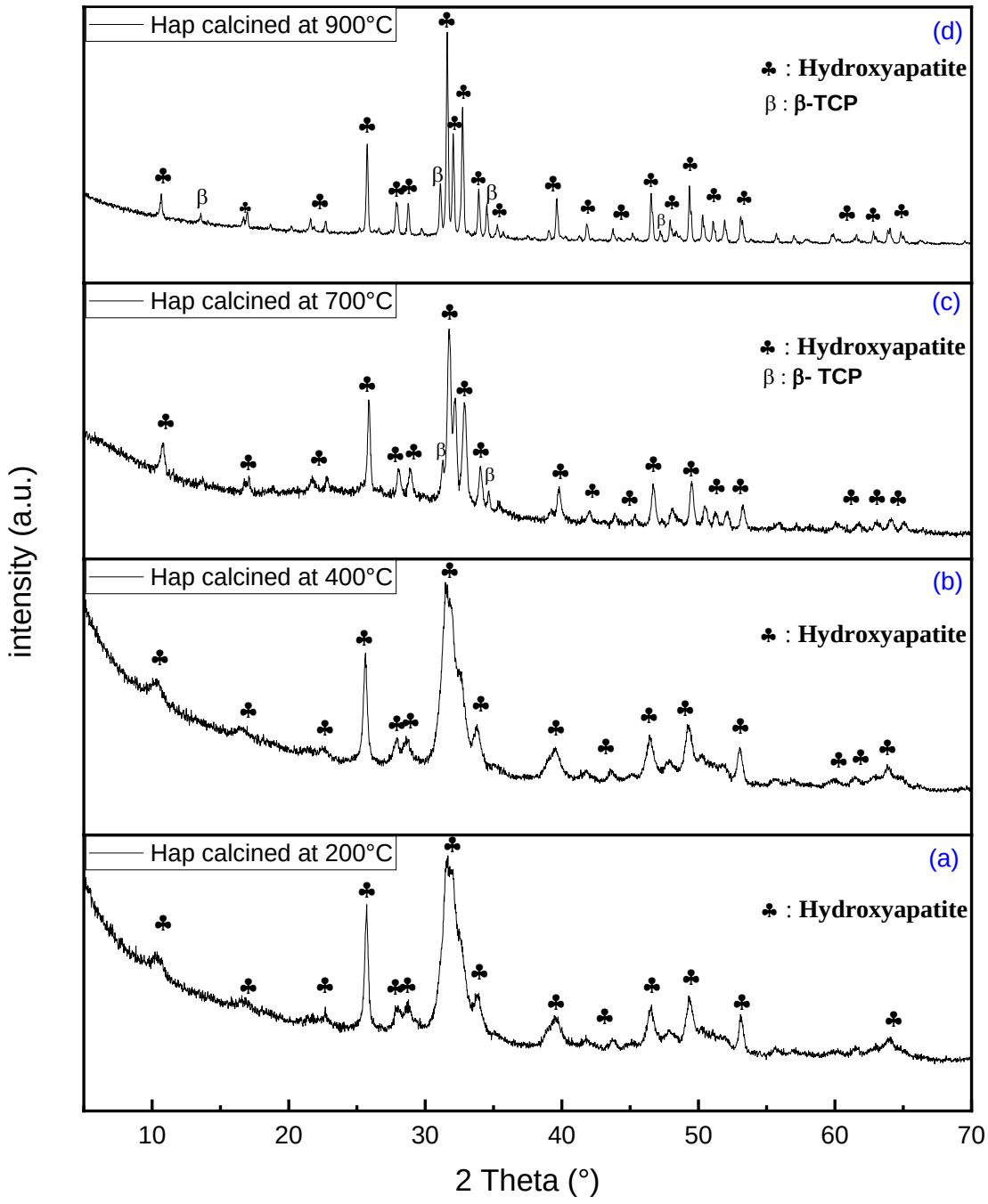


***Figure 23** : Diffractogramme des Rayon X de l'hydroxyapatite ; (a) calcinée à 200°C, (b) calcinée à 400°C, (c) calcinée à 700°C, (d) calcinée à 900°C*

Le diffractogramme DRX d'hydroxyapatite calcinée à 200°C (présenté dans la Figure 23 (a)) correspond exactement aux informations enregistrées dans le fichier ICSD 98-005-6311 de la

base des données Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), qui se réfère à l'hydroxyapatite caractérisée par sa structure hexagonale et un groupe d'espace $P6_{3/m}$. De même, le diagramme DRX de l'hydroxyapatite calcinée à 400°C (Figure 23 (b)) a été en accord avec le même fichier ICSD, qui présente des pics caractéristiques de l'hydroxyapatite qui commence à cristalliser. Cela suggère que les échantillons d'hydroxyapatite calcinée à 200 et 400°C contiennent uniquement l'hydroxyapatite comme phase cristalline. De plus, la largeur des pics de diffraction des échantillons HAp-200°C et HAp - 400°C, reflètent leurs nature nanocristalline [220]. Les spectres XRD d'hydroxyapatite calcinée à 700 et à 900°C révèlent des pics conformes aux caractéristiques de l'hydroxyapatite et de la β-TCP respectivement selon les fichiers de base de données ICSD 98-009-7849 et ICSD 98-041-0782. Les pics correspondent en positions et en intensités aux pics attribués par la base de données ICSD. Le mélange biphasique de l'hydroxyapatite et de la β-TCP (ICSD 98-041-0782) a été obtenu lorsque l'hydroxyapatite est calcinée à 700°C et la teneur en β-TCP augmente lors de la calcination à 900°C. La formation des phosphates tricalciques avec l'hydroxyapatite représente la mauvaise stabilité thermique de l'hydroxyapatite [221–223].

Les phases cristallines et leur composition obtenues à différentes températures de calcination sont données dans le Tableau 6. De plus, l'augmentation de la température de calcination à 900°C a entrainé des pics plus intenses et nets, suggérant une augmentation de la cristallinité. La taille des cristallites, calculée par la formule de Scherrer, a également augmenté avec l'augmentation de la température de calcination, comme indiqué dans le Tableau 7, qui représente la taille des cristallites d'hydroxyapatite calcinée à différentes températures.

Tableau 6 : *Phases cristallines obtenues à différentes températures de calcination.*

Température de calcination (°C)	**200**	**400**	**700**	**900**
Composition de HAp	HAp (100%)	HAp (100%)	HAp (93 ± 2%) β-TCP (7 ± 2%)	HAp (88 ± 2%) β-TCP (12 ± 2%)

Tableau 7 : *Taille des cristallites d'hydroxyapatite calcinée à différentes températures*

Température de calcination (°C)	**200**	**400**	**700**	**900**
Taille des cristallites (nm)	2,03	5,67	38,43	57,63

3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

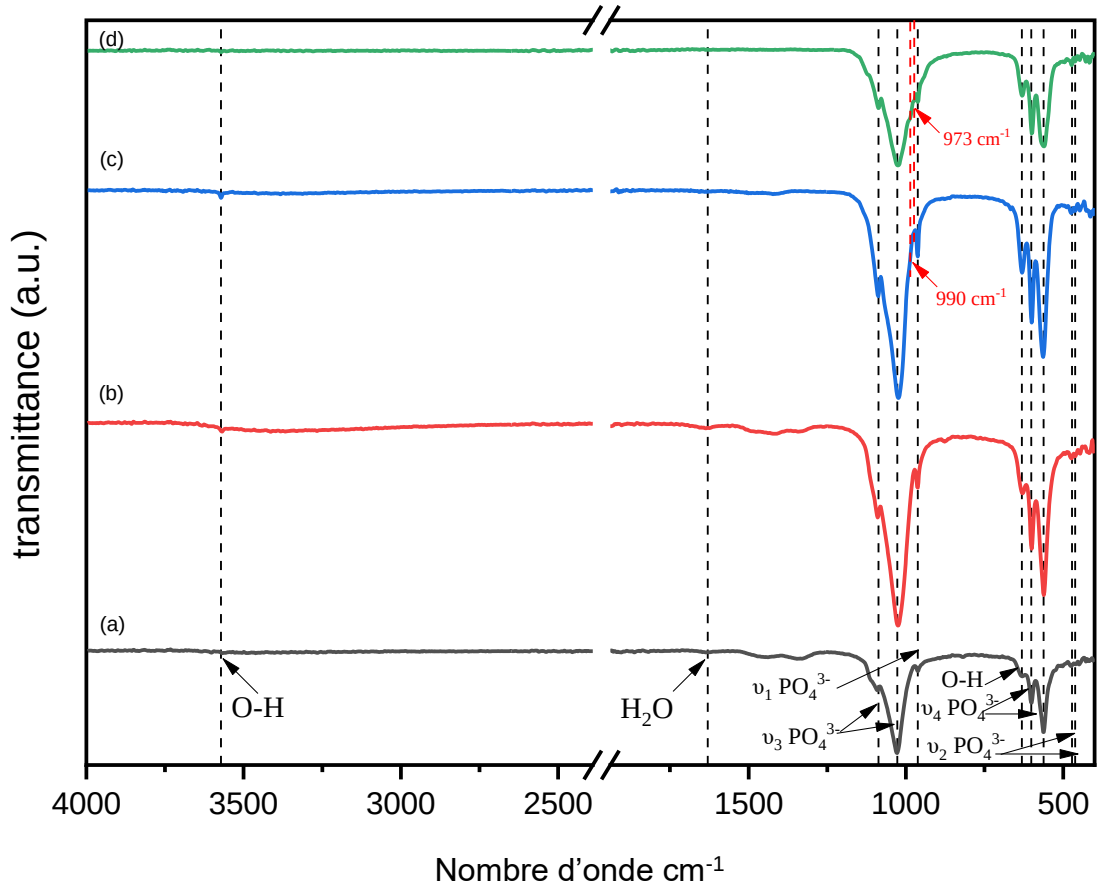


Figure 24 : *spectre IR de l'hydroxyapatite ; (a) calcinée à 200°C, (b) calcinée à 400°C, (c) calcinée à 700°C, (d) calcinée à 900°C*

Les spectres FTIR de l'hydroxyapatite calcinée à différentes températures ont été caractérisés par les modes vibrationnels des groupes PO_4^{3-} et OH^-. Les spectres FTIR d'Hydroxyapatite ont révélé des bandes correspondant aux groupes PO_4^{3-} à 462, 472, 562, 601, 962, 1032 et 1087 cm^{-1} (Figure 24) [224]. La bande 962 cm^{-1} a été attribuée au mode d'étirement symétrique non dégénéré (υ1) de la liaison P-O [225–228], tandis que les bandes à 1032 et 1087 cm^{-1} ont été attribuées au mode d'étirement P-O asymétrique triplement dégénéré (υ3). Les modes de flexion O – P – O triplement dégénérés (υ4) sont identifiés par deux bandes caractéristiques à 562 cm^{-1} et 601 cm^{-1}, ainsi que d'autres doublement dégénérés (υ2) à 462 et 472 cm^{-1} [229]. Les bandes à 3572 et 631 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes d'étirement et de libération du groupe hydroxyle O-H caractéristique de l'hydroxyapatite. La large bande à 1630 cm^{-1} est attribuée au mode de flexion du groupe hydroxyle de l'eau (H_2O) absorbée [230,231].

Avec l'augmentation de la température de calcination, les bandes 2500 à 3600 et 1630 cm^{-1} caractéristiques de l'eau adsorbée disparaissent. La bande d'étirement O-H observée à 631 cm^{-1} présente une augmentation jusqu'à 700°C, ce qui pourrait être dû à l'augmentation de la cristallinité [232]. Cette bande a montré une diminution lorsque la température de calcination augmente à 900°C, probablement due à la déshydratation de l'eau structurale. Les bandes à 973 et 990 cm^{-1}, qui sont caractéristiques du TCP ont commencé à apparaître à 700°C, ce qui est conforme aux résultats de DRX présentés dans la Figure 23.

3.3 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Dispersion Energétique des rayons X (MEB – EDX)

Les morphologies des quatre composés d'hydroxyapatite calcinée à différentes températures ont été examinées par la microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 25). Les composés ont été confirmés comme étant de taille nanométrique, avec une taille de particules comprise entre 97,36 nm et 111 nm pour l'hydroxyapatite calcinée à 200°C, entre 101,05 nm et 119,4 nm pour l'hydroxyapatite calcinée à 400°C, entre 105,6 nm et 127,1 nm pour l'hydroxyapatite calcinée à 700°C, et entre 107,7 nm et 137,1 nm pour l'hydroxyapatite calcinée à 900°C. les tailles de particules ont légèrement augmenté avec l'augmentation de la température de calcination. En termes de morphologie, les nanoparticules d'hydroxyapatite ont été observés comme de taille sphérique. A mesure que la température de calcination augmente de 400°C à 700°C, les petites particules fusionnent pour former des particules plus grandes et une microstructure plus large, comme le montre les Figures 25 (b) et 25 (c). Lorsque la température de calcination augmente de 700 à 900°C, un petit changement dans la morphologie de surface des poudres a été observé, dû à la formation des cols (ponts entre elles), reliant les particules voisines contribuant ainsi au développement d'une microstructure plus compacte (Figure 25 (d)). En conclusion, la calcination a un effet significatif sur la morphologie et les propriétés des particules de l'hydroxyapatite.

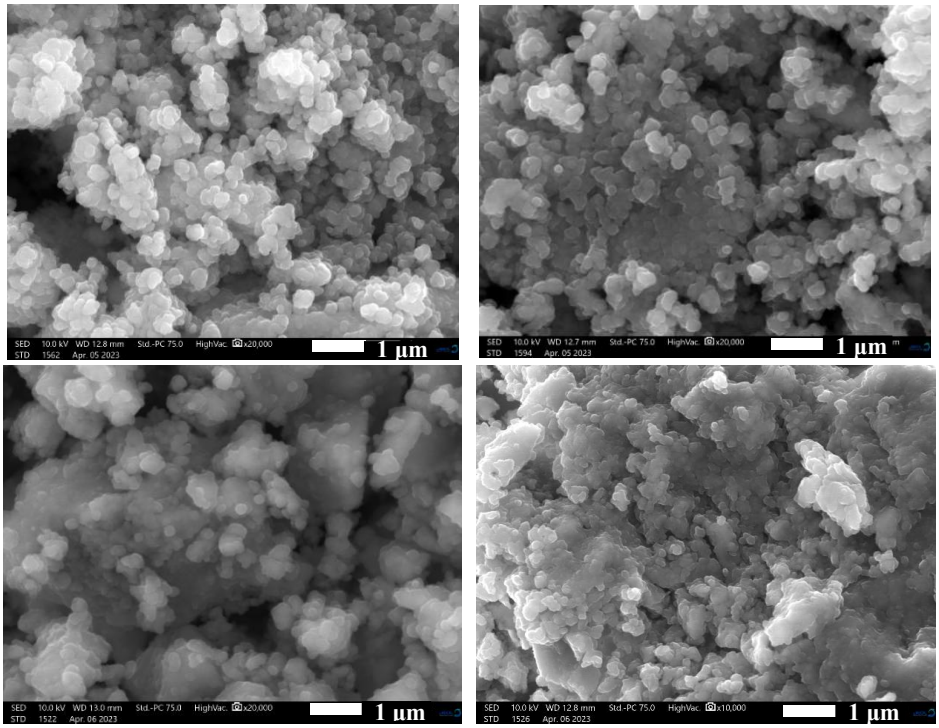
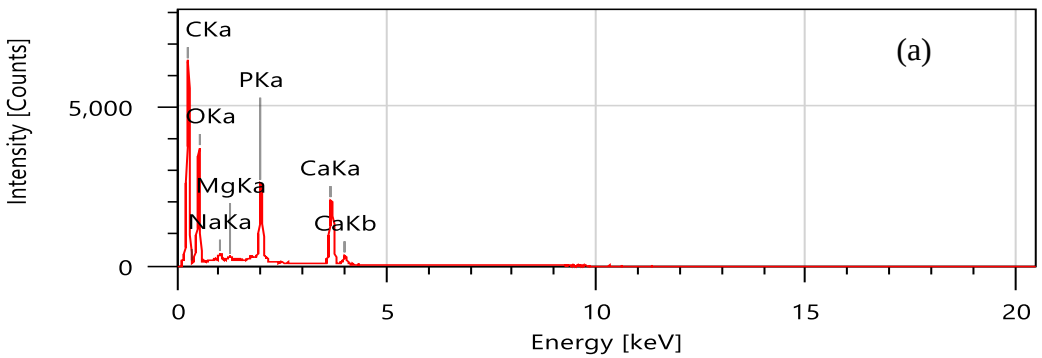


Figure 25 : *Résultat MEB de l'hydroxyapatite ; (a) calcinée à 200°C, (b) calcinée à 400°C, (c) calcinée à 700°C, (d) calcinée à 900°C*

Les spectres de rayons X à dispersion d'énergie d'hydroxyapatite ; (a) HAp calcinée à 200°C, (b) HAp calcinée à 400°C, (c) HAp calcinée à 700°C, (d) HAp calcinée à 900°C, acquis à partir d'une analyse EDX couplée au MEB, sont présentés à la Figure 26. Cette analyse a été réalisée pour confirmer la composition élémentaire des échantillons.

Les résultats de l'analyse, présentés à la Figure 26 (a), ont montré que les principaux éléments détectés dans l'hydroxyapatite étaient Ca, P et O, qui sont les constituants fondamentaux de ce composé. De même, pour l'hydroxyapatite calcinée à 400°C, (Figure 26 (b)), les principaux éléments détectés étaient Ca, P, O et C, ce qui confirme que l'hydroxyapatite est stable après la calcination à cette température. Les spectres EDX (Figure 26 (c) et 26 (d)) de l'hydroxyapatite calcinée à 700 et à 900°C respectivement, montrent l'apparition de quelques pics du β-Tricalcium phosphate (β-TCP), indiqués par l'existence des éléments Ca et P. Cette transformation de phase peut modifier le rapport Ca/P de l'hydroxyapatite.



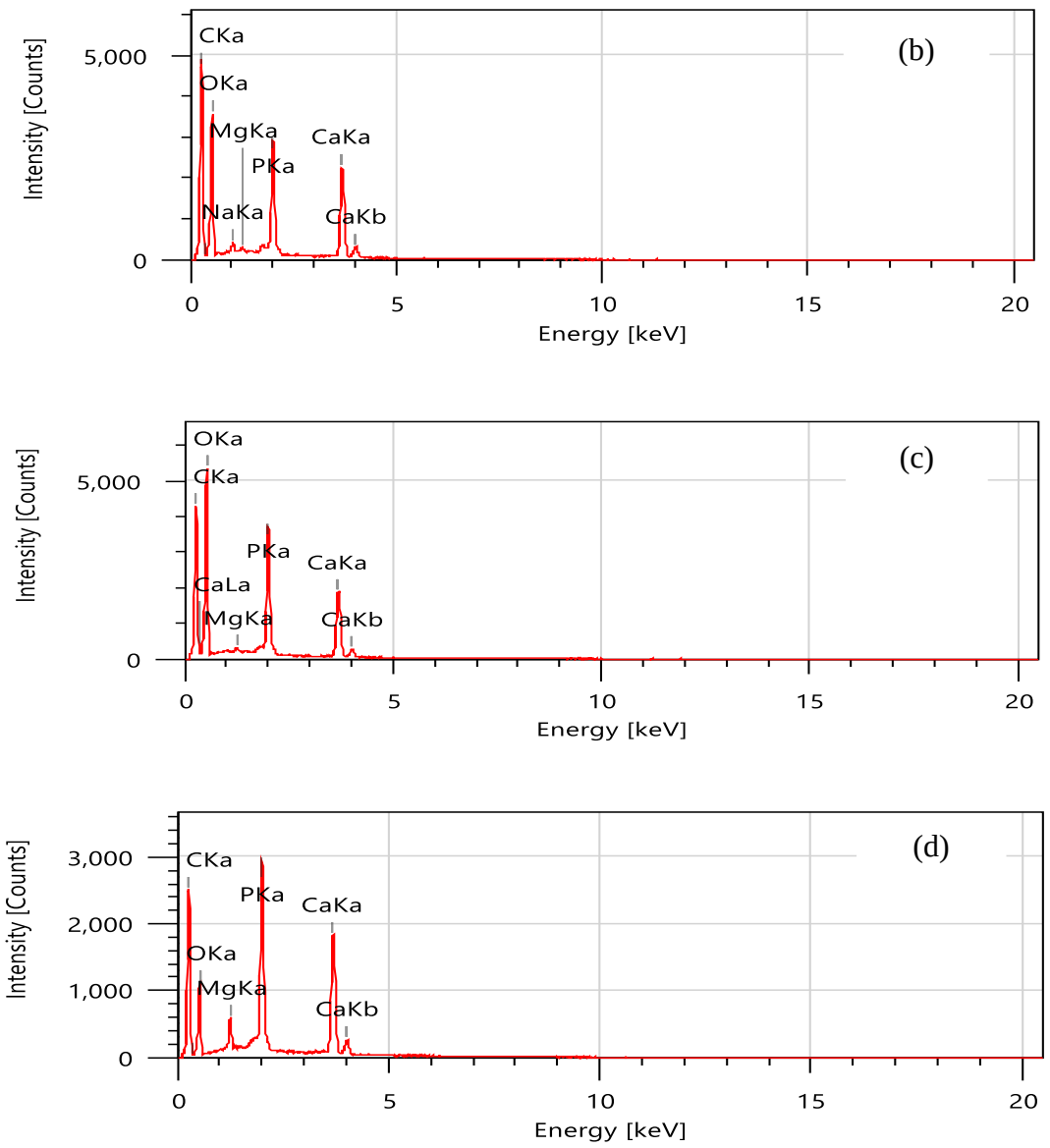


Figure 26 : *Résultats EDX de l'hydroxyapatite ; (a) HAp calcinée à 200°C, (b) HAp calcinée à 400°C, (c) HAp calcinée à 700°C, (d) HAp calcinée à 900°C.*

Les compositions élémentaires de l'hydroxyapatite calcinée à différentes températures sont présentées dans les tableaux suivants :

(a) hydroxyapatite calcinée à 200°C – Tableau 8

(b) hydroxyapatite calcinée à 400°C – Tableau 9

(c) hydroxyapatite calcinée à 700°C – Tableau 10

(d) hydroxyapatite calcinée à 900°C – Tableau 11

***Tableau 8** : Composition élémentaire de HAp calcinée à 200°C.*

Elément	Line	Masse (%)	Atome (%)
C	K	28,84 ± 0,07	43,68 ± 0,11
O	K	31,97 ± 0,15	36,36 ± 0,17
Mg	K	0,22 ± 0,02	0,17 ± 0,01
P	K	15,74 ± 0,10	9,25 ± 0,06
Ca	K	23,24 ± 0,18	10,55 ± 0,08
Total		100,00	100,00

***Tableau 9 :** Composition élémentaire de HAp calcinée à 400°C.*

Elément	Line	Masse (%)	Atome (%)
C	K	28,83 ± 0,08	45,93 ± 0,12
O	K	25,33 ± 0,14	29,23 ± 0,17
Na	K	0,63 ± 0,02	0,51 ± 0,02
Mg	K	0,29 ± 0,02	0,22 ± 0,02
P	K	16,29 ± 0,09	10,92 ± 0,05
Ca	K	28,63 ± 0,21	13,19 ± 0,10
Total		100,00	100,00

***Tableau 10 :** Composition élémentaire de HAp calcinée à 700°C.*

Elément	Line	Masse (%)	Atome (%)
C	K	33,45 ± 0,08	50,45 ± 0,11
O	K	25,30 ± 0,14	27,62 ± 0,15
Na	K	0,56 ± 0,02	0,43 ± 0,02
Mg	K	0,32 ± 0,02	0,23 ± 0,01
P	K	15,14 ± 0,08	10,28 ± 0,05
Ca	K	25,24 ± 0,19	11,00 ± 0,08
Total		100,00	100,00

***Tableau 11 :** Composition élémentaire de HAp calcinée à 900°C.*

Elément	Line	Masse (%)	Atome (%)
C	K	30,29 ± 0,10	51,18 ± 0,17
O	K	13,07 ± 0,13	16,58 ± 0,17
Mg	K	1,97 ± 0,04	1,64 ± 0,04
P	K	19,57 ± 0,13	12,82 ± 0,09
Ca	K	35,10 ± 0,28	17,77 ± 0,14
Total		100,00	100,00

4. Impact de l'hydroxyapatite calcinée sur la croissance des tomates cerises

L'application de l'hydroxyapatite calcinée à différentes températures comme engrais à libération lente dans la culture des tomates cerises s'est avérée très efficace pour améliorer la composition du sol, favoriser la croissance et augmenter les rendements des plantes. Les

résultats significatifs ont été observés en appliquant une petite quantité de cet engrais sur chaque pot de plantes de tomates cerises.

Les résultats présentés dans la Figure 27 illustrent la croissance des plants de tomates cerises à la douzième semaine, sous différents traitements : hydroxyapatite calcinée à 200°C [IF (1)], hydroxyapatite calcinée à 400°C [IF (2)], hydroxyapatite calcinée à 700°C [IF (3)] et hydroxyapatite calcinée à 900°C [IF (4)]. En outre, les figures comprennent également des plants de tomates traités uniquement avec de l'eau du robinet [only water] et un engrais commercial [FS] comme traitements de référence.

Selon la Figure 43, il est évident que les plants de tomates cerises au cours de la douzième semaine présentent une croissance et une qualité remarquable dans les cultures traitées avec l'hydroxyapatite calcinée à 700°C et aussi avec hydroxyapatite calcinée à 900°C. Les plants présentent une augmentation significative de la longueur à 58 cm et 64 cm respectivement accompagnée de la présence des fruits, dépassant ainsi les traitements à l'hydroxyapatite calcinée à 200°C et à 400°C ainsi que les deux références. Cette découverte confirme l'efficacité de l'hydroxyapatite calcinée à température élevée, indiquant que plus la température de calcination augmente, plus la croissance des plants augmente aussi. De plus, ces résultats mettent en évidence les avantages de l'utilisation d'un mélange biphasique d'hydroxyapatite (HAp) avec β-Tricalcium phosphate (β-TCP) pour la croissance des plants de tomates cerises. Ce mélange peut fournir des macronutriments essentiels tels que le calcium et le phosphore qui sont essentiels pour la croissance des plantes. La nature alcaline du mélange biphasique peut aider à neutraliser le pH des sols acides par l'absorption de l'excès d'acidité et par conséquence la création d'un environnement plus favorable au développement des racines des plantes et à l'absorption des nutriments.

La réponse au traitement à l'hydroxyapatite calcinée à 900°C est particulièrement remarquable malgré l'utilisation d'une petite quantité seulement dans chaque traitement de deux semaines. Par conséquent, cette utilisation de l'hydroxyapatite calcinée en tant qu'engrais à libération lente est bénéfique pour la croissance durable des cultures en réduisant le besoin des applications fréquentes des engrais, bien que cela implique un coût énergétique plus élevé en raison du traitement thermique à haute température.



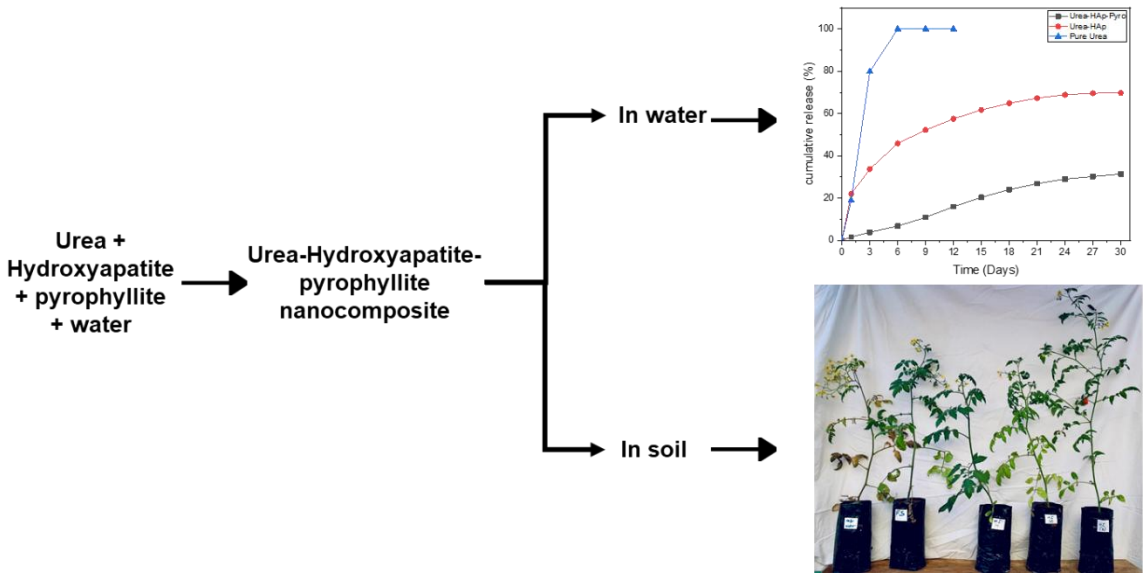
Figure 27 : *plants de tomates cerises dans la douzième semaine*

5. Conclusion

En conclusion, ce chapitre met en évidence le succès de la synthèse de l'hydroxyapatite ainsi que son traitement thermique à différentes températures, tout en soulignant l'impact considérable de ces modifications sur son potentiel en tant qu'engrais à libération lente. L'étude démontre que la calcination joue un rôle clé dans l'amélioration des propriétés de l'hydroxyapatite, notamment en favorisant sa cristallisation à des températures élevées et en induisant une transformation partielle en β-tricalcium phosphate (β-TCP). Cette transformation est essentielle, car elle confère au matériau des caractéristiques spécifiques qui favorisent une libération contrôlée des nutriments, adaptée aux besoins des cultures. Par ailleurs, parmi les températures étudiées, l'hydroxyapatite calcinée à 900°C s'est particulièrement distinguée, présentant une efficacité supérieure et des résultats prometteurs en termes d'amélioration de la croissance des plantes. Ces performances exceptionnelles témoignent du potentiel des matériaux calcinés à haute température dans le développement de fertilisants innovants et performants.

Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes pour la recherche future, notamment en ce qui concerne l'optimisation des processus de synthèse et de calcination, afin de maximiser l'efficacité de ces nouveaux composés. Ils soulignent également l'importance de continuer à explorer de telles approches dans le cadre d'une agriculture durable et respectueuse de l'environnement, répondant aux besoins croissants en production agricole tout en minimisant l'impact écologique.

