

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Activation du CO₂ sur l'hydroxyapatite

Présenté par : M.ARAB

Hanafi

Soutenu publiquement, le 24/ 09 / 2018, devant le Jury composé de :

Mr LATEB	Yacine	M.A	U.M.M.T.O	PRESIDENT
Mr HOCINE	Smair	Professeur	U.M.M.T.O	ENCADREUR
Mr CHEKNOUNE	Salem	M.A	U.M.M.T.O	EXAMINATEUR

Remerciements :

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, avec l'encadrement de Monsieur le professeur **HOCINE Smain** à qui j'exprime mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir fourni les outils et les explications nécessaires et de m'avoir soutenu dans cette démarche scientifique.

Je tiens à remercier messieurs : **Y.LATEB, S.CHEKNOUNE** qui m'ont fait le plaisir de juger ce travail.

Sans manquer de citer **M.HELOUANE, Z.TOUATI** et les collègues des laboratoires de recherche à Hasnaoua, qui m'ont aidé et encouragé pour finaliser ce travail, Auxquels j'exprime ma sincère reconnaissance.

Au bon dieu

Mon père et ma mère

Mes frères

En mémoire de mon grand père

Sommaire

-Introduction.....	01
Chapitre 1 : Etudes bibliographiques :.....	04
1-Généralités sur les hydroxyapatites :.....	05
1.1-Apatite.....	05
1.2-Hydroxyapatite.....	05
1.2- Structure.....	07
-Types de sites de calcium :.....	08
1.4-Propriétés de Hydroxyapatite :.....	09
1.4.1- Solubilité.....	09
1.4.2- Stabilité thermique	10
1.5-surface de l'Hydroxyapatite :.....	11
1.5.1-Surface spécifique et morphologie.....	11
1.5.2- réactivité.....	12
1.5.3 Charge de la surface.....	14
1.5.4 Cristallinité.....	14
2-Méthodes de synthèses :.....	15
2.1- synthèse par Co-précipitation.....	15
2.2- synthèse par voie hydrothermal.....	16
2.3- synthèse par irradiation micro-onde.....	17
2.4- synthèse par voie Sol-gel.....	17
2.5- Synthèse par voie solide.....	18

2.6- technique d'électrodéposition.....	18
3-Substitution de l'hydroxyapatite :	18
3.1 Substitution cationique.....	18
3.1.1- Localisation des substituants.....	19
3.2-Substitution anionique.....	20
Chapitre 2 : partie expérimentale.....	21
1-Introduction.....	22
2-Techniques de caractérisations.....	22
2.1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (spectroscopie IRTF).	22
2.2-Analyse par spectroscopie UV-visible.....	23
3-Préparationdes catalyseurs d'Hydroxyapatite et caractérisation :	23
3.1-Préparation des catalyseurs :	23
3.2-Matériel et réactifs utilisés :	24
3.3-Synthèse des précurseurs et calcination	24
3.4-Caractérisation par Spectroscopie IRTF	25
3.5-Résultats spectroscopie UV-visible	26
4-Testes catalytiques :	26
4.1-Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :	26
4.2-Réaction catalytique :	27
4.3-Analyse :	27
4.4-Calculs de la conversion :	30
4.5-Résultats des tests catalytiques :	31
Conclusion Générale :	34

Liste Tableaux :

- **Tableau 1** : Différentes formes de phosphates de calcium hydroxylés.
- **Tableau 2** : Evolution du produit de solubilité apparent en fonction de la température de dissolution [10].
- **Tableau 3** : Influence de la température de synthèse sur les paramètres de l'Hap.
- **Tableau 4** : Rayons ioniques des différents cations introduits dans la structure hydroxyapatites.
- **Tableau 5** : Evolution de la conversion du CO₂ sur l'hydroxyapatite pure.
- **Tableau 6** : Evolution de la conversion du CO₂ sur l'hydroxyapatite Substituer au zinc.

Liste des Figures :

- **Figure 1** : Illustration de la structure de l'Hap et son plan (001).
- **Figure 2** : Illustration des deux types de sites de l'hydroxyapatite.
- **Figure 3** : Images TEM montrant les tailles des particules d'Hap pour divers températures [15].
- **Figure 4** : Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite pure.
- **Figure 5** : Spectre infrarouge de hydroxyapatite substituer au Zinc.
- **Figure 6** : Spectre UV-visible de hydroxyapatite pure.
- **Figure 7** : Spectre UV-visible de hydroxyapatite substituée au Zinc.
- **Figure 8** : Montage utilisé pour les tests catalytiques.
- **Figure 9** : Evolution de la conversion du CO₂ sur l'hydroxyapatite pure.
- **Figure 10** : évolution de la conversion du CO₂ sur l'hydroxyapatite substitué au zinc

Introduction

Introduction :

L'augmentation excessive des émissions de gaz carboniques qui ont atteint 400ppm, c'est répercuter d'une manière considérablement négative sur le climat, causant l'augmentation continue de la température induisant des problèmes de réchauffement à l'échelle mondiale ainsi que des catastrophes naturelles comme la fonte des glaces et l'extinction de différentes espèces [1].

L'exploitation excessive des ressources fossiles (pétrole, gaz naturel...), a poussé la communauté scientifique à consentir un effort dans la recherche de catalyseurs plus performant, pour valoriser ce gaz qui pose un défi pour les générations futures.

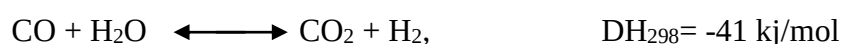
La valorisation du dioxyde de carbone peut être mise en œuvre avec la réaction du **reformage à sec du méthane**, qui convertit le CO₂ et le méthane en gaz de synthèse utilisant une température de 1000°C, produisant un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, ce mélange peut être utiliser dans plusieurs applications telles que la production de méthanol, d'éther diméthylque, d'hydrogène et des hydrocarbures liquides.

Malgré cet intérêt, l'exploitation du reformage sec du méthane à l'échelle industrielle n'a pas encore vu le jour, le défi technique de cette réaction concerne la désactivation du catalyseur en raison du dépôt de coke, du frittage du support et de la phase active [2].



Le vapoformage du méthane (VM) est l'un des principaux procédés catalytiques intéressants pour valoriser le CO₂, utilisant des températures élevées (entre 900-1000°C) et des hautes pressions avec, ces conditions drastique accélèrent le phénomène du cokage donc nécessitant une régénération et renouvellement constant du catalyseur, pour cette réaction, on utilise des catalyseurs au (Ni, Co, Pt)/Al₂O₃.

La réaction inverse de la vapeur à l'eau (inverse water shift gaz) est aussi intéressant, elle permet la transformation du dioxyde de carbone avec de l'hydrogène une source produite par divers procédés vert (électrolyse, photo décomposition) en monoxyde de carbone qui est valorisable en pétrochimie [1].



Le mélange CO₂/H₂ est très important en industrie pétrolière, citant l'exemple du procédé **Haber** pour la production de l'ammoniaque et la synthèse du méthanol.

La synthèse du méthanol est effectuée à 400°C pour une pression variant de 25-35 MPa (64 millions de tonnes métriques par année), le méthanol est souvent mélangé à l'isobutène pour produire du **méthyl-tertiobutyl éther** additif pour l'augmentation de l'indice d'octane [3].



L'activation de la molécule de dioxyde de carbone avec un bon rendement donnera naissance à de nouveaux procédés qui pourront remplacer les anciens.

En effet, la synthèse des catalyseurs plus performants (actif, sélectif, avec un dépôt de coke moins important), avec des températures d'exploitation basses comparativement aux catalyseurs classiques, donnera une débouchée pour ce gaz inépuisable.

Ainsi, on peut citer l'hydroxyapatite un minéral qui est présent dans les os et la maille des dents humains, un matériau biocompatible, bioactif et avec de bonnes propriétés :

- ◆ Utilisée en médecine pour la réparation des os amputés et renforcement des implants dentaires [4].
- ◆ On lui trouve aussi des applications dans les dépollutions des sols et des eaux remplis avec les métaux lourds (Cd, Pb, Hg, Al, Cu....) [5].
- ◆ Comme Support catalytique pour divers métaux grâce à sa capacité à être substitué, on peut citer (Au, Ru)/hydroxyapatite utilisé dans la réaction de gaz à l'eau, à une température inférieure à 400°C [6].
- ◆ Ces propriétés exceptionnelles a intégré dans sa structure divers cations et anions (Zn, Ni, Cu, Co, Pb, Mg, Cl, F)

Ce travail s'inscrit dans la perspective d'activer la molécule du CO_2 ; le but de celui-ci est d'effectuer divers synthèses d'hydroxyapatite, premièrement pure puis substituer avec zinc (un métal assez réactif et peu coûteux comparativement aux métaux nobles), par la méthode de Co-précipitation avec des paramètres bien déterminés, et tester la réaction CO_2/H_2 .

Chapitre I :
Partie Bibliographique

1-Généralités sur l'hydroxyapatite :

1.1-Apatite :

Un mot dérivant du grec signifiant ‘‘je suis fallacieux’’ est une famille phosphates de calcium naturel, trouvée souvent dans les roches éruptives, on l’a confond avec des pierres précieuses telles que la tourmaline, l’aigue-marine ou l’améthyste, c’est pour cette raison que le minéralogiste allemand Abraham Gottlob Werner lui a donné ce nom en 1786.

Désignant un groupe de minéraux phosphatés de composition variable [7] :

- ❖ **Fluoroapatite** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ qui est luminescente, fluorescente, phosphorescente.
- ❖ **Chloroapatite** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$.
- ❖ **Hydroxyapatite** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

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

- ✓ une densité de 3,1 à 3,2.
- ✓ une dureté moyenne de 5 selon l’échelle de Mohs.

