



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté SESNV
Département Science de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Science de la matière
Chimie
Chimie de matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Hebat Ellah Abbas

Le : 25/06/2023

استخلاص أكسيد الكالسيوم من قشور البيض

Jury :

Dr.	DJOUAMA HANANE	M.C.B	Université Mohamed Khider Biskra	Président
Pr.	CHERIFA BOUBEKRI	Pr.	Université Mohamed Khider Biskra	Examineur
Dr.	BRAHIMI NAWEL	M.C.A	Université Mohamed Khider Biskra	Examineur
Dr.	KRIBAA OUM KELTOUM	M.C.A	Université Mohamed Khider Biskra	Rapporteur
Mm.	TOURTA NASSIRA	Ingénieur de recherche	CRAPC Biskra	Co-encadreur

Année universitaire : 2022/2023



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد خيضر - بسكرة

حاضنة أعمال جامعة بسكرة



رقم 06 / الحاضنة / 2023

شهادة توظيف / تحضين "مشروع مبتكر ضمن قرار 1275"

انا الممضي أسفله، السيد (ة): محمد جلاب

مسير(ة) حاضنة الأعمال: جامعة محمد خيضر - بسكرة-

المقر الاجتماعي / العنوان: المجمع الإداري المقابل لكلية العلوم الاقتصادية، الطابق الثاني، جامعة بسكرة 07000

رقم علامة الحاضنة: 2311223051

تاريخ تسليم العلامة: 23 نوفمبر 2022

أشهد أن الطالب / الطلبة التالية أسمائهم:

الاسم و اللقب	الطور الدراسي	التخصص	الكلية
عباس هبة الله	ماستر	كيمياء المواد	علوم دقيقة و علوم الطبيعة و الحياة

تحت إشراف الأستاذ/ الأساتذة التالية أسمائهم:

الاسم و اللقب	الرتبة	التخصص	الكلية
كريع أم كلثوم	أستاذ محاضر أ	علوم المادة	علوم دقيقة و علوم الطبيعة و الحياة

تم احتضانه على مستوى حاضنة أعمال جامعة محمد خيضر - بسكرة بمشروع تحت اسم:
استخلاص أكسيد الكالسيوم من قشور البيض

خلال السنة الجامعية 2022/2023.

سلمت هذه الشهادة بطلب من المعني للإدلاء بها في حدود ما يسمح به القانون.

حرر في: بسكرة بتاريخ 2023/05/25



مدير الحاضنة

مسؤول حاضنة المؤسسات الناشئة

د/ محمد جلاب

Remerciement

Les travaux de ce mémoire ont été effectués dans le laboratoire de chimie-physique de la Faculté des sciences de la matière de l'Université de Biskra, qui fait partie de la Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie. ﷻ

Au premier temps, on remercie Dieu , le tout puissant, de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce modeste mémoire. ﷻ

*Mon plus sincère remerciement s'adressent à **Dr. Kribaa Oum Keltoum**, ﷻ. qui a supervisé la complissement de ce travail, pour son aide qui est hautement présent et aussi pour son soutien moral et ses encouragements. Merci pour votre patience durant cette année, votre gentillesse, votre aide précieuse et votre écoute permanente. Vous avez accepté de présider la soutenance de ce mémoire. ﷻ*

*Grand merci, **Nasira Tourta**, pour son assistance dans l'analyse au laboratoire de **CRAPC biskra**. et **Guerfi Ziad**, pour son aide dans la réalisation de mon mémoire et pour ses précieux conseils.*

*Je voudrais également exprimer ma reconnaissance aux membres de notre jury de mémoire qui ont accepté d'évaluer notre travail : **Dr. DJouama Hanane** et **Dr. Boubkri charifa**. ﷻ*

*Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude sincère à tous les membres du laboratoire, en particulier à **M^{me} Ben machiche Hayat**, pour m'avoir fourni les matériel dont j'avais besoin pour cette recherche. ﷻ*

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué à me soutenir, que ce soit peu ou beaucoup. Merci à vous tous ﷻ.