Chapitre IV :
Synthèse, caractérisation et application du nanofertilisant d'hydroxyapatite à libération lente



1. Introduction

La demande alimentaire ne cesse de croître avec l'augmentation de la population mondiale. Par conséquent, le recours aux engrais chimique augmentera également. Alors qu'ils peuvent améliorer la production agricole, les engrais chimique présentent un risque important d'introduction de résidus nocifs dans les cultures, pouvant entraîner des conséquences néfastes sur la santé humaine, la durabilité de l'environnement et la contamination des écosystèmes aquatiques et terrestres [233–235]. Pour relever ces défis, la nanotechnologie représente une stratégie prometteuse avec un vaste potentiel pour résoudre les problèmes liés au déclin de la qualité des terres, à la faible productivité des cultures, aux carences en nutriments et aux pertes par lessivage [236,237]. Cette nanotechnologie a permis le développement de fertilisants de nouvelle génération, dits « engrais intelligents », qui comprennent des engrais à libération lente et contrôlée [238].

Les engrais nanohybrides, grâce à leur structure nanométrique et à leur haut rapport surface/volume, permettent aux plantes d'absorber progressivement les nutriments, réduisant ainsi la perte due au lessivage ou au ruissellement. Leur utilisation améliore la fertilité du sol et la productivité des cultures à long terme, tout en préservant l'environnement [239,240]. Ces matériaux nanohybrides optimisent l'apport en nutriments grâce à leur structure hybride multifonctionnelle [100,241]. Les nanoparticules d'hydroxyapatite modifiées par l'urée, utilisées comme engrais à libération lente, améliorent l'utilisation de l'azote par les plantes et réduisent les risques environnementaux. En utilisant des nanoparticules d'hydroxyapatite comme matrice, la solubilité de l'urée est réduite, permettant une libération progressive d'azote. Cela résout les défis liés à la volatilisation et au lessivage de l'azote, préservant ainsi l'environnement. L'enrobage/encapsulation de l'urée avec de l'hydroxyapatite permet une libération lente de l'azote, améliorant ainsi l'efficacité des engrais. Les interactions entre l'urée et les nanoparticules d'hydroxyapatite facilitent la libération contrôlée de l'azote, réduisant sa décomposition dans le sol et améliorant son utilisation par les plantes [28,242,243]

Ce nanocomposite a été testé avec succès sur différentes cultures telles que le blé [244] , le théier (*Camellia sinensis (L) kuntze*) [243], le riz [245,246], la moutarde brune (*Brassica juncea L*) [247] et les haricots (*Cyamopsis tetragonoloba (haricots en grappe))* [248]. Ces tests ont démontré que le nanocomposite est une source nutritive efficace en azote et phosphore, améliorant la croissance et le rendement des plantes sans impacter leur structure interne. De plus, d'autres systèmes à libération contrôlée d'urée ont été développés, incluant le greffage de caoutchouc naturel avec de l'amidon de manioc (*Cassava starch*) modifié [249], l'utilisation

de *Starch-g-Poly-(l-Lactide)* [250] pour encapsuler l'urée, l'application d'hydroxyapatite modifiée à l'urée dans les cavités nanoporeuses de la bagasse de canne à sucre [213] et dans les cavités microporeuses de *Glyricidia sepium* [90]; l'incorporation de la montmorillonite dans une matrice d'urée [251] ; et l'encapsulation d'engrais à base d'urée par les zéolites [252].

L'utilisation antérieure de la bentonite [53,253], de la montmorillonite [254,255] et la kaolinite [256,257] dans le développement d'engrais à libération lente a été remplacée par l'intérêt croissant pour la pyrophyllite. Ce minéral, largement utilisé dans diverses industries, présente d'excellentes propriétés physicochimiques, notamment une faible conductivité thermique et électrique, une résistance à la corrosion, une faible dilatation thermique réversible, et une excellente stabilité au réchauffage. Des études ont montré que l'application de la pyrophyllite comme amendement du sol peut améliorer sa capacité à stocker les nutriments, réduire la mobilité des métaux lourds et prévenir le lessivage en raison de sa surface spécifique importante et de sa capacité à retenir les contaminants dans les pores du sol [258–260].

Cette étude en cours cherche à développer un nouveau nanocomposite fertilisant et biodégradable à base d'hydroxyapatite modifiée à l'urée, encapsulé par de la pyrophyllite marocaine, selon une approche simple. De plus, elle évalue la faisabilité de l'enrobage de la pyrophyllite dans la structure urée-hydroxyapatite en testant le taux de libération d'azote du nanocomposite. Ensuite, ce dernier est appliqué sur des plantes de tomates cerises pour confirmer le succès de sa synthèse et améliorer son utilisation en tant qu'engrais à libération lente.

2. Préparation et caractérisation du matériau d'encapsulation

2.1 Préparation du matériau d'encapsulation

2.1.1 L'argile brute

L'argile brute utilisée dans cette étude est une argile naturelle local de la région de Tata, au Sud du Maroc. Après un traitement mécanique initial impliquant le broyage des gros blocs d'argile, elle est tamisée à travers un tamis de 63 µm pour obtenir des fractions homogènes de taille inférieure ou égale à 63 µm. Cette argile est ensuite mélangée à de l'eau distillée et soumise à un processus de prélavage par décantation pour éliminer les particules grossières. La partie surnageante, qui représente environ les deux tiers du volume total et contient des particules d'argile d'un diamètre inférieur à 2 µm [261], est récupérée par aspiration, puis séchée dans une étuve à 100°C pendant 24 heures avant d'être broyée.

2.1.2 Traitement d'argile par HCl

Après broyage, la pyrophyllite est traitée avec une solution d'acide chlorhydrique sous agitation continue pour éliminer les carbonates présents dans l'argile, lesquels agissent comme tampons et diminuent temporairement le pH. Cette opération est réalisée avec des temps d'arrêt pour permettre une attaque complète. Lorsque l'effervescence disparaît, le papier pH est utilisé pour vérifier la présence d'un excès d'acide dans la solution, indiquant que la réaction est terminée et que tous les carbonates sont éliminés. Ensuite, la suspension est centrifugée (Hettich Zentrifugen EBA20) à 6000 tours/minute pendant 10 minutes pour subir les opérations de lavage. La pyrophyllite lavée et ensuite séchée à 100°C pendant 24 heures dans un cristallisoir.

2.2 Caractérisation du matériau

2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayon-X (DRX) réalisée sur l'échantillon de la pyrophyllite traitée (Figure 28), révéle la présence des pics caractéristiques associés à ce matériau. Ces pics distinctifs observés dans le diagramme DRX confirment la composition minéralogique de l'échantillon, identifiée comme étant de la pyrophyllite- 2M ($Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$) en association avec du quartz (SiO_2), comme le confirment la base des données Inorganic crystal structure database ICSD Numéro (ICSD 98-003-0118) pour la pyrophyllite et (ICSD 98-015-6198) pour le quartz.

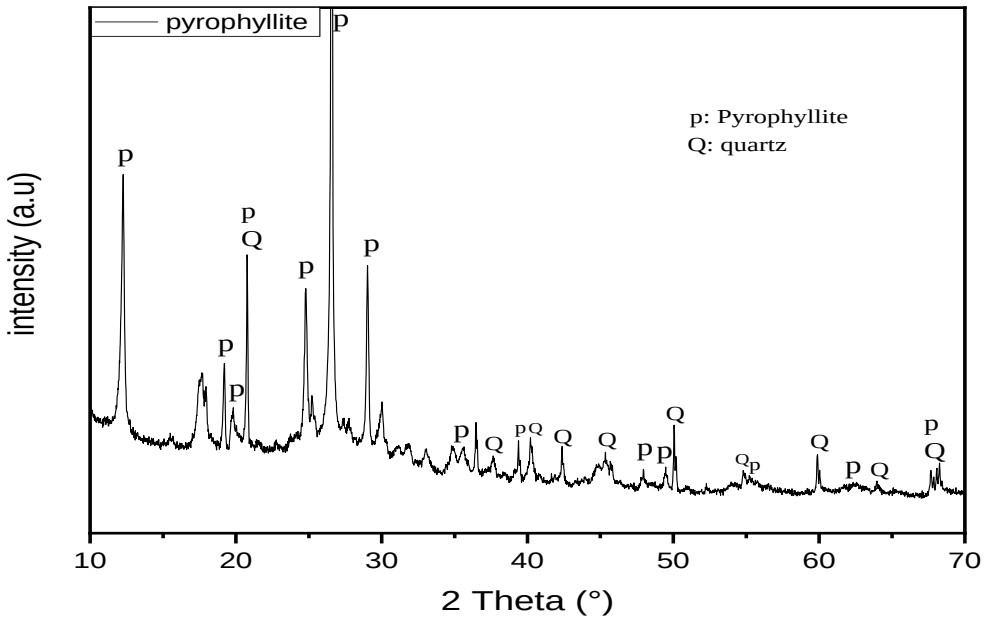


Figure 28 : *Diffractogramme de Rayon X de la pyrophyllite traitée*

2.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour confirmer les résultats de la DRX, le spectre infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) (Figure 29) est enregistré afin d'étudier les fréquences d'absorption correspondant aux vibrations caractéristiques des différentes liaisons moléculaires présentes dans la pyrophyllite. Conformément aux données de la littérature concernant les spectres infrarouge de la pyrophyllite, la bande observée à 3669 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration O-H de la liaison Al-OH, tandis que la bande à 3446 cm^{-1} peut être associée à l'étirement O-H de l'eau de surface, et la bande située à 1632 cm^{-1} peut être assignée à la vibration de déformation du groupement O-H de l'eau adsorbée. La bande 981 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Si-OH, tandis que celle à 520 cm^{-1} est associée à la vibration de déformation de la liaison Si-O-Al et la bande à 831 cm^{-1} est attribuée à la vibration de flexion Al-OH. De plus, les bandes 796, 778 et 692 cm^{-1} indiquent la présence du quartz. La bande des carbonates située à environ 1430 cm^{-1} est absente, confirmant ainsi l'efficacité du traitement d'argile par HCl. Le Tableau 12 récapitule les positions et les attributions de chaque bande caractéristique de la pyrophyllite.

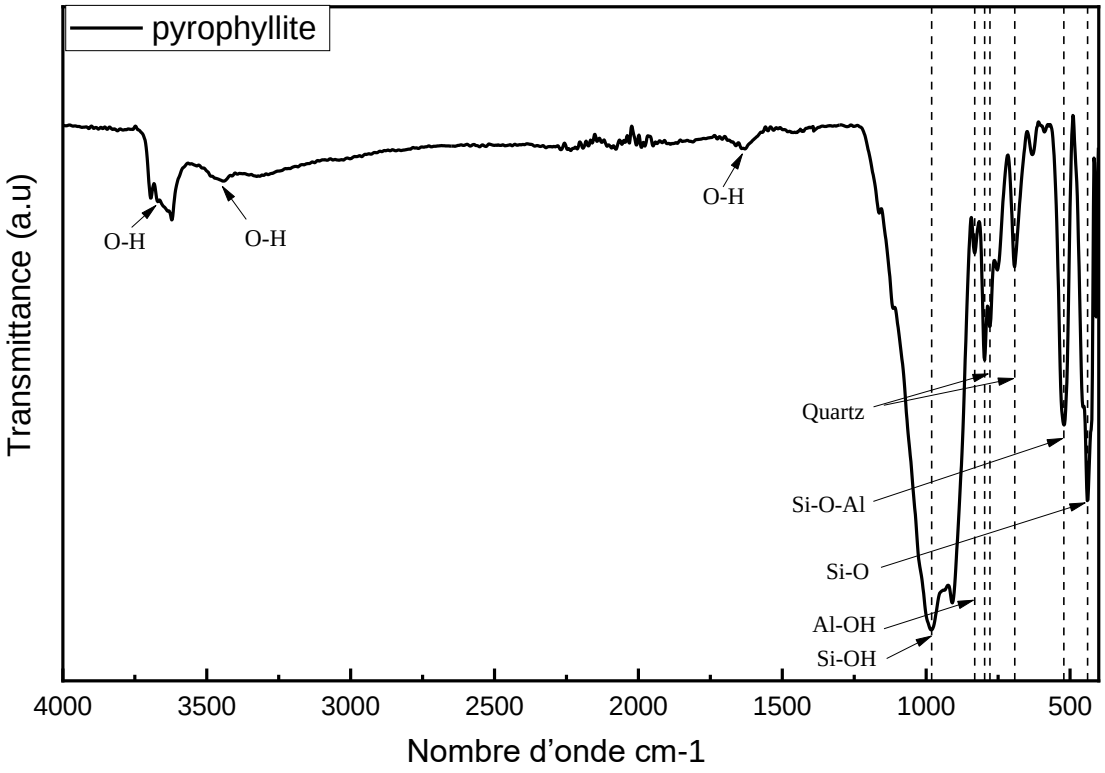


Figure 29 : *spectre IR de la pyrophyllite.*

Tableau 12 : *Bandes infrarouges et leurs attributions*

Position (cm^{-1})	Attribution	Références
3669	Vibration d'élongation du groupement OH de la liaison Al-OH	[260,262–264]
3446	Vibration d'élongation du groupement OH de l'eau à la surface	[264]
1632	Vibration de déformation du groupement OH de l'eau adsorbée	[265]
981	Vibration d'élongation de la liaison Si-OH	[262,263]
831	Vibration de flexion Al-OH	[260]
796, 778, 692	Bandes caractéristiques du quartz	[265]
520	Vibration de déformation de la liaison Si-O-Al	[262,263]
438	Vibration de déformation de la liaison Si-O	[262,263]

2.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images d'analyse MEB (Figure 30 (a) et (b)) révèlent que le matériau étudié présente une structure lamellaire, appartenant ainsi au groupe de phyllosilicates. Cette observation confirme la structure en feuillets TOT caractéristique de la pyrophyllite, où chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique (O) située entre deux couches tétraédriques (T).

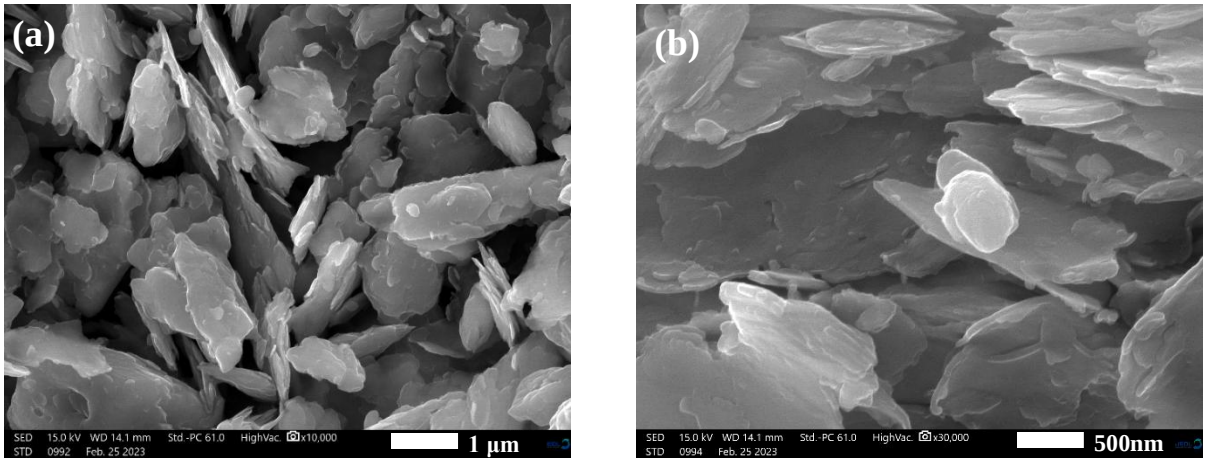


Figure 30 : *Image MEB de la pyrophyllite (a) à 1 µm et (b) à 500 nm*

3. Synthèse et caractérisation d'hydroxyapatite modifiée avec l'urée et encapsulée par la pyrophyllite

3.1 Synthèse d'hydroxyapatite modifiée avec l'urée et encapsulée par la pyrophyllite

La méthode de co-précipitation est la méthode préférée et la plus étudiée pour synthétiser l'hydroxyapatite (HAp). Comparée à d'autres méthodes, elle offre l'avantage de produire de

grandes quantités d'hydroxyapatite à un coût raisonnable, sans recourir à des solvants organiques.

La méthode de synthèse d'HAp par co-précipitation, proposée par Boyer *et al.* et décrite par Nayak [266], consiste à mélanger de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ et de l'acide phosphorique H_3PO_4 pour induire la réaction chimique :

$$10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O.$$

Le seul sous-produit de cette réaction est l'eau. Dans le processus de synthèse, l'hydroxyde de sodium (NaOH) a été utilisé pour ajuster le pH, tandis que l'urée est utilisée comme source d'azote et l'argile pyrophyllite comme matériau d'enrobage. La procédure consiste à dissoudre une quantité définie de $Ca(OH)_2$ dans de l'eau distillée, à ajouter du H_3PO_4 tout en agitant, à ajuster le pH alcalin avec du NaOH [267], puis à laisser le mélange en maturation à température ambiante. L'hydroxyapatite obtenue est ensuite filtrée, lavée et séchée à 100°C.

L'hydroxyapatite (HAp) synthétisée est mélangée à de l'eau distillée sous ultrasons pendant 45 minutes. Ce mélange est ensuite ajouté à une solution d'urée saturée sous agitation continue pendant une nuit. Le mélange résultant est filtré, lavé et séché à 50°C.

Le produit obtenu (Urée-HAp) est ajouté goutte à goutte à une solution d'argile pyrophyllite, agité, filtré et séché à 60°C pour obtenir le matériau final : Urée-HAp-pyrophyllite.

3.2 Test de la germination et de la croissance racinaire des tomates cerises

3.2.1 Conditions de test de la germination et de la croissance des graines de tomates cerises en milieu sableux et à pH neutre

Les graines de tomates cerises ont été placées dans un pot rempli de sol sableux à pH neutre. Elles ont été ensemencées à une profondeur maximale d'un quart de pouce. Après avoir légèrement tassé le mélange de sol et de graines, celui-ci a été soigneusement humidifié avec un filet d'eau. Le pot a été positionné dans un endroit chaud, à l'abri de la lumière directe du soleil. Après dix jours, les graines ont germé et sont sorties de terre, identifiables par l'apparition de la deuxième feuille et la croissance d'une racine primaire mesurant au moins 2 mm de longueur.

3.2.2 Transplantation et fertilisation des plantes de tomates

Les plantes de tomates ont été transplantés dans des pots aérés à l'âge de dix jours. Après cinq jours supplémentaires, la fertilisation a été initiée suite à l'apparition de la troisième feuille. Les plantes ont été traitées avec 0,1 g de différents fertilisants : HAp, urée-HAp et urée-HAp-pyrophyllite. Des plantes témoins ont été traitées uniquement avec de l'eau et un engrais commercial (10-30-10 de SCE Agri Trade Maroc).

3.3 Caractérisation du HAp, de l'urée-HAp et de l'urée-HAp-pyrophyllite

3.3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le nanocomposite urée-HAp-pyrophyllite synthétisé par l'approche de la co-précipitation a été analysé par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage couplé à l'analyse par dispersion d'énergie (MEB-EDS). Il a été comparé à l'hydroxyapatite seule ainsi qu'au nanocomposite urée-hydroxyapatite. Les diagrammes DRX des échantillons, présentés dans la Figure 31, révèlent la présence de pics de diffraction caractéristiques de l'hydroxyapatite, de l'urée et de la pyrophyllite.

Le spectre DRX de l'hydroxyapatite (Figure 31 (a)) correspond exactement aux informations enregistrées dans le fichier ICSD 98-015-7481, qui se réfère à l'hydroxyapatite avec une structure hexagonale. Les diagrammes DRX de l'échantillon d'hydroxyapatite-urée (Figure 31 (b)) présentent les pics de diffraction caractéristiques de l'hydroxyapatite et de l'urée. La structure tétragonale de l'urée a été identifiée par le fichier ICSD 98-024-5377, confirmant l'incorporation réussie de l'urée dans l'hydroxyapatite. La présence persistante des pics d'urée, meme aprés le lavage des échantillons, reflète une forte interaction entre les composés.

En outre, les pics DRX de l'hydroxyapatite ne se sont pas déplacés d'une manière significative après l'ajout d'urée, ce qui indique que la structure de l'hydroxyapatite n'a pas été totalement modifiée [268]. Le diffractogramme DRX du nanocomposite urée-hydroxyapatite-pyrophyllite (Figure 31 (c)) révèle des pics qui sont en accord avec les caractéristiques de l'hydroxyapatite, de l'urée et aussi de la pyrophyllite confirmé par le fichier 98-003-0119 de la base de données ICSD. La position et l'intensité des pics correspondent aux pics identifiés par la base de données ICSD. Une diminution des pics de pyrophyllite observée dans le diffractogramme DRX suggère que l'urée-hydroxyapatite est le principal constituant du composite. La taille des

cristallites calculée, par la formule de Scherrer, a été déterminée comme étant d'environ 7 nm pour l'hydroxyapatite, 25 nm pour l'urée-HAp et 24 nm pour urée-HAp-pyrophyllite.

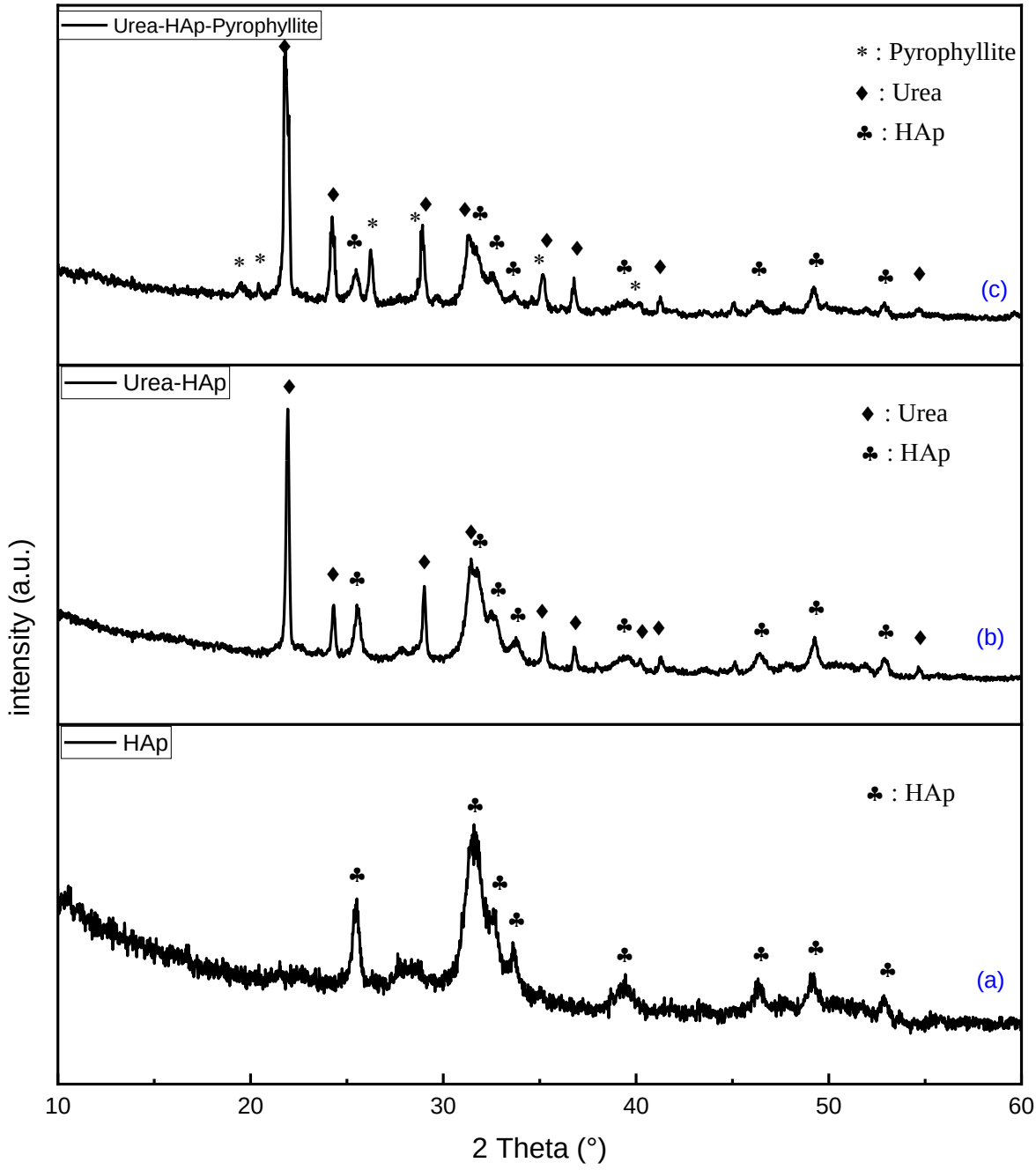


Figure 31 : *Diffractogramme des Rayon X de (a) HAp, (b) Urée-HAp (c) Urée-HAp-Pyrophyllite*

3.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

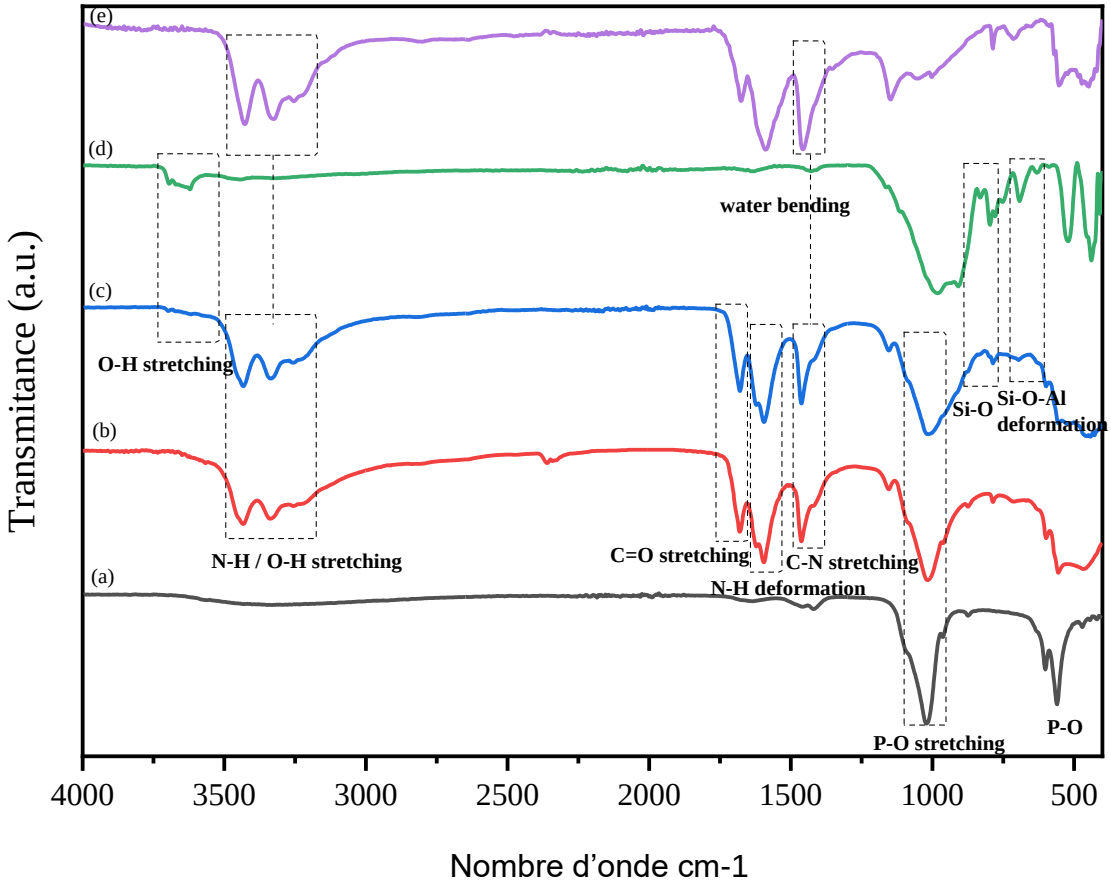


Figure 32 : *Spectre FTIR de (a) HAp, (b) Urée-HAp, (c) Urée-HAp-Pyrophyllite, (d) pyrophyllite, (e) Urée*

La réussite de la synthèse de l'urée-hydroxyapatite et de l'urée-HAp-pyrophyllite a également été confirmée par le spectre FTIR présenté à la Figure 32. La présence d'urée-HAp dans le système pyrophyllite est confirmée par l'apparition de bandes distinctes d'urée, d'hydroxyapatite et de pyrophyllite observées dans les spectres FTIR de l'urée-HAp encapsulée dans les nanocouches de pyrophyllite (Figure 32 (c)). Le spectre de l'hydroxyapatite (Figure 32 (a)) présente les bandes caractéristiques de la structure des apatites. Les bandes à 1090 et 1020 cm^{-1} sont associées à la vibration d'étirement du phosphate $(PO_4)^{3-}$. Les bandes à 965 et 471 cm^{-1} correspondent aux groupements P-O qui présentent des vibrations d'étirement symétriques et asymétriques, tandis que les bandes à 600 et 561 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation des P-O [269] . Les spectres FTIR de l'urée-HAp et de l'urée (Figure 32 (b) et (e)), révèlent des bandes d'étirement N-H à environ 3434 cm^{-1} pour l'urée-HAp et

3426 cm^{-1} pour l'urée, et des bandes de déformation à environ 1621 et 1588 cm^{-1} pour l'urée-HAp et l'urée, respectivement. De plus, le pic à 1663 cm^{-1} est attribué à un étirement C=O, tandis que le pic à environ 1457 cm^{-1} correspond à un étirement C-N. Les bandes de déformation et d'étirement N-H sont également attribuées à l'urée. La déformation N-H et les bandes d'étirement passant de 1588 à 1621 cm^{-1} et de 3426 à 3434 cm^{-1} après l'incorporation de l'urée dans l'hydroxyapatite suggèrent l'apparition d'une forte liaison hydrogène entre le groupe N-H de l'urée et le groupe O-H de l'hydroxyapatite. Par conséquent, l'urée est liée à l'hydroxyapatite par ses groupes carbonyle et amine [28].

Le spectre infrarouge du nanocomposite urée-hydroxyapatite-pyrophyllite (illustré dans la Figure 32 (c)) présente des bandes spécifiques caractéristiques d'urée, d'hydroxyapatite et de la pyrophyllite. Les bandes d'absorption situées à 3695 et 3620 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement des groupes O-H, tandis que les bandes d'étirement et de déformation N-H sont situées à environ 3441 et 1623 cm^{-1}, respectivement. En plus, le spectre FTIR de la pyrophyllite (Figure 32 (d)) montre des bandes à 984, 832, et 778 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations de valence Si-O, alors que dans le spectre du nanocomposite urée-HAp-pyrophyllite, la bande à 787 cm^{-1} est liée aux mêmes vibrations. En outre, les bandes à 693, 519 et 439 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation de Si-O-Al. [270] . Le déplacement de la bande Si-O, de 778 cm^{-1} dans la pyrophyllite à 787 cm^{-1} dans l'urée-HAp-pyrophyllite, est probablement dû aux modifications de la densité électronique qui se produisent dans les couches de pyrophyllite après l'encapsulation par l'urée-HAp. L'élargissement des pics du spectre FTIR et la modification des nombres d'ondes des spectres urée-HAp-pyrophyllite confirment le succès de l'encapsulation de l'urée-HAp dans le système de pyrophyllite. Ces changements peuvent être attribués à la fréquence d'étirement O-H de la pyrophyllite, ainsi qu'aux vibrations associées à l'étirement N-H, à la déformation de l'urée et à l'étirement des carbonyles de l'urée.