L’apatite est souvent de couleur verte mais quelques fois le minéral peut être de teinte blanche, grise, brunâtre, rougeâtre ou bleue selon les minéraux présents avec celle-ci.

<i>Nom</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Formule</i>	<i>Rapport Ca/P</i>
Phosphate monocalcique	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5
Hydroxyapatite	Hap	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1.67
Phosphate tetracalcique	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2.0
Monetite	DCP	CaHPO_4	1.0
Brushite	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0
Phosphate octacalcique	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33
Phosphate tricalcique	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5

-Tableau1 : différentes formes de phosphates de calcium hydroxylés.

1.2-Hydroxyapatite :

Les hydroxyapatites $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie, ils appartiennent à la famille des apatites de formule $\text{M}_{10}\text{XO}_4\text{Y}_2$ ou M représente un cation souvent métallique bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ...), distribué

Dans deux sites cristallographiques, XO_4 et Y sont respectivement des anions trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , ...) et monovalent (OH^- , F^- , Cl^- , Br^-).

Une particularité de cette structure réside dans sa capacité de former des solutions solides et à accepter un grand nombre d'éléments substituant, les cations bivalents peuvent être remplacés par des cations monovalents (Na^+ , K^+ ...) ou trivalents (La^{3+} , Eu^{3+} , Ga^{3+} , ...). Les groupements (XO_4^{3-}) peuvent être substitué par des anions bivalents (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...) ou tétravalents (SiO_4^{4-}). Même, les groupements Y^- peuvent être substitués par des ions bivalents (CO_3^{2-} , O^{2-} , S^{2-} , ...) on peut avoir aussi des lacunes.

Les mécanismes de compensation de charges mis en jeu lorsque des ions de valence différente coexistent sur le même site, impliquent des modifications structurales et la création de lacunes cationiques (sites M) et/ ou anioniques (sites Y). Aucune apatite possédant des lacunes sur les sites XO_4^{3-} n'a cependant été décrite [8].

Les hydroxyapatite biologiques sont les phosphates de calcium cristallins les plus fréquents, important constituant minéral des os (la matrice minérale est composée de 65% d'hydroxyapatite) [8], de l'émail dentaire et de la dentine (avec un rapport Ca/P très variable inférieur à 1.67)

Les Haps synthétiques, sont souvent utilisées en tant que biomatériaux, possédant un nombre d'applications croissantes en tant que catalyseur hétérogène pour un certain nombre de réactions organiques importantes (réaction de Mickael, Guerbet et Knoevenagel)

Afin de mieux cerner le fonctionnement de ces matériaux qui présentent souvent une réactivité basique atypique, très intéressante en terme de conversion et de sélectivité, il faut s'intéresser aux différents paramètres (structure, substitution, stœchiométrie...). L'hydroxyapatite de formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ est abrégé soit: Ha ou Hap. La dernière abréviation (Hap) est retenue dans ce mémoire.

1.3-Structure :

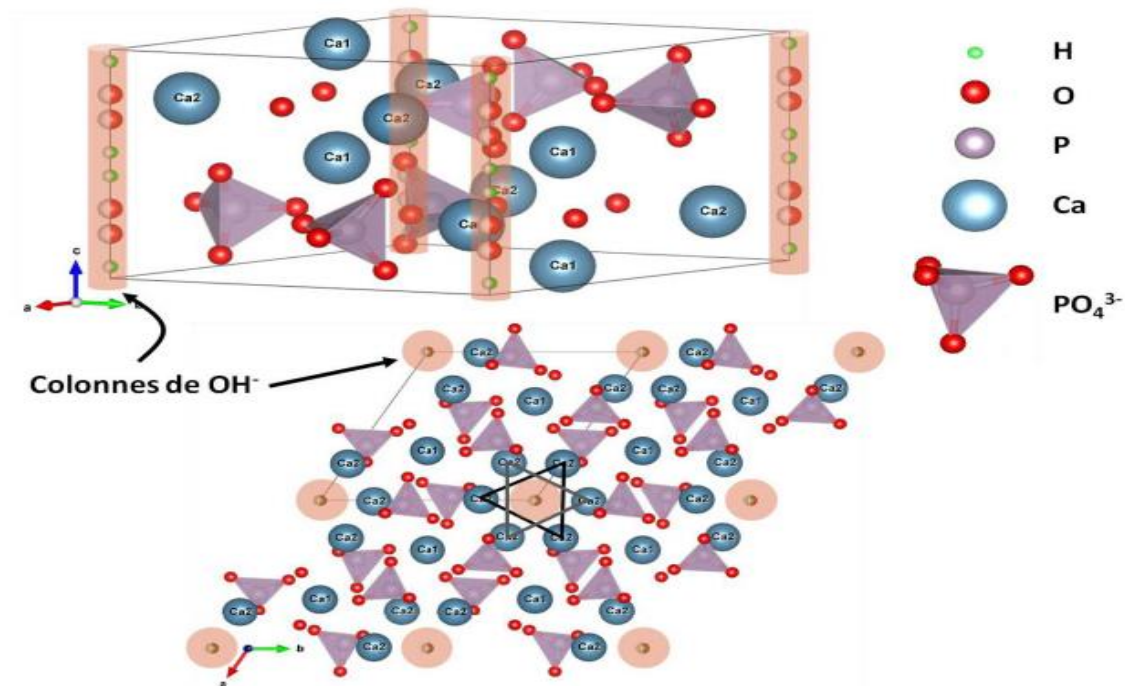


Figure 1 : Illustration de la structure de l'Hap et son plan (001).

En général, l'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal P63/m, ses paramètres du maille sont : $a=b= 9.432 \text{ \AA}$ et $c = 6.881 \text{ \AA}$. On peut noter aussi l'existence d'une structure monoclinique (P21/b).

Sa structure cristallographique consiste en un empilement de groupements phosphates qui constituent le squelette apatitique et forment deux types de sites parallèles à l'axe c . Ces sites sont occupés par des ions calcium notés Ca(1) qui est de coordinance de 6 des groupements phosphates. Le second type de site est notés Ca(2), est de coordinance 7, sont entourés de six atomes d'oxygène des groupements tétraédriques (PO₄³⁻) et du groupement anionique OH⁻.

L'hydroxyapatite stœchiométrique est caractérisée par le rapport molaire (Ca/P= 1.67), dont le Ca représente 40.3% et 18.4% pour le P (en masse). Des études théoriques récentes ont montré que les deux structures (monoclinique et hexagonale) sont énergétiquement acceptées.

1.3.1-Types de sites de calcium :

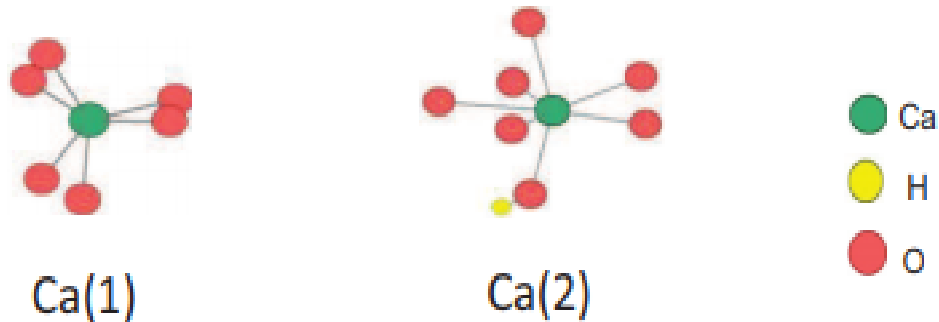


Figure 2 : Illustration des deux types de sites de l'hydroxyapatite.

La maille cristalline présente deux types de sites notés « 1 » et « 2 », perpendiculaires au plan (001). Le site de type 1 de diamètre égal à environ 2,5 Å est occupé par des cations M (1). Dans le cas de l'Hap, il s'agit de Ca(1), les sites de ces cations sont au nombre de quatre par maille. Ils sont entourés de neuf atomes d'oxygène.

Les sites de type 2 ont pour leur part un diamètre plus grand, compris entre 3 et 3,5 Å. Ils contiennent le reste des cations M, soit six cations M(2) par maille (Ca(2) dans le cas de l'hydroxyapatite). Les cations de type 2 sont localisés en périphérie de celui-ci, ils forment des triangles équilatéraux décalés de 60° autour de l'axe sénaire hélicoïdal (axe c de la maille hexagonale).

1.4-Propriétés de l'hydroxyapatite :

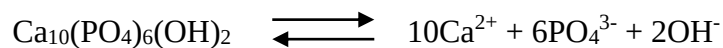
Les propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite dépendent fortement de la méthode de synthèse ainsi que des paramètres tels que le pH, vitesse d'agitation et température de calcination.

1.4.1-Solubilité :

L'hydroxyapatite est pratiquement insoluble dans l'eau, l'étude portée sur ce paramètre a souvent été effectuée dans des solutions d'acides diluées d'acide phosphorique, ajouté à une solution contenant une masse d'Hap avec différentes concentrations.

Ainsi, on peut suivre la dissolution avec la valeur du pH (pour les ions hydroxydes), la quantification du calcium est réalisée par complexométrie (sous forme de complexes) avec de l'EDTA et un indicateur coloré, pour le phosphore le dosage se fait par la méthode Gee et Deitz [9].

L'équilibre de solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



Cet équilibre définit la relation entre la quantité dissoute de l'Hap et celle restante sous forme solide, l'expression du produit de solubilité apparent est :

$$K_{sp} = (\text{Ca}^{2+})^{10}(\text{PO}_4^{3-})^6(\text{OH}^-)^2$$

Température (°C)	pK _{sp}
25	57.3
37	57.7
50	59.7
70	62.3

Tableau 2: Evolution du produit de solubilité apparent en fonction de la température de dissolution [10].