Dédicace

*Je vais remercier mon Dieu , qui m'a aidé pour terminer mon mémoire ☞ je dédie ce travail a une personne précieuse au fond de mon cœur, la personne qui je le concéder comme mon héros c'est mon cher père" **Abbas Mohammed** " il vraiment m'a soutenu durant mon parcours universitaire.*

*Je vais dédire un grand amour à ma tante celle qui m'a donné la tendresse de ma mère **ZourZine Merzaka**. Sans oublier mes chers parents **Abdelkader** et **Zourzine Messouda** qu'ils m'ont donnés la force et le courage parce que sans eux j'ai jamais imaginé de arriver à ce niveau a grâce eux je suis là aujourd'hui. Je dédie ma grand-mère mon chéri **Kadouri Fatma**.*

*Ensuite, je dédie mon amour à tous mes frères **Adel _ Abdelmalek_ Youcef _ Salah _ Faisal _ Mohammed** et mes belles sœurs et mes nièces **Amína_ Samah _Lina_ Sadja_** mes neveux **Zakaría _ Ibrahim _ Abdo _Younes_ Shoaib_ Sanad_ Wasim**.*

*Aux étoiles brillantes de ma vie, mes chères tantes **Fraïha_ Aaïcha_ hadjira_ sabah***

*En fin toute la famille et tous mes amies surtout **Amína_ Houria_ Samiha _ Nousaïba_ Kheïra _ Wissal_ Khansa _ Fatima _ Yousra _ Ikram_ Menel_ Sarah_** merci énormément. Je vous aime ♥*

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	structure cristalline d'oxyde de calcium	6
I.2	historique des biomatériaux	8
I.3	Représentation schématique de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite	16
I.4	Projection dans le plan de base (001) de la structure de l'hydroxyapatite	17
I.5	synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode hydrothermale	20
I.6	synthèse de hydroxyapatite par méthode sol-gel	20
I.7	synthèse de hydroxyapatite par la méthode voie solide	21
I.8	Les implants dentaires	24
I.9	joint artificiel	25
I.10	Mise en place d'une cale en Hydroxyapatite	25
II.1	Synthèse de CaO à partir de la coquille d'œuf.	30
II.2	préparation des solutions (1) et (2) riche en calcium et phosphore.	31
II.3	Titration de solution (1) par solution (2).	31
II.4	Etapes de filtration.	32
II.5	Etape de séchage et broyage.	32
II.6	Préparation des pastilles puis la calcination.	33
II.7	Organigramme de préparation de CaO.	33
II.8	Organigramme de préparation de HAP	34
II.9	Illustration schématique de la loi de Bragg.	35
II.10	Microscope électronique à balayage MEB.	36
II.11	Spectrophotomètre Agilent Cary 630 FTIR.	37
III.1	diagramme de diffraction des rayons X d'oxyde de calcium calciné à 750°C	38
III.2	diagramme de diffraction des rayons X d'oxyde de calcium calciné à 900 °C	38
III.3	diagramme de diffraction des rayons X d'oxyde de calcium calciné à 1000 °C	39
III.4	diagramme de diffraction des rayons X d'hydroxyapatite synthétisé	40
III.5	diagramme de diffraction des rayons X d'hydroxyapatite calciné à 1000°C	41
III.6	Spectre d'affinement de la structure d'hydroxyapatite calciné à 1000°C	41
III.7	La micrographie de la poudre de l'oxyde de calcium calciné à 750°C	42
III.8	La micrographie de la poudre de l'oxyde de calcium fritté à 900°C	43
III.9	La micrographie de la poudre de l'oxyde de calcium calciné à 1000°C	43
III.10	La micrographie de la poudre de HAP synthétique calciné à 1000°C	44
III.11	Les spectres IR d'oxyde de calcium traité à 750 et 900 °C	44
III.12	Le spectre IR d'hydroxyapatite	45
III.13	Le spectre IR d'hydroxyapatite calciné à 1000 °C	46
III.14	Allure de la densité d'oxyde de calcium naturel en fonction de la température de calcination	47

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	La composition élémentaire des bâtons d'encens en cendres par fluorescence X.	5
I.2	La composition chimique de la coquille d'œuf de poulet.	5
I.3	classification de biomatériaux.	10
I.4	Exemples des biomatériaux d'origine végétale.	11
I.5	Exemples des biomatériaux d'origine animale.	11
I.6	Exemples d'applications des biomatériaux.	14
I.7	Les propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite	23

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Références bibliographiques de l'introduction générale

Chapitre I : Généralités et notions de base

I.1. L'oxyde de calcium.....	3
I.1.1. l'oxyde et l'hydroxyde de calcium CaO.....	3
I.1.2. Sources naturels d'oxyde de calcium CaO	3
I.1.3. Structure d'oxyde de calcium CaO.....	5
I.1.4. Utilisations industries d'oxyde de calcium CaO.....	6
I.2. Les biomatériaux.....	8
I.2.1. Définition générale des biomatériaux.....	8
I.2.2. Propriétés des biomatériaux.....	8
I.2.2.1. Propriétés mécaniques.....	9
I.2.2.2. Propriétés physico-chimiques.....	9
I.2.2.3. Propriétés biologiques.....	9
I.2.3. Classification des biomatériaux.....	9
I.2.4. Les différents types des biomatériaux.....	10
I.2.4.1. Biommatériaux d'origine naturelle.....	10
I.2.4.2. Les métaux et les alliages.....	12
I.2.4.3. Les biommatériaux céramiques.....	12
I.2.5. Domaines d'applications des biommatériaux.....	13
I.3. L'hydroxyapatite (HAP).....	15
I.3.1. Définition générale d'hydroxyapatite.....	15
I.3.2. Structure cristallographique.....	15