3.3.3 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplé au Dispersion Energétique des rayons X (MEB-EDX)

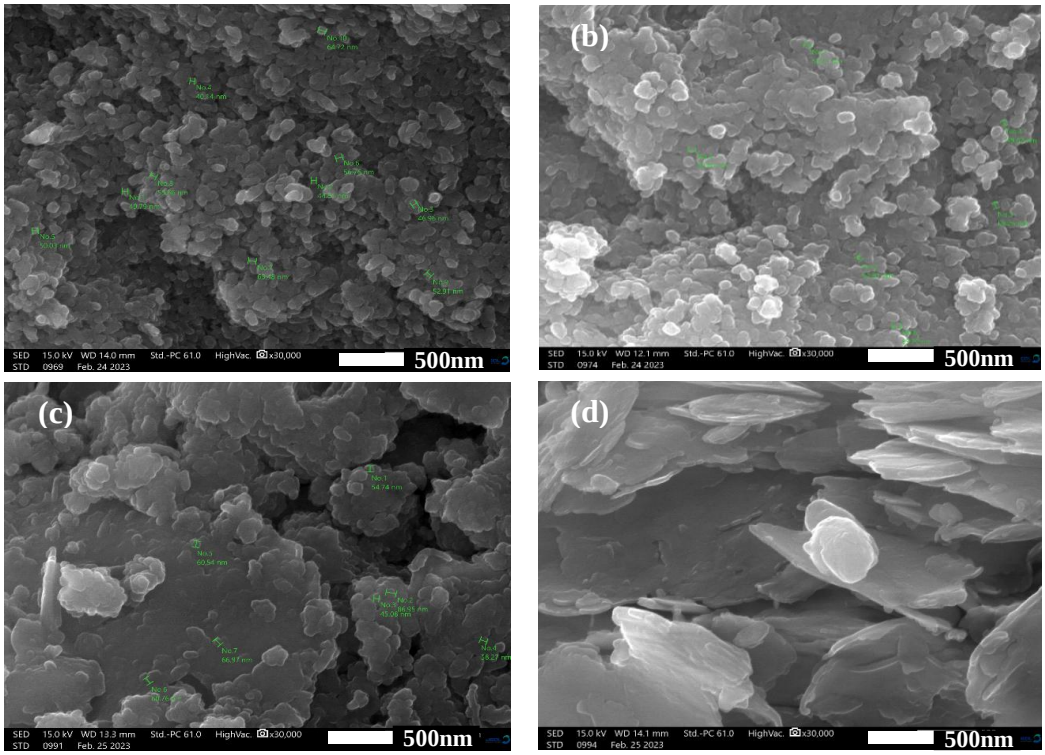


Figure 33 : *micrographies de MEB de : (a) HAp, (b) Urée-HAp, (c) Urée-HAp-Pyrophyllite, (d) Pyrophyllite.*

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) présentées dans la Figure 33 montrent les caractéristiques morphologiques de l'hydroxyapatite, de l'urée-hydroxyapatite, de l'urée-hydroxyapatite-pyrophyllite et de la pyrophyllite naturelle.

La Figure 33 (d) montre que la pyrophyllite naturelle est une argile stratifiée, tandis que la Figure 33 (c) montre l'absence de zones de séparation de phase entre l'urée-hydroxyapatite et la pyrophyllite, ce qui indique la synthèse réussie d'un nanocomposite encapsulé entre les deux nanomatrices de pyrophyllite et les nanoparticules d'urée-hydroxyapatite. En outre, l'analyse MEB confirme la présence de nanoparticules d'hydroxyapatite, avec des tailles allant de 40 à 60 nm pour l'hydroxyapatite pure (Figure 33 (a)) et de 60 à 70 nm pour l'urée-hydroxyapatite (Figure 33 (b)). Après le processus d'encapsulation par la pyrophyllite, les nanoparticules conservent leur morphologie originale, avec des tailles de particules allant de 60 à 80 nm (Figure 33 (c)).

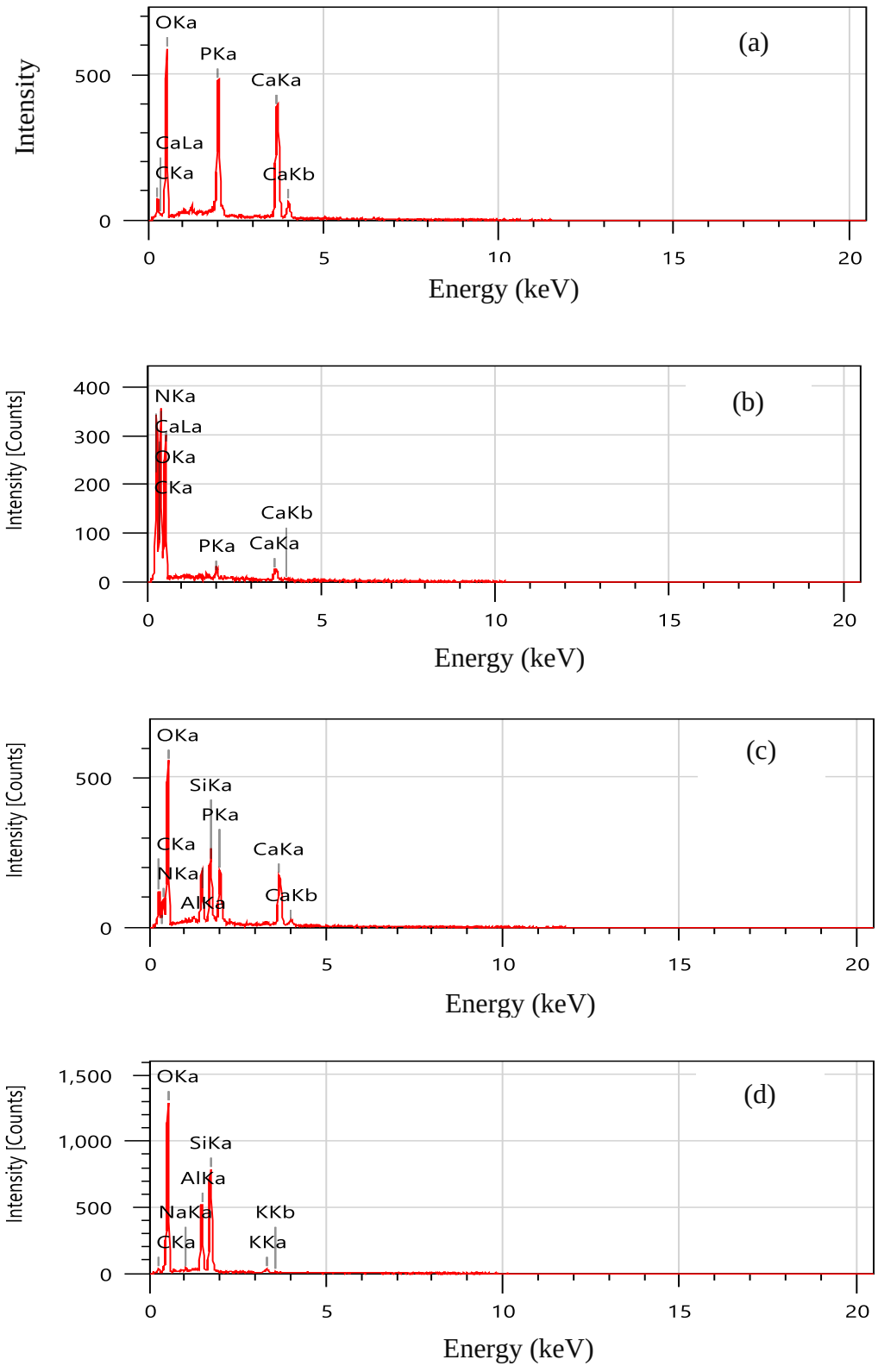


***Figure 34** : Spectres EDX (a) HAp, (b) Urée-HAp, (c) Urée-HAp-Pyrophyllite, (d)*

Les spectres de dispersion énergétique des rayons X (EDX) de l'hydroxyapatite, de l'urée-HAp, de l'urée-HAp-pyrophyllite et de la pyrophyllite naturelle, obtenus à partir d'une analyse EDX couplée au MEB, sont présentés dans la Figure 34 pour confirmer la composition élémentaire des échantillons. Les résultats de l'analyse, présentés dans la Figure 34 (a), indiquent que les principaux éléments détectés dans l'hydroxyapatite sont Ca, P et O, qui sont les constituants fondamentaux de l'hydroxyapatite. De même, pour l'urée-hydroxyapatite (Figure 34 (b)), les principaux éléments détectés sont N, Ca, P, O et C, ce qui confirme que l'urée est incorporée dans la matrice d'hydroxyapatite. Dans la Figure 34 (d), l'existence des composants primaires de la pyrophyllite naturelle (alumino-silicate), qui sont Al, Si et O, est visible. Le spectre EDX (Figure 34 (c)) du nanocomposite urée-HAp-pyrophyllite regroupe tous les constituants identifiés précédemment, ce qui implique la présence de N, C et O (éléments de l'urée), Ca, P et O (éléments de l'hydroxyapatite), et Al, Si et O (éléments de la pyrophyllite). Ces résultats prouvent la synthèse réussie du nanocomposite urée-HAp-pyrophyllite. Les compositions élémentaires de l'hydroxyapatite, de l'urée-HAp, de l'urée-HAp-pyrophyllite et de la pyrophyllite naturelle sont présentées dans les Tableaux 13, 14, 15 et 16 respectivement.

***Tableau 13** : Composition élémentaire d'HAp.*

Elément	Line	Masse (%)	Atome (%)
C	K	5.70 ± 0.12	10.21 ± 0.22
O	K	45.20 ± 0.62	60.75 ± 0.83
P	K	17.09 ± 0.28	11.87 ± 0.20
Ca	K	32.00 ± 0.53	17.17 ± 0.29
Total		100.00	100.00

***Tableau 14** : Composition élémentaire d'Urée – HAp.*

Elément	Line	Masse (%)	Atome (%)
C	K	16.53 ± 0.16	19.94 ± 0.19
N	K	46.04 ± 0.69	47.62 ± 0.71
O	K	34.60 ± 0.67	31.33 ± 0.61
P	K	0.89 ± 0.08	0.42 ± 0.04
Ca	K	1.94 ± 0.16	0.70 ± 0.06
Total		100.00	100.00

***Tableau 15** : Composition élémentaire d'Urée – HAp – Pyrophyllite.*

Elément	Line	Masse (%)	Atome (%)
C	K	9.56 ± 0.16	14.37 ± 0.25
N	K	13.55 ± 0.50	17.46 ± 0.65
O	K	44.71 ± 0.61	50.46 ± 0.69
Al	K	4.42 ± 0.15	2.96 ± 0.10
Si	K	6.79 ± 0.20	4.36 ± 0.13
P	K	7.11 ± 0.20	4.14 ± 0.12
Ca	K	13.86 ± 0.38	6.24 ± 0.17
Total		100.00	100.00

***Tableau 16** : Composition élémentaire de la pyrophyllite.*

Elément	Line	Masse (%)	Atome (%)
C	K	4.41 ± 0.13	6.95 ± 0.21
O	K	56.10 ± 0.51	66.33 ± 0.60
Na	K	0.66 ± 0.07	0.55 ± 0.06
Al	K	12.76 ± 0.24	8.95 ± 0.17
Si	K	24.37 ± 0.36	16.41 ± 0.24
K	K	1.69 ± 0.14	0.82 ± 0.07
Total		100.00	100.00

3.3.4 Etude du taux d'azote

L'analyse de la teneur en azote total (TN) par la méthode Kjeldhal fournit une évaluation complète de la composition de l'azote dans les nano-fertilisants. La méthode implique que la teneur en TN est de 15,97, 7,005 et 2,802 % pour Urée-HAp-P, Urée-HAp et HAp respectivement. En outre, la détermination de la teneur en azote ammoniacal et nitrique indique la disponibilité de ces espèces d'azote dans les nanofertilisants, même en petites quantités par rapport à la teneur en azote total. Les résultats de l'azote total, de l'azote ammoniacal et de l'azote nitrique sont présentés dans le Tableau 17.

***Tableau 17** : teneur en azote total, en azote ammoniacal et en azote nitrique.*

Nom d'échantillon	Azote total (%)	Azote-ammoniacal (%)	Azote-nitrique (%)
Urea-HAp- Pyrophyllite	15,97	0,02394	0,003438
Urea-HAp	7,005	0,02150	0,001937
HAp	2,802	0,01233	0,00025

3.3.5 Etude du taux de libération de l'urée

L'étude de libération cumulative présentée dans la Figure 35 visait à explorer le comportement de la libération de l'urée-HAp et de l'urée-HAp-pyrophyllite dans un test dans l'eau afin d'évaluer leur utilisation potentielle en tant qu'engrais à libération lente en comparaison avec le profil de libération de l'urée pure. Il est important de noter que le test de l'eau puisse ne pas représenter complètement les conditions réelles du sol. Cependant, cette approche permet de comparer efficacement le taux de libération des matériaux synthétisés dans des conditions rapides et contrôlées.

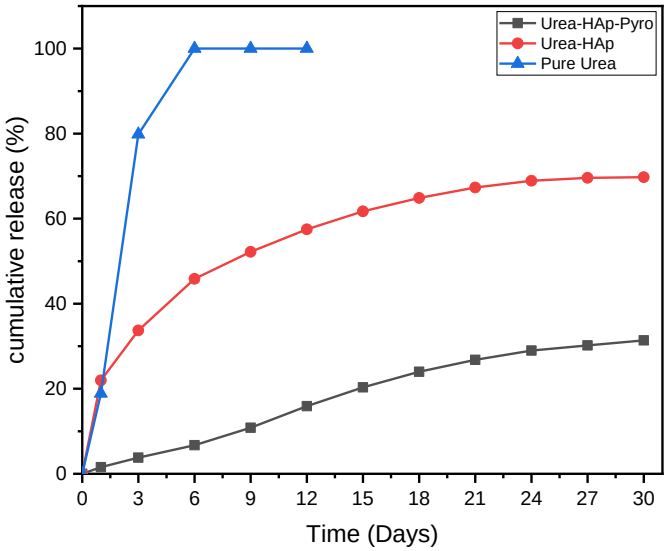


Figure 35 : *Taux de libération cumulée d'urée à partir de l'urée-HAp et de l'urée-HAp-pyrophyllite obtenues par incubation dans l'eau par rapport à l'urée pure.*

La Figure 35 montre que les nanocomposites urée-HAp et urée-HAp-pyrophyllite libèrent l'azote plus lentement que l'urée pure. Cette dernière se dissout presque complètement dans les premiers jours, plus précisément 79,85% après 3 jours, puis totalement après 6 jours. Ces résultats démontrent que l'hydroxyapatite contribue de manière significative à cette libération ralentie de l'urée en raison de la forte interaction interfaciale établie entre le C=O de l'hydroxyapatite et le N-H de l'urée [271]. En ce qui concerne le taux de libération de l'urée-HAp enrobée de pyrophyllite, il représente une diminution remarquable du taux de libération au fil du temps par rapport à l'urée-HAp non enrobée. En comparant les deux systèmes, on observe qu'après 15 jours, le taux de libération de l'urée-HAp est de 61,37%, tandis que l'urée-HAp-pyrophyllite n'a libéré que 20,32% d'urée. Après 30 jours d'incubation, l'urée-HAp a libéré 69,74% d'urée contre seulement 31,37% pour l'engrais enrobé. Par conséquent, ces résultats soulignent le rôle crucial de la pyrophyllite dans la régulation de la libération de l'urée, attribuée à sa nature hydrophobe, qui permet une absorption lente de l'eau, retardant efficacement le processus de libération. En outre, la pyrophyllite a une grande surface spécifique et un grand volume de pores permettant le stockage de l'urée - réduisant ainsi sa libération et également la rétention des polluants présents dans le sol.

3.3.6 Etude du phosphore total, du phosphore soluble dans l'eau et du taux de libération du phosphore

Chaque nanofertilisant a été dissous dans de l'acide nitrique et de l'acide perchlorique puis analysé simultanément par la méthode ICP-AES. Les résultats présentés dans le Tableau 18 montrent que l'hydroxyapatite a la teneur la plus élevée en phosphore total avec 13,994 %, par rapport aux autres nanofertilisants. La faible solubilité du phosphore du nanofertilisant dans l'eau correspond aux résultats de la littérature existante concernant la limite de solubilité de l'hydroxyapatite dans une solution aqueuse [272]. C'est la raison pour laquelle l'hydroxyapatite est un choix important pour le développement d'engrais à libération lente.

Tableau 18 : *Résultats ICP-AES pour le P_2O_5 total et le P_2O_5 soluble dans l'eau.*

Echantillon	**P_2O_5 total (%)**	**P_2O_5 soluble dans l'eau (%)**
Urea-Hydroxyapatite-Pyrophyllite	9,758	0,0553
Urea-Hydroxyapatite	10,236	0,0537
Hydroxyapatite	13,994	0,0644

Le taux de libération cumulatif du P présenté dans la Figure 36 visait à explorer le comportement de libération de HAp, urée - HAp et urée - HAp - pyrophyllite dans le test de l'eau afin d'évaluer leur utilisation potentielle en tant que fertilisant à libération lente. La Figure 36 montre que le taux de libération du P dans les nanofertilisants Urée-HAp-Pyrophyllite est inférieur à celui des nanofertilisants Urée-HAp et HAp. Plus précisément, après 12 jours d'incubation dans l'eau, le taux de libération de P de l'Urée-HAp-Pyrophyllite n'est que 2,69 %, tandis que l'Urée-HAp libère 5,31 % et l'HAp 6,26 %. Ces résultats confirment les résultats précédant concernant le taux de libération cumulé de l'urée et le rôle important de la pyrophyllite dans la régulation du taux de libération des nutriments.

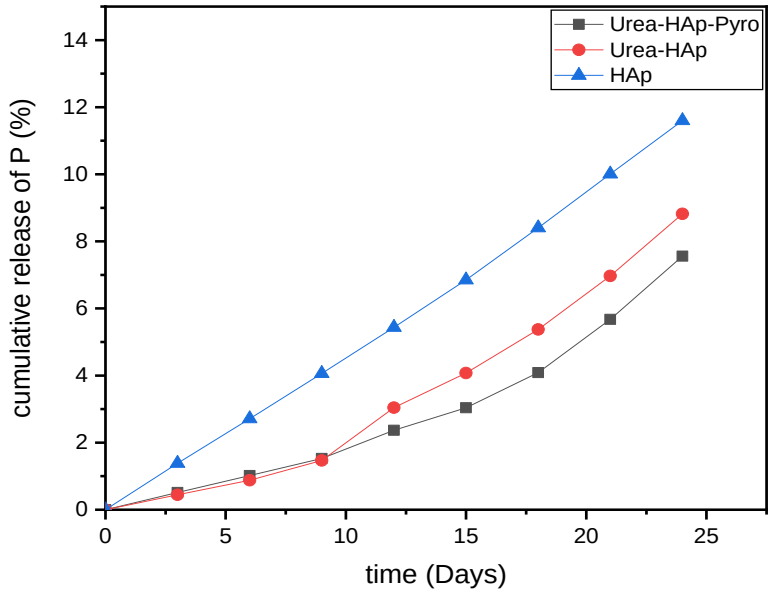


Figure 36 : *Taux de libération cumulée de P à partir de HAp, urea-HAp et urea-HAp-pyrophyllite.*

3.3.7 Application des matériaux synthétisés comme engrais pour les tomates cerises

L'application du nanocomposite urée-HAp-pyrophyllite comme engrais à libération lente dans les cultures de tomates s'est avérée très efficace pour améliorer la composition du sol, ainsi que pour favoriser la croissance des plantes et les rendements. Les résultats remarquables sont obtenus en appliquant une petite quantité de cet engrais nanocomposite à chaque pot de la plante de tomate cerise.

Ces résultats sont illustrés dans les Figures 37 et 38 qui montrent la croissance des plants de tomates cerises à la huitième et à la douzième semaine, respectivement, sous différents traitements : hydroxyapatite [HI (1)], urée-hydroxyapatite [HI (2)] et le nanocomposite urée-hydroxyapatite-pyrophyllite [HI (3)]. En plus, comme traitements de référence, les figures montrent aussi des plantes de tomates traitées avec seulement de l'eau du robinet [only water] et avec un engrais commercial [FS].

Selon les données de la Figure 37, la longueur des plants traitées avec le nanocomposite urée-hydroxyapatite-pyrophyllite était d'environ 59 cm plus longue que celles traitées avec l'urée-hydroxyapatite (51 cm) et avec l'hydroxyapatite (37 cm). Comparativement, les plants témoins

traitées uniquement avec de l'eau du robinet et un engrais commercial étaient plus courtes, mesurant environ 39 et 40 cm, respectivement.



***Figure 37** : Plantes de tomates cerises dans la huitième semaines, traitées par HAp (HI(1)), Urée-HAp (HI(2)), Urée-HAp-Pyrophyllite (HI(3)), l'eau de robinet (only water), et un fertilisant commercial (FS).*

D'après la Figure 38, il est évident que les plantes de tomates cerises de la douzième semaine présentent une croissance et une qualité exceptionnelles dans les cultures traitées avec le nanocomposite "urée-hydroxyapatite-pyrophyllite". Les plantes présentent une augmentation significative de longueur jusqu'à 88 cm, accompagnée par la maturité précoce des fruits, ce qui est bien supérieur aux traitements d'hydroxyapatite et d'urée-hydroxyapatite, ainsi qu'aux deux références. Cette découverte confirme l'efficacité de la combinaison de la pyrophyllite avec l'hydroxyapatite et l'urée. En particulier, la réponse au traitement urée-hydroxyapatite-pyrophyllite est énorme malgré l'utilisation d'une petite quantité pour chaque traitement de deux semaines. Par conséquent, cette combinaison de pyrophyllite, d'hydroxyapatite et d'urée en tant qu'engrais à libération lente est la plus prometteuse pour une croissance durable des cultures.



Figure 38 : *Plantes de tomates cerises dans la douzième semaines, traitées par HAp (HI(1)), Urée-HAp (HI(2)), Urée-HAp-Pyrophyllite (HI(3)), l'eau de robinet (only water), et un fertilisant commercial (FS).*

4. Conclusion

Le nanocomposite urée-HAp-pyrophyllite représente une avancée significative dans le développement de fertilisants innovants et efficaces. Ce matériau, conçu pour répondre aux besoins croissants d'une agriculture durable, se distingue par sa capacité à ralentir la libération d'urée, avec une réduction d'environ 37 % par rapport aux systèmes traditionnels, grâce à l'encapsulation de l'urée-HAp par la pyrophyllite. Cette encapsulation joue un rôle crucial en formant une barrière physique et chimique qui contrôle la libération des nutriments, évitant ainsi leur dissipation rapide dans l'environnement.

Les essais réalisés sur les plantes de tomates cerises ont confirmé l'efficacité de ce nanocomposite. En plus de soutenir une croissance saine et vigoureuse des plantes, il optimise la disponibilité des éléments nutritifs tout au long du cycle de croissance. Ce mode de libération contrôlée réduit considérablement les pertes de nutriments, qu'elles soient dues au lessivage ou à la volatilisation, deux phénomènes majeurs responsables de la pollution des sols et des eaux.

Ainsi, ce nanocomposite ne se limite pas à améliorer les performances agricoles. Il contribue également à la préservation de l'environnement en réduisant l'empreinte écologique associée à l'utilisation excessive de fertilisants conventionnels. Ce caractère "eco-friendly" fait de l'urée-HAp-pyrophyllite un outil prometteur pour une gestion plus rationnelle et durable des ressources agricoles, répondant aux exigences modernes d'une production alimentaire respectueuse des écosystèmes. Ce travail ouvre la voie à des recherches futures sur l'optimisation des nanofertilisants pour d'autres cultures et conditions environnementales.

Chapitre IV :

Synthèse et caractérisation du composite hydroxyapatite-glycine pour la fertilisation des tomates cerises

1. Introduction

La production agricole nécessite souvent l'application intensive d'engrais coûteux et polluants, pour fournir aux plantes des nutriments essentiels pour une durée limitée ou en quantité limité. La plupart de ces engrais appliqués participent à la pollution de l'environnement et à la dégradation des écosystèmes [273,274]. L'efficacité d'utilisation des éléments nutritifs des engrais est importante en ce qui concerne les normes environnementales et économique. Dans les approches modernes et durables, l'amélioration de l'absorption des nutriments est possible par des méthodes biologiques, via l'incorporation des micro-organismes et/ou l'utilisation des acides aminés et des acides organiques [273,275,276].

Ces dernières années, les acides aminés ont été largement utilisés dans la fertilisation des plantes, que ce soit sous forme de composé pur ou, de manière significative, sous forme d'engrais encapsulés [277]. De nos jours, les acides aminés se trouvent généralement dans de nombreux produits fertilisants, en raison de leurs natures et leurs efficacité plus élevé. Ainsi, Ils jouent un rôle important dans l'industrie des engrais et la nutrition des plantes modernes [164]. Dans l'agriculture, en raison des préoccupations environnementales et de santé humaine, il est inévitable de passer des simples engrais chimiques de routine à des formulations plus précises, respectueuses de l'environnement et efficaces telles que les acides aminés ou les engrais intercalés.

L'application d'acides aminés peut avoir plusieurs effets positifs sur les caractéristiques de croissance des plantes, y compris les traits végétatifs, reproductifs et de qualité [165,168,278–280]. En plus, ils sont totalement respectueux du sol, de l'environnement et de la santé humaines [281]. Ces dernières années, les acides aminés ont joué un rôle important dans l'apport de nutriments aux plantes en tant que nouveaux engrais. La glycine est l'un des acides aminés les plus utilisés dans la nutrition des plantes, son utilisation représente une approche plus durable en comparaison avec la fertilisation chimique. C'est pour cela, le présent chapitre vise à étudier la synthèse d'hydroxyapatite modifiée à la glycine pour combiner les propriétés des deux composés en un seul nanocomposite. De plus, la glycine contient des éléments nutritifs essentiels tels que l'azote et le carbone, qui jouent un rôle très important dans la croissance des plantes et l'amélioration des rendements agricoles. Notre étude examine l'effet de la calcination du nanocomposite hydroxyapatite-glycine à différentes températures par rapport au composite non calciné. Ainsi, L'application d'hydroxyapatite-glycine au sol a été

évaluée, démontrant ainsi la croissance des plants de tomates cerises dans les différents cas étudiés.

2. Synthèse du nanocomposite hydroxyapatite – glycine

2.1 Méthode de synthèse

Les réactifs utilisés étaient de qualité analytique, achetés auprès d'une société spécialisée en produits de recherche scientifique, et utilisés sans purification. Les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau désionisée.

La synthèse des nanoparticules d'hydroxyapatite modifier à la glycine (HAp-GLY) a été réalisée par la méthode de dépôt chimique humide. Brièvement, une solution de nitrate de calcium tétrahydraté ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$) a été préparée en dissolvant une quantité de ce dernier dans une quantité connu d'eau désionisée (DI). Le pH de cette solution a été ajusté en utilisant l'hydroxyde d'ammonium 28% (NH_4OH) puis le volume a été augmenté à une quantité précise avec l'eau désionisé. La solution modificatrice a été préparé par la dissolution d'une quantité de la glycine dans l'eau désionisé et ajoutée à la solution du ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$) sous agitation continue.

De même, une solution du di-ammonium hydrogénophosphate ($(NH_4)_2HPO_4$) a été préparée en dissolvant une quantité précise dans l'eau désionisée, puis le pH a été ajusté à 9 en utilisant le (NH_4OH) à 28%. Après ajustement du volume avec de l'eau désionisée, cette solution a été ajoutée goutte à goutte au solution du ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$) et de glycine sous agitation continue. Cela a entraîné la formation d'un précipité blanc, avec un pH maintenu au-dessus de 9 en utilisant du NH_4OH aqueux. Le mélange réactionnel a ensuite été laissé en agitation continue pendant une nuit, et par conséquence, une dispersion colloïdale de nanoparticules a été obtenue. Après filtration, le précipité a été lavé deux fois avec de l'eau désionisée et séché à 60°C pendant 24 heures. Le produit séché a été broyé à l'aide d'un mortier en agate. Une quantité du produit a été placée dans des creuset en porcelaine et soumise à un traitement thermique à des températures variant de 200 à 900°C pendant 12 h, afin d'étudier l'effet de température de calcination sur le composite hydroxyapatite-glycine.

2.2 Technique de caractérisation des échantillons synthétisé

Les phases cristallines des poudres d'hydroxyapatite-glycine synthétisé ont été identifiées par analyse de diffraction des rayon X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro Panalytical équipé d'un détecteur à scintillation ultrarapide X'Celerator avec un rayonnement Cu Kα (λ =

0,154060 nm), généré à 40 kV et 30 mA. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme 2θ de 10° à 80° sur des échantillons en poudre avec un pas (2 theta) de 0,02. La taille des cristallites a été estimée en utilisant la formule de Deby-Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où D est la taille des cristallites en (nm), K la constante de Scherrer égale à 0,9, λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur totale du pic à mi-hauteur (radian), et θ est l'angle de diffraction. Les groupes fonctionnels des poudres HAp-GLY ont été identifiés avec un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) BRUKER VERTEX 70 en mode transmission, avec une résolution de 4 cm^{-1} dans la plage de 400-4000 cm^{-1}. La morphologie et la taille des particules des échantillons synthétisé à l'état sec ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-IT500HR InTouchScope. La teneur totale en azote (NTK) de chaque composé a été déterminée par la méthode Kjeldahl à l'aide de l'appareil J.P Selecta Pro-Nitro-M.

2.3 Expérience des plantes

2.3.1 Germination des graines et élongation des racines

Les graines de tomates cerises ont été placées dans un pot rempli de sol sableux à pH neutre. Les graines ont été plantées à une profondeur maximale d'un quart de pouce. Le mélange de sol et de graines est légèrement tamponné, puis humidifié soigneusement avec un léger filet d'eau. Le pot a été placé à l'air libre dans un endroit chaud, à l'abri de la lumière directe du soleil. Après dix jours, les graines germées ont émergé. Les graines ont été considérées comme germées lorsque la deuxième feuille est apparue et que la longueur de la racine primaire était égale ou supérieure à 2 mm.