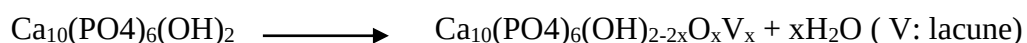
Les résultats obtenus par S. ben Abdelkader et al, ont montrés un recul de la solubilité de l'Hydroxyapatite pure avec l'augmentation de la température de dissolution, en revanche, l'inverse dans le cas de celles substituées avec des métaux comme (Strontium et le Cadmium) [10].

1.4.2-Stabilité thermique :

L'hydroxyapatite présente une stabilité thermodynamique exceptionnelle qui dépendent de la méthode de synthèse, des paramètres opératoire, des impuretés présentent et leurs quantités dans sa structure, l'atmosphère de chauffage et la taille des particules.

L'étude de la décomposition de celle-ci a été effectuée entre 25°C (température ambiante) et 1500°C, celle-ci a montrée que cette décomposition passe par plusieurs étapes, accompagnée de la formation de plusieurs phases [11] :

- Sachant que l'hydroxyapatite contient deux formes d'eaux dans sa structure, la première est de l'eau adsorbée réversiblement sur sa surface qui est facilement éliminé entre 25-200°C, la deuxième forme est de l'eau intégrée dans la maille de sa structure, éliminée pour des températures comprise entre 200-400°C, donnant lieu à une contraction de la maille (distance du paramètre a) et une perte de masse [11].
- Pour un chauffage supérieur à 400°C, on remarquera la transformation de l'Hap en Ohap (oxyhydroxyapatite), à partir de 850°C (sous vide) et 1100°C sous atmosphère humide par déshydrations, en perdant les ions OH⁻ induisant l'apparition de défauts lacunaires :



-Au-delà de 1300°C, OHAP se décompose en TCPM et en α -TCP [12] :



Globalement, on peut dire que l'hydroxyapatite a une bonne stabilité thermique et une perte de masse assez faible, ce qui rend ce matériau assez intéressant pour être utilisé catalyse.

1.5-Surface de l'hydroxyapatite :

L'étude de surface d'un matériau est très importante en vue de prévoir la réactivité de celui-ci, sa capacité à réagir vis-à-vis du milieu, la nature des atomes présents en surface (nature chimique) ainsi que les tailles des particules jouent un rôle prépondérant pour obtenir une bonne porosité.

1.5.1-Surface spécifique et morphologie :

L'obtention d'une bonne surface est souvent liée à la taille des grains et leurs formes, on a observé une augmentation significative de la surface spécifique avec l'abaissement de la température de synthèse (particule 10-25nm) et la température de calcination.

<i>Température de synthèse (°C)</i>	<i>Ca/P</i>	<i>S_{BET}</i>
25	1.58	123
60	1.64	70
80	1.67	41

Tableau 3 : Influence de la température de synthèse sur les paramètres de l'Hap.

Le plan (001) est souvent le plan le plus exposé en surface et en général les particules d'hydroxyapatite se présentent sous forme de bâtonnet, l'augmentation de la température de synthèse induit un allongement selon Axe c induisant l'augmentation du diamètre de ces particules [13].

Selon Tsuchida et al, l'augmentation du rapport Ca/p permet l'obtention d'une surface spécifique plus importante [14].

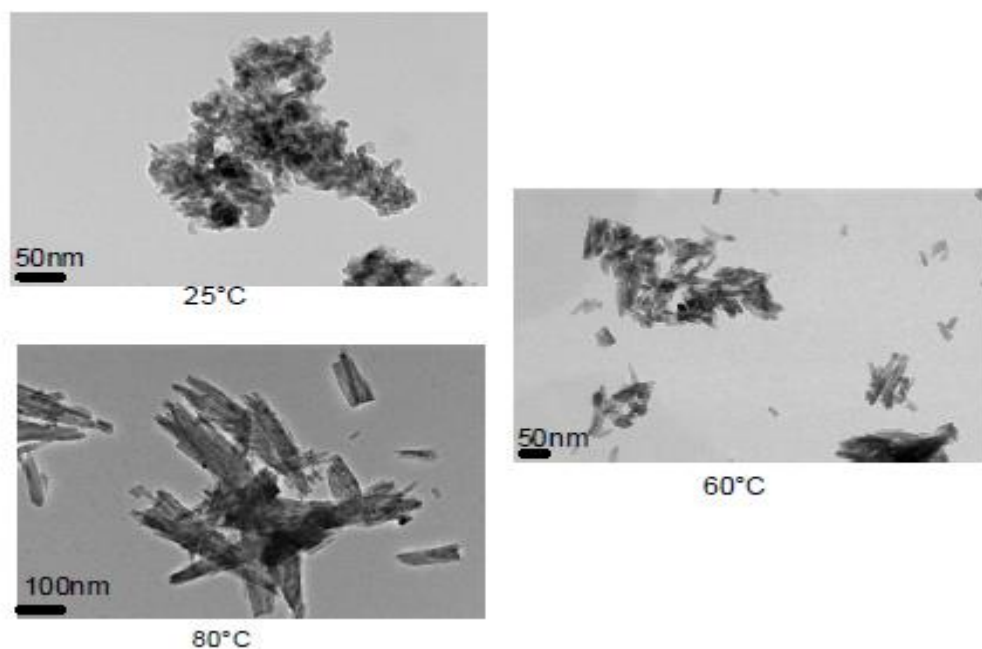


Figure 3 : Images TEM montrant les tailles des particules d'Hap pour divers températures [15].

1.5.2-Réactivité :

La réactivité est liée à la présence de sites actifs, il est important de réaliser la synthèse pour des températures optimales, car même si une température assez basse permet d'avoir une surface spécifique importante, l'activité de l'Hap est abaissée avec celle-ci et la calcination pour une température assez basse abaisse la croissance granulaire (diminution de la taille des grains et la cristallinité). L'augmentation de la température induit la modification de la surface (disparition des pores) et perte de site actif du l'élimination des hydroxyles qui sont responsable de l'acte catalytique, ce phénomène est dû au frittage [15].

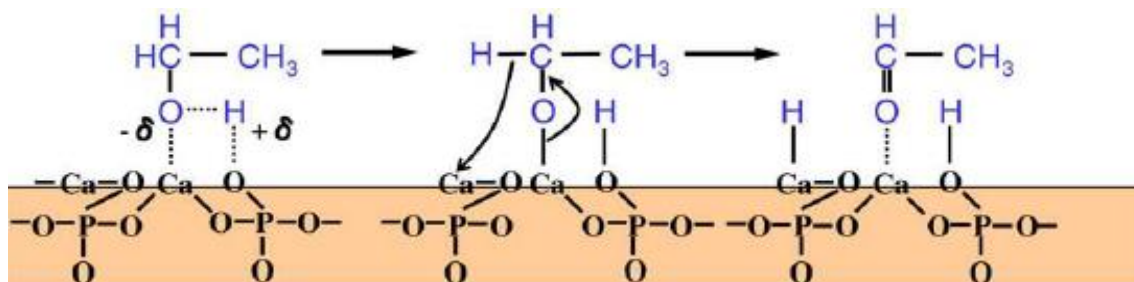
Dans le cas de l'Hap on retrouve trois types de sites actifs :

- l'hydroxyde appartenant aux groupements phosphate.
- l'hydroxyle coordonné aux atomes de calcium (Ca type 2).
- l'ion calcium qui peut se comporté comme un acide de Lewis.

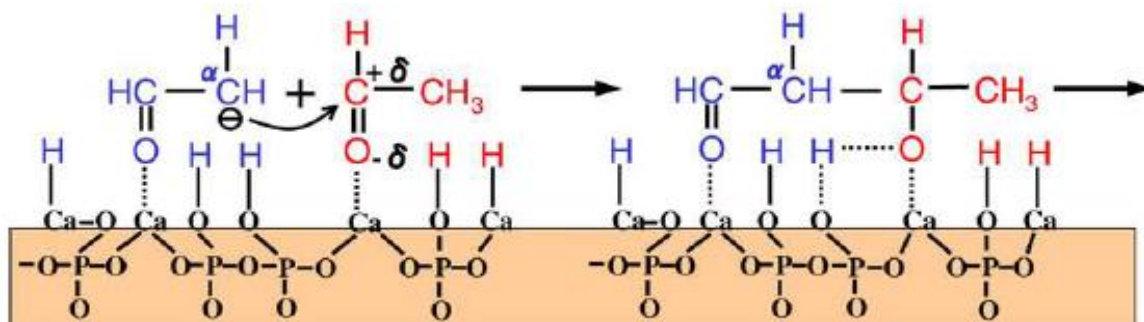
Les deux premiers ont un comportement amphotère, le dernier est un acide de Lewis capable de recevoir une entité chargé négativement.

La présence d'un groupement phosphate lui permet un fort effet rétention des ions Ca^{2+} présents à la surface des nanocristaux.