I.3.3.Applications de l'hydroxyapatite.....	17
I.3.4.Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite.....	18
I.3.4.1.Synthèse par voie humide.....	18
I.3.4.2.Synthèse par précipitation.....	18
I.3.4.3.Synthèse hydrothermale.....	19
I.3.4.4.Synthèse par Sol-gel.....	20
I.3.4.5. Synthèse par voie solide.....	21
I.3.5.Propriétés de l'hydroxyapatite.....	21
I.3.6.Modification de la surface de l'hydroxyapatite.....	23
I.3.7.Domains d'applications de HAP.....	24

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

II.1. Synthèse d'oxyde de calcium et d'hydroxyapatite.....	29
II.1.1. Synthèse d'oxyde de calcium à partir de coquille d'œuf.....	29
II.1.2. Synthèse d'hydroxyapatite.....	30
II.2. Techniques de caractérisation.....	34
II.2.1. Diffraction des rayons X(DRX).....	34
II.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	35
II.2.3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).....	36
II.2.4. Mesure de la densité (masse volumique) d'une solution solide.....	37

Chapitre III : Résultats expérimentales et interprétations

III.1. Etude structurale par Diffraction des rayon X (DRX).....	38
III.2. Etude morphologique par Microscopie electronique à Balayage (MEB).....	42
III.3. Etude spectroscopique par IRTF.....	44
III.4.Caractérisation physique par mesure de la densité (masse volumique).....	46
Conclusion générale.....	48
Les références bibliographies

Annexe

Résumé

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

INTRODUCTION GENERALE

Introduction général

La consommation d'œufs et de dérivés d'œufs produit une grande quantité de coquilles résiduelles qui posent une pollution environnementale résultant de l'action microbienne. Un ingrédient important d'une coquille d'œuf est le carbonate de calcium qui peut être potentiellement utilisé dans diverses applications matérielles telles que chargeur dans l'alimentation animale, les aliments pour animaux de compagnie, l'encre d'impression, le papier, la décoration des émaux, les carreaux, et comme source d'oxyde de calcium ou de calcite. Un déchet de coquille d'œuf contient principalement du magnésium, du carbonate de calcium (calcaire) et des protéines. Les contenus de calcium/magnésium dans les coquilles peuvent être convertis en oxyde de calcium/magnésium et la chaux vive résultante peut être utilisée comme agent de chaulage. L'oxyde de calcium obtenu à partir de coquilles d'œufs calcinées, qu'il s'agisse de poules, de canards, d'oiseaux, d'oies ou de perdrix, peut être potentiellement utilisé dans diverses applications : chargeur dans l'alimentation, engrais, papier, encre d'impression, produits pharmaceutiques.[1]

Les biomatériaux de comblement et de remplacement osseux sont de plus en plus utilisés en chirurgie orthopédique et réparatrice, offrant une alternative aux autogreffes, allogreffes et xélogreffes. Ils facilitent la réossification des défauts osseux non cicatrisables sans apport extérieur. Ces biomatériaux, qu'ils soient naturels ou synthétiques, doivent être tolérés par le corps humain de manière transitoire ou permanente, en présentant une biocompatibilité et des caractéristiques mécaniques adaptées au tissu osseux. Les risques de transmission de virus par les greffes ont conduit au développement de nombreux biomatériaux. La biocompatibilité et les propriétés biomécaniques sont les critères les plus importants pour choisir un biomatériau. Les recherches se concentrent sur l'étude des relations entre le remodelage osseux et les contraintes mécaniques, en accordant une importance majeure aux liaisons entre un implant et le tissu osseux. [2]

Parmi les différentes classes de biocéramiques, l'hydroxyapatite (HAP) est la biocéramique émergente la plus utilisée dans diverses applications biomédicales, principalement en orthopédie et en dentisterie. L'HAP présente de grandes similitudes avec le composant minéral inorganique de l'os et des dents. Il possède une biocompatibilité exceptionnelle et une bioactivité unique. [3]

L'objectif de notre travail est de synthétiser l'oxyde de calcium « CaO » à partir d'une source naturel « coquilles d'œufs », puis élaborer HAP à partir de l'oxyde de calcium synthétisé. Le comportement structural des matériaux élaboré a été étudié par les techniques de caractérisation : la spectroscopie IRTF ; diffraction des rayons X (DRX) ; Microscopie électronique à balayage (MEB) et Mesure de la densité.