2.3.2 Culture des semis

Après avoir atteint l'âge de dix jours, les plantes de tomates ont été transplantés dans des pots aérés. Après cinq jours supplémentaires, l'apparition de la troisième feuille a indiqué le moment approprié pour fertiliser les plants de tomates. Les plantes ont été traités avec 0,1 g de HAp-Gly non calcinée, HAp-Gly calcinée à 200°C, HAp-Gly calcinée à 400°C, HAp-Gly calcinée à 700°C et HAp-Gly calcinée à 900°C. A titre de référence, certains plants ont été traités uniquement avec de l'eau et avec un engrais commercial.

3. Caractérisation du nanocomposite Hydroxyapatite-glycine

3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

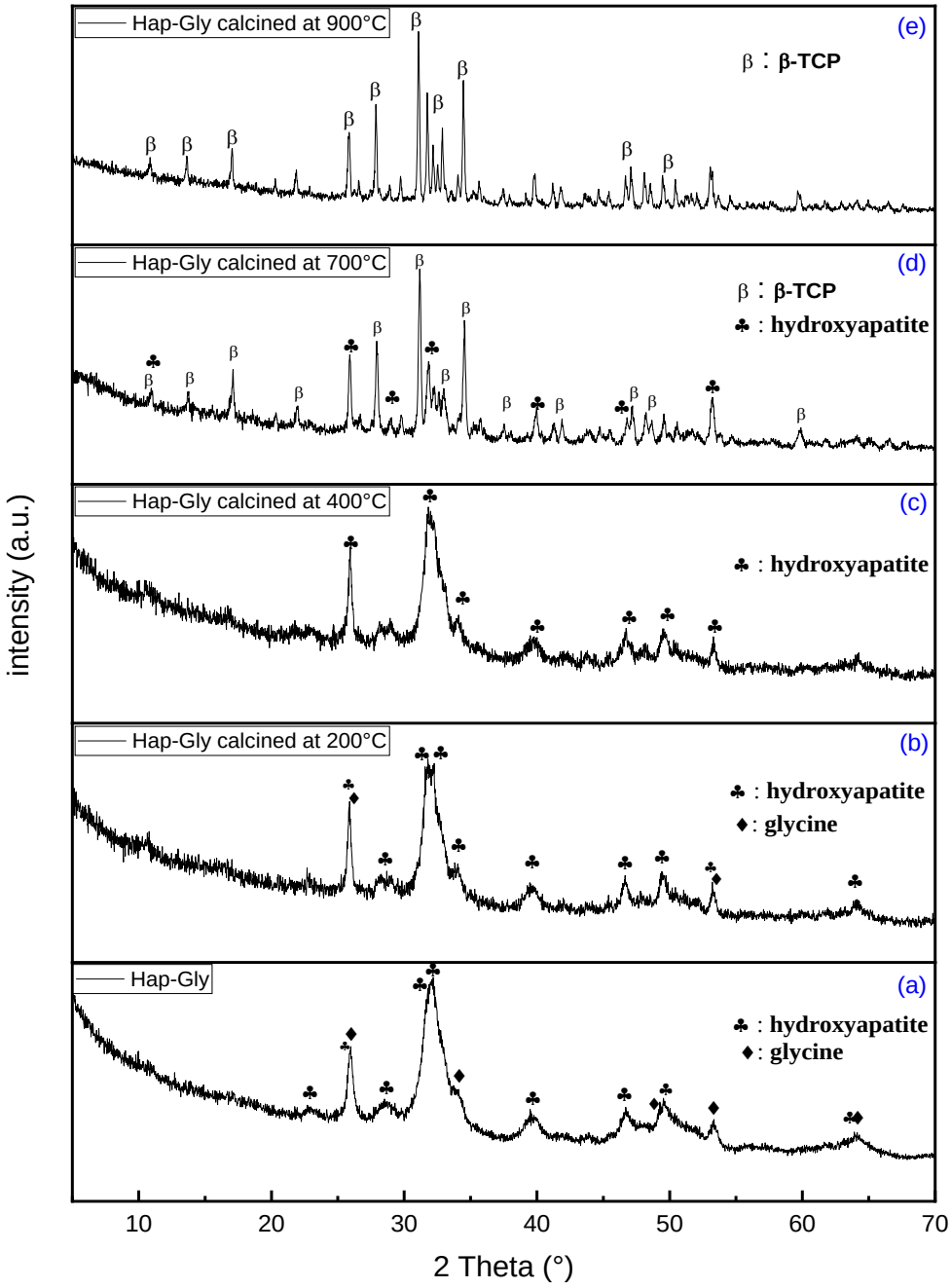


Figure 39 : *Diffractogramme RX du composite hydroxyapatite-glycine ; (a) sans calcination, (b) calciné à 200°C, (c) calciné à 400°C, (d) calciné à 700°C, (e) calciné à 900°C*

Le nanocomposite Hydroxyapatite-Glycine (HAp-GLY) synthétisé a été caractérisé à l'aide des techniques suivantes : DRX, FTIR et MEB-EDX et a été comparé à la fois à l'hydroxyapatite-glycine calcinée à des températures qui varient entre 200 à 900°C. Les diffractogrammes d'analyse DRX des échantillons sont présentés à la Figure 39, où l'on peut observer que tous les échantillons affichent des pics de diffraction caractéristiques de l'hydroxyapatite-Glycine sans calcination (Figure 39 (a)), de l'hydroxyapatite-Glycine calcinée à 200°C (Figure 39 (b)), de l'hydroxyapatite-Glycine calcinée à 400°C (Figure 39 (c)), de l'hydroxyapatite-Glycine calcinée à 700°C (Figure 39 (d)) et de l'hydroxyapatite-Glycine calcinée à 900°C (Figure 39 (e)).

En utilisant la diffraction des rayons X (DRX), les cinq composés HAp-glycine ont été confirmés comme étant de l'hydroxyapatite (HAp), à l'exception de l'hydroxyapatite-glycine traitée à 900°C qui s'est transformée en β-TCP. En effet, les spectres XRD pour HAp-Glycine correspondent étroitement aux numéros ICSD 98-026-1063 d'hydroxyapatite (HAp), 98-009-7500 de β-TCP de la base de données Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) et 96-450-4973 de glycine de la base de données Crystallography Open Database (COD).

Le spectre XRD de l'hydroxyapatite-glycine (illustré à la Figure 39 (a)) correspond exactement aux informations enregistrées dans le fichier ICSD 98-026-1063 et COD 96-450-4973, qui fait référence respectivement à l'hydroxyapatite et à la glycine à structure hexagonale. Les diffractogramme DRX de l'échantillon d'hydroxyapatite-glycine calcinée à 200°C (Figure 39 (b)) affichent les pics de diffraction caractéristiques à la fois de l'hydroxyapatite et de la glycine. La structure hexagonale de la glycine a été identifiée par le dossier COD 96-450-4973, ce qui suggère que la synthèse de l'hydroxyapatite-glycine a réussi car la glycine a été incorporée avec succès dans l'hydroxyapatite. La forte interaction entre elles a été indiquée par la persistance des pics de la glycine même après la calcination des échantillons jusqu'à 400°C. De plus, le spectre DRX du nanocomposite hydroxyapatite-glycine calcinée à 900°C révèle des pics conformes aux caractéristiques du β-TCP selon le fichier ICSD 98-009-7500. Ces pics correspondent en position et en intensité aux pics attribués par la base de données ICSD.

L'incorporation des acides aminés à l'hydroxyapatite, modifie sa surface, la taille des cristaux et aussi sa cristallinité indiquée par l'élargissement des pics DRX [282]. De plus, la modification de charge de la surface d'hydroxyapatite se produit en raison de la présence des groupes $-COO^-$ et $-NH_3^+$ non liés provenant des acides aminés. Ces deux groupes jouent un rôle crucial pour déterminer si la modification de surface d'HAp par les acides aminés est de charge

positive ou négative. Dans notre étude, nous avons utilisé la glycine comme modificateur d'hydroxyapatite ce qui entraine une charge de surface positive due à la liaison des ions PO_4^{3-} libre avec l'extrémité NH_3^+ de la glycine, ce qui entraine une augmentation du nombre d'ions Ca^{2+} libres par rapport à PO_4^{3-} dans la solution et par conséquence, la charge superficielle d'HAp devient plus positive. Le calcul de la taille des cristallites, selon la formule de Scherrer, indique que plus la température de calcination augmente, plus la taille des cristallites augmente également (Tableau 19), ce qui suggère qu'à température élevée, on observe la transformation d'hydroxyapatite en β-TCP en plus de la disparition de la glycine.

Tableau 19 : *Taille des cristallites (nm) d'hydroxyapatite (HAp) modifiée par la glycine (GLY), avant et après calcination à différentes températures.*

Nom d'échantillon	Température de calcination (°C)	Taille des cristallites (nm)
HAp-GLY	---	1,15
HAp-GLY	200	2,93
HAp-GLY	400	9,16
HAp-GLY	700	27,53
HAp-GLY	900	80,64

3.2Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR d'hydroxyapatite-Glycine sont caractérisés par les modes vibrationnels des groupes PO_4^{3-}, CO_3^{2-} et OH^-. Les spectres FTIR des composites HAp-Glycine montrent des bandes correspondant aux groupes PO_4^{3-} à 561, 603, 966, 1027 et 1093 cm^{-1} (Figure 40) [283]. De plus, les bandes primaires associées aux groupes CO_3^{2-} sont situées à 870 et 1414 cm^{-1}. La bande à 966 cm^{-1} a été attribuée au mode d'étirement P-O symétrique (υ1), tandis que les bandes à 1027 et 1093 cm^{-1} ont été attribuées au mode d'étirement P-O asymétrique (υ3). Les modes de flexion O – P – O triplement dégénérés (υ4) sont identifiés par deux signaux à 561 cm^{-1} et 603 cm^{-1}. La bande à 3440 cm^{-1} pour HAp-glycine non calcinée a été attribuée à OH^-. Cette bande de vibration était presque absente des spectres FTIR en raison de la réaction de neutralisation des groupes hydroxyle de HAp et des ions hydrogène hydrolysés des acides carboxyliques lors de la modification de surface. En plus, cette bande disparait avec

l'augmentation de la température de calcination ce qui indique l'élimination de l'eau cristalline des échantillons HAp-Gly calcinée à haute température [284]. Les spectres FTIR des échantillons HAp-Gly calcinés à 700 et 900 °C contient des bandes caractéristiques du β-TCP situées autour de 1113, 550 et 571 cm^{-1} [285].

La présence des bandes dans la région 1200-1800 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'étirement des groupes COO^- et NH_3^+ dans HAp-Gly non calcinée, ce qui confirme la fonctionnalisation des nanoparticules d'hydroxyapatite avec celle de la glycine et par conséquent, confirme l'immobilisation de la glycine sur la surface d'hydroxyapatite [286]. La bande 1508 cm^{-1} correspond aux vibrations liées aux modes de flexion symétrique de NH_3^+. Les spectres FTIR (Figure 40) des échantillons HAp-Gly présentent un signal centré à 1420 cm^{-1} probablement dû à l'étirement symétrique de COO^-, alors que la bande d'absorption à 1455 cm^{-1}, peut être attribué aux modes d'étirements symétriques de NH_3^+.

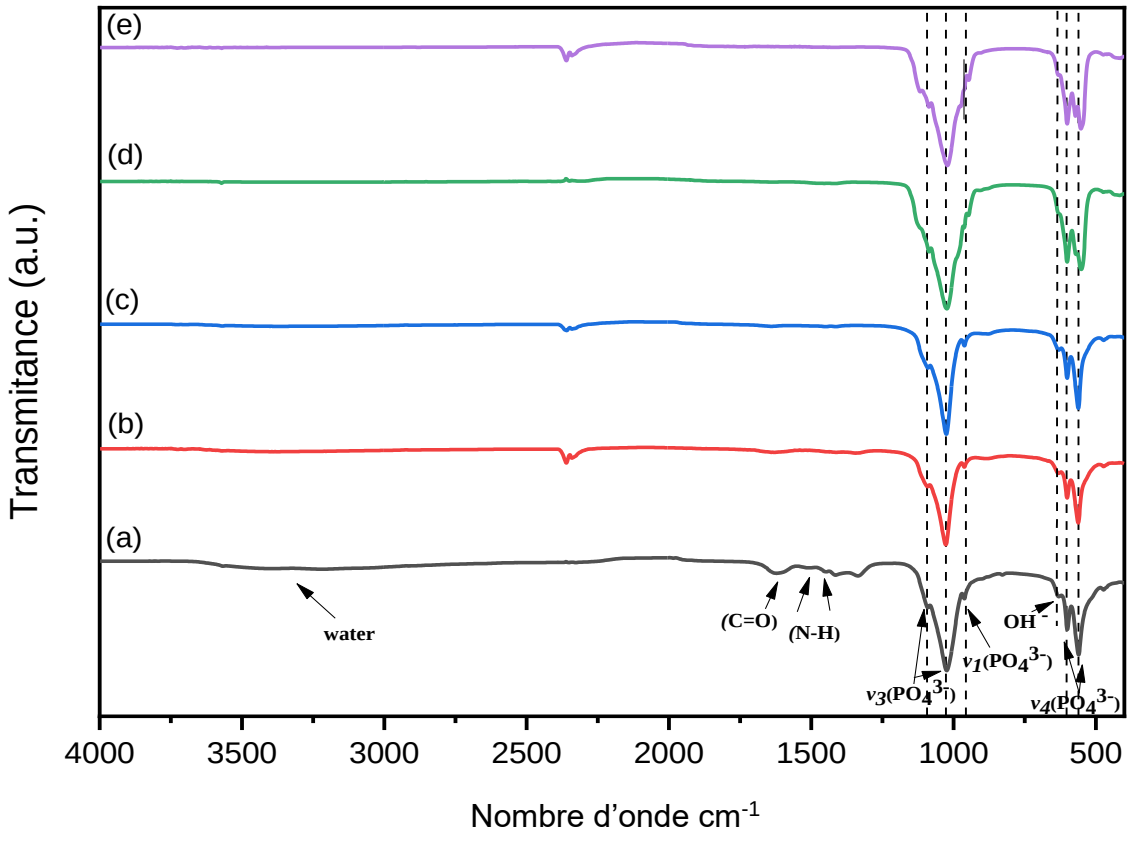


Figure 40 : *Spectre FTIR du composite hydroxyapatite-glycine ; (a) sans calcination, (b) calciné à 200°C, (c) calciné à 400°C, (d) calciné à 700°C, (e) calciné à 900°C.*

3.3 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Figure 41 représente les microstructures des cinq composés d'hydroxyapatite-glycine analysés par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). L'analyse confirme que tous les échantillons HAp-Gly étant de taille nanométrique, avec des particules mesurant 80,2 ± 5,7 nm pour l'HAp-Glycine non calcinée, 91,1 ± 3,4 nm pour HAp-Glycine calcinée à 200°C, 100,5 ± 4,6 nm pour HAp-Glycine calcinée à 400°C, 108,7 ± 6,8 pour HAp-Glycine calcinée à 700°C, et 123,6 ± 7,8 nm pour HAp-Glycine calcinée à 900°C. Concernant leurs caractéristiques morphologiques, l'hydroxyapatite-Glycine calcinée et non calcinée présentent des formes sphériques.

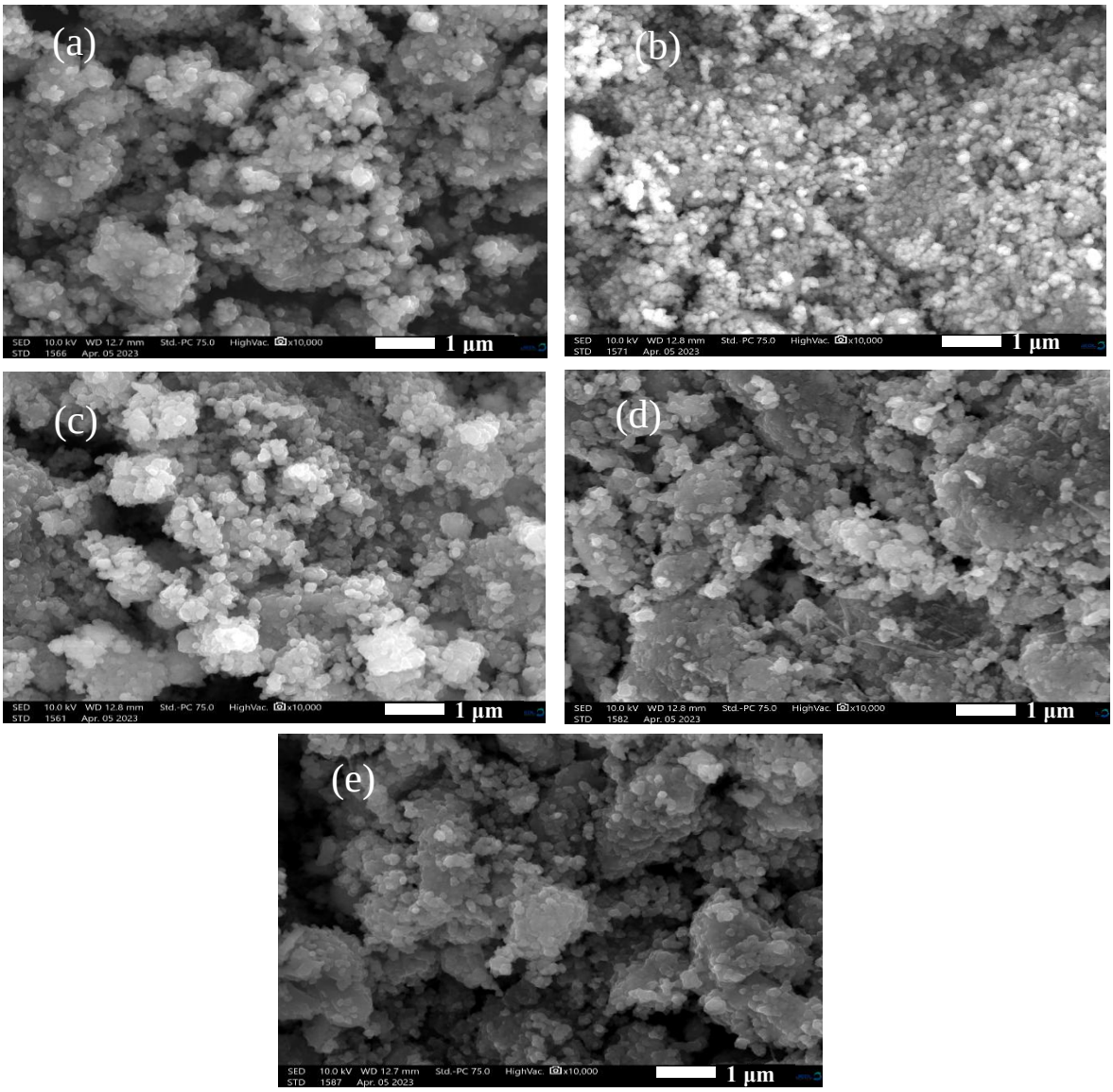


Figure 41 : *Résultat MEB du composite hydroxyapatite-glycine ; (a) sans calcination, (b) calciné à 200°C, (c) calciné à 400°C, (d) calciné à 700°C, (e) calciné à 900°C.*

3.4 Mesure de l'Azote Total Kjeldahl (NTK)

L'azote est l'un des éléments nécessaires à la croissance et le développement des plantes. Dans la présente étude, l'utilisation de la glycine avec l'hydroxyapatite joue un rôle important dû à sa richesse en azote, ce qui en fait une source précieuse de ce nutriment essentiel pour lantes. La glycine peut fournir à la fois l'azote et le carbone au sol, améliorant ainsi sa teneur en élément nutritifs et en matière organique. L'utilisation de la méthode Kjeldahl dans cette étude a permet de déterminer la teneur en azote des nanocomposite Hydroxyapatite – Glycine calciné et non calciné afin d'optimiser leurs applications comme des fertilisants pour améliorer la production agricole.

Le Tableau 20 représente les teneurs en Azote Total Kjeldahl (NTK) de HAp-Gly sans calcination, HAp-Gly calciné à 200°C, HAp-Gly calciné à 400°C, HAp-Gly calciné à 700°C et HAp-Gly calciné à 900°C.

Nous avons remarqué que le pourcentage le plus élevé d'azote totale Kjeldahl se trouve dans le composé HAp – Gly non calciné, contrairement aux composés calcinés. Cela indique qu'à mesure que la température de calcination augmente, le pourcentage d'azote totale Kjeldahl diminue, principalement en raison de la décomposition de la glycine.

***Tableau 20** : Teneur en azote des échantillons HAp-Gly en fonction de la température de calcination.*

Nom de l'échantillon	Température de calcination (°C)	(NTK) Kjeldahl (mg/g)	(NTK) (%)
HAp-Gly	---	133,09	13,30
HAp-Gly	200	80,55	8,05
HAp-Gly	400	63,04	6,30
HAp-Gly	700	28,02	2,80
HAp-Gly	900	5,83	0,58

4. Optimisation de la croissance des tomates cerises par l'application du composite hydroxyapatite-glycine comme fertilisant

L'application du composite hydroxyapatite-glycine comme fertilisant du sol dans la culture de la tomate cerise s'est avérée très efficace pour améliorer la composition du sol, ainsi que pour

favoriser la croissance et les rendements des plantes. Les résultats remarquables sont obtenus en appliquant une petite quantité de cet engrais composite sur chaque pot de la plante de tomate cerise. Ces résultats sont illustrés dans les Figures 42 et 43 qui illustrent la croissance des plants de tomates cerises aux huitième et douzième semaine, respectivement, sous différents traitements : hydroxyapatite - glycine sans calcination [HG (1)], hydroxyapatite - glycine calciné à 200°C [HG (2)], hydroxyapatite - glycine calciné à 400°C [HG (3)], hydroxyapatite - glycine calciné à 700°C [HG (4)] et hydroxyapatite - glycine calciné à 900°C [HG (5)]. De plus, comme traitements de référence, les figures montrent également des plantes de tomates traités uniquement avec de l'eau du robinet [only water] et un engrais commercial [FS].

Selon les données de la Figure 42, les plantes traitées avec le composite hydroxyapatite - glycine non calciné on atteint une longueur d'environ 61 cm, surpassant celles traitées avec hydroxyapatite - glycine calciné à 200°C (57 cm), hydroxyapatite - glycine calciné à 400°C (48cm), hydroxyapatite - glycine calciné à 700°C (42 cm), hydroxyapatite - glycine calciné à 900°C (39 cm). En revanche, les plantes témoins traitées uniquement à l'eau du robinet et un engrais commercial étaient plus courtes, mesurant respectivement environ 39 cm et 40 cm.

Selon la Figure 43, il est évident que les plants de tomates cerises au cours de la douzième semaine présentent une croissance et une qualité exceptionnelles dans les cultures traitées avec l'hydroxyapatite - glycine non calcinée, ainsi qu'avec hydroxyapatite - glycine calcinée à 200 et à 400°C. Les plants présentent une augmentation significative de la longueur à 91 cm, 86 cm et 73 cm respectivement, accompagnée de la présence des fruits, dépassant largement les traitements à l'hydroxyapatite-glycine calcinée à 700 et 900°C, ainsi que les deux références. Cette découverte confirme l'efficacité de l'association de la glycine avec l'hydroxyapatite dans l'amélioration des rendements et la qualité des cultures, tout en favorisant le développement des racines. L'inclusion de la glycine à l'hydroxyapatite facilite la fixation d'azote et améliore la surface des racines pour une meilleure absorption des nutriments. L'effet des variations température de traitement révèle une tendance claire : à mesure que la température de calcination augmente, on observe un déclin notable de la croissance des plants de tomates cerises. Ceci suggère la relation directe entre les températures de calcination plus élevées et le développement réduit des plantes en raison de la diminution de la quantité des nutriments. En particulier, la réponse au traitement d'hydroxyapatite-glycine non calcinée est énorme malgré l'utilisation d'une petite quantité seulement dans chaque traitement de deux semaines. Par conséquent, cette combinaison de la glycine avec de l'hydroxyapatite et son utilisation en tant que fertilisant des sols synthétisés à température ambiante est la plus prometteuse pour la

croissance durable des cultures et pour l'économie de l'énergie vue son application sans aucun traitement thermique.



Figure 42 : *plants de tomates cerises dans la huitième semaine*



Figure 43 : *Plants de tomates cerises dans la douzième semaine*

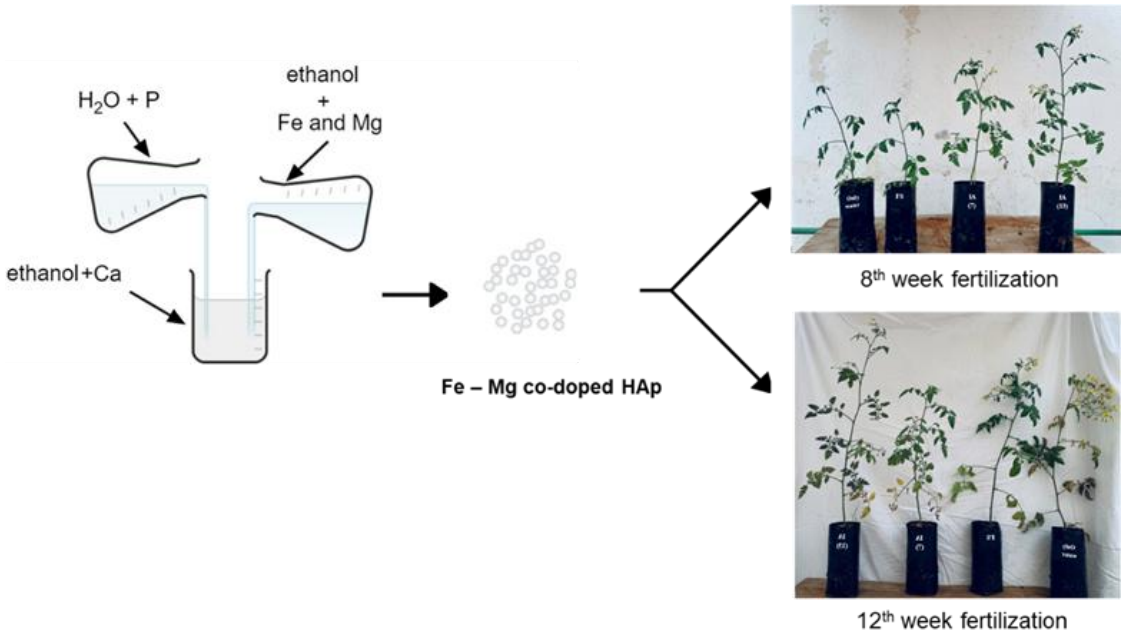
5. Conclusion

Dans cette étude, la synthèse d'hydroxyapatite modifiée par la glycine a été menée avec succès, offrant un aperçu prometteur sur le potentiel de ce nanocomposite en tant que fertilisant innovant. Le processus de modification a permis de combiner les propriétés de l'hydroxyapatite, reconnue pour sa capacité à libérer lentement des nutriments, avec celles de la glycine, un acide aminé essentiel jouant un rôle clé dans la nutrition des plantes et l'amélioration des rendements agricoles. Pour évaluer l'effet de la température sur ce composé, des traitements thermiques ont été réalisés à quatre températures différentes, allant de 200 à 900°C. Ces expériences ont révélé que la dégradation de la glycine se produit à des températures élevées, ce qui met en évidence l'intérêt de conserver les propriétés du produit séché à 60°C pour une utilisation optimale.

L'application de ce nanocomposite, HAp-Gly, en tant que fertilisant a été testée sur des plants de tomates cerises, produisant des résultats remarquables. En comparaison avec les plants témoins, les plants traités avec ce fertilisant ont montré une augmentation significative du rendement et une amélioration de la qualité globale des fruits. Ces observations confirment non seulement l'efficacité du nanocomposite dans la libération contrôlée des nutriments nécessaires à la croissance des plantes, mais également son rôle en tant que biostimulant, favorisant la santé des sols et des cultures.

Les résultats de cette étude mettent en avant les avantages potentiels de l'intégration de biostimulants tels que l'hydroxyapatite modifiée à la glycine dans les pratiques agricoles. En remplaçant totalement ou partiellement les fertilisants chimiques traditionnels, ces solutions permettent de réduire les impacts environnementaux négatifs liés à l'utilisation intensive d'engrais synthétiques. De plus, elles contribuent à une gestion durable des ressources, à une meilleure santé des sols, à une réduction des résidus chimiques dans les aliments et à une amélioration de la santé humaine. Ce travail souligne ainsi la pertinence d'une approche écoresponsable en agriculture et ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de fertilisants à base de nanotechnologies adaptés à diverses cultures et conditions environnementales.

Chapitre VI : Co-dopage de l'hydroxyapatite avec Mg et Fe : impact sur la fertilisation des tomates cerises



1. Introduction

Les fertilisants sont une source très importante des éléments nutritifs essentiels au sol pour favoriser la croissance des plantes et augmenter la productivité agricole. Cependant, l'utilisation intensive des fertilisants commerciaux pour une longue période, n'est pas durable pour améliorer les rendements des cultures à cause des dommages qu'ils provoquent à la structure du sol, à la santé des plantes, et à l'écosystème et par conséquence, ils entrainent une pollution à l'environnement dû aux quantités des fertilisant inutilisées et non absorbés qui deviennent des polluants de l'air, l'eau et le sol [287]. En revanche, l'utilisation des fertilisants à libération lente et durable et l'une des solutions récemment adaptées pour améliorer l'utilisation des nutriments et pour protéger l'environnement [288]. Par conséquent, il est nécessaire de développer une nouvelle formulation des fertilisants qui libèrent les nutriments d'une manière lente et durable et favorisent ainsi leurs absorptions par le sol et les plantes. De nombreuses études ont mis en évidence les avantages des nanofertilisants, caractérisés par leur nanostructure à fort rapport surface/volume, offrant aux plantes un approvisionnement régulier en nutriments en fonction de leurs besoins [289,290]. De plus, ces nanofertilisants, présente l'avantage d'améliorer la fertilité des sols, de minimiser les pertes de nutriments, améliorer la productivité agricole et réduire la pollution environnementale [291]. L'incorporation d'hydroxyapatite (HAp) dans les fertilisants à libération lente et contrôlée a suscité un intérêt croissant chez les chercheurs [88,292]. Dans ce contexte, cette étude se concentre sur la synthèse d'un nanofertilisant par le co-dopage d'hydroxyapatite avec du magnésium et du fer. Ces deux éléments, le magnésium et le fer, jouent un rôle crucial dans la croissance des plantes. Le magnésium, en tant que macronutriment essentiel, est nécessaire en grande quantité pour la croissance et l'amélioration des plantes. Il est nécessaire pour améliorer la tolérance des cultures à divers stress et pour augmenter les paramètres de rendement et de qualité des produits récoltés [293,294]. Quant au fer, micronutriments vital en tant que fertilisant, il améliore l'efficacité de la photosynthèse, facilite l'absorption des nutriments par les plantes, favorise la synthèse de la chlorophylle ainsi que le maintien de la structure et de la fonction des chloroplastes [295,296].