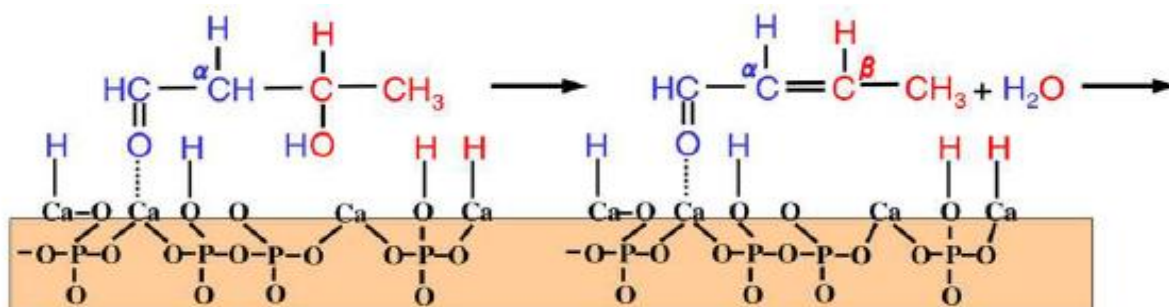
On peut citer l'exemple de la réaction de Guerbet avec le mécanisme proposé [16]:



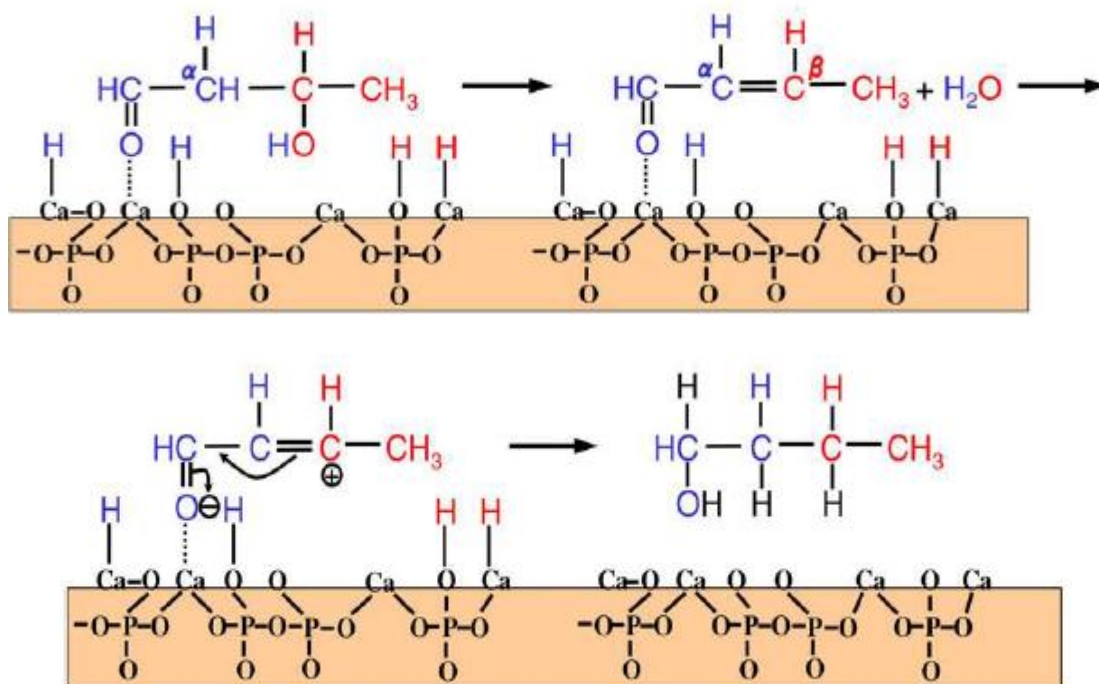
1-Dans une première étape l'éthanol se dissocie sur le calcium et un oxygène d'un PO₄ pour former un acétaldéhyde.



2-'acétaldéhyde réagit ensuite avec une autre molécule d'acétaldéhyde pour donner un aldol.



3-L'aldol est transformé en enal par déshydratation.



-4 Enfin l'enal va être hydrogéné en butanol par les 4 hydrogènes générés par l'adsorption Dissociative de l'éthanol au cours des étapes 1 et 2.

Cet exemple illustre bien la réactivité, la sélectivité de l'hydroxyapatite et le rôle des sites dans la réaction, la présence des sites actifs en surface est important et très dépendant de la morphologie des grains et du rapport Ca/P.

1.5.3-Charge de la surface :

La charge d'une surface peut être caractérisée par un potentiel zêta décrivant la distribution de charges autour de la surface (adsorption et formation de la couche de Stern). L'Etude de l'influence de la température de calcination de la poudre et le pH sur la valeur du potentiel zêta est importante, dans le cas de l'utilisation de cette dernière pour former des solutions colloïdaux, en vue d'une application catalytique [17].

1.5.4-Cristallinité :

La cristallinité caractérise le degré d'arrangement des atomes pour une distance sans la rupture de l'arrangement de ce dernier.

La cristallinité de l'Hap dépend de plusieurs paramètres comme le pH de synthèse, la valeur optimale pour obtenir une bonne cristallinité est de 10 [18].

La température de synthèse ont un grand rôle, on a souvent une cristallinité abaissée pour des températures inférieures à 60°C et on a une amélioration de celle-ci par l'augmentation de ce paramètre [18].

Pour la température de calcination, la cristallinité augmente avec celle-ci, causant l'apparition d'autres phases (TCP, TTCP) ainsi que l'augmentation de la densité du matériau par frittage (consolidation des grains) [19].

L'augmentation du rapport Ca/P induit une augmentation de la cristallinité [18].

2-Méthodes de synthèse :

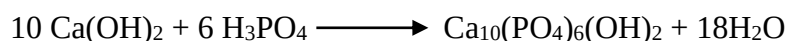
2.1-Synthèse par Co-précipitation :

La technique la plus utilisée pour la synthèse de l'hydroxyapatite, Appelée précipitation humide, contrairement à d'autres techniques, une quantité relativement importante du produit peut être synthétisée en absence de solvants organiques, induisant un coût raisonnable.

Le principe général de cette méthode est d'ajouter goutte à goutte ou d'un seul coup un réactif en phase aqueuse à l'autre réactif en phase aqueuse avant de laisser le mélange, mis au pH voulu, sous agitation et une température comprise entre 25°C et 100°C. Le temps qu'il faut pour réaliser la méthode de synthèse varie de 5h à 24h.

Les réactifs communément utilisés peuvent être de deux types :

1) Dans le cas d'une neutralisation directe, Ca(OH)_2 et H_3PO_4 vont être les réactifs privilégiés, ce choix présente l'avantage de ne pas laisser de contre ions résiduels [20] :



La taille, la forme et la surface des particules obtenues par cette réaction sont sensibles au taux d'addition d'acide ortho phosphorique et à la Température de réaction. Le taux d'addition d'acide ortho phosphorique influe sur le pH obtenu à la fin de la synthèse et la stabilité de la suspension.

La température de réaction détermine si Les cristaux de Hap sont monocristallins ou polycristallins, les particules synthétisées à basse température (inférieur à 60°C) sont monocristallines [19].

2) dans le cas d'une double décomposition par précipitation continue on utilisera plutôt $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ou $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, car bien qu'il soit possible de trouver des traces de nitrates et d'ions ammonium dans les Haps finales, les ions résiduels sont facilement éliminés par le chauffage [21].



Malgré, un problème concernant la reproductibilité de la synthèse, surtout en termes de stœchiométrie, le nombre de paramètres à contrôler avec précision est plus important pour cette méthode que pour les autres (pH, vitesse d'ajout de la base, température de synthèse, réactifs de départ, vitesse d'agitation...).

Offrant l'avantage de la variabilité ces paramètres et l'étude de leurs impacts sur le matériau final en terme de morphologie, de stœchiométrie ou d'activité catalytique, permettant d'obtenir divers échantillons avec des surfaces spécifiques assez intéressantes.

La synthèse d'hydroxyapatite substituée est aussi envisageable par cette méthode, utilisant souvent des nitrates et de l'ammoniaque [22].

2.2-Synthèse par voie hydrothermale :

La méthode hydrothermale repose sur le mélange direct des réactifs qui sont mis sous pression dans un autoclave à une température donnée. Elle est souvent effectuée à des températures supérieures à 25°C et une pression dépassant 100kPa.

Dans le cas de l'hydroxyapatite on utilise souvent les précurseurs utilisés dans la méthode co-précipitation ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , Na_2HPO_4) [23][24][25].

On peut prendre l'exemple du protocole mis en œuvre par Malafi et al, [26] qui a synthétisé l'Hap, en dissolvant CaHPO_4 dans l'eau, en présence de soude (NaOH) avec (l'ajoute de 2 à 3 gramme du bromure d'ammonium triméthyl-cetyl), le mélange est traité thermiquement à 150°C pendant 2heures.

La synthèse hydrothermale est une bonne méthode pour obtenir de l'Hap pure avec une bonne reproductibilité [27].

L'augmentation de la température et de la pression améliore le rapport Ca/P obtenu [28].

Cette méthode nous permet d'obtenir une sur-stœchiométrie (rapport >1.67), compris entre 1.74-1.76) en utilisant l'urée [29].

2.3- Synthèse par irradiation micro-ondes :

La méthode de synthèse par micro-ondes est assez intéressante du point de vu temps et température de la réaction qui sont moins important comparée à d'autres méthodes, elle permet l'obtention d'une distribution de particules plus étroites puisque la source de chaleur est interaction directe entre les ondes électromagnétique et la matière et ainsi qu'une bonne reproductibilité.

Celle-ci, utilise souvent des nitrates de calcium et des phosphates d'ammonium avec l'ajout d'agent chélatant comme l'EDTA, en formant des complexes calciques, la stabilité de ces complexes est liée à la croissance des cristaux lors de la synthèse [30].

2.4- Synthèse par voie sol-gel :

La méthode sol-gel présente l'avantage d'être utilisée à des basses températures, permettant l'obtention de nanoparticules fines et facilitant le contrôle des paramètres de synthèse, elle permet un bon mélange des précurseurs calcium et phosphore au niveau moléculaire, engendrant une augmentation de l'homogénéité de l'Hap qui est caractérisée par une stabilité et un contacte plus important avec les os dans le cas d'une utilisation médicale.