Pour cette raison, la présente étude vise à synthétiser un nanofertilisant multi-nutriments à libération lente et durable, en utilisant l'hydroxyapatite comme support de co-dopage, tout en évaluant l'impact de la calcination sur sa structure et son efficacité. Cette recherche a été testé par expérience sur les plantes de tomates cerise afin de comparer les performances du nanofertilisant synthétisé par rapport à celle de l'eau et d'un fertilisant commercial.

2. Synthèse de l'hydroxyapatite co-dopée par le Fer et le Magnésium

La synthèse de l'hydroxyapatite co-dopée par le Fer (Fe) et le Magnésium (Mg) a été réalisée par voie sol-gel en utilisant les nitrates de calcium tétrahydraté ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$, Loba Chemie Inc., India), le di-ammonium hydrogénophosphate ($(NH_4)_2HPO_4$, Riedel-de Haën AG, Germany), le nitrate ferrique nonahydraté ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$, Prolabo, Paris), le nitrate de magnésium hexahydraté ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$, Sigma-Aldrich, Etats-Unis), l'hydroxyde d'ammonium 28% ((NH_4OH), Ouameb, *Kenitra*), l'éthanol et l'eau désionisée.

Les nanoparticules de l'hydroxyapatite co-dopée par Fe et Mg (HAp-Fe,Mg) ont été synthétisées par le procédé sol-gel décrit par Herradi *et al.* [297,298]. En résumé, une quantité pesée du nitrate de calcium (NC), du nitrate de fer (NF) et du nitrate de magnésium (NM) ont été dissous séparément dans l'éthanol. Après dissolution totale, les solutions NF et NM ont été ajoutées à la solution de NC avec une agitation supplémentaire de 15 min. Le pH a été ensuite ajusté à 10 en utilisant la solution d'ammoniaque. Dans un autre bécher, une solution du di-ammonium hydrogénophosphate (DAHP) a été préparée en dissolvant une quantité pesée dans de l'eau désionisée. Après ajustement du pH à 10, la solution DAHP a été ajoutée goutte à goutte à la solution du nitrate de calcium. Le mélange résultant a été laissé sous agitation pendant 30 minutes. L'hydroxyapatite co-dopée par Fe et Mg a été synthétisée avec un rapport de (Ca + dopants)/P égal à 1,67. Le mélange obtenu a été laissé en maturation à 25°C pendant 48 heures. Le gel obtenu a été filtré puis lavé avec l'eau désionisée et l'acétone, puis séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures. Après broyage, la poudre est calcinée dans un four électrique à 600°C pendant 4 heures.

3. Caractérisation de l'hydroxyapatite co-dopée par le Fer et le Magnésium

L'hydroxyapatite co-dopée par le fer et le magnésium préparée a été étudiée par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse de dispersion d'énergie des rayons X (MEB-EDX), puis comparée à l'hydroxyapatite co-dopée par le fer et le magnésium calcinée à 600°C.

3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats d'analyse DRX des produits sont illustrés dans la Figure 44, montrant l'hydroxyapatite co-dopée par Fe et Mg telle que préparée (Figure 44 (a)) et l'hydroxyapatite co-dopée par Fe et Mg calcinée à 600°C (Figure 44 (b)).

Des études antérieurs ont rapporté que le dopage de l'hydroxyapatite par des ions métalliques bivalents ou trivalents a une influence sur la structure cristalline de l'HAp [299], en raison du décalage de taille des ions dopés avec le calcium (Ca^{2+}). En utilisant l'analyse DRX, les deux produits HAp co-dopée par Fe et Mg ont été confirmés comme étant de l'hydroxyapatite (HAp) dans le cas non calciné, tandis qu'après calcination à 600°C, l'hydroxyapatite se transforme en whitlockite. Plus précisément, les diffractogramme DRX de l'hydroxyapatite co-dopéee par Fe et Mg correspondent au numéro ICSD 98-026-1063 de l'Hydroxyapatite et ICSD 98-016-1253 du Whitlockite de la base des données Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Le diffractogramme DRX de l'hydroxyapatite co-dopée par Fe et Mg (illustré à la Figure 44 (a)) correspond exactement aux informations enregistrées dans le fichier ICSD 98-026-1063, qui fait référence à l'hydroxyapatite à structure hexagonale avec un groupe spatial de symétrie P63/m. L'hydroxyapatite co-dopée par Fe et Mg n'a révélé aucun pic supplémentaire, ce qui indique que les ions Mg^{2+} et Fe^{3+} auraient pu être parfaitement dopés dans la structure d'hydroxyapatite. La diminution de l'intensité et l'élargissement des pics caractéristiques de l'hydroxyapatite à 32°, 33° et 34° est provoquée par le dopage de cette dernière par les ions Mg^{2+} et Fe^{3+}, qui freine la croissance cristalline de l'hydroxyapatite [300]. Ceci est dû à la substitution du Ca^{2+} de rayon ionique élevé (0,099 nm) par des rayons ioniques faible de Mg^{2+}(0,072 nm) et Fe^{3+}(0,064 nm). De plus, la substitution du Ca^{2+} par les ions Mg^{2+} et Fe^{3+} peut modifier l'espacement « d » de l'hydroxyapatite [301,302]. Par conséquent, le dopage de l'hydroxyapatite par le magnésium et le fer entraîne la contraction du réseau cristallin avec une diminution de la cristallinité et de la taille des cristallites [303,304].

De plus, le diffractogramme DRX de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe calcinée à 600°C révèle des pics conformes aux caractéristiques du whitlockite selon le fichier ICSD 98-016-1253. Ces pics correspondent en position et en intensité aux pics attribués par la base de données ICSD. La transformation de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe en whitlockite lors du traitement thermique à 600°C est attribué au dopage par le fer et le magnésium, qui déstabilise sa structure et favorise sa conversion thermique en whitlockite [305]. En plus, la taille des cristallites augmente à 37,84 nm après calcination à 600°C de HAp-Mg,Fe par rapport à 2,66 nm dans le cas de HAp-Mg, Fe non calcinée.

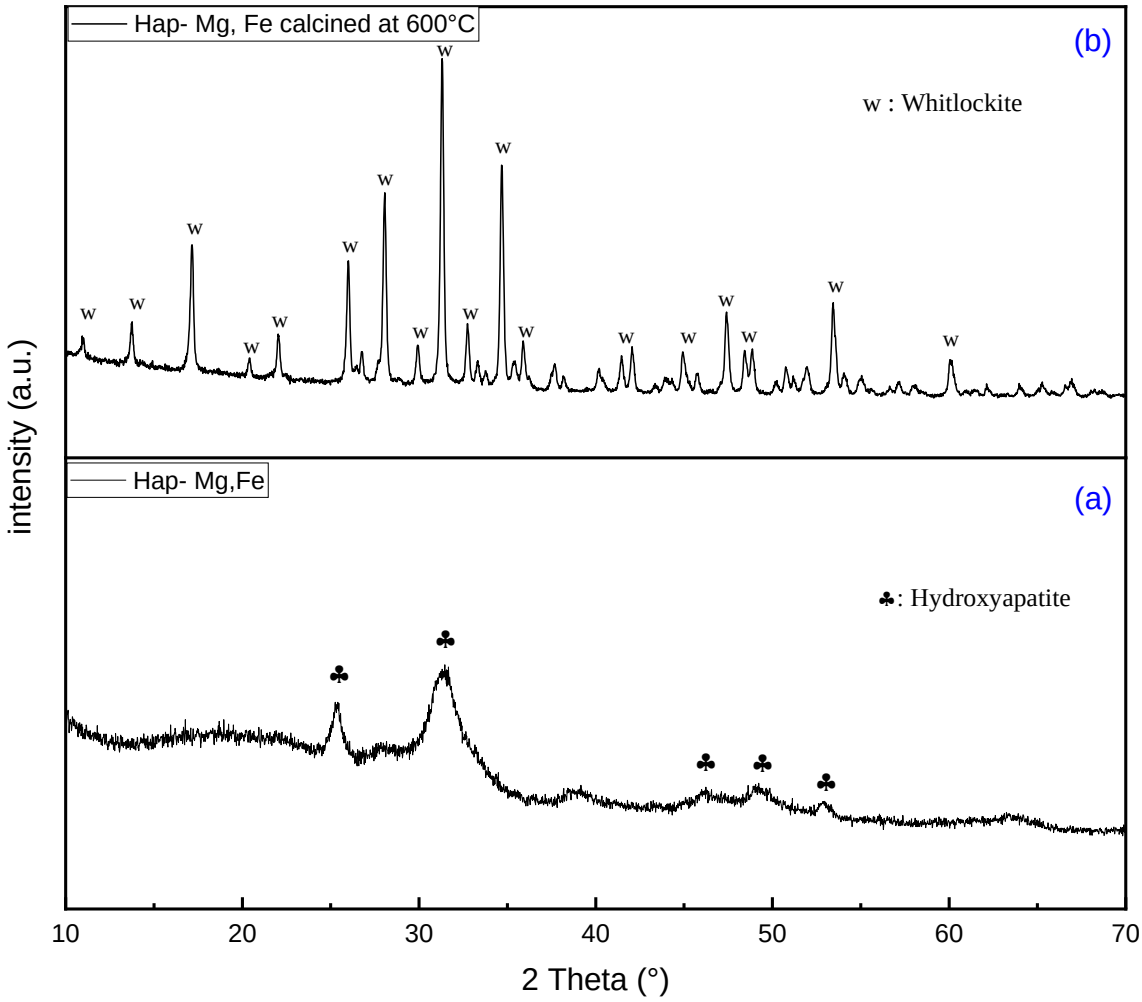


Figure 44 : *Diffractogramme des Rayon X de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe (a) comme préparé (b) calcinée à 600°C.*

3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe a été caractérisée par les modes vibrationnels des groupes PO_4^{3-}, CO_3^{2-} et OH^-. Les spectres FTIR de l'HAp co-dopée par Mg et Fe non calcinée (Figure 45(a)) et calcinée (Figure 45(b)) ont montré des bandes correspondant aux groupes PO_4^{3-} à 559, 604, 962, 1028 et 1092 cm^{-1} (Figure 45). De plus, la bande associée au groupe CO_3^{2-} est située à 873 cm^{-1}. Cette bande disparaît après calcination de HAp-Mg,Fe à 600°C, ce qui indique l'élimination des carbonates de la structure cristalline [284]. La bande à 962 cm^{-1} a été attribuée au mode d'étirement P-O symétrique (υ1), tandis que les bandes à 1028 et 1092

cm^{-1} ont été attribuées au mode d'étirement P-O asymétrique (υ3). La bande à 1028 cm^{-1} se déplace à 1022 cm^{-1} après calcination à 600°C. Les modes de flexion O – P – O triplement dégénérés (υ4) sont identifiés par deux signaux à 559 cm^{-1} et 604 cm^{-1}. Les bandes à environ 1649, 3219, 3420 cm^{-1} pour HAp-Mg, Fe non calcinée ont été attribuées au groupe OH^-. La disparition de ces bandes de vibration après calcination du produit à 600°C indique l'élimination des composants hydroxyle tels que l'eau cristalline. Le spectre FTIR de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe calcinée illustre l'apparition de nouvelles bandes à 993, 1061, 1133 cm^{-1} attribuées à (υ3) PO_4^{3-} et à 918 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'étirement symétrique P – O – H de HPO_4^{2-}. Ces bandes correspondent aux bandes caractéristiques de la whitlockite.

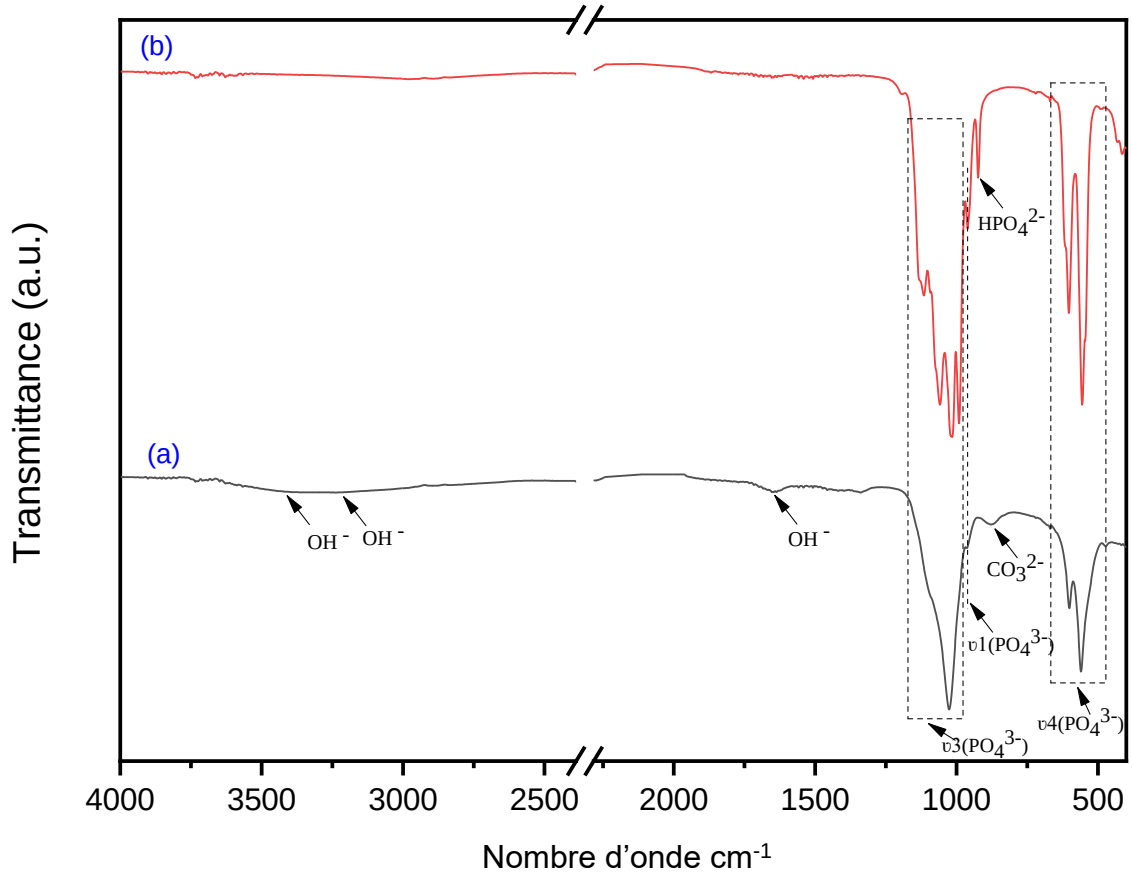


Figure 45 : *spectre IR de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe (a) comme préparé (b) calcinée à 600°C.*

3.3 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplé au Dispersion Energétique des rayons X (MEB – EDX)

Les images MEB présentent la morphologie de surface de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe non calcinée (Figure 46 (a)) et calcinée à 600°C (Figure 46 (b)). On observe que la taille des nanoparticules de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe augmente après la calcination à 600°C. l'analyse MEB indique que l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe non calcinée est constituée des particules de morphologie de type sphérique avec une taille presque homogène. Cependant, avec la calcination du produit à 600°C, des particules de taille sphérique collées les unes aux autres se forment. De plus, la Figure 46 (b) présente des agrégats de petite taille, tandis que d'autres n'ont aucune forme définie. En outre, l'analyse MEB confirme la présence des nanoparticules de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe, avec une taille moyenne de particule allant de 82,12 à 101,6 nm pour HAp-Mg,Fe non calcinée et de 119,4 à 137,1 nm pour HAp-Mg,Fe calcinée à 600°C.

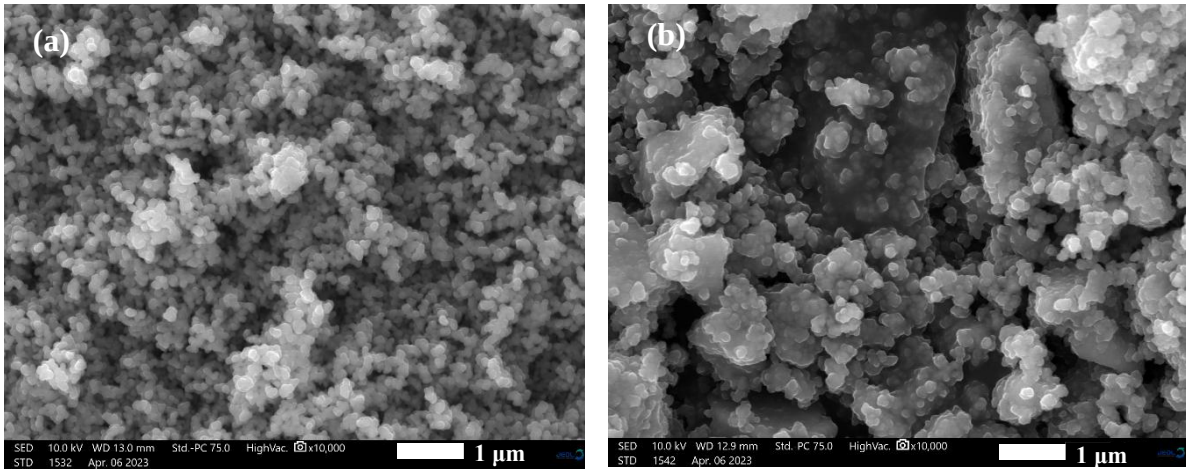


Figure 46 : *Résultat MEB de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe (a) as prepared, (b) calcinée à 600°C.*

Les spectres des rayons X à dispersion d'énergie de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe non calcinée et calcinée à 600°C, acquis à partir d'une analyse EDX couplée MEB, sont présentés à la Figure 47. Cette analyse vise à confirmer la formation de l'hydroxyapatite co-dopée par la présence des principaux éléments de la composition élémentaire du matériau ainsi que des dopants.

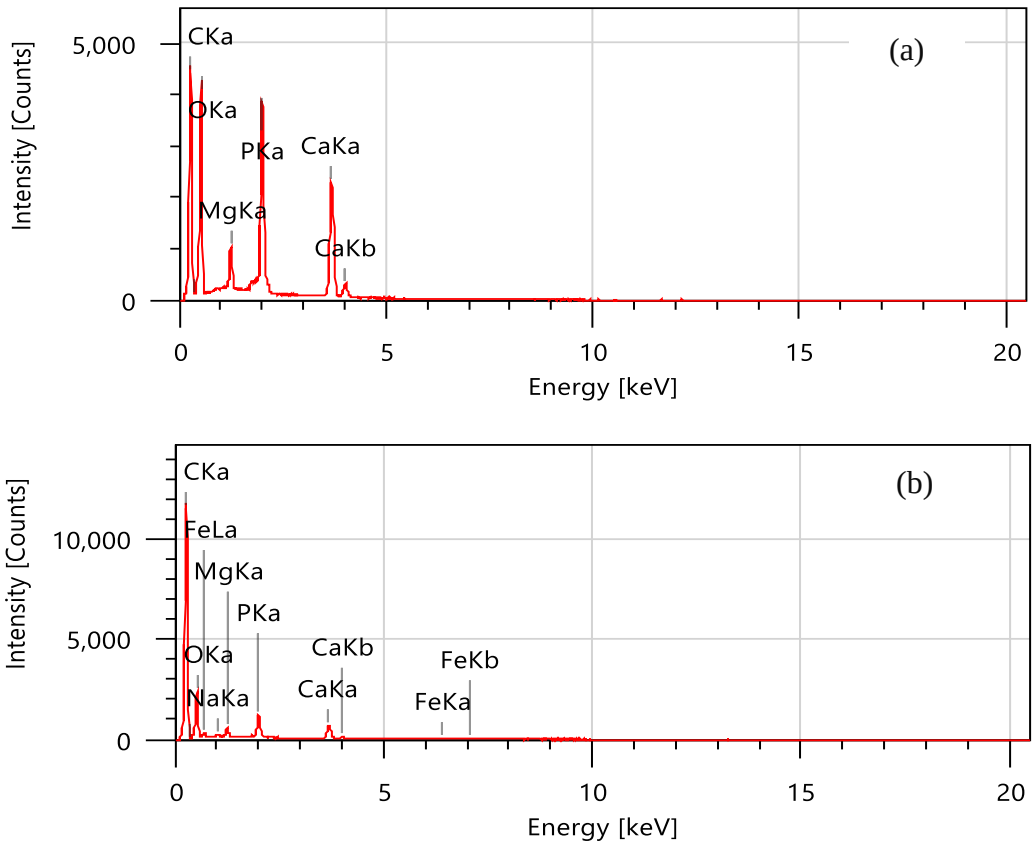


Figure 47 : *Spectre EDX de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe (a) as-prepared, (b) calcinée à 600°C.*

Les résultats de l'analyse EDX, présentés dans la Figure 47 (a), indiquent que les principaux éléments détectés dans l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe non calcinée étaient le Ca, le P et O, qui sont les constituants fondamentaux de l'hydroxyapatite, ainsi que les dopants Mg et Fe. De même, pour l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe calcinée à 600°C (Figure 47 (b)), les principaux éléments détectés étaient le Ca, le P, O, le Mg et le Fe, ce qui confirme que le fer et le magnésium sont incorporés dans la matrice d'hydroxyapatite.

Le pourcentage des éléments constitutifs de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe non calcinée et calcinée à 600°C est présenté dans les Tableaux 21 et 22 respectivement.

***Tableau 21** : Composition élémentaire de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe non calcinée.*

Elément	Line	Masse (%)	Atome (%)
C	K	62,24 ± 0,10	76,22 ± 0,12
O	K	17,06 ± 0,12	15,68 ± 0,11
Na	K	0,27 ± 0,02	0,17 ± 0,01
Mg	K	1,22 ± 0,03	0.74 ± 0,02
P	K	5,65 ± 0,06	2,68 ± 0,03
Ca	K	9,01 ± 0,12	3,31 ± 0,05
Fe	K	4,56 ± 0,22	1,20 ± 0,06
Total		100,00	100,00

***Tableau 22 :** Composition élémentaire de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe calcinée à 600°C.*

Elément	Line	Masse (%)	Atome (%)
C	K	29,61 ± 0,07	45,98 ± 0,12
O	K	26,33 ± 0,14	30,69 ± 0,16
Mg	K	2,13 ± 0,03	1,63 ± 0,03
P	K	15,98 ± 0,10	9,62 ± 0,06
Ca	K	25,96 ± 0,19	12,08 ± 0,09
Total		100,00	100,00

4. Application de l'hydroxyapatite co-dopée par le Mg et le Fe comme fertilisant pour la culture des tomates cerises

L'application de l'hydroxyapatite co-dopée par le Mg et le Fe comme fertilisant du sol dans la culture de la tomate cerise a prouvé son efficacité non seulement dans l'amélioration de la composition du sol, mais également dans la favorisation de la croissance et du rendement des plants. Ces résultats significatifs ont été obtenus en appliquant une petite quantité de ce fertilisant dans chaque pot de culture des tomates cerises.

Les résultats présentés dans les Figures 48 et 49 illustrent la croissance des plants de tomates cerises au huitième et douzième semaine, respectivement, sous traitement de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe non calcinée [IA (7)] et de l'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe calcinée à 600°C [IA (13)]. A titre de référence, les figures comparent également la croissance des plants de tomates traités uniquement avec de l'eau du robinet [only water] et avec un engrais commercial [FS].

Selon les données de la Figure 48, la longueur des plants traités avec l'hydroxyapatite co-dopée par le Mg et le Fe non calcinée était d'environ 45 cm, tandis que celle des plants traités avec l'hydroxyapatite co-dopée par le Mg et le Fe calcinée à 600°C était de 58 cm. En comparaison, les plants témoins de tomates cerises cultivées uniquement avec un traitement à l'eau de robinet et avec le fertilisant de la société étaient plus courtes, mesurant environ 40 cm et 39 cm respectivement.

En se basant sur la Figure 49, il est apparent que les plants de tomates cerises au cours de la douzième semaine représentent une croissance et une qualité remarquable dans les cultures traitées à la fois avec l'hydroxyapatite co-dopée par le Mg et le Fe calcinée à 600°C et aussi avec l'hydroxyapatite co-dopée par le Mg et le Fe non calcinée. Les plants présentent une augmentation significative de la longueur, atteignant respectivement 74 cm et 56 cm, accompagnée par la présence des fruits, ce qui dépasse de loin les traitements avec les deux références. Cette découverte confirme l'efficacité du dopage de l'hydroxyapatite avec des éléments nutritifs au sol, ainsi que dans l'amélioration des rendements et de la qualité des cultures, tout en favorisant le développement des racines. Le dopage de l'hydroxyapatite par le magnésium et le fer favorise le transport et l'absorption des nutriments essentiels tels que le phosphore et améliore son utilisation par les plantes ainsi que le processus de la photosynthèse. L'effet de la calcination du produit HAp-Mg, Fe est remarquable, cela est peut-être attribué à l'influence de la température sur la libération contrôlée des nutriments dans le sol. En particulier, la réponse du traitement de l'hydroxyapatite co-dopée par le Mg et le Fe calcinée est bonne même avec l'utilisation d'une petite quantité seulement dans chaque traitement de deux semaines seulement. Par conséquent, le co-dopage de l'hydroxyapatite par le magnésium et le fer donne un fertilisant multi-nutriment composé de calcium, de phosphore, de magnésium et de fer. Son utilisation en tant que fertilisant du sol offre des avantages pour une culture durable, de meilleure qualité et respectueuse de l'environnement.



Figure 48 : *plantes de tomates cerises dans la huitième semaine*



Figure 49 : *plantes de tomates cerises dans la douzième semaine*

5. Conclusion

La synthèse réussie de l'hydroxyapatite co-dopée par le magnésium et le fer, suivie de son traitement thermique à 600°C, a permis de mettre en évidence son impact significatif sur la croissance et la qualité des plants de tomates cerises. Ce nanofertilisant, qu'il soit utilisé sous forme non calcinée ou calcinée, a démontré une amélioration notable des performances des cultures, notamment en termes de rendement et de qualité des fruits, dès la douzième semaine de croissance, et ce, en comparaison avec les plants traités avec des fertilisants de référence traditionnels.

La co-dopage de l'hydroxyapatite avec le magnésium et le fer joue un rôle clé dans l'optimisation des propriétés du fertilisant. Ces éléments essentiels apportent des avantages significatifs aux plantes, favorisant la croissance des racines, améliorant la photosynthèse, et renforçant la résistance des cultures aux stress environnementaux. De plus, la calcination à 600°C a permis de stabiliser la structure du nanofertilisant, tout en conservant ses capacités à libérer les nutriments de manière contrôlée et progressive.

Les résultats obtenus dans cette étude mettent en évidence plusieurs avantages majeurs liés à l'utilisation de ces nanofertilisants multi-nutriments. D'une part, leur capacité à fournir une libération contrôlée de divers éléments nutritifs permet d'optimiser l'apport des ressources nécessaires aux plantes tout en minimisant les pertes dans l'environnement. D'autre part, leur haute efficacité signifie qu'une quantité relativement faible de fertilisant est suffisante pour obtenir des résultats significatifs, réduisant ainsi les coûts pour les agriculteurs et les risques de surdosage. Par ailleurs, l'impact environnemental est considérablement réduit, grâce à une pollution négligeable des sols et des eaux environnantes.

En conclusion, l'application de ces nanofertilisants représente une avancée prometteuse dans la quête d'une agriculture plus durable, écoresponsable et efficace. En intégrant des approches innovantes comme la co-dopage et le contrôle thermique, cette solution ouvre la voie à une gestion plus rationnelle des ressources agricoles, tout en répondant aux défis environnementaux actuels. Ces travaux soulignent ainsi l'importance de poursuivre les recherches dans ce domaine pour développer des fertilisants encore plus performants, adaptés à une large gamme de cultures et respectueux des écosystèmes naturels.

Comparaison des performances des composites de fertilisants synthétisés pour la culture de tomates cerises

Composite 1 : Nanocomposite urée-HAp-pyrophyllite

Description :

- Composition : Nanocomposite urée-hydroxyapatite-pyrophyllite.

❖ Efficacité :

- Croissance des plants : à 10 semaines, longueur des plants de 88 cm.
- Rendement : Maturité précoce des fruits.

❖ Avantages :

- Amélioration de la composition du sol, stimulation de la croissance et des rendements, efficacité avec petite quantité d'application.

Composite 2 : Hydroxyapatite-glycine

Description :

- Composition : Hydroxyapatite-glycine non calcinée et calcinée à différentes températures (200°C, 400°C, 700°C, 900°C).

❖ Efficacité :

- Croissance des plants : à 12 semaines, longueur des plants de 91 cm (non calcinée), 86 cm (200°C), 73 cm (400°C), 42 cm (700°C), 39 cm (900°C).
- Rendement : Présence significative de fruits.

❖ Avantages :

- Fixation de l'azote, amélioration de la surface des racines pour une meilleure absorption des nutriments, efficacité sans traitement thermique.

Composite 3 : Hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe

Description :

- Composition : Hydroxyapatite co-dopée avec magnésium (Mg) et fer (Fe), non calcinée et calcinée à 600°C.

❖ Efficacité :

- Croissance des plants : à 12 semaines, longueur des plants de 56 cm (non calcinée) et 74 cm (calcinée à 600°C).
- Rendement : Présence significative de fruits.

❖ Avantages :

- Libération contrôlée des nutriments, amélioration de l'absorption des nutriments essentiels, amélioration de la photosynthèse, petite quantité requise.

Composite 4 : Hydroxyapatite calcinée à différentes températures

Description :

- Composition : Hydroxyapatite calcinée à 200°C, 400°C, 700°C, 900°C.

❖ Efficacité :

- Croissance des plants : à 12 semaines, longueur des plants de 58 cm (700°C) et 64 cm (900°C).
- Rendement : Présence significative de fruits.

❖ Avantages :

- Fourniture de macronutriments essentiels, neutralisation des sols acides, libération lente des nutriments.

1. Synthèse comparative

Efficacité générale :

❖ **Composite 1 (Nanocomposite urée-HAp-pyrophyllite) :**

✓ **Points forts :** Croissance exceptionnelle, maturité précoce des fruits, amélioration de la composition du sol, libération lente des nutriments, ce qui est bénéfique pour la durabilité des cultures, neutralisation des sols acides, créant un environnement favorable pour les racines.

✓ **Longueur des plants :** 88 cm.

✓ **Rendement :** Présence notable de fruits, meilleure performance globale.