Souvent, on utilise les réactifs $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ou H_3PO_4 ainsi que $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ ou KH_2PO_4 , on peut citer l'exemple du la méthode de Brendel et al, [31] qui ont synthétisé l'Hap en utilisant $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et phényle dichlorophosphite $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2]$ comme précurseurs, calcinée à basse température (400°C). Mais, l'Hap résultant avait une faible pureté et mauvaise cristallinité, l'augmentation de la température de calcination jusqu'à 900°C a donné une Hap pure et bien cristallisée.

2.5-Synthèse par voie solide :

Cette méthode, différemment des autres méthodes est sèche, les réactifs sont mélangés sous forme solide avec une certaine stœchiométrie, puis calcinées à des températures comprises entre 900-1100°C [32].

On utilise un mélange de carbonates de calcium ou d'hydroxydes mélanger au tricalcium phosphate, les résultats obtenus sont souvent un composé bis-phasique TCP/Hap, donnant un changement de stœchiométrie.

2.6-Technique d'électrodéposition :

Cette technique est assez intéressante pour le dépôt d'un revêtement nanophasique d'Hap [33].

Les réactifs sont des solutions diluées de l'ordre de 10^{-4} (Ca^{2+} , PO_4^{3-}), avec l'ajoute de NaNO_3 comme électrolyte support pour améliorer la conductivité ionique de la solution.

Le dépôt est effectué avec une polarisation anodique de la solution, on peut citer l'étude effectuée par Manso et al. Qui effectua le dépôt pour des valeurs (2-4V) [34].

3-Substitution de l'hydroxyapatite

Les Hap présentent des propriétés structurales qui leurs confèrent une grande adaptabilité en termes d'aptitude à la substitution, aussi bien sur le site du calcium que sur le site du phosphate ou des hydroxyles.

3.1-Substitution cationique :

Le calcium de l'Hap peut être substitué par une grande gamme d'ions dans le tableau périodique, cette substitution peut être limitée par des facteurs liés à la structure de l'Hap, au rayon ionique et la charges des ions intervenant dans celle-ci. Plusieurs études ont démontrées des substitutions (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} , Li^+ , Na^+ , Y^{3+}), on peut citer aussi des cas de Co-substitution (Fe, Mn) [35].

Tableau 4 : Rayons ioniques des différents cations introduits dans la structure hydroxyapatites.

Ions	Ti ⁴⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Ca ²⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Rayon (nm)	0.061	0.072	0.074	0.095	0.100	0.119	0.126	0.142

Le taux de substitution dans l'Hap est fortement liée à la charge ainsi que le rayon ionique des substituant, On peut citer le cas du magnésium qui a la même charge que le calcium, mais s'insérant avec une quantité moins importante car son rayon est assez faible.

La méthode utilisée pour la synthèse joue un rôle important dans le taux insertion dans la structure, la méthode hydrothermal permet l'obtention d'un taux important de magnésium, mais induit une baisse de cristallinité ainsi qu'une diminution de stœchiométrie et l'apparition de la phase TCP.

- la substitution avec le zinc est limitée, ne dépassant pas 15%, cela est peut être expliqué par le petit rayon ionique de celui-ci [36].
- le baryum ne peut complètement substituer le calcium avec son grand rayon atomique [37].
- contrairement aux autres cations le strontium, cadmium et le plomb peuvent substituer le calcium avec un grand taux (0 à 100%) [38], [39].
- pour des métaux avec une charge excédant 2, le taux de substitution demeure très limité, on peut citer l'exemple du titane (2 to 5% en mol), ce faible taux est dû la différence de la charge, qui entraine une réorganisation du réseau et l'apparition de la phase TCP, pour une concentration molaire de 20% [40], [41].

-Localisation des substituants :

L'existence de deux type de sites Ca(1) et Ca(2) nous interpelle sur l'orientation et la possibilité de divers cations à s'insérer dans la structure, en effet, le site (2) est plus volumineux que le premier permettant aux cations volumineux de s'insérer facilement dans la structure (Pb, Cd, Sr), alors que le site Ca(1) est plus petit, induisant un problème de répulsions électrique.

- ✓ Le cas du Pb^{+2} illustre bien cet effet, avec une insertion dans les Ca(2) pouvant atteindre 45%, avant de s'insérer en position Ca(1), pour des taux supérieurs d'insertion [42].
- ✓ Le Cd^{2+} a une tendance à s'insérer comme le plomb, mais on peut avoir une tendance vers le Ca(1), selon la méthode de synthèse.
- ✓ Pour le Sr^{2+} , on a observé que la préférence d'insertion dépend de la cristallinité du produit, En effet, une préférence pour le site Ca(1) pour une bonne cristallinité et Ca(2) pour une mauvaise cristallinité en utilisant la méthode hydrothermale [43].

3.2-Substitution anioniques :

L'Hap est capable d'accueillir aussi des substitutions anionique, les ions PO_4^{3-} peuvent être remplacés par une large gamme d'ions (CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ou SiO_4^{4-}), la partie hydroxyle peut être substitué par d'autres anions (F^- , O^{2-} , Cl^- et CO_3^{2-}).

La substitution de la partie phosphatée ne peut être complète, pour les anions avec une charge différente, la compensation de charges induit dans ce cas, une diminution de la teneur en hydroxyles, on peut citer l'exemple d'une substitution avec du SiO_4^{4-} .

La substitution en site phosphate, s'accompagne également d'une diminution de la teneur en hydroxyles et en ions calciques dans le cas d'une substitution avec des carbonates ou sulfates.

Chapitre II :
Partie expérimentale

1-Introduction :

Le CO₂ est une molécule stable cinétiquement et thermodynamiquement, mais le carbone de celle-ci présente un déficit électronique, donnant une affinité à ce composé vis-à-vis du composé nucléophile (donneurs d'électron), le simple exemple qui illustre cela est la **réaction de grignard** :



X : ion conjugué (Cl, F, I...)

R: nucléophile fort (CH₃⁻, C₂H₅⁻...)

L'activation du CO₂ par des composés basiques nous a mené à penser à hydrogéner cette molécule sur l'hydroxyapatite qui est réputé pour sa basicité. Dans ce travail une série de catalyseurs à base d'hydroxyapatite [Ca₁₀(PO₄)₆OH₂ et Ca₉Zn₁(PO₄)₆OH₂], ont été synthétisés par précipitation et testés avec la chromatographie en phase gazeuse, avec un mélange H₂/CO₂ (75 :25 en volume) dans un réacteur en U pour diverses températures.

2-Techniques de caractérisation :

L'hydroxyapatite est caractérisée par diverses techniques permettant d'obtenir beaucoup d'information concernant la structure, morphologie et autres.

2.1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (spectroscopie IRTF) :

Une technique de caractérisation qualitative qui permet d'identification d'un composé par le biais d'absorption de photons des longueurs d'ondes caractéristiques, qui induit des vibrations au niveau moléculaire. L'échantillon est illuminé avec un faisceau de lumière, combinaison d'une multitude de fréquences lumineuses. Après absorption le faisceau est analysé par un analyseur qui traite les données et déduit l'absorbance ou la transmittance, pour chaque longueur d'onde par la **transformation de fourier**.

Dans le cadre de ce travail les échantillons ont été analysés par un appareil IRaffinity-1S Shimadzu entre 400cm⁻¹ et 4000cm⁻¹

2.2-Analyse spectroscopique UV-visible :

La spectroscopie UV-visible est assez utile pour l'identification et la quantification de divers composés. Elle repose sur l'absorption par l'échantillon d'un rayonnement lumineux de longueur d'onde allant de 130-800 nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés analysés une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé.

Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Comme expliqué précédemment, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0) :

Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon.C.L$

- ϵ : Coefficient d'extinction molaire [$L.mol^{-1}.cm^{-1}$]
- C : Concentration du composé [$mol.L^{-1}$]
- L : longueur de la cuve [cm]
- A ; absorbance (sans unité)

3-Préparation des catalyseurs d'Hydroxyapatite et caractérisation :**3.1-Préparation des catalyseurs :**

Les catalyseurs étudiés ont été préparés par la méthode de Co-précipitation. La formation de l'hydroxyapatite est influencée par les types de réactifs utilisés et les paramètres de synthèse.

Une masse de 10g de chaque catalyseur cité a été préparée à partir des nitrates de calcium, zinc ($CaNO_3.H_2O$, $ZnNO_3.H_2O$), mélangé à des solutions d'acide phosphorique 85%. Les mélanges sont chauffés sous agitation avec ajout d'une solution NH_4OH à 30% goutte à goutte pour maintenir un $pH=10$. Les précurseurs obtenus sont séchés, lavés et calcinés.

Les deux catalyseurs ($Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$, $Ca_9Zn_1(PO_4)_6OH_2$) ont été testés pour l'hydrogénation du CO_2 .

3.2-Matériel et réactifs utilisés :**Réactifs :**

- nitrates de calcium.
- nitrates de zinc.
- acide phosphorique 85% (densité : 1.685).
- NH_4OH (30%).
- eau distillée.

Montage :

Le matériel utilisé pour la synthèse des précurseurs sont :

- bain à l'huile de silicone.
- thermomètre.
- barreau magnétique.
- four de calcination sous air.
- pompe à air.
- burette.
- pH mètre.

3.3-Synthèse des précurseurs et calcination :

Les solutions de nitrates mélangées à l'acide phosphorique ont été mises sous agitation et chauffées à 80°C, une solution d'ammoniaque à 30% a été ajoutée aux solutions, goutte à goutte pour maintenir un pH égale à 10. La réaction a duré 1heure, pour chaque précurseur dans les mêmes conditions opératoires, Les précurseurs ont été lavés et séchés durant 24 heures dans une étuve pour une température de 120°C.

Les 3 poudres ont été calcinées pour à une température de 500°C pendant 2heures, sous air pour un meilleur traitement thermique.