❖ **Composite 2 (Hydroxyapatite-glycine) :**

✓ **Points forts :** Croissance exceptionnelle avec l'hydroxyapatite-glycine non calcinée, fixation de l'azote, amélioration de l'absorption des nutriments, efficace sans traitement thermique.

✓ **Longueur des plants :** 91 cm (non calcinée).

✓ **Rendement :** Présence notable de fruits.

❖ **Composite 3 (Hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe) :**

✓ **Points forts** : Amélioration significative de la croissance et du rendement des plantes, meilleure absorption des nutriments, photosynthèse améliorée.

✓ **Longueur des plants :** 74 cm (calcinée à 600°C).

- ✓ **Rendement :** Présence notable de fruits.

❖ **Composite 4 (Hydroxyapatite calcinée à différentes températures) :**

- ✓ **Points forts :** Bonne performance à haute température de calcination, fournit des macronutriments essentiels, neutralise les sols acides.
- ✓ **Longueur des plants :** 64 cm (calcinée à 900°C).
- ✓ **Rendement :** Présence notable de fruits.

2. Conclusion

- Meilleur composite global : le nanocomposite urée-HAp-pyrophyllite avec une longueur de 88 cm, amélioration notable de la croissance, une libération lente et contrôler des nutriments et une maturité précoce des fruits.
- Deuxième meilleur composite : Hydroxyapatite-glycine non calcinée offre les meilleurs résultats en termes de croissance (91 cm) et rendement, sans nécessiter de traitement thermique, ce qui le rend plus économique et écologique.
- Composite intermédiaire : Hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe (calcinée à 600°C) avec une longueur de 74 cm, bon rendement.
- Moins performant : Hydroxyapatite calcinée à haute température (900°C), bien que toujours efficace, avec une longueur de 64 cm.

Le nanocomposite urée-HAp-pyrophyllite et l'Hydroxyapatite-glycine non calcinée se distinguent comme les meilleurs choix pour une agriculture durable et efficace, offrant une croissance exceptionnelle des plants et un bon rendement tout en étant respectueux de l'environnement.

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons synthétisé et caractérisé quatre nanocomposites fertilisants pour évaluer leur efficacité dans la culture de tomates cerises. Les analyses par DRX, FTIR, MEB, et autres techniques ont permis d'établir la structure et les propriétés de chaque composite. Les essais de croissance ont démontré des variations significatives entre les différents composites, mettant en évidence l'impact de chaque formulation sur la composition du sol et le rendement des plantes.

1. Nanocomposite Urée-HAp-Pyrophyllite

L'application du nanocomposite urée-HAp-pyrophyllite a montré une amélioration notable de la composition du sol et une stimulation significative de la croissance et du rendement des plantes. Les plants traités avec ce composite ont atteint une longueur de 59 cm à huit semaines et 88 cm à douze semaines, surpassant les autres traitements, y compris les témoins et les références commerciales. Cette combinaison a démontré une libération lente efficace des nutriments, favorisant une croissance durable.

2. Composite Hydroxyapatite-Glycine

Le composite hydroxyapatite-glycine, en particulier sans calcination, a également présenté des résultats remarquables. Les plants traités avec l'hydroxyapatite-glycine non calcinée ont atteint 61 cm à huit semaines et 91 cm à douze semaines. Ce composite a favorisé la fixation de l'azote et une meilleure absorption des nutriments grâce à l'amélioration de la surface des racines. Cependant, la calcination à des températures plus élevées a montré une diminution de l'efficacité, indiquant que la synthèse à température ambiante est la plus prometteuse pour une croissance durable et économique en énergie.

3. Hydroxyapatite Co-Dopée par Mg et Fe

L'hydroxyapatite co-dopée par Mg et Fe a prouvé son efficacité en améliorant la croissance et le rendement des plantes. Les plants traités avec l'hydroxyapatite calcinée à 600°C ont atteint 58 cm à huit semaines et 74 cm à douze semaines. Ce composite multi-nutriment a favorisé le transport et l'absorption des nutriments essentiels, améliorant ainsi le processus de photosynthèse et le développement des racines. La calcination a contribué à une libération contrôlée des nutriments, bien que cela implique un coût énergétique plus élevé.

4. Hydroxyapatite Calcinée

L'utilisation de l'hydroxyapatite calcinée a également démontré des résultats positifs, en particulier à des températures élevées. Les plants traités avec l'hydroxyapatite calcinée à 700°C et 900°C ont atteint respectivement 58 cm et 64 cm à douze semaines. Ce composite a fourni des macronutriments essentiels et a aidé à neutraliser le pH des sols acides, favorisant ainsi un environnement propice au développement des racines et à l'absorption des nutriments. Cependant, le coût énergétique élevé de la calcination à haute température est à considérer.

Conclusion

En résumé, tous les nanocomposites étudiés ont montré des avantages distincts pour la croissance des tomates cerises. Le nanocomposite urée-HAp-pyrophyllite et le composite hydroxyapatite-glycine non calcinée se sont révélés particulièrement prometteurs pour une croissance durable et économique des cultures. Le co-dopage de l'hydroxyapatite avec Mg et Fe a offert une amélioration notable des rendements et de la qualité des cultures, tandis que l'hydroxyapatite calcinée à haute température a démontré une efficacité accrue, bien que cela implique des coûts énergétiques plus élevés. Ces découvertes fournissent des perspectives intéressantes pour l'utilisation de nanocomposites fertilisants dans une agriculture durable et efficiente.

Nos perspectives concernent principalement :

- Le dopage d'une hydroxyapatite d'origine naturelle avec des éléments qui améliorent la fertilisation des sols.

- La synthèse de matériaux composites à base d'autres argiles et d'HAp.

- La modification de surface de l'hydroxyapatite par d'autres acides aminés.

- La synthèse et l'utilisation d'autres biomatériaux en fertilisation des sols.

Références bibliographiques

[1] P.K. Mani, S. Mondal, Agri-nanotechniques for plant availability of nutrients, Plant Nanotechnol. Princ. Pract. (2016) 263–303. https://doi.org/10.1007/978-3-319-42154-4_11.

[2] A. Bortolin, F.A. Aouada, L.H.C. Mattoso, C. Ribeiro, Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel: evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers, J. Agric. Food Chem. 61 (2013) 7431–7439. https://doi.org/10.1021/JF401273N.

[3] J. Kruse, M. Abraham, W. Amelung, C. Baum, R. Bol, O. Kühn, H. Lewandowski, J. Niederberger, Y. Oelmann, C. Rüger, J. Santner, M. Siebers, N. Siebers, M. Spohn, J. Vestergren, A. Vogts, P. Leinweber, Innovative methods in soil phosphorus research: A review, J. Plant Nutr. Soil Sci. = Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkd. 178 (2015) 43–88. https://doi.org/10.1002/JPLN.201400327.

[4] Z. Qi, E.P. Spalding, Protection of Plasma Membrane K+ Transport by the Salt Overly Sensitive1 Na+-H+ Antiporter during Salinity Stress, Plant Physiol. 136 (2004) 2548. https://doi.org/10.1104/PP.104.049213.

[5] A. Sebastian, A. Nangia, M.N.V. Prasad, Carbon-Bound Iron Oxide Nanoparticles Prevent Calcium-Induced Iron Deficiency in Oryza sativa L, J. Agric. Food Chem. 65 (2017) 557–564. https://doi.org/10.1021/ACS.JAFC.6B04634.

[6] Z. Rengel, Availability of Mn, Zn and Fe in the rhizosphere, J. Soil Sci. Plant Nutr. 15 (2015) 397–409.

[7] M.C. Derosa, C. Monreal, M. Schnitzer, R. Walsh, Y. Sultan, Nanotechnology in fertilizers, Nat. Nanotechnol. 5 (2010) 91. https://doi.org/10.1038/nnano.2010.2.

[8] A.P. Mihou, A. Michaelakis, F.D. Krokos, B.E. Mazomenos, E.A. Couladouros, Prolonged slow release of (Z)-11-hexadecenyl acetate employing polyurea microcapsules, J. Appl. Entomol. 131 (2007) 128–133. https://doi.org/10.1111/J.1439-0418.2006.01137.X.

[9] K. Kabiri, H. Omidian, M.J. Zohuriaan-Mehr, S. Doroudiani, Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review, Polym. Compos. 32 (2011) 277–289. https://doi.org/10.1002/PC.21046.

[10] J. Kuzma, Moving forward responsibly: Oversight for the nanotechnology-biology interface, Nanotechnol. Occup. Heal. (2007) 165–182. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5859-2_16.

[11] R. Lal, Promise and limitations of soils to minimize climate change, J. Soil Water Conserv. 63 (2008). https://doi.org/10.2489/63.4.113A.

[12] L. Xiumei, Z. Fudao, Z. Shuqing, H. Xusheng, W. Rufang, F. Zhaobin, W. Yujun, Responses of peanut to Nano-calcium carbonate, Plant Nutr. Fertitizer Sci. 11 (2005) 385–389. https://europepmc.org/article/CBA/617556 (accessed June 26, 2023).

[13] N.S. ALnaass, H.K. Agil, H.K. Ibrahim, Use of fertilizers or importance of fertilizers in agriculture, Int. J. Adv. Acad. Stud. 3 (2021) 52–57. https://doi.org/10.33545/27068919.2021.V3.I2A.770.

[14] G. Mclsaac, Surface Water: Pollution by Nitrogen Fertilizers = Gregory McIsaac, (2007) 1233–1238. https://doi.org/10.1081/E-EWS2-295.

[15] S. Savci, Investigation of Effect of Chemical Fertilizers on Environment, APCBEE Procedia. 1 (2012) 287–292. https://doi.org/10.1016/J.APCBEE.2012.03.047.

[16] A. Nongbet, A.K. Mishra, Y.K. Mohanta, S. Mahanta, M.K. Ray, M. Khan, K.H. Baek, I. Chakrabartty, Nanofertilizers: A Smart and Sustainable Attribute to Modern Agriculture, Plants. 11 (2022). https://doi.org/10.3390/PLANTS11192587.

[17] Y. Shang, M. Kamrul Hasan, G.J. Ahammed, M. Li, H. Yin, J. Zhou, Applications of Nanotechnology in Plant Growth and Crop Protection: A Review, Molecules. 24 (2019). https://doi.org/10.3390/MOLECULES24142558.

[18] M. Calabi-Floody, J. Medina, C. Rumpel, L.M. Condron, M. Hernandez, M. Dumont, M. de la L. Mora, Smart Fertilizers as a Strategy for Sustainable Agriculture, Adv. Agron. 147 (2018) 119–157. https://doi.org/10.1016/BS.AGRON.2017.10.003.

[19] G. Jatav, R. Mukhopadhyay, N. De, CHARACTERIZATION OF SWELLING BEHAVIOUR OF NANOCLAY COMPOSITE, Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol. (2013).

[20] K. Suttiponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas, Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties, Nanoscale Res. Lett. 6 (2011) 1–8.

https://doi.org/10.1007/S11671-010-9772-1/FIGURES/7.

[21] G. Oberdörster, V. Stone, K. Donaldson, Toxicology of nanoparticles: A historical perspective, Http://Dx.Doi.Org/10.1080/17435390701314761. 1 (2009) 2–25. https://doi.org/10.1080/17435390701314761.

[22] M.R. Wiesner, G. V. Lowry, P. Alvarez, D. Dionysiou, P. Biswas, Assessing the risks of manufactured nanomaterials, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 4336–4345. https://doi.org/10.1021/ES062726M.

[23] R. Raliya, P. Biswas, Environmentally benign bio-inspired synthesis of Au nanoparticles, their self-assembly and agglomeration, RSC Adv. 5 (2015) 42081–42087. https://doi.org/10.1039/C5RA04569J.

[24] C.O. Dimkpa, P.S. Bindraban, J. Fugice, S. Agyin-Birikorang, U. Singh, D. Hellums, Composite micronutrient nanoparticles and salts decrease drought stress in soybean, Agron. Sustain. Dev. 37 (2017) 1–13. https://doi.org/10.1007/S13593-016-0412-8/FIGURES/3.

[25] L.V. Subbaiah, T.N.V.K.V. Prasad, T.G. Krishna, P. Sudhakar, B.R. Reddy, T. Pradeep, Novel Effects of Nanoparticulate Delivery of Zinc on Growth, Productivity, and Zinc Biofortification in Maize (Zea mays L.), J. Agric. Food Chem. 64 (2016) 3778–3788. https://doi.org/10.1021/ACS.JAFC.6B00838.

[26] J.W. Erisman, M.A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont, W. Winiwarter, How a century of ammonia synthesis changed the world, Nat. Geosci. 2008 110. 1 (2008) 636–639. https://doi.org/10.1038/ngeo325.

[27] F. Kahrl, Y. Li, Y. Su, T. Tennigkeit, A. Wilkes, J. Xu, Greenhouse gas emissions from nitrogen fertilizer use in China, Environ. Sci. Policy. 13 (2010) 688–694. https://doi.org/10.1016/J.ENVSCI.2010.07.006.

[28] N. Kottegoda, C. Sandaruwan, G. Priyadarshana, A. Siriwardhana, U.A. Rathnayake, D.M. Berugoda Arachchige, A.R. Kumarasinghe, D. Dahanayake, V. Karunaratne, G.A.J. Amaratunga, Urea-Hydroxyapatite Nanohybrids for Slow Release of Nitrogen, ACS Nano. 11 (2017) 1214–1221. https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07781.

[29] M. Chhowalla, Slow Release Nanofertilizers for Bumper Crops, ACS Cent. Sci. 3 (2017) 156–157.

https://doi.org/10.1021/ACSCENTSCI.7B00091/ASSET/IMAGES/LARGE/OC-2017-00091V_0001.JPEG.

[30] D.H. Pote, T.C. Daniel, P.A. Moore, D.J. Nichols, A.N. Sharpley, D.R. Edwards, Relating Extractable Soil Phosphorus to Phosphorus Losses in Runoff, Soil Sci. Soc. Am. J. 60 (1996) 855–859. https://doi.org/10.2136/SSSAJ1996.03615995006000030025X.

[31] V. V. Shenoy, G.M. Kalagudi, Enhancing plant phosphorus use efficiency for sustainable cropping, Biotechnol. Adv. 23 (2005) 501–513. https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2005.01.004.

[32] A.E. Richardson, Prospects for using soil microorganisms to improve the acquisition of phosphorus by plants, Aust. J. Plant Physiol. 28 (2001) 897–906. https://doi.org/10.1071/PP01093.

[33] J.C. Tarafdar, R. Raliya, I. Rathore, Microbial Synthesis of Phosphorous Nanoparticle from Tri-Calcium Phosphate Using Aspergillus tubingensis. 6 (2012) 1–6. https://doi.org/10.1166/jbns.2012.1077.

[34] R. Liu, R. Lal, Synthetic apatite nanoparticles as a phosphorus fertilizer for soybean (Glycine max), Sci. Rep. 4 (2014). https://doi.org/10.1038/SREP05686.

[35] R. Liu, R. Lal, Synthetic apatite nanoparticles as a phosphorus fertilizer for soybean (Glycine max), Sci. Rep. 4 (2014). https://doi.org/10.1038/SREP05686.

[36] N.L. Sharonova, A.K. Yapparov, N.S. Khisamuqtdinov, A.M. Ezhkova, I.A. Yapparov, V.O. Ezhkov, I.A. Degtyareva, E. V. Babynin, Nanostructured water-phosphorite suspension is a new promising fertilizer, Nanotechnologies Russ. 10 (2015) 651–661. https://doi.org/10.1134/S1995078015040187/METRICS.

[37] R. Raliya, V. Saharan, C. Dimkpa, P. Biswas, Nanofertilizer for Precision and Sustainable Agriculture : Current State and Future Perspectives, J. Agric. Food Chem. 66 (2017) 6487–6503. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02178.

[38] Y. Zuo, F. Zhang, Soil and crop management strategies to prevent iron deficiency in crops, Plant Soil. 339 (2011) 83–95. https://doi.org/10.1007/S11104-010-0566-0.

[39] L.M. von Moos, M. Schneider, F.M. Hilty, M. Hilbe, M. Arnold, N. Ziegler, D.S. Mato, H. Winkler, M. Tarik, C. Ludwig, H. Naegeli, W. Langhans, M.B. Zimmermann, S.J.

Sturla, I.A. Trantakis, Iron phosphate nanoparticles for food fortification: Biological effects in rats and human cell lines, Nanotoxicology. 11 (2017) 496–506. https://doi.org/10.1080/17435390.2017.1314035.

[40] Z. Zahra, M. Arshad, R. Rafique, A. Mahmood, A. Habib, I.A. Qazi, S.A. Khan, Metallic Nanoparticle (TiO2 and Fe3O4) Application Modifies Rhizosphere Phosphorus Availability and Uptake by Lactuca sativa, J. Agric. Food Chem. 63 (2015) 6876–6882. https://doi.org/10.1021/ACS.JAFC.5B01611.

[41] M. Zia-ur-Rehman, M.F.B. Mfarrej, M. Usman, S. Anayatullah, M. Rizwan, H.F. Alharby, I.M. Abu Zeid, N.M. Alabdallah, S. Ali, Effect of iron nanoparticles and conventional sources of Fe on growth, physiology and nutrient accumulation in wheat plants grown on normal and salt-affected soils, J. Hazard. Mater. 458 (2023) 131861. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.131861.

[42] D. Alidoust, A. Isoda, Effect of γFe2O3 nanoparticles on photosynthetic characteristic of soybean (Glycine max (L.) Merr.): foliar spray versus soil amendment, Acta Physiol. Plant. 12 (2013) 3365–3375. https://doi.org/10.1007/S11738-013-1369-8.

[43] D. Alidoust, A. Isoda, Phytotoxicity assessment of γ-Fe2O3 nanoparticles on root elongation and growth of rice plant, Environ. Earth Sci. 71 (2014) 5173–5182. https://doi.org/10.1007/S12665-013-2920-Z.

[44] A. Jha, D. Pathania, Sonu, B. Damathia, P. Raizada, S. Rustagi, P. Singh, G.M. Rani, V. Chaudhary, Panorama of biogenic nano-fertilizers: A road to sustainable agriculture, Environ. Res. 235 (2023) 116456. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2023.116456.

[45] S. Shinde, P. Paralikar, A.P. Ingle, M. Rai, Promotion of seed germination and seedling growth of Zea mays by magnesium hydroxide nanoparticles synthesized by the filtrate from Aspergillus niger, Arab. J. Chem. 13 (2020) 3172–3182. https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2018.10.001.

[46] M. Delfani, M. Baradarn Firouzabadi, N. Farrokhi, H. Makarian, Some Physiological Responses of Black-Eyed Pea to Iron and Magnesium Nanofertilizers, Commun. Soil Sci. Plant Anal. 45 (2014) 530–540. https://doi.org/10.1080/00103624.2013.863911.

[47] M. Calabi-floody, J. Medina, C. Rumpel, L.M. Condron, M. Hernandez, M. Dumont, M. De, L. Mora, Smart Fertilizers as a Strategy for Sustainable Agriculture, 1st ed.,

Elsevier Inc., 2018. https://doi.org/10.1016/bs.agron.2017.10.003.

[48] M. Calabi-Floody, J. Medina, C. Rumpel, L.M. Condron, M. Dumont, M. de la Luz Mora, M. Calabi Floody, Smart fertilizers as a strategy for sustainable agriculture 1 2, (n.d.).

[49] K. Rop, G.N. Karuku, D. Mbui, I. Michira, N. Njomo, Formulation of slow release NPK fertilizer (cellulose-graft-poly(acrylamide)/nano-hydroxyapatite/soluble fertilizer) composite and evaluating its N mineralization potential, Ann. Agric. Sci. 63 (2018) 163–172. https://doi.org/10.1016/j.aoas.2018.11.001.

[50] E.A. Guertal, Slow-release Nitrogen Fertilizers in Vegetable Production: A Review, Horttechnology. 19 (2009) 16–19. https://doi.org/10.21273/HORTSCI.19.1.16.

[51] X. Fan, The Proceedings of the International Plant Nutrition Colloquium XVI Title Research and Development of Controlled-Release Fertilizers as High Efficient Nutrient Management Materials in China, (2009). https://escholarship.org/uc/item/0dt1q84f (accessed June 18, 2023).

[52] D.W. Davidson, M.S. Verma, F.X. Gu, Controlled root targeted delivery of fertilizer using an ionically crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel matrix, Springerplus. 2 (2013) 1–9. https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-318/FIGURES/4.

[53] N. Xiaoyu, W. Yuejin, W. Zhengyan, W. Lin, Q. Guannan, Y. Lixiang, A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism, Biosyst. Eng. 115 (2013) 274–282. https://doi.org/10.1016/J.BIOSYSTEMSENG.2013.04.001.

[54] M. Zaman, M.L. Nguyen, J.D. Blennerhassett, B.F. Quin, Reducing NH3, N2O and NO3- -N losses from a pasture soil with urease or nitrification inhibitors and elemental S-amended nitrogenous fertilizers, Biol. Fertil. Soils. 44 (2008) 693–705. https://doi.org/10.1007/S00374-007-0252-4.

[55] C. Ţolescu, H. Iovu, POLYMER CONDITIONED FERTILIZERS, Bull., Ser. B. 72 (2010).

[56] M.H. Rahman, B.K. Das, M.A.J. Miah, H. Ahmad, Agricultural Academy, Bulg. J. Agric. Sci. 14 (2008) 373–380.

[57] R. Mikkelsen, Nanofertilizer and nanotechnology: a quick look., Better Crop. with Plant

Food. 102 (2018) 18–19.

[58] M.C. Roco, Overview, Nanotechnol. Commer. (2017) 1–23. https://doi.org/10.1002/9781119371762.CH1.

[59] M.A. Iqbal, M.A. Iqbal, Nano-Fertilizers for Sustainable Crop Production under Changing Climate: A Global Perspective, Sustain. Crop Prod. (2019). https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.89089.

[60] N.B. Singh, N. Amist, K. Yadav, D. Singh, J.K. Pandey, S.C. Singh, Zinc Oxide Nanoparticles as Fertilizer for the Germination, Growth and Metabolism of Vegetable Crops, J. Nanoeng. Nanomanufacturing. 3 (2013) 353–364. https://doi.org/10.1166/JNAN.2013.1156.

[61] A. Tymoszuk, J. Wojnarowicz, Zinc Oxide and Zinc Oxide Nanoparticles Impact on In Vitro Germination and Seedling Growth in Allium cepa L., Mater. 2020, Vol. 13, Page 2784. 13 (2020) 2784. https://doi.org/10.3390/MA13122784.

[62] H.M.M. Abdel-Aziz, M.N.A. Hasaneen, A.M. Omer, Nano chitosan-NPK fertilizer enhances the growth and productivity of wheat plants grown in sandy soil, Spanish J. Agric. Res. 14 (2016) e0902–e0902. https://doi.org/10.5424/SJAR/2016141-8205.

[63] M.H. Lahiani, E. Dervishi, J. Chen, Z. Nima, A. Gaume, A.S. Biris, M. V. Khodakovskaya, Impact of carbon nanotube exposure to seeds of valuable crops, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 7965–7973. https://doi.org/10.1021/AM402052X/SUPPL_FILE/AM402052X_SI_001.PDF.

[64] M.H. Siddiqui, M.H. Al-Whaibi, M. Faisal, A.A. Al Sahli, Nano-silicon dioxide mitigates the adverse effects of salt stress on Cucurbita pepo L, Environ. Toxicol. Chem. 33 (2014) 2429–2437. https://doi.org/10.1002/ETC.2697.

[65] D. Chen, D. Yang, Q. Wang, Z. Jiang, Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 4110–4116. https://doi.org/10.1021/IE0600902.

[66] D. Montalvo, M.J. Mclaughlin, Efficacy of Hydroxyapatite Nanoparticles as Phosphorus Fertilizer in Andisols and Oxisols, (2015). https://doi.org/10.2136/sssaj2014.09.0373.

[67] O. Kaygili, S. Keser, T. Ates, C. Tatar, F. Yakuphanoglu, Controlling of dielectric parameters of insulating hydroxyapatite by simulated body fluid, Mater. Sci. Eng. C. 46

(2015) 118–124. https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2014.10.024.

[68] O. Kaygili, S. Keser, M. Kom, N. Bulut, S. V. Dorozhkin, The effect of simulating body fluid on the structural properties of hydroxyapatite synthesized in the presence of citric acid, Prog. Biomater. 5 (2016) 173–182. https://doi.org/10.1007/S40204-016-0055-5/FIGURES/5.

[69] M.H. Kebiroglu, C. Orek, N. Bulut, O. Kaygili, S. Keser, T. Ates, Temperature dependent structural and vibrational properties of hydroxyapatite: A theoretical and experimental study, Ceram. Int. 43 (2017) 15899–15904. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.08.164.

[70] O. Kaygili, C. Tatar, The investigation of some physical properties and microstructure of Zn-doped hydroxyapatite bioceramics prepared by sol-gel method, J. Sol-Gel Sci. Technol. 61 (2012) 296–309. https://doi.org/10.1007/S10971-011-2627-0/METRICS.

[71] M. Carles-Carner, L.S. Saleh, S.J. Bryant, Three common preparation methods of hydroxyapatite, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 688 (2019) 033057. https://doi.org/10.1088/1757-899X/688/3/033057.

[72] R.O. Kareem, O. Kaygili, T. Ates, N. Bulut, S. Koytepe, A. Kuruçay, F. Ercan, I. Ercan, Experimental and theoretical characterization of Bi-based hydroxyapatites doped with Ce, Ceram. Int. 48 (2022) 33440–33454. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.07.287.

[73] F. İsen, O. Kaygili, N. Bulut, T. Ates, F. Osmanlıoğlu, S. Keser, B. Tatar, İ. Özcan, B. Ates, F. Ercan, I. Ercan, R.O. Kareem, Experimental and theoretical characterization of Dy-doped hydroxyapatites, J. Aust. Ceram. Soc. 59 (2023) 849–864. https://doi.org/10.1007/S41779-023-00878-8/METRICS.

[74] A. Fihri, C. Len, R.S. Varma, A. Solhy, Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis, Coord. Chem. Rev. 347 (2017) 48–76. https://doi.org/10.1016/J.CCR.2017.06.009.

[75] M.I. Kay, R.A. Young, A.S. Posner, Crystal Structure of Hydroxyapatite, Nat. 1964 2044963. 204 (1964) 1050–1052. https://doi.org/10.1038/2041050a0.

[76] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal

stability of powders, Biomaterials. 23 (2002) 1065–1072. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00218-6.

[77] M. Markovic, B.O. Fowler, M.S. Tung, Preparation and Comprehensive Characterization of a Calcium Hydroxyapatite Reference Material, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 109 (2004) 553. https://doi.org/10.6028/JRES.109.042.

[78] S.D. Garcia, S. Diallo, G. Les, Les Hydroxyapatites , un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l ' identification des sites actifs To cite this version : HAL Id : tel-00828591, (2013).

[79] J.C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Stud. Org. Chem. 18 (1994) 94008066–94008066. http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=61988 (accessed May 27, 2024).

[80] I. Demnati, bioactifs d ' apatite obtenus par projection plasma à basse énergie : application aux implants biomédicaux To cite this version : HAL Id : tel-04241471, (2023).

[81] H. SMAEIL, Elaboration par voie sol-gel de nouveaux biomatériaux de reconstruction osseuse pour des applications en orthopédie : synthèse, caractérisation physicochimique et spectroscopique, bioactivité in vitro., (2013). http://otrohatitest.imist.ma/handle/123456789/36018 (accessed May 17, 2024).

[82] M. Šupová, Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review, Ceram. Int. 41 (2015) 9203–9231. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.03.316.

[83] I. Cacciotti, Multisubstituted hydroxyapatite powders and coatings: The influence of the codoping on the hydroxyapatite performances, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 16 (2019) 1864–1884. https://doi.org/10.1111/IJAC.13229.

[84] M. Banu, Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramiques et ciments, (2005). http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000376/ (accessed May 28, 2024).

[85] S. Tadier, Étude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage, (2009). http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001044/ (accessed May 28, 2024).

[86] L. Obadia, Synthèse et caractérisation de phosphates de calcium d'intérêt biologique : structure et propriétés de phosphates tricalciques β dopés au sodium : formation

d'apatites non stoechiométriques par hydrolyse de phosphate dicalcique dihydraté | Theses.fr, (2004).

[87] H. Chhipa, Nanofertilizers and nanopesticides for agriculture, Environ. Chem. Lett. 15 (2017) 15–22. https://doi.org/10.1007/S10311-016-0600-4/METRICS.

[88] M.R. Maghsoodi, L. Ghodszad, B. Asgari Lajayer, Dilemma of hydroxyapatite nanoparticles as phosphorus fertilizer: Potentials, challenges and effects on plants, Environ. Technol. Innov. 19 (2020) 100869. https://doi.org/10.1016/J.ETI.2020.100869.

[89] A.B. Morales-Díaz, H. Ortega-Ortíz, A. Juárez-Maldonado, G. Cadenas-Pliego, S. González-Morales, A. Benavides-Mendoza, Application of nanoelements in plant nutrition and its impact in ecosystems, ANSNN. 8 (2017) 013001. https://doi.org/10.1088/2043-6254/8/1/013001.

[90] N. Kottegoda, I. Munaweera, N. Madusanka, V. Karunaratne, A green slow-release fertilizer composition based on urea-modified hydroxyapatite nanoparticles encapsulated wood, 2011. http://re.indiaenvironmentportal.org.in/files/wood.pdf (accessed September 21, 2019).

[91] S. GYPSER, D. FREESE, Phosphorus release from vivianite and hydroxyapatite by organic and inorganic compounds, Pedosphere. 30 (2020) 190–200. https://doi.org/10.1016/S1002-0160(20)60004-2.

[92] K. Rop, D. Mbui, G.N. Karuku, I. Michira, N. Njomo, Characterization of water hyacinth cellulose-g-poly(ammonium acrylate-co-acrylic acid)/nano-hydroxyapatite polymer hydrogel composite for potential agricultural application, Results Chem. 2 (2020) 100020. https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2019.100020.

[93] A. Vahdat, B. Ghasemi, M. Yousefpour, Mechanical properties of the hydroxyapatite and magnetic nanocomposite of hydroxyapatite adsorbents, South African J. Chem. Eng. 33 (2020) 90–94. https://doi.org/10.1016/J.SAJCE.2020.05.007.

[94] A.F. Ali, Z.A. Alrowaili, E.M. El-Giar, M.M. Ahmed, A.M. El-Kady, Novel green synthesis of hydroxyapatite uniform nanorods via microwave-hydrothermal route using licorice root extract as template, Ceram. Int. 47 (2021) 3928–3937. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.09.256.