Les produits obtenus ont été broyés pour obtenir une petite granulométrie et ainsi prêts à être testés dans le montage catalytique.

3.4-Caractérisation par spectroscopie IRTF :

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge nous a permis de déterminer la nature des poudres synthétisées ainsi que l'évaluation des espèces qui peuvent être adsorbées sur la surface de ces catalyseurs (H_2O dans le cas de l'hydroxyapatite) [15].

Les deux échantillons ont montrés 3 bandes caractéristiques d'intensité importantes, deux correspondant à la vibration d'élongation antisymétrique du PO_4^{3-} (au environ 1090 et 1030 cm^{-1}) et un pic de vibration d'élongation symétrique au environ 960 cm^{-1} [44].

Une bande faible dû à la vibration d'élongation de la liaison OH^- de la partie hydroxylé de l'hydroxyapatite aux environ 3570 cm^{-1} [44].

L'hydroxyapatite peut présenter des pics entre 1400 et 1495 cm^{-1} ces pics correspondant à la vibration d'élongation de nitrates résiduelles.

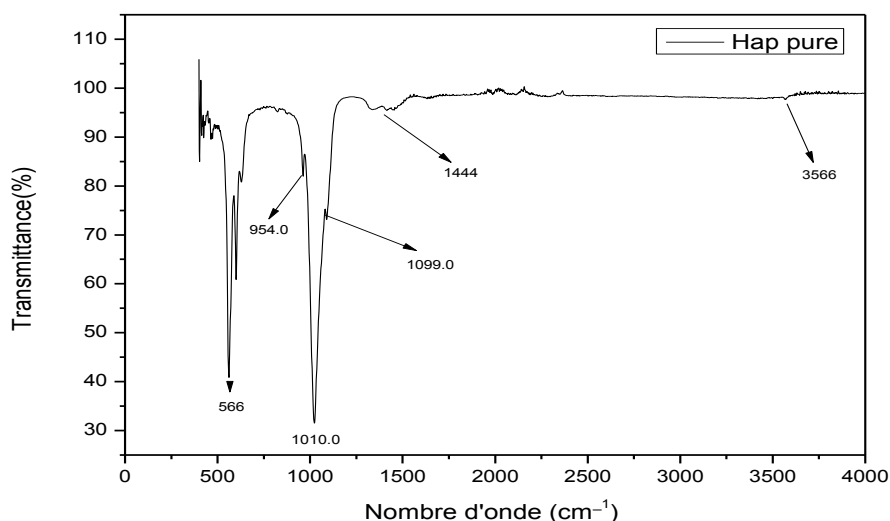


Figure 4 : Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite pure.

Ca₁₀(PO₄)₆OH₂ :

L'analyse de l'échantillon d'hydroxyapatite pure a montré les trois bandes caractéristiques des groupements phosphatés, correspondant aux pics (954, 1010 et 1099 cm⁻¹), ainsi qu'un pic important dans la région de l'empreinte digitale à 566cm⁻¹, correspondant à la vibration de déformation de la liaison P-O.

L'apparition d'un pic très faible vers 1444 cm⁻¹ qui à la présence de nitrates dans l'hydroxyapatite.

Un très faible pic aux environs de 3566cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H.

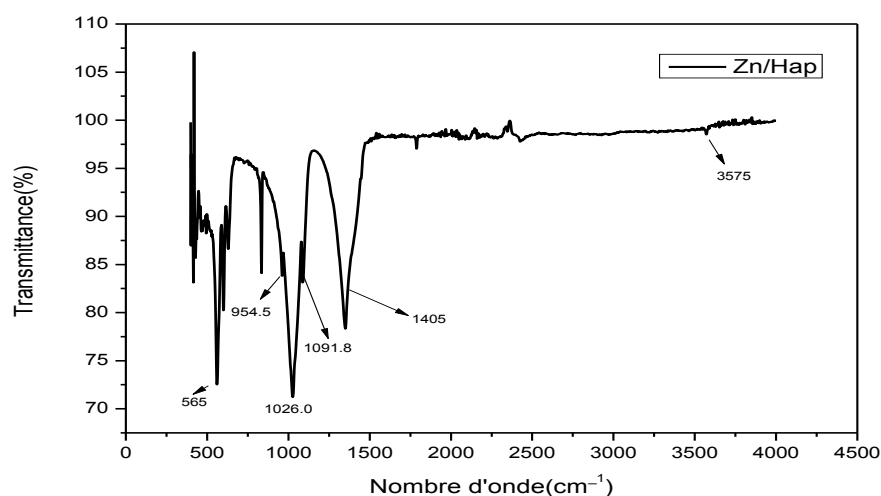


Figure 5 : Spectre infrarouge de hydroxyapatite substituée au Zinc.

-Ca₉Zn₁(PO₄)₆OH₂ :

Le spectre de l'hydroxyapatite substitué par le zinc présente les mêmes pics que l'hydroxyapatite pure :

On observe les trois bandes de vibration d'élongation caractéristiques correspondant aux phosphates (1091.8, 1026 et 954), un pic important vers 565 cm⁻¹ correspondant à la vibration de déformation de la liaison P-O.

Un pic important correspondant aux nitrates vers 1450 cm⁻¹ et celui de la vibration d'élongation de la liaison OH⁻ vers 3575 cm⁻¹.

3.5-Analyse par spectroscopie UV-visible :

Les résultats des poudres sont :

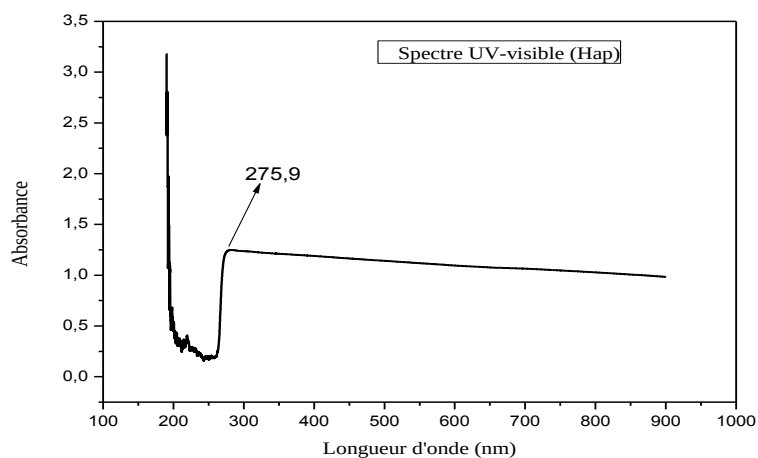
Ca₁₀(PO₄)₆OH₂ :

Figure 6 : Spectre UV-visible de hydroxyapatite pure.

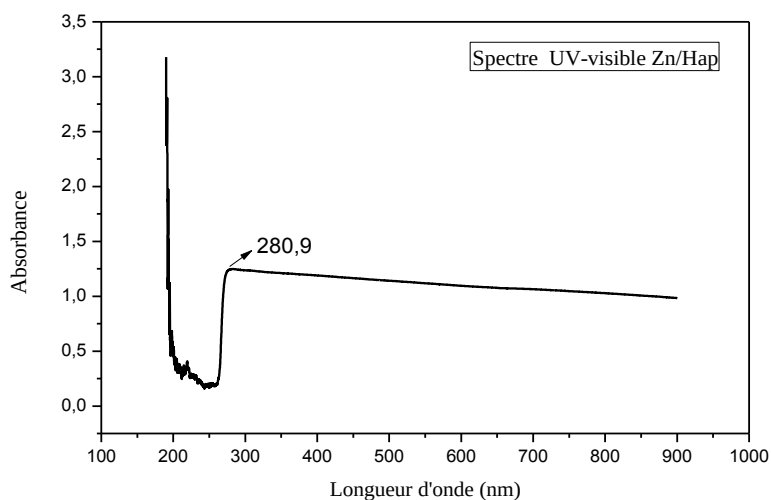


Figure 7 : Spectre UV-visible de hydroxyapatite substituée au Zinc.

Une quantité de 100mg d'hydroxyapatite et d'hydroxyapatite dopé au zinc ont été dissous dans 50ml d'éthanol, les deux solutions ont été analysées par un appareil Shimadzu, pour un balayage de 190-900nm.

Les deux spectres UV-visible montrent une absorbance entre 275.9-280.9. Cette bande d'absorption nous donne une information sur la transition $n \longrightarrow \pi^*$ du groupement phosphaté, le décalage vers les grande longueurs (effet bathochrome), cet effet peut être expliqué par le dopage au zinc, ce phénomène sera accentué avec l'augmentation de la quantité du substituant [45], [46].

4-Testes catalytiques :

4.1-Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

La chromatographie en phase gazeuse est une technique pertinente pour l'étude des produits et réactifs pendant l'acte catalytique elle permet la séparation de molécules volatiles (analytes). Elle repose sur l'équilibre de partage entre une phase stationnaire qui est une colonne avec possédant des propriétés de séparation spécifique ainsi qu'une phase mobile contenant le mélange d'analytes transporté avec un gaz vecteur (Ar, He, N₂). Ainsi, selon l'affinité des analytes et la température de la phase stationnaire et le débit du gaz vecteur, le temps de sortie des analytes depuis l'injection diffère d'une molécule à une autre, appelé **temps de rétention**.

La mesure des surface correspond à la concentration des différents analytes est faite à l'aide de divers détecteur (TCD, FID), l'utilisation d'étalons avec différentes concentrations, pour des conditions bien précise est obligatoire pour quantifier le produit, identifier ultérieurement.

4.2-Réaction catalytique :

La réaction de l'hydrogénation du CO₂ est effectuée dans un réacteur en forme U en acier inoxydable dans lequel une masse de 0.1g du catalyseur est introduite, monté dans un four pour réglage des températures de réaction. Une bouteille d'un mélange de H₂/CO₂ (75:25% en volume) débite les réactifs dans le réacteur avec un débit de 12ml/min, après réaction le mélange des produits et des réactifs restant sont injectés manuellement dans le chromatographe, avec un débit du gaz vecteur est de 25ml/min, celui-ci est la phase mobile qui permet la séparation des différents composés sur les phases stationnaire (colonnes).

4.3-Analyse :

Le mélange de produits est analysé à l'aide d'un chromatographe contenant deux détecteurs (FID et TCD), le détecteur FID (à ionisation par une flamme) détecte les produits organique oxygénées de la réaction de l'hydrogénation du CO₂ (méthanol, éther, acide formique...), le détecteur TCD reposant sur le principe de pont de Wheatstone qui détecte les produits par variation de la conductivité thermique des gaz inorganique (CO₂, Ar, CO, H₂.....)

Le type d'appareil utilisé dans cette étude est un chromatographe Shimadzu GC-2014, les paramètres d'analyse utilisés pour la réaction sont :

Détecteur FID :

- ✓ type de colonne : DEGS (succinate de diéthylène glycol)
- ✓ températures de détecteur : 180°C
- ✓ températures de colonne : 100°C
- ✓ débit Argon : 25ml/min

Détecteur TCD

- ✓ type de colonne : CARBOSIEV
- ✓ colonne de référence : SPHEROSYL
- ✓ température du détecteur : 180°C
- ✓ température du four : 100°C
- ✓ débit d'Argon : 25ml/min

Le montage utilisé dans les tests catalytique est résumé dans la figure suivante :

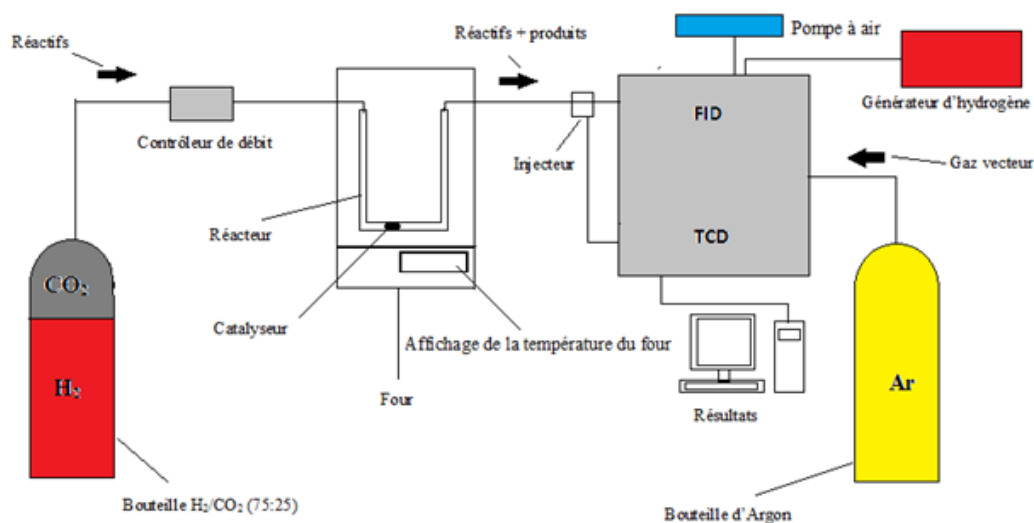


Figure 8 : Montage utilisé pour les tests catalytiques.

Le générateur d'hydrogène produit de l'hydrogène par électrolyse d'eau bis-distillée, alimentant avec la pompe à air le détecteur FID, le mélange nécessaire pour l'allumage de la flamme.

4.4-Calculs de la conversion :

La mesure de l'efficacité de la transformation des réactifs par le catalyseur est calculée par la formule du taux de transformation globale (TTG), qui est défini comme étant le rapport des réactifs transformée sur celle introduite initialement, ces deux quantités sont définies par les surfaces des pics, calculé par l'analyseur :

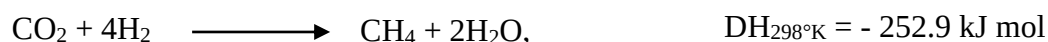
$$TTG = \frac{\text{Quantité de reactif transformée (} S_0 - S \text{)}}{\text{quantité de reactif introduite (} S_0 \text{)}} \times 100$$

- ✓ S_0 : surface du pic du réactif initialement.
- ✓ S : surface du pic du réactif après réaction

4.5-Résultats des tests catalytiques :

Les tests catalytiques effectués sur les deux catalyseurs ont été menés dans un domaine de température compris entre 250 et 600°C. Pour chaque pas de 50°C une injection a été faite et les surfaces des produits et des réactifs variant ont été enregistrées.

L'hydrogénation du CO_2 avec les deux catalyseurs a donnée lieu une réaction **méthanisation** selon l'équation :



La conversion des réactifs (H_2/CO_2) s'améliore avec la température de réaction de 250 à 600°C, les meilleures conversions du CO_2 :

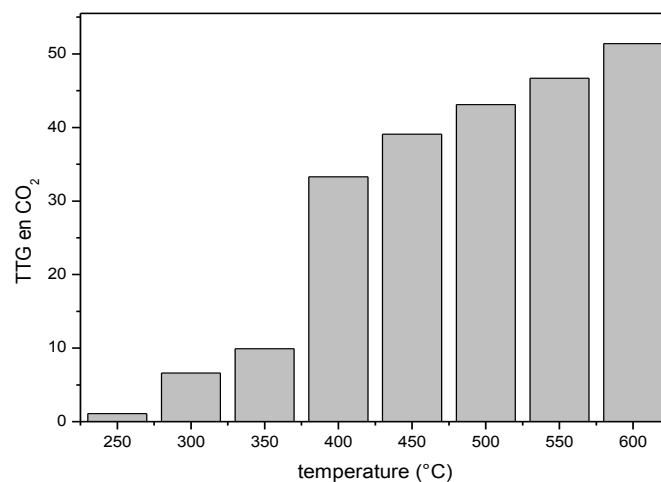
- ✓ une conversion du CO_2 pour l'hydroxyapatite pure qui atteint 51.4% à 600°C
- ✓ une conversion du CO_2 pour l'hydroxyapatite substituée avec du zinc de 56.5% à 600°C

L'hydroxyapatite a montré une activité assez importante pour la réaction de l'hydrogénation du CO_2 par le biais de sa surface basique.

Le catalyseur $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ à donner les résultats pour les températures étudiées :

Tableau 5 : Evolution de la conversion du CO₂ sur l'hydroxyapatite pure.

Température (°C)	250	300	350	400	450	500	550	600
Conversion CO ₂ (%)	1.1	6.6	9.9	33.3	39.1	43.1	46.7	51.4

**Figure 9** : Evolution de la conversion du CO₂ sur l'hydroxyapatite pure.

Les résultats montrent une tendance de la surface de l'hydroxyapatite à adsorber le dioxyde de carbone en surface, la capacité à hydrogéner le carbone peut être expliquée par l'existence de sites actifs basiques en surface (sites hydroxylés libre et ceux issus des groupes phosphatées).

L'augmentation de la température influe considérablement sur le rendement de la réaction, ceci peut être expliqué par sa cinétique qui implique 8 électrons. Elle est améliorée avec l'augmentation de la température.

Au-delà de 600°C, on a remarqué une diminution de la production du méthane malgré l'augmentation de la conversion du CO₂, ceci peut être expliqué par l'intervention d'une réaction secondaire, qui est le reformage sec du méthane produit, induisant la diminution de la quantité d'hydrogène final converties.

Tableau 6 : Evolution de la conversion du CO₂ sur l'hydroxyapatite Substituer au zinc.

Température (°C)	250	300	350	400	450	500	550	600
Conversion CO ₂ (%)	3.86	13	23	40.45	40.66	45.97	48.8	56.52

Le catalyseur **Ca₉Zn₁(PO₄)₆OH₂** a donné des résultats améliorés, comparativement à l'hydroxyapatite pure :

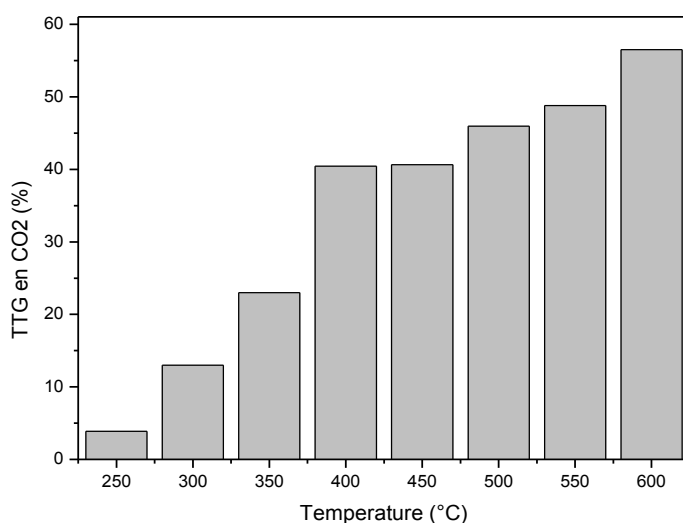


Figure 10 : Evolution de la conversion du CO₂ sur l'hydroxyapatite substitué au zinc

Les tableaux et les graphiques montrent une amélioration de la conversion en CO₂ comparativement à l'hydroxyapatite pure, ainsi, pour différentes températures on peut remarquer une augmentation de la conversion en CO₂, ceci, est en partie dû à la fonctionnalisation de surface par l'ajout du zinc, il substitue exclusivement les Ca (de type 2), on peut dire que l'ajout du zinc a amélioré l'activation du CO₂ vis-à-vis de l'hydrogène induisant probablement une amélioration de la cinétique de la réaction.