[95] N. Kottegoda, I. Munaweera, A green slow-release fertilizer composition based on urea-modified hydroxyapatite nanoparticles encapsulated wood RESEARCH COMMUNICATIONS A green slow-release fertilizer composition based on urea-modified hydroxyapatite nanoparticles encapsulated wood, (2011).

[96] D. Montalvo, M.J. McLaughlin, F. Degryse, Efficacy of Hydroxyapatite Nanoparticles as Phosphorus Fertilizer in Andisols and Oxisols, Soil Sci. Soc. Am. J. 79 (2015) 551–558. https://doi.org/10.2136/SSSAJ2014.09.0373.

[97] M.B. Taşkın, Ö. Şahin, H. Taskin, O. Atakol, A. Inal, A. Gunes, Effect of synthetic nano-hydroxyapatite as an alternative phosphorus source on growth and phosphorus nutrition of lettuce (Lactuca sativa L.) plant, Https://Doi.Org/10.1080/01904167.2018.1433836. 41 (2018) 1148–1154. https://doi.org/10.1080/01904167.2018.1433836.

[98] A. Priyam, R.K. Das, A. Schultz, P.P. Singh, A new method for biological synthesis of agriculturally relevant nanohydroxyapatite with elucidated effects on soil bacteria, Sci. Rep. 9 (2019) 1–14. https://doi.org/10.1038/s41598-019-51514-0.

[99] L. Marchiol, A. Filippi, A. Adamiano, L.D. Esposti, M. Iafisco, A. Mattiello, E. Petrussa, E. Braidot, Influence of hydroxyapatite nanoparticles on germination and plant metabolism of tomato (Solanum lycopersicum L.): Preliminary evidence, Agronomy. 9 (2019). https://doi.org/10.3390/agronomy9040161.

[100] M.R. Al-Mamun, M.R. Hasan, M.S. Ahommed, M.S. Bacchu, M.R. Ali, M.Z.H. Khan, Nanofertilizers towards sustainable agriculture and environment, Environ. Technol. Innov. 23 (2021) 101658. https://doi.org/10.1016/J.ETI.2021.101658.

[101] K. Rop, G.N. Karuku, D. Mbui, I. Michira, N. Njomo, Formulation of slow release NPK fertilizer (cellulose-graft-poly(acrylamide)/nano-hydroxyapatite/soluble fertilizer) composite and evaluating its N mineralization potential, Ann. Agric. Sci. 63 (2018) 163–172. https://doi.org/10.1016/J.AOAS.2018.11.001.

[102] L. Xiong, F. Sciences, Tailoring Hydroxyapatite (HA) Nanoparticles as a Phosphorus (P) Fertiliser in Soils, (2018).

[103] N. Madusanka, C. Sandaruwan, N. Kottegoda, D. Sirisena, I. Munaweera, A. De Alwis, V. Karunaratne, G.A.J. Amaratunga, Urea–hydroxyapatite-montmorillonite nanohybrid

composites as slow release nitrogen compositions, Appl. Clay Sci. 150 (2017) 303–308. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2017.09.039.

[104] M. Bohner, B.L.G. Santoni, N. Döbelin, β-tricalcium phosphate for bone substitution: Synthesis and properties, Acta Biomater. 113 (2020) 23–41. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2020.06.022.

[105] J. Heughebaert, G. Montel, J. Heughebaert, G.M. Étude, Étude de l ' évolution de l ' orthophosphate tricalcique non cristallin en phosphate apatitique à la faveur d ' une réaction chimique , à température ordinaire To cite this version : HAL Id : jpa-00244227, (2008).

[106] D.S. Metsger, T.D. Driskell, J.R. Paulsrud, Tricalcium phosphate ceramic--a resorbable bone implant: review and current status, J. Am. Dent. Assoc. 105 (1982) 1035–1038. https://doi.org/10.14219/JADA.ARCHIVE.1982.0408.

[107] B. Dickens, L.W. Schroeder, W.E. Brown, Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing impurity in β-Ca3(PO4)2. The crystal structure of pure β-Ca3(PO4)2, J. Solid State Chem. 10 (1974) 232–248. https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90030-9.

[108] M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama, A. Hoshikawa, Crystal structure analysis of β-tricalcium phosphate Ca3(PO4)2 by neutron powder diffraction, J. Solid State Chem. 175 (2003) 272–277. https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00279-2.

[109] L. Obadia, P. Deniard, B. Alonso, T. Rouillon, S. Jobic, J. Guicheux, M. Julien, D. Massiot, B. Bujoli, J.M. Bouler, Effect of sodium doping in β-tricalcium phosphate on its structure and properties, Chem. Mater. 18 (2006) 1425–1433. https://doi.org/10.1021/CM052135F/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM052135FN00001.GIF.

[110] K. Matsunaga, T. Kubota, K. Toyoura, A. Nakamura, First-principles calculations of divalent substitution of Ca2+ in tricalcium phosphates, Acta Biomater. 23 (2015) 329–337. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2015.05.014.

[111] M. Gallo, B. Le Gars Santoni, T. Douillard, F. Zhang, L. Gremillard, S. Dolder, W. Hofstetter, S. Meille, M. Bohner, J. Chevalier, S. Tadier, Effect of grain orientation and magnesium doping on β-tricalcium phosphate resorption behavior, Acta Biomater. 89 (2019) 391–402. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2019.02.045.

[112] M. Frasnelli, V.M. Sglavo, Effect of Mg2+ doping on beta–alpha phase transition in tricalcium phosphate (TCP) bioceramics, Acta Biomater. 33 (2016) 283–289. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2016.01.015.

[113] S. Kannan, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, S. Pina, P.M.C. Torres, J.M.F. Ferreira, Synthesis and structural characterization of strontium- and magnesium-co-substituted β-tricalcium phosphate, Acta Biomater. 6 (2010) 571–576. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2009.08.009.

[114] R.A. Terpstra, F.C.M. Driessens, H.G. Schaeken, R.M.H. Verbeeck, The Whitlockite Phase in the system CaO?P2O5?MgO at 1000°C, Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie. 507 (1983) 206–212. https://doi.org/10.1002/ZAAC.19835071226.

[115] L.L. Hench, Bioceramics, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 1705–1728. https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1998.TB02540.X.

[116] R.G. Carrodeguas, S. De Aza, α-Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications, Acta Biomater. 7 (2011) 3536–3546. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2011.06.019.

[117] R.Z. LeGeros, Formation and transformation of calcium phosphates: Relevance to vascular calcification, Z. Kardiol. 90 (2001) 116–124. https://doi.org/10.1007/S003920170032/METRICS.

[118] R.Z. LeGeros, Biological and Synthetic Apatites, Hydroxyapatite Relat. Mater. (2017) 3–28. https://doi.org/10.1201/9780203751367-1.

[119] D.S. Metsger, T.D. Driskell, J.R. Paulsrud, Tricalcium phosphate ceramic--a resorbable bone implant: review and current status, J. Am. Dent. Assoc. 105 (1982) 1035–1038. https://doi.org/10.14219/JADA.ARCHIVE.1982.0408.

[120] L. Obadia, Synthèse et caractérisation de phosphates de calcium d'intérêt biologique : structure et propriétés de phosphates tricalciques β dopés au sodium : formation d'apatites non stoechiométriques par hydrolyse de phosphate dicalcique dihydraté, (2004).

[121] R.F. Ellinger, E.B. Nery, K.L. Lynch, Histological assessment of periodontal osseous defects following implantation of hydroxyapatite and biphasic calcium phosphate

ceramics: a case report, Int. J. Periodontics Restorative Dent. 6 (1986) 22–33. https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/3015813/ (accessed July 20, 2024).

[122] M. Ebrahimi, M.G. Botelho, S. V. Dorozhkin, Biphasic calcium phosphates bioceramics (HA/TCP): Concept, physicochemical properties and the impact of standardization of study protocols in biomaterials research, Mater. Sci. Eng. C. 71 (2017) 1293–1312. https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2016.11.039.

[123] G. Daculsi, S. Baroth, R. LeGeros, 20 years of Biphasic Calcium Phosphate Bioceramics Development and Applications, (2009) 45–58. https://doi.org/10.1002/9780470584354.CH5.

[124] S.E. Lobo, T.L. Arinzeh, Biphasic Calcium Phosphate Ceramics for Bone Regeneration and Tissue Engineering Applications, Materials (Basel). 3 (2010) 815. https://doi.org/10.3390/MA3020815.

[125] G. Daculsi, J.M. Bouler, R.Z. Legeros, Adaptive crystal formation in normal and pathological calcifications in synthetic calcium phosphate and related biomaterials, Int. Rev. Cytol. 172 (1997) 129–191. https://doi.org/10.1016/S0074-7696(08)62360-8.

[126] G. Daculsi, R.Z. Legeros, E. Nery, K. Lynch, B. Kerebel, Transformation of biphasic calcium phosphate ceramics in vivo: ultrastructural and physicochemical characterization, J. Biomed. Mater. Res. 23 (1989) 883–894. https://doi.org/10.1002/JBM.820230806.

[127] M. Descamps, L. Boilet, G. Moreau, A. Tricoteaux, J. Lu, A. Leriche, V. Lardot, F. Cambier, Processing and properties of biphasic calcium phosphates bioceramics obtained by pressureless sintering and hot isostatic pressing, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 1263–1270. https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2012.12.020.

[128] G. W. Brindley; G. Brown, Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification, Cryst. Struct. Clay Miner. Their X-Ray Identif. (1980). https://doi.org/10.1180/MONO-5.

[129] R.E. Grim, Clay Mineralogy -, (1953). https://books.google.co.ma/books/about/Clay_Mineralogy.html?id=Xk9RAAAAMAAJ&redir_esc=y (accessed July 20, 2024).

[130] S. Caillere, S. Henin, Clay minerals. II. Classification and nomenclature., (1982).

http://www.cabdirect.org/abstracts/19821973297.html (accessed July 20, 2024).

[131] A. El Gaidoumi, Étude De L'Élimination Du Phénol En Milieu Aqueux Par Procédés D'Adsorption Et Oxydation Catalytique, THESE Dr. Sidi Mohammed Ben Abdellah Fac. (2017) 2016–2017.

[132] A. Jamil, O.P. Ching, A.M. Shariff, Mixed matrix hollow fibre membrane comprising polyetherimide and modified montmorillonite with improved filler dispersion and CO2/CH4 separation performance, Appl. Clay Sci. 143 (2017) 115–124. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2017.03.017.

[133] M. Ricq-de Bouard, Pedro (G.). — La classification des minéraux argileux (phyllosilicares)., Rev. Géographie Alp. 53 (1965) 708–711.

[134] D. Bhardwaj, M. Sharma, P. Sharma, R. Tomar, Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer, J. Hazard. Mater. 227–228 (2012) 292–300. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2012.05.058.

[135] S. Sarkar, S. Das, S. Paul, S. Polley, R. Burman, S.S. Chaudhuri, Multi-level image segmentation based on fuzzy - Tsallis entropy and differential evolution, IEEE Int. Conf. Fuzzy Syst. (2013). https://doi.org/10.1109/FUZZ-IEEE.2013.6622406.

[136] I. Binner, S. Dultz, M. Schellhorn, M.K. Schenk, Potassium adsorption and release properties of clays in peat-based horticultural substrates for increasing the cultivation safety of plants, Appl. Clay Sci. 145 (2017) 28–36. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2017.05.013.

[137] V.M. Boddu, K. Abburi, J.L. Talbott, E.D. Smith, R. Haasch, Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent, Water Res. 42 (2008) 633–642. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.08.014.

[138] B. Sarkar, R. Naidu, M.M. Rahman, M. Megharaj, Y. Xi, Organoclays reduce arsenic bioavailability and bioaccessibility in contaminated soils, J. Soils Sediments. 12 (2012) 704–712. https://doi.org/10.1007/S11368-012-0487-Z/METRICS.

[139] P. Kumararaja, K.M. Manjaiah, S.C. Datta, B. Sarkar, Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite: Synthesis, characterisation, equilibrium study and plant growth experiment, Appl. Clay Sci. 137 (2017) 115–122.

https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2016.12.017.

[140] V.A. Drits, S. Guggenheim, B. Zviagina, T. Kogure, Structures of the 2:1 layers of pyrophyllite and talc, Clays Clay Miner. 60 (2012) 574–587. https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600603.

[141] M.A. Ali, H.A.M. Ahmed, H.M. Ahmed, M. Hefni, Pyrophyllite: An Economic Mineral for Different Industrial Applications, Appl. Sci. 2021, Vol. 11, Page 11357. 11 (2021) 11357. https://doi.org/10.3390/APP112311357.

[142] A.A. Pradhan, M. Das, S. Goswami, A. Amitabh Pradhan, Economic Potential of Pyrophyllite Deposits of Keonjhar as Industrial Mineral, Spec. Publ. Geol. 13 (2015) 86–90. https://www.researchgate.net/publication/317090172 (accessed June 4, 2023).

[143] S.K. Jena, S. Singh, D.S. Rao, N. Dhawan, P.K. Misra, B. Das, Characterization and removal of iron from pyrophyllite ore for industrial applications, Miner. Metall. Process. 32 (2015) 102–110. https://doi.org/10.1007/BF03402427/METRICS.

[144] E. Hasanbegović, J. Huremović, S. Žero, Adsorption capacity of nitrate from artificial fertilizers and soil on pyrophyllite, Int. J. Environ. Sci. Technol. 18 (2021) 3731–3738. https://doi.org/10.1007/S13762-021-03135-2/METRICS.

[145] ADOUAR IMANE ; LACHKAR Mohammed ; RAKIB SOUAD ; EL BALI BRAHIM, Brevet D ’ Invention: Nouveau nanocomposite fertilisant à libération lente et son procédé de préparation, 59 (2023) 15–17.

[146] M.J. Adamović, M.D. Stojanović, M.M. Harbinja, M.D. Maslovarić, A.S. Bočarov-Stančić, L.L. Pezo, H.(Bih, EFFICIENCY INVESTIGATION OF THE USE OF PYROPHYLLITE IN ENSILING MAIZE PLANT, Food Feed Res. 47 (2020) 109–118. https://doi.org/10.5937/FFR47-29445.

[147] S. Mukherjee, The Science of Clays, 2013. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6683-9.

[148] C.P. Witte, Urea metabolism in plants, Plant Sci. 180 (2011) 431–438. https://doi.org/10.1016/J.PLANTSCI.2010.11.010.

[149] W.R. Raun, G. V. Johnson, Improving Nitrogen Use Efficiency for Cereal Production, Agron. J. 91 (1999) 357–363. https://doi.org/10.2134/AGRONJ1999.00021962009100030001X.

[150] V.J. Kilmer, Chapter 9 Minerals and Agriculture, Stud. Environ. Sci. 3 (1979) 515–558. https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)71070-7.

[151] A.R. Dobermann, Nitrogen Use Efficiency-State of the Art, (2005). https://digitalcommons.unl.edu/agronomyfacpub (accessed June 20, 2023).

[152] M.K. Kottke, H.R. Chueh, C.T. Rhodes, Comparison of Disintegrant and Binder Activity of Three Corn Starch Products, Http://Dx.Doi.Org/10.3109/03639049209038758. 18 (2008) 2207–2223. https://doi.org/10.3109/03639049209038758.

[153] S. Wu, L.J. Mickley, D.J. Jacob, D. Rind, D.G. Streets, Effects of 2000–2050 changes in climate and emissions on global tropospheric ozone and the policy-relevant background surface ozone in the United States, J. Geophys. Res. Atmos. 113 (2008). https://doi.org/10.1029/2007JD009639.

[154] U. Bröckel, C. Hahn, Product Design of Solid Fertilizers, Chem. Eng. Res. Des. 82 (2004) 1453–1457. https://doi.org/10.1205/CERD.82.11.1453.52039.

[155] M. Guo, M. Liu, F. Zhan, L. Wu, Preparation and Properties of a Slow-Release Membrane-Encapsulated Urea Fertilizer with Superabsorbent and Moisture Preservation, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 4206–4211. https://doi.org/10.1021/IE0489406.

[156] H.S. Thind, B. Singh, R.P.S. Pannu, Y. Singh, V. Singh, R.K. Gupta, G. Singh, A. Kumar, M. Vashistha, Managing neem (Azadirachta indica)-coated urea and ordinary urea in wheat (Triticum aestivum) for improving nitrogen-use efficiency and high yields, Indian J. Agric. Sci. 80 (2010) 960–964.

[157] W.J. Mulder, R.J.A. Gosselink, M.H. Vingerhoeds, P.F.H. Harmsen, D. Eastham, Lignin based controlled release coatings, Ind. Crops Prod. 34 (2011) 915–920. https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2011.02.011.

[158] B. Azeem, K. Kushaari, Z.B. Man, A. Basit, T.H. Thanh, Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer, J. Control. Release. 181 (2014) 11–21. https://doi.org/10.1016/J.JCONREL.2014.02.020.

[159] M.M.S. Choi, A. Meisen, Sulfur coating of urea in shallow spouted beds, Chem. Eng. Sci. 52 (1997) 1073–1086. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00377-6.

[160] L. Taiz, E. Zeiger, I.M. Møller, A. Murphy, Plant physiology and development:6th revised edition, 2014. https://www.taylorfrancis.com/books/9780429961106/chapters/10.4324/9780429492556-8.

[161] P. Calvo, L. Nelson, J.W. Kloepper, Agricultural uses of plant biostimulants, Plant Soil. 383 (2014) 3–41. https://doi.org/10.1007/S11104-014-2131-8/TABLES/1.

[162] M. Tegeder, Transporters for amino acids in plant cells: Some functions and many unknowns, Curr. Opin. Plant Biol. 15 (2012) 315–321. https://doi.org/10.1016/J.PBI.2012.02.001.

[163] M. Tegeder, D. Rentsch, Uptake and Partitioning of Amino Acids and Peptides, Mol. Plant. 3 (2010) 997–1011. https://doi.org/10.1093/MP/SSQ047.

[164] M.K. Souri, Aminochelate fertilizers: The new approach to the old problem; a review, Open Agric. 1 (2016) 118–123. https://doi.org/10.1515/OPAG-2016-0016/MACHINEREADABLECITATION/RIS.

[165] A.A. Amin, F.A.E. Gharib, M. El-Awadi, E.S.M. Rashad, Physiological response of onion plants to foliar application of putrescine and glutamine, Sci. Hortic. (Amsterdam). 129 (2011) 353–360. https://doi.org/10.1016/J.SCIENTA.2011.03.052.

[166] A.L. Garcia, R. Madrid, V. Gimeno, W.M. Rodriguez-Ortega, N. Nicolas, F. Garcia-Sanchez, The effects of amino acids fertilization incorporated to the nutrient solution on mineral composition and growth in tomato seedlings, Spanish J. Agric. Res. 9 (2011) 852–861. https://doi.org/10.5424/SJAR/20110903-399-10.

[167] A.A. Ghoname, A.M. El-Bassiouny, A.M.R. Abdel-Mawgoud, W.A. El-Tohamy, N. Gruda, Einfluss von Phosphordüngungsstufen und Verwendung von Aminosäuren auf Wachstum, Ertrag und Auftreten von Blütenendfäule in Paprika, Gesunde Pflanz. 64 (2012) 29–37. https://doi.org/10.1007/S10343-012-0272-3/METRICS.

[168] M.K. Souri, M. Naiji, M. Aslani, Effect of Fe-Glycine Aminochelate on Pod Quality and Iron Concentrations of Bean (Phaseolus vulgaris L.) Under Lime Soil Conditions, Https://Doi.Org/10.1080/00103624.2017.1421655. 49 (2018) 215–224. https://doi.org/10.1080/00103624.2017.1421655.

[169] A.J. Keutgen, E. Pawelzik, Contribution of amino acids to strawberry fruit quality and

their relevance as stress indicators under NaCl salinity, Food Chem. 111 (2008) 642–647. https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2008.04.032.

[170] M.S. Sadak, M.T. Abdelhamid, U. Schmidhalter, Efecto de la aplicación foliar de aminoácidos sobre el rendimiento y parámetros fisiológicos en plantas de haba irrigadas con agua de mar, Acta Biol. Colomb. 20 (2015) 141–152. https://doi.org/10.15446/ABC.V20N1.42865.

[171] D.L. Jones, J.R. Healey, V.B. Willett, J.F. Farrar, A. Hodge, Dissolved organic nitrogen uptake by plants—an important N uptake pathway?, Soil Biol. Biochem. 37 (2005) 413–423. https://doi.org/10.1016/J.SOILBIO.2004.08.008.

[172] J. Öhlund, T. Näsholm, Regulation of organic and inorganic nitrogen uptake in Scots pine (Pinus sylvestris) seedlings, Tree Physiol. 24 (2004) 1397–1402. https://doi.org/10.1093/TREEPHYS/24.12.1397.

[173] D. Lipson, T. Näsholm, The unexpected versatility of plants: Organic nitrogen use and availability in terrestrial ecosystems, Oecologia. 128 (2001) 305–316. https://doi.org/10.1007/S004420100693/METRICS.

[174] O. Forsum, H. Svennerstam, U. Ganeteg, T. Näsholm, Capacities and constraints of amino acid utilization in Arabidopsis, New Phytol. 179 (2008) 1058–1069. https://doi.org/10.1111/J.1469-8137.2008.02546.X.

[175] P. Walch-Liu, L.H. Liu, T. Remans, M. Tester, B.G. Forde, Evidence that l -Glutamate Can Act as an Exogenous Signal to Modulate Root Growth and Branching in Arabidopsis thaliana, Plant Cell Physiol. 47 (2006) 1045–1057. https://doi.org/10.1093/PCP/PCJ075.

[176] D.A. Lipson, T.K. Raab, S.K. Schmidt, R.K. Monson, Variation in competitive abilities of plants and microbes for specific amino acids, Biol. Fertil. Soils. 29 (1999) 257–261. https://doi.org/10.1007/S003740050550/METRICS.

[177] T. Näsholm, K. Kielland, U. Ganeteg, Uptake of organic nitrogen by plants, New Phytol. 182 (2009) 31–48. https://doi.org/10.1111/J.1469-8137.2008.02751.X.

[178] X.L. Wang, J. Ye, P.G. Perez, D.M. Tang, D.F. Huang, The impact of organic farming on the soluble organic nitrogen pool in horticultural soil under open field and greenhouse conditions: a case study, Soil Sci. Plant Nutr. 59 (2013) 237–248.

https://doi.org/10.1080/00380768.2013.770722.

[179] J. Wu, S. Chen, Y. Ruan, W. Gao, Combinatorial Effects of Glycine and Inorganic Nitrogen on Root Growth and Nitrogen Nutrition in Maize (Zea mays L.), Sustain. 2023, Vol. 15, Page 14122. 15 (2023) 14122. https://doi.org/10.3390/SU151914122.

[180] H.A. Baqir, N.H. Zeboon, A.A.J. Al-Behadili, The role and importance of amino acids within plants: A review, Plant Arch. 19 (2019) 1402–1410.

[181] F. Zargar Shooshtari, M.K. Souri, M.R. Hasandokht, S.K. Jari, Glycine mitigates fertilizer requirements of agricultural crops: case study with cucumber as a high fertilizer demanding crop, Chem. Biol. Technol. Agric. 7 (2020) 1–10. https://doi.org/10.1186/S40538-020-00185-5/TABLES/4.

[182] A. V H, M. Lakhera, I. Manjubala, U. Narendra Kumar, Solid state synthesis and characterization of calcium phosphate for biomedical application, Int. J. ChemTech Res. CODEN. 8 (2015) 264–267.

[183] T.K. Achar, A. Bose, P. Mal, Mechanochemical synthesis of small organic molecules, Beilstein J. Org. Chem. 13186. 13 (2017) 1907–1931. https://doi.org/10.3762/BJOC.13.186.

[184] T.D. Shen, C.C. Koch, T.L. McCormick, R.J. Nemanich, J.Y. Huang, J.G. Huang, The structure and property characteristics of amorphous/nanocrystalline silicon produced by ball milling, J. Mater. Res. 10 (1995) 139–148. https://doi.org/10.1557/JMR.1995.0139.

[185] R.B. Schwarz, Introduction to the viewpoint set on: Mechanical alloying, Scr. Mater. 34 (1996) 1–4. https://doi.org/10.1016/1359-6462(95)00463-7.

[186] K.C.B. Yeong, J. Wang, S.C. Ng, Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO4, Biomaterials. 22 (2001) 2705–2712. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00257-X.

[187] A. Sharifah, S. Iis, H. Mohd, R. Singh, Mechanochemical synthesis of nanosized hydroxyapatite powder and its conversion to dense bodies, Mater. Sci. Forum. 694 (2011) 118–122. https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.694.118.

[188] G. Huang, C.H. Lu, H.H. Yang, Magnetic Nanomaterials for Magnetic Bioanalysis, Nov. Nanomater. Biomed. Environ. Energy Appl. (2019) 89–109. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814497-8.00003-5.

[189] S. Ebrahimi, C.S.S. Mohd Nasri, S.E. Bin Arshad, Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite powders using Response Surface Methodology (RSM), PLoS One. 16 (2021). https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0251009.

[190] J. Chen, Y. Wang, X. Chen, L. Ren, C. Lai, W. He, Q. Zhang, A simple sol-gel technique for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic powders, Mater. Lett. 65 (2011) 1923–1926. https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2011.03.076.

[191] G. Velu, B. Gopal, Preparation of nanohydroxyapatite by a Sol-Gel method using alginic acid as a complexing agent, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 2207–2211. https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2009.03221.X.

[192] H. Eshtiagh-Hosseini, M.R. Housaindokht, M. Chahkandi, Effects of parameters of sol–gel process on the phase evolution of sol–gel-derived hydroxyapatite, Mater. Chem. Phys. 106 (2007) 310–316. https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2007.06.002.

[193] M.F. Hsieh, L.H. Perng, T.S. Chin, H.G. Perng, Phase purity of sol–gel-derived hydroxyapatite ceramic, Biomaterials. 22 (2001) 2601–2607. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00448-8.

[194] M.H. Santos, M. De Oliveira, L. Palhares, F. Souza, H.S. Mansur, L. Vasconcelos, Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process, Mater. Res. 7 (2004) 625–630. https://doi.org/10.1590/S1516-14392004000400017.

[195] A.K. Nayak, Hydroxyapatite Synthesis Methodologies: An Overview, Int. J. ChemTech Res. CODEN. 2 (n.d.) 903–907.

[196] U.M.D.E.C.D.E. Los, No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における 健康関連指標に関する共分散構造分析Title, n.d.

[197] E. Gaidoumi, A. El Gaidoumi, A.C. Benabdallah, A. Lahrichi, A. Kherbeche, Adsorption du Phénol en Milieu Aqueux par une Pyrophyllite Marocaine Brute et Traitée (Adsorption of Phenol in Aqueous Medium by a Raw and Treated Moroccan Pyrophyllite), J. Mater. Environ. Sci. 6 (2015) 2247–2259.

[198] S. Haffane, O. Achak, T. Chafik, Etude de l ' effet de purification et de modification d ' une argile locale sur les propriétés structurales et texturales (Investigation of the effect

of purification and modification of a local clay on its structural and textural properties), J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016) 525–530.

[199] S. Sorieul, Étude des effets d ’ irradiation dans les montmorillonites . Application au stockage des déchets radioactifs ., (2003) 279.

[200] Procede de purification d’une argile, (2005).

[201] C.F. Holder, R.E. Schaak, Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials, ACS Nano. 13 (2019) 7359–7365. https://doi.org/10.1021/ACSNANO.9B05157/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2019-051577_0009.GIF.

[202] H.M.N. Iqbal, M. Bilal, T.A. Nguyen, Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications, Nano-Bioremediation Fundam. Appl. (2021) 1–594. https://doi.org/10.1016/C2020-0-00522-0.

[203] C. Suryanarayana, M.G. Norton, X-Ray Diffraction, (1998). https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4.

[204] H. Klug, L. Alexander, X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, Willey, New York, EUA. (1974) 992. https://www.wiley.com/en-us/X-Ray+Diffraction+Procedures%3A+For+Polycrystalline+and+Amorphous+Materials%2C+2nd+Edition-p-9780471493693 (accessed May 19, 2024).

[205] R. Jenkins, R.L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, Introd. to X-ray Powder Diffractometry. (1996). https://doi.org/10.1002/9781118520994.

[206] B.H. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, 2005. https://doi.org/10.1002/0470011149.

[207] S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra, Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization, 2017.

[208] Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications - Barbara H. Stuart - Google Livres, (n.d.). https://books.google.co.ma/books?hl=fr&lr=&id=xQVog8RrJKcC&oi=fnd&pg=PR5&dq=B.+Stuart.+Infrared+spectroscopy.+J.+Wiley+%26+Sons,+Chichester+(Royaume+Uni),+2004,+1-2.&ots=LHcPdt8JNl&sig=nuWigPjsvERu2eu-

bNljaAecSB0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (accessed June 8, 2023).

[209] E. Knözinger, P. R. Griffiths, J. A. de Haseth: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Vol. 83 aus der Reihe: Chemical Analysis—A Series of Monographs of Analytical Chemistry and Its Applications, John Wiley + Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1986. 656 Seiten, Preis: £ 76.75., Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie. 90 (1986) 1240–1241. https://doi.org/10.1002/BBPC.19860901224.

[210] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis, Scanning Electron Microsc. X-Ray Microanal. (2017) 1–550. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9/COVER.

[211] J. Lao, Université blaise pascal, (2007).

[212] P.J. Goodhew, J. Humphreys, J. Humphreys, Electron Microscopy and Analysis, Electron Microsc. Anal. (2000). https://doi.org/10.1201/9781482289343.

[213] C.E. Elhassani, Y. Essamlali, M. Aqlil, A.M. Nzenguet, I. Ganetri, M. Zahouily, Urea-impregnated HAP encapsulated by lignocellulosic biomass-extruded composites: A novel slow-release fertilizer, Environ. Technol. Innov. 15 (2019) 100403. https://doi.org/10.1016/J.ETI.2019.100403.

[214] E.M. Basova, M.A. Bulanova, V.M. Ivanov, Photometric detection of urea in natural waters, Moscow Univ. Chem. Bull. 66 (2011) 345–350. https://doi.org/10.3103/S0027131411060022/METRICS.

[215] W.M. Yang, R.L. Boles, T.P. Mawhinney, Determination of phosphorus in fertilizers by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, J. AOAC Int. 85 (2002) 1241–1246. https://doi.org/10.1093/JAOAC/85.6.1241.

[216] Y. Rey, Y. Rey, C. Costes, LA PHYSIOLOGIE DE LA TOMATE,ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE, INRA, SEI,VERSAILLES, 1965.

[217] D. Cordell, J.O. Drangert, S. White, The story of phosphorus: Global food security and food for thought, Glob. Environ. Chang. 19 (2009) 292–305. https://doi.org/10.1016/J.GLOENVCHA.2008.10.009.

[218] J.; Gilbert, D. Gowing, Wallace, Hilary, Available soil phosphorus in semi-natural grasslands: assessment methods and community tolerances Journal Item How to cite, (n.d.). https://doi.org/10.1016/j.biocon.2009.01.018.

[219] M. Hedley, M. McLaughlin, Reactions of phosphate fertilizers and by-products in soils., Phosphorus Agric. Environ. (2005) 181–252.

[220] A. Wang, H. Yin, D. Liu, H. Wu, Y. Wada, M. Ren, Y. Xu, T. Jiang, X. Cheng, Effects of organic modifiers on the size-controlled synthesis of hydroxyapatite nanorods, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 3311–3316. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2006.07.025.

[221] G.S. Kumar, E.K. Girija, A. Thamizhavel, Y. Yokogawa, S.N. Kalkura, Synthesis and characterization of bioactive hydroxyapatite-calcite nanocomposite for biomedical applications, J. Colloid Interface Sci. 349 (2010) 56–62. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2010.05.038.

[222] D. Choi, P.N. Kumta, An Alternative Chemical Route for the Synthesis and Thermal Stability of Chemically Enriched Hydroxyapatite, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 444–449. https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2005.00738.X.

[223] C.J. Liao, F.H. Lin, K.S. Chen, J.S. Sun, Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere, Biomaterials. 20 (1999) 1807–1813. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00076-9.

[224] J.H. Kim, S.H. Kim, H.K. Kim, T. Akaike, S.C. Kim, Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods, J. Biomed. Mater. Res. 62 (2002) 600–612. https://doi.org/10.1002/JBM.10280.

[225] S.J. Gadaleta, R. Mendelsohn, E.L. Paschalis, N.P. Camacho, F. Betts, A.L. Boskey, Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Synthetic and Biological Apatites, Miner. Scale Form. Inhib. (1995) 283–294. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1400-2_23.

[226] W.E. Klee, G. Engel, I.R. spectra of the phosphate ions in various apatites, J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 1837–1843. https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80590-5.

[227] C.B. Baddiel, E.E. Berry, Spectra structure correlations in hydroxy and fluorapatite, Spectrochim. Acta. 22 (1966) 1407–1416. https://doi.org/10.1016/0371-1951(66)80133-9.

[228] B.O. Fowler, Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution, Inorg. Chem. 13 (1974) 194–207. https://doi.org/10.1021/IC50131A039/ASSET/IC50131A039.FP.PNG_V03.

[229] F. Bakan, O. Laçin, H. Sarac, A novel low temperature sol-gel synthesis process for thermally stable nano crystalline hydroxyapatite, Powder Technol. 233 (2013) 295–302. https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2012.08.030.

[230] T.K. Anee, M. Ashok, M. Palanichamy, S.N. Kalkura, A novel technique to synthesize hydroxyapatite at low temperature, Mater. Chem. Phys. 80 (2003) 725–730. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00116-0.

[231] T. Anee Kuriakose, S.N. Kalkura, M. Palanichamy, D. Arivuoli, K. Dierks, G. Bocelli, C. Betzel, Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol-based sol-gel technique at low temperature, J. Cryst. Growth. 263 (2004) 517–523. https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2003.11.057.

[232] C. Ergun, Effect of Ti ion substitution on the structure of hydroxylapatite, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 2137–2149. https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2008.03.007.

[233] R. Kumar, K. Dev, Effects of Chemical Fertilizers on Human Health and Environment: A Review, Int. Adv. Res. J. Sci. Eng. Technol. ISO. 3297 (2007). https://doi.org/10.17148/IARJSET.2017.4636.

[234] L. Zhang, C. Yan, Q. Guo, J. Zhang, J. Ruiz-Menjivar, The impact of agricultural chemical inputs on environment: Global evidence from informetrics analysis and visualization, Int. J. Low-Carbon Technol. 13 (2018) 338–352. https://doi.org/10.1093/ijlct/cty039.

[235] Chandini, R. Kumar, R. Kumar, O. Prakash, The Impact of Chemical Fertilizers on our Environment and Ecosystem InBook: Research Trends in Environmental Science Chapter 5, Res. Trends Environ. Sci. 4 (2019) 69–86. https://www.researchgate.net/publication/331132826.

[236] L.F. Fraceto, R. Grillo, G.A. de Medeiros, V. Scognamiglio, G. Rea, C. Bartolucci, Nanotechnology in agriculture: Which innovation potential does it have?, Front. Environ. Sci. 4 (2016) 20. https://doi.org/10.3389/FENVS.2016.00020/BIBTEX.

[237] X. He, H. Deng, H. min Hwang, [13] The current application of nanotechnology in food and agriculture, J. Food Drug Anal. 27 (2019) 1–21. https://doi.org/10.1016/J.JFDA.2018.12.002.

[238] A. Nongbet, A.K. Mishra, Y.K. Mohanta, S. Mahanta, M.K. Ray, M. Khan, K.H. Baek,

I. Chakrabartty, Nanofertilizers: A Smart and Sustainable Attribute to Modern Agriculture, Plants. 11 (2022). https://doi.org/10.3390/PLANTS11192587.

[239] C.M. Monreal, M. Derosa, S.C. Mallubhotla, P.S. Bindraban, C. Dimkpa, [14] Nanotechnologies for increasing the crop use efficiency of fertilizer-micronutrients, Biol. Fertil. Soils 2015 523. 52 (2015) 423–437. https://doi.org/10.1007/S00374-015-1073-5.

[240] I. Rautela, S. Upadhyay, P. Gururani, CURRENT SCENARIO AND FUTURE PERSPECTIVES OF NANOTECHNOLOGY IN SUSTAINABLE AGRICULTURE AND FOOD PRODUCTION, Artic. Plant Cell Biotechnol. Mol. Biol. (2021). https://www.researchgate.net/publication/349695069 (accessed May 19, 2023).

[241] K. Ganguly, K.T. Lim, Nanocellulose-based polymer nanohybrids and nanocomposite applications, Multifunct. Hybrid Nanomater. Sustain. Agri-Food Ecosyst. (2020) 485–504. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821354-4.00020-0.

[242] T.P. da Costa, G. Westphalen, F.B.D. Nora, B. de Zorzi Silva, G.S. da Rosa, Technical and environmental assessment of coated urea production with a natural polymeric suspension in spouted bed to reduce nitrogen losses, J. Clean. Prod. 222 (2019) 324–334. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.03.069.

[243] S. Raguraj, W.M.S. Wijayathunga, G.P. Gunaratne, R.K.A. Amali, G. Priyadarshana, C. Sandaruwan, V. Karunaratne, L.S.K. Hettiarachchi, N. Kottegoda, [18] Urea–hydroxyapatite nanohybrid as an efficient nutrient source in Camellia sinensis (L.) Kuntze (tea), J. Plant Nutr. 43 (2020) 2383–2394. https://doi.org/10.1080/01904167.2020.1771576.

[244] G.H. Abd, E.L. Aziz, A.H. Fahmy, [22]Environmental Effect of Hydroxyapatite Urea Application on Optimizing Urea Fertilizers for Wheat Plant, J.Soil Sci. Agric. Eng., Mansoura Univ. 8 (2017) 709–714.

[245] P. Bhavani, S.S. Prakash, K.M. Harinikumar, M.N. Thimmegowda, P.S. Benherlal, S.B. Yoganand, [21] Performance of Slow Release Hydroxyapatite Coated Urea Nanofertilizer on Aerobic Paddy, Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci. 9 (2020) 1320–1330. https://doi.org/10.20546/IJCMAS.2020.911.155.

[246] C. Pohshna, D.R. Mailapalli, [20] Engineered Urea-Doped Hydroxyapatite

Nanomaterials as Nitrogen and Phosphorus Fertilizers for Rice, ACS Agric. Sci. Technol. (2021) acsagscitech.1c00191. https://doi.org/10.1021/ACSAGSCITECH.1C00191.

[247] A. Walia, D. Sanadhya, [19] Synthesis, characterization of urea coated hydroxyapatite nanoparticles and their effects on seed germination in two varieties of Brassica juncea l., Int. J. Bot. Stud. 6 (2021) 1015–1020.

[248] S. Singam, A.R.A.O. Mesineni, C.H. Shilpa Chakra, Effects of formulated nano-urea hydroxyapatite slow release fertilizer composite on the physical, chemical properties, growth and yield of cyamopsis tetragonoloba (cluster beans), Asian J. Chem. 33 (2021) 159–165. https://doi.org/10.14233/AJCHEM.2021.22975.

[249] S.A. Riyajan, Y. Sasithornsonti, P. Phinyocheep, Green natural rubber-g-modified starch for controlling urea release, Carbohydr. Polym. 89 (2012) 251–258. https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2012.03.004.

[250] L. Chen, Z. Xie, X. Zhuang, X. Chen, X. Jing, Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(l-lactide), Carbohydr. Polym. 72 (2008) 342–348. https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2007.09.003.

[251] E.I. Pereira, F.B. Minussi, C.C.T. Da Cruz, A.C.C. Bernardi, C. Ribeiro, Urea-montmorillonite-extruded nanocomposites: A novel slow-release material, J. Agric. Food Chem. 60 (2012) 5267–5272. https://doi.org/10.1021/JF3001229.

[252] A. Dubey, D.R. Mailapalli, Zeolite coated urea fertilizer using different binders: Fabrication, material properties and nitrogen release studies, Environ. Technol. Innov. 16 (2019) 100452. https://doi.org/10.1016/J.ETI.2019.100452.

[253] L. Hermida, J. Agustian, Slow release urea fertilizer synthesized through recrystallization of urea incorporating natural bentonite using various binders, Environ. Technol. Innov. 13 (2019) 113–121. https://doi.org/10.1016/J.ETI.2018.11.005.

[254] C.F. Yamamoto, E.I. Pereira, L.H.C. Mattoso, T. Matsunaka, C. Ribeiro, Slow release fertilizers based on urea/urea–formaldehyde polymer nanocomposites, Chem. Eng. J. 287 (2016) 390–397. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.11.023.

[255] G. Yang, H. Zhao, Y. Liu, Z. Li, F. Gao, Q. Zhang, P. Zou, Z. Liu, M. Zhang, Slow release fertilizers based on polyphosphate/montmorillonite nanocomposites for

improving crop yield, Arab. J. Chem. 16 (2023) 104871. https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2023.104871.

[256] F. Mahdavi, S.A. Rashid, M.K. Yusop, Interkalacija uree u kaolinit za pripremu d{stroke}ubriva sa kontrolisanim oslobad{stroke}anjem, Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 20 (2014) 207–213. https://doi.org/10.2298/CICEQ121004001M.

[257] S.I. Sempeho, H.T. Kim, E. Mubofu, A. Pogrebnoi, G. Shao, A. Hilonga, Encapsulated urea-Kaolinite Nanocomposite for controlled release fertilizer formulations, J. Chem. 2015 (2015). https://doi.org/10.1155/2015/237397.

[258] A. El Gaidoumi, J.M. Doña Rodríguez, E. Pulido Melián, O.M. González-Díaz, J.A. Navío Santos, B. El Bali, A. Kherbeche, Synthesis of sol-gel pyrophyllite/TiO2 heterostructures: Effect of calcination temperature and methanol washing on photocatalytic activity, Surfaces and Interfaces. 14 (2019) 19–25. https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2018.10.003.

[259] S.K. Jena, S. Singh, D.S. Rao, N. Dhawan, P.K. Misra, B. Das, Characterization and removal of iron from pyrophyllite ore for industrial applications, Miner. Metall. Process. 32 (2015) 102–110. https://doi.org/10.1007/BF03402427.

[260] J. Zhang, J. Yan, J. Sheng, Dry grinding effect on pyrophyllite-quartz natural mixture and its influence on the structural alternation of pyrophyllite, Micron. 71 (2015) 1–6. https://doi.org/10.1016/J.MICRON.2014.12.005.

[261] R. (M.), T. (D.), Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques, Méthode Préparation Des Argiles Des Sols Pour Des Études Minéralogiques. (1974).

[262] M. Erdemoğlu, S. Erdemoğlu, F. Sayilkan, M. Akarsu, Ş. Şener, H. Sayilkan, Organo-functional modified pyrophyllite: Preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property, Appl. Clay Sci. 27 (2004) 41–52. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2003.12.005.

[263] H. Sayilkan, S. Erdemoğlu, Ş. Şener, F. Sayilkan, M. Akarsu, M. Erdemoğlu, Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions, J. Colloid Interface Sci. 275 (2004) 530–538. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.02.009.

[264] T.K. Mukhopadhyay, S. Ghatak, H.S. Maiti, Pyrophyllite as raw material for ceramic applications in the perspective of its pyro-chemical properties, Ceram. Int. 36 (2010) 909–916. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2009.10.026.

[265] S. Mohammadnejad, J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, Effects of grinding on the preg-robbing behaviour of pyrophyllite, Hydrometallurgy. 146 (2014) 154–163. https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2014.04.007.

[266] A. Nayak, Hydroxyapatite Synthesis Methodologies: An Overview, (2003).

[267] A.Y. Pataquiva Mateus, M.P. Ferraz, F.J. Monteiro, Microspheres Based on Hydroxyapatite Nanoparticles Aggregates for Bone Regeneration, Key Eng. Mater. 330–332 (2007) 243–246. https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.330-332.243.

[268] N. Kottegoda, C. Sandaruwan, G. Priyadarshana, A. Siriwardhana, U.A. Rathnayake, D. Madushanka, B. Arachchige, A.R. Kumarasinghe, D. Dahanayake, V. Karunaratne, G.A.J. Amaratunga, Urea-Hydroxyapatite Nanohybrids for Slow Release of Nitrogen, (2017). https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07781.

[269] A. Wang, D. Liu, H. Yin, H. Wu, Y. Wada, M. Ren, T. Jiang, X. Cheng, Y. Xu, Size-controlled synthesis of hydroxyapatite nanorods by chemical precipitation in the presence of organic modifiers, Mater. Sci. Eng. C. 27 (2007) 865–869. https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2006.10.001.

[270] A. El Gaidoumi, A. Chaouni Benabdallah, A. Lahrichi, A. Kherbeche, Adsorption du phénol en milieu aqueux par une pyrophyllite marocaine brute et traitée, J. Mater. Environ. Sci. 6 (2015) 2247–2259.

[271] M. De Silva, F.C. Robles Hernandez, O. Sahin, M. Ashokkumar, P.M. Ajayan, V. Karunaratne, G.A.J. Amaratunga, N. Kottegoda, A Greener Mechanochemical Approach to the Synthesis of Urea-Hydroxyapatite Nanohybrids for Slow Release of Plant Nutrients Chanaka Sandaruwan Sri Lanka Institute of Nanotechnology, (2022). https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1591563/v1.

[272] A. Mocanu, O. Cadar, P.T. Frangopol, I. Petean, G. Tomoaia, G.A. Paltinean, C.P. Racz, O. Horovitz, M. Tomoaia-Cotisel, Ion release from hydroxyapatite and substituted hydroxyapatites in different immersion liquids: in vitro experiments and theoretical

modelling study, R. Soc. Open Sci. 8 (2021). https://doi.org/10.1098/RSOS.201785.

[273] M.K. Souri, Aminochelate fertilizers: The new approach to the old problem; a review, Open Agric. 1 (2016) 118–123. https://doi.org/10.1515/OPAG-2016-0016/MACHINEREADABLECITATION/RIS.

[274] P. Marschner, Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants: Third Edition, Marschner's Miner. Nutr. High. Plants Third Ed. (2011) 1–651. https://doi.org/10.1016/C2009-0-63043-9.

[275] S.M. Shehata, H.S. Abdel-Azem, A.A. El-Yazied, A.M. El-Gizawy, Effect of foliar spraying with amino acids and seaweed extract on growth chemical constitutes, yield and its quality of celeriac plant, Eur. J. Sci. Res. 58 (2011) 257–265.

[276] M. kazem Souri, F.Y. Sooraki, M. Moghadamyar, Growth and quality of cucumber, tomato, and green bean under foliar and soil applications of an aminochelate fertilizer, Hortic. Environ. Biotechnol. 58 (2017) 530–536. https://doi.org/10.1007/S13580-017-0349-0/METRICS.

[277] W.F.A. Mosa, H.M. Ali, N.R. Abdelsalam, The utilization of tryptophan and glycine amino acids as safe alternatives to chemical fertilizers in apple orchards, Environ. Sci. Pollut. Res. 28 (2021) 1983–1991. https://doi.org/10.1007/S11356-020-10658-7.

[278] T. Ge, S. Song, P. Roberts, D.L. Jones, D. Huang, K. Iwasaki, Amino acids as a nitrogen source for tomato seedlings: The use of dual-labeled (13C, 15N) glycine to test for direct uptake by tomato seedlings, Environ. Exp. Bot. 66 (2009) 357–361. https://doi.org/10.1016/J.ENVEXPBOT.2009.05.004.

[279] Y.P. Cao, Z.K. Gao, J.T. Li, G.H. Xu, M. Wang, Effects of extraneous glutamic acid on nitrate contents and quality of Chinese chive, Acta Hortic. 856 (2010) 91–98. https://doi.org/10.17660/ACTAHORTIC.2010.856.11.

[280] A.L. Garcia, R. Madrid, V. Gimeno, W.M. Rodriguez-Ortega, N. Nicolas, F. Garcia-Sanchez, The effects of amino acids fertilization incorporated to the nutrient solution on mineral composition and growth in tomato seedlings, Spanish J. Agric. Res. 9 (2011) 852–861. https://doi.org/10.5424/SJAR/20110903-399-10.

[281] M.K. Souri, M. Hatamian, Aminochelates in plant nutrition: a review, J. Plant Nutr. 42 (2019) 67–78. https://doi.org/10.1080/01904167.2018.1549671.

[282] W.H. Lee, C.Y. Loo, A. V. Zavgorodniy, R. Rohanizadeh, High protein adsorptive capacity of amino acid-functionalized hydroxyapatite, J. Biomed. Mater. Res. - Part A. 101 A (2013) 873–883. https://doi.org/10.1002/JBM.A.34383.

[283] G.M.S. El Shafei, N.A. Moussa, Adsorption of some essential amino acids on hydroxyapatite, J. Colloid Interface Sci. 238 (2001) 160–166. https://doi.org/10.1006/JCIS.2001.7474.

[284] S. Herradi, B. El Bali, M. Khaldi, M. Lachkar, Thermal stability of a modified sol-gel derived hydroxyapatite nanopowders, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 186 (2017) 012023. https://doi.org/10.1088/1757-899X/186/1/012023.

[285] S. Herradi, B. El Bali, M. Khaldi, M. Lachkar, Thermal stability of a modified sol-gel derived hydroxyapatite nanopowders, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 186 (2017) 012023. https://doi.org/10.1088/1757-899X/186/1/012023.

[286] R. Gonzalez-McQuire, J.Y. Chane-Ching, E. Vignaud, A. Lebugle, S. Mann, Synthesis and characterization of amino acid-functionalized hydroxyapatite nanorods, J. Mater. Chem. 14 (2004) 2277–2281. https://doi.org/10.1039/B400317A.

[287] P. Solanki, A. Bhargava, H. Chhipa, N. Jain, J. Panwar, Nano-fertilizers and their smart delivery system, Nanotechnologies Food Agric. (2015) 81–101. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14024-7_4.

[288] L.L. Duan, M. Zhang, G. Liu, Z.C. Shang, Y. Yang, [Nutrient release characteristics and use efficiency of slow- and controlled release fertilizers], Ying Yong Sheng Tai Xue Bao = J. Appl. Ecol. 20 (2009) 1118–1124. https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19803169/ (accessed October 21, 2023).

[289] R.K. Sastry, H.B. Rashmi, N.H. Rao, S.M. Ilyas, Integrating nanotechnology into agri-food systems research in India: A conceptual framework, Technol. Forecast. Soc. Change. 77 (2010) 639–648. https://doi.org/10.1016/J.TECHFORE.2009.11.008.

[290] C.M. Monreal, M. Derosa, S.C. Mallubhotla, P.S. Bindraban, C. Dimkpa, Nanotechnologies for increasing the crop use efficiency of fertilizer-micronutrients, Biol. Fertil. Soils 2015 523. 52 (2015) 423–437. https://doi.org/10.1007/S00374-015-1073-5.

[291] M. Liu, R. Liang, F. Zhan, Z. Liu, A. Niu, Synthesis of a slow-release and

superabsorbent nitrogen fertilizer and its properties, Polym. Adv. Technol. 17 (2006) 430–438. https://doi.org/10.1002/PAT.720.

[292] L. Xiong, P. Wang, M.N. Hunter, P.M. Kopittke, Bioavailability and movement of hydroxyapatite nanoparticles (HA-NPs) applied as a phosphorus fertiliser in soils, Environ. Sci. Nano. 5 (2018) 2888–2898. https://doi.org/10.1039/C8EN00751A.

[293] D.M. Huber, J.B. Jones, The role of magnesium in plant disease, Plant Soil. 368 (2013) 73–85. https://doi.org/10.1007/S11104-012-1476-0/METRICS.

[294] A.H. Chaudhry, S. Nayab, S.B. Hussain, M. Ali, Z. Pan, Current Understandings on Magnesium Deficiency and Future Outlooks for Sustainable Agriculture, Int. J. Mol. Sci. 2021, Vol. 22, Page 1819. 22 (2021) 1819. https://doi.org/10.3390/IJMS22041819.

[295] P. Lemanceau, D. Expert, F. Gaymard, P.A.H.M. Bakker, J.F. Briat, Chapter 12 Role of Iron in Plant–Microbe Interactions, Adv. Bot. Res. 51 (2009) 491–549. https://doi.org/10.1016/S0065-2296(09)51012-9.

[296] G.R. Rout, S. Sahoo, ROLE OF IRON IN PLANT GROWTH AND METABOLISM, Rev. Agric. Sci. 3 (2015) 1–24. https://doi.org/10.7831/RAS.3.1.

[297] S. Herradi, I. Adouar, S. Bouhazma, S. Chajri, M. Khaldi, B. El Bali, M. Lachkar, A physicochemical study of a modified sol-gel derived neodymium-hydroxyapatite, Mater. Today Proc. 53 (2021) 386–391. https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.01.375.

[298] S. Herradi, I. Adouar, M. Zerrouk, S. Bouhazma, M. El Omari, R. Ouarsal, M. Khaldi, B. El Bali, M. Lachkar, Physicochemical study of magnesium zinc codoped-hydroxyapatite, Moroccan J. Chem. 12 (2024) 1240–1253. https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v12i3.48113.

[299] T.J. Webster, E.A. Massa-Schlueter, J.L. Smith, E.B. Slamovich, Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations, Biomaterials. 25 (2004) 2111–2121. https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2003.09.001.

[300] L. Sheikh, S. Sinha, Y.N. Singhababu, V. Verma, S. Tripathy, S. Nayar, Traversing the profile of biomimetically nanoengineered iron substituted hydroxyapatite: synthesis, characterization, property evaluation, and drug release modeling, RSC Adv. 8 (2018) 19389–19401. https://doi.org/10.1039/C8RA01539B.

[301] S. Kulanthaivel, U. Mishra, T. Agarwal, S. Giri, K. Pal, K. Pramanik, I. Banerjee,

Improving the osteogenic and angiogenic properties of synthetic hydroxyapatite by dual doping of bivalent cobalt and magnesium ion, Ceram. Int. 41 (2015) 11323–11333. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.05.090.

[302] S. Jose, M. Senthilkumar, K. Elayaraja, M. Haris, A. George, A.D. Raj, S.J. Sundaram, A.K.H. Bashir, M. Maaza, K. Kaviyarasu, Preparation and characterization of Fe doped n-hydroxyapatite for biomedical application, Surfaces and Interfaces. 25 (2021). https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2021.101185.

[303] S. Ziani, S. Meski, H. Khireddine, Characterization of Magnesium-Doped Hydroxyapatite Prepared by Sol-Gel Process, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 11 (2014) 83–91. https://doi.org/10.1111/IJAC.12093.

[304] S.C. Veerla, D.R. Kim, J. Kim, H. Sohn, S.Y. Yang, Controlled nanoparticle synthesis of Ag/Fe co-doped hydroxyapatite system for cancer cell treatment, Mater. Sci. Eng. C. 98 (2019) 311–323. https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2018.12.148.

[305] S. Baravelli, A. Bigi, A. Ripamonti, N. Roveri, E. Foresti, Thermal behavior of bone and synthetic hydroxyapatites submitted to magnesium interaction in aqueous medium, J. Inorg. Biochem. 20 (1984) 1–12. https://doi.org/10.1016/0162-0134(84)80001-X.

ملخص

تعتبر الزراعة المحور الرئيسي للتنمية الاقتصادية في أي بلد زراعي، وقد أصبحت صناعة رئيسية تلبي الاحتياجات الأساسية للسكان. ومع ذلك، لا تزال الاستدامة في هذا القطاع تمثل مصدر قلق كبير، لا سيما من منظور الحفاظ على البيئة والحفاظ على إنتاجية المحاصيل. يهدف هذا البحث إلى تطوير أسمدة نانوية بطيئة الإطلاق وصديقة للبيئة كبديل للأسمدة الكيميائية التقليدية. وتهدف هذه المنتجات الجديدة إلى تقليل الآثار السلبية على البيئة مع الحفاظ على الإنتاجية الزراعية، بل وتحسينها.

وقد تم تصنيع أنواع مختلفة من المركبات النانوية التي تعتمد على الهيدروكسي أباتيت، واليوريا، والطين المغربي، والأحماض الأمينية باتباع مناهج مختلفة، ثم تمت مقارنتها بالأسمدة الكيميائية التقليدية. في المرحلة الأولى، تم تصنيع الهيدروكسي أباتيت كمادة رئيسية، ثم في المرحلة الثانية تم تغليف هذه المادة أو إقحامها أو تطعيمها باليوريا، والمعادن الطينية، والأحماض الأمينية، والمواد الغذائية الأساسية. تم تحديد الخصائص التركيبية والمورفولوجية والكيميائية لهذه المركبات النانوية باستخدام مجموعة متنوعة من التقنيات، بما في ذلك التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ، وحيود الأشعة السينية، والفحص المجهري الإلكتروني بالمسح الضوئي، والتحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة .

أظهرت اختبارات إطلاق المغذيات التي أجريت في الماء لمدة 28 يومًا إطلاقًا تدريجيًا وطويل الأمد للعناصر المغذية، و تم تقييم فعالية المركبات النانوية في تحسين الإنتاج الزراعي من خلال تجارب زراعة في أوعية على نباتات الطماطم الكرزية. سمحت هذه التجارب بتقييم تأثير المعالجات المختلفة مقارنة بالمرجع (الماء فقط) والأسمدة التجارية، باستخدام بضع غرامات من هذه المركبات النانوية. أشارت النتائج إلى إنبات أسرع في بعض المعالجات مقارنة بالأسمدة التقليدية والمرجع. في الختام، إن استخدام هذه المركبات النانوية لن يحمي البيئة فحسب، بل سيحسن أيضًا من غلة المحاصيل، والجودة الغذائية للمنتجات، ودخل المزارعين، مع تقليل تكلفة الأسمدة، وبالتالي ضمان التنمية الزراعية المستدامة.

الكلمات المفتاحية: السماد النانوي، المركب النانوي، الإطلاق البطيء، حماية البيئة

Abstract

Agriculture is the central pillar of the economic development of any agriculturally inclined country and has evolved into a major industry that meets the essential needs of the population. However, sustainability in this sector remains a major concern, particularly in terms of environmental conservation and maintaining crop productivity. This research aims to develop slow-release, environmentally friendly nano-fertilizers designed to replace conventional chemical fertilizers. These new products are intended to minimize negative environmental impacts while maintaining or even improving agricultural productivity.

Various types of nanocomposites based on hydroxyapatite, urea, Moroccan clay, and amino acids were synthesized using different approaches and compared to traditional chemical fertilizers. In the first stage, hydroxyapatite was synthesized as a support material, and in the second stage, this support was coated, intercalated, or doped with urea, clay minerals, amino acids, and essential nutrients. The structural, morphological, and chemical properties of these nanocomposites were characterized using various techniques, including Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

Nutrient release tests conducted in water over 28 days showed a gradual and sustained release of nutrients. The effectiveness of the nanocomposites in improving agricultural production was evaluated through pot experiments on cherry tomato plants. These tests assessed the effects of various treatments compared to a control (water only) and a commercial fertilizer, using a few grams of these nanocomposites. The results revealed faster germination with certain treatments compared to the conventional fertilizer and the control treatment. In conclusion, the use of these nanocomposites can not only protect the environment, but also improve crop yields, the nutritional quality of produce, and farmers' incomes, while reducing fertilizer costs, thereby ensuring sustainable agricultural development.

Keywords: nano-fertilizer, nanocomposite, slow-release, environmental protection.

Résumé

L'agriculture constitue l'axe principal du développement économique de tout pays à vocation agricole, et s'est transformée en une industrie majeure répondant aux besoins essentiels de la population. Toutefois, la durabilité dans ce secteur demeure une préoccupation majeure, notamment en termes de conservation de l'environnement et de maintien de la productivité des cultures. Ce travail de recherche vise à élaborer des nano-fertilisants à libération lente, respectueux de l'environnement, destinés à remplacer les engrais chimiques conventionnels. Ces nouveaux produits visent à minimiser les impacts négatifs sur l'environnement tout en maintenant, voire en améliorant, la productivité agricole.

Divers types de nanocomposites à base d'hydroxyapatite, d'urée, d'argile marocaine et d'acides aminés ont été synthétisés en suivant différentes approches, puis comparés aux engrais chimiques traditionnels. Dans un premier temps, l'hydroxyapatite a été synthétisée comme matériau support, puis, dans un second temps, ce support a été enrobé, intercalé ou dopé avec de l'urée, des minéraux argileux, des acides aminés et des nutriments essentiels. Les propriétés structurales, morphologiques et chimiques de ces nanocomposites ont été caractérisées par diverses techniques, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM) et la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX).

Les tests de libération des nutriments réalisés dans l'eau pendant 28 jours ont montré une libération progressive et prolongée des nutriments. L'efficacité des nanocomposites pour améliorer la production agricole a été évaluée par des expériences en pots sur des plants de tomates cerises. Ces tests ont permis d'évaluer l'effet de divers traitements par rapport à un témoin (eau seule) et à un fertilisant commercial, en utilisant quelques grammes de ces nanocomposites. Les résultats ont révélé une germination plus rapide avec certains traitements, comparés à l'engrais conventionnel et au traitement témoin. En conclusion, l'utilisation de ces nanocomposites peut non seulement protéger l'environnement, mais également améliorer le rendement des cultures, la qualité nutritionnelle des produits et les revenus des agriculteurs, tout en réduisant le coût des engrais, assurant ainsi un développement agricole durable.

Mots-clés : nano-fertilisant, nanocomposite, libération lente, protection de l'environnement