Conclusion Générale :

- ✓ l'hydroxyapatite pure et substituée ont été synthétisées par la méthode Co-précipitation.
- ✓ Les deux poudres ont été identifiées par la spectroscopie Infrarouge comme appartenant à la famille des apatites par le biais de bandes caractéristiques de l'hydroxyapatites.
- ✓ L'analyse de spectroscopie UV-visible a montré la présence accrue de phosphates dans la structure de l'Hap et l'effet de la substitution sur la longueur d'onde d'absorption.
- ✓ Les tests catalytiques ont montrés une activité catalytique vis-à-vis de la réaction de l'hydrogénation du CO₂ à hauteur de 51.4% pour Hap et 56.52%. La réaction résultante est une méthanation avec une amélioration du rendement en produits avec l'augmentation de la température.
- ✓ L'hydroxyapatite est un système basique avec des perspectives d'application prometteuses en catalyse. La fonctionnalisation par un bon choix de substituants mixtes (anionique et cationique) avec divers propriétés (acido-basique ou oxydo-redox) et la méthode et paramètres de synthèse auront des résultats concluant pour divers problématiques étudiées.

Reference bibliographies:

- [1] X. D. Xu and J. A. Moulijn, *Energy Fuels*, 10 (1996) 305–325.
- [2] S. Wang, G. Q. Lu, and G. J. M. Millar, —Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art, *Energy & Fuels*, 10 (1996) 896–904.
- [3] Raquel De María, Ismael Díaz*, Manuel Rodríguez, and Adrián Sáiz The methanol synthesis Antal Tungler Emeritus professor MTA Centre for Energy Research (2017).
- [4] M. Wang, *Biomaterials*, 24 (2003) 2133.
- [5] S. Bailliez, a Nzihou, E. Bèche, and G. Flamant, —Removal of lead (Pb) by hydroxyapatite sorbent, *Process Saf. Environ. Prot.*, 82 (2004) 175–180.
- [6] A. Venugopal and M.S. Scurrall, *Appl. Catal. A-Gen.*, 245 (2003) 137.
- [7] <https://mern.gouv.qc.ca/mines/industrie/mineraux/mineraux-proprietes-apatite.jsp>.
- [8] M. Palard, synthèse, caractérisation et évolution biologique d'apatites phosphocalciques carbosilicatées (2007).
- [9] H. McDowell, T. M. Gregory, and W. E. Brown Solubility of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in the System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25, and 37 °C Jo OF RESEARCH of the National Bureau of Standards, 81A (1997) 273-281
- [10] S. Ben Abdelkader, I. Khattech, M. Jemal. Produit de solubilité apparents des hydroxyapatite cadmiée et strontique, 4 (2001) 1111-1124.
- [11] Chun-Jen Liao, Feng-Huei Lin, Ko-Shao Chen, Jui-Sheng Sun, Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere, *Biomaterials* 20 (1999) 1807-1813.
- [12] Trombe JC, Montel G. Some features of the incorporation of oxygen in different oxidation states in the apatitic lattice*I. *J Inorg Nucl Chem*, 40 (1977) 21.
- [13] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 52 (2009) 51.

- [14] Vidhya C. Ghantani,^{a,b} Samadhan T. Lomate,^a Mohan K. Dongare ^a and Shubhangi B. Umbarkar Catalytic Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid Using Calcium Hydroxyapatite Catalysts *Green Chemistry* 5 (2013) 1211-1217.
- [15] Sarah Diallo Garcia, Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie curie (2012).
- [16] T. Tsuchida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 1443.
- [17] Mutsuo Matsumoto^a, Tatsuroh Miyake^b, Hideaki Noshi^b, Masaki Kambara^b, Kohji Konishi^b, *colloids and surfaces*, 40 (1989) 77-84.
- [18] Sahlil Miraz, Mohamed Rafie* and Darman Nordin, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE NANOPARTICLE, 21 (2017): 131-143
- [19] M.P. FERRAZ^{1,2}, F.J. MONTEIRO^{1,3}, C.M. MANUEL¹ Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*, 2 (2004) 74-80.
- [20] Bouyer E, Gitzhofer F, Boulos MI. Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension. *J Mater Sci: Mater Med*, 11 (2000) 523-531.
- [21] Santos MH, de Oliveira M, de Freitas Souza P, Mansur HS, Vasconcelos WL. Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. *Mater Res.*; 7 (2004) 625-630.
- [22] E. Bertoni, A. Bigi, G. Cojazzi, M. Gandolfi, S. Panzavolta and N. Roveri, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 72 (1998) 29.
- [23] M. Andrés-Vergés, C. Fernández-González and M. Martínez-Gallego, *J. Eur. Ceram.*
- [24] J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang and H. Yan, *Ceram. Int.*, 29 (2003) 629
- [25] X. Zhang and K.S. Vecchio, *J. Cryst. Growth*, 308 (2007) 133./ X. Du, Y. Chu, S. Xing and L. Dong, *J. Mat. Sci.*, 44 (2009) 6273.
- [26] Manafi SA, Joughehdoust S. Synthesis of hydroxyapatite nanostructure by hydrothermal condition for biomedical application. *Iranian J Pharm Sci.* 5 (2009) 89-94.

- [27] J.A. RiveraI, G. FetterI and P. BoschII, *Revista Matéria*, 15 (2011) 506./ J.S. Earl, D.J. Wood and S.J. Milne, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 26 (2006) 268.
- [28] Sadat-Shojai M. Preparation of hydroxyapatite nanoparticles: Comparison between hydrothermal and treatment processes and colloidal stability of produced nanoparticles in a dilute experimental dental adhesives. *J Iranian Chem Soc.* 6 (2009) 386-392.
- [29] S. Neira, Y.V. Kolen'ko, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, H.S. Gupta, F. Guitiañ n and M. Yoshimura, *Cryst. Growth Des.* 9 (2008) 466.
- [30] S.J. Kalita and S. Verma, *Materials Science and Engineering*, 30 (2010) 295.
- [31] Brendel T, Engel A, Russel C. Hydroxyapatite coating by polymeric route. *J Mater Sci: Mater Med*, 3 (1992) 175-179.
- [32] C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, *Comprehensive Biomaterials*, Elsevier, Oxford, 187.
- [33] Shikhanzadeh M. Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes. *J Mater Sci: Mater Med.* 9 (1998) 67-72.
- [34] Manso M, Jimenez C, Morant C, Herrero P, Martinez-Duart JM. Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions. *Biomaterials.* 2000; 21: 1755-1761.
- [35] W. Pon-On, S. Meejoo and I.M. Tang, *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 2137.
- [36] E. Bertoni, A. Bigi, G. Cojazzi, M. Gandolfi, S. Panzavolta and N. Roveri, *J. Inorg.Biochem.*, 72 (1998) 29.
- [37] F. Miyaji, Y. Kono and Y. Suyama, *Mater. Res. Bull.*, 40 (2005) 209.
- [38] T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa and K. Kandori, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 89 (1993) 3821.
- [39] R.C. Ropp and R.W. Mooney, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4848.
- [40] C. Ergun, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 2137.
- [41] V. V. Smirnov, O. S. Antonova, S. V. Smirnov, M. A. Goldberg, V. S. Komlev, and S. M. Barinov 53 (2017) 12841291.
- [42] A. Bigi, A. Ripamonti, S. Bruckner, M. Gazzano, N. Roveri and S.A. Thomas, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 45 (1989) 247.
- [43] M. Kikuchi, A. Yamazaki, R. Otsuka, M. Akao and H. Aoki, *J. Solid State Chem.*, 113.
- [44] G.J Raymonde Caractérisation du tissu osseux par spectrométrie d'absorption infrarouge, Université Saint Etienne, Thèse de Doctorat, (1995) 71.

- [45] A Mariappan, P Pandi, N Balasubramanian, R Rajeshwara Palanichamy, K Neyvasagam, Structural, Optical and Antimicrobial Activity of Copper and Zinc Doped Hydroxyapatite Nanopowders using Sol-Gel Method, 9 (2017) 244-249.
- [46] H. Sirajunisha and T. Balakrishnan, Synthesis and Characterization of Pure and Doped Hydroxyapatite Nano Powders by Sol Gel Method, 8 (2017) 73.

Résumé :

L'hydrogénation de dioxyde de carbone en méthane a été effectuée sur des poudres d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$). Après une présentation générale sur l'hydroxyapatite et ses propriétés physico-chimiques et sa capacité d'être substituer par divers éléments. De l'hydroxyapatite pure ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) et substitué au zinc éléments ($\text{Ca}_{10}\text{Zn}_1(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) ont été synthétisées par la méthode Co précipitation. L'étude catalytique des deux poudre dans un réacteur dynamique à montrer une activation assez important du dioxyde carbone avec la formation du méthane en augmentant la température de réaction. La substitution du calcium par le zinc à améliorer la conversion en méthane montrant une activité exceptionnel de l'hydroxyapatite. En conclusion, la synthèse de l'hydroxyapatite substituer avec différents ions est intéressant pour du la transformation du CO_2 .

Abstract:

Hydrogenation of carbon dioxide with hydroxyapatites powder ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$). After a general presentation of hydroxyapatite, its physicochemical properties and its capacity to be substituted by various element. A pure hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) and substituted with Zinc ($\text{Ca}_{10}\text{Zn}_1(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) were synthesized by co-precipitation method. Catalytic study of the two powders in dynamic reactor showed an important activation of carbon dioxide with formation of methane by increasing reaction temperature. The substitution of calcium with Zinc improved the conversion to methane showing exceptional activity of hydroxyapatite. In conclusion, synthesis of substituted hydroxyapatite with different ions is interesting for CO_2 transformation.