Ce mémoire comporte trois chapitres.

- Le premier chapitre donne des généralités et notions de base sur l'oxyde de calcium, les sources naturels de CaO , ces propriétés et son structure et ces utilisations industriels d'une coté .
D'autre part des généralités sur les biomatériaux : Propriétés des biomatériaux, leurs classifications, ces différents types, leurs domaines d'applications et concernant l'hydroxyapatite (HAP) : sa structure cristallographique. Ces applications, ces méthodes de synthèse, ces propriétés et les différents domaines d'applications de HAP.
- Le deuxième chapitre présente les méthodes de synthèse suivis et les techniques de caractérisation réalisés. Les produits synthétisés ont été étudiés par la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF) , Diffraction des rayons X, Microscope électronique à balayage MEB, et enfin la caractérisation physique par mesure de la densité (masse volumique) .
- Le troisième chapitre expose les principaux résultats expérimentaux avec interprétations.

Enfin le travail est terminé par une conclusion général qui englobe les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] Tangboriboon, N. Kunanurksapong, R. Sirivat, A. (2012). Journal Materials Science-Poland. (2012).vol 30.p 313-322.
- [2] Zhim, F. Thèse doctorat. École Polytechnique de Montréal.(2011).
- [3] Nayak, A. K. International Journal of ChemTech Research.(2010).vol 2.p 903-907.

CHAPITRE I : GENERALITES ET NOTIONS DE BASE

I.1. L'oxyde de calcium

I.1.1. oxyde et l'hydroxyde de calcium CaO

L'oxyde et l'hydroxyde de calcium provient du carbonate de calcium (CaCO_3), via les réactions chimiques suivantes:



La première réaction chimique est réversible et conduit à la formation de l'oxyde de calcium (CaO), appelé aussi chaux vive, par la combustion du carbonate de calcium. Par adjonction d'eau (H_2O), la chaux se dilate et forme une fine poudre blanche, il s'agit de chaux éteinte qui se compose essentiellement d'hydroxyde de calcium pur, répondant à la formule chimique Ca(OH)_2 [1].

L'hydroxyde de calcium se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine et inodore, sa densité est de 3,3, son poids moléculaire 74,08 g/mol et il possède un point de fusion à 2750°C [2].

L'hydroxyde de calcium peut avoir différentes réactions de prise suivant le vecteur [3] par lequel il est déposé sur les parois dentinaires[4]:

- Associé à de l'eau : il y a cristallisation en surface
- Associé à de l'huile : le durcissement se fait par saponification .
- Associé à de l'acide, c'est ce qu'on appelle des ciments : c'est une réaction acide/base qui aboutit à un chélate .
- Avec des solvants organiques comme le chloroforme, l'acétone, etc. ; ce sont les liners : le solvant s'évapore en laissant sur place l'hydroxyde de calcium .
- Associé à un monomère : il y a photopolymérisation créant une résine chargée en hydroxyde de calcium.

I.2. Sources naturels d'oxyde de calcium CaO

Le calcium est un élément chimique qui contribue à plusieurs fonctions dans le corps humain. Pour augmenter le calcium déjà présent dans plusieurs aliments, les suppléments de calcium provenant de diverses sources marines qui sont largement utilisés dans les pays occidentaux. Les coquilles marines d'huîtres, de moules vertes, de crabes nageurs bleus et de seiches sont une source de calcium à faible coût, principalement sous forme de carbonate de

calcium. Environ 60% de la masse totale des bivalves est constituée de coquille, et sa teneur en carbonate de calcium peut atteindre jusqu'à 95%. De même, l'os de seiche, la coquille interne de la seiche, est également riche en calcium. Les carapaces de crabe contiennent environ 40 à 70 % de carbonate de calcium, selon les espèces, mais la plupart des recherches sur les carapaces de crabe ont étudié l'utilisation de la chitine plutôt que du calcium [5].

En étudiant les performances de l'oxyde de calcium en tant que catalyseur hétérogène dans la production de biodiesel, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes de déchets a été d'un intérêt récent. Les coquilles d'huîtres et d'œufs de poule ont été évaluées comme des catalyseurs efficaces [6]. De plus, nous avons signalé le potentiel de catalyseur similaire des coquilles de crabe de boue [7,8]. Plus récemment, les coquilles de mollusques (escargot pomme et meretrix venus) ensemble avec coquille d'œuf ont été utilisés avec succès comme catalyseur hétérogène [9].

Les auteurs ont conclu que la surface du catalyseur et la teneur en Ca étaient responsables de l'activité catalytique. Il a été constaté que les coquilles d'œufs présentaient la meilleure activité catalytique, suivies des coquilles d'escargots et, enfin, de la coquille de meretrix venus ; la commande en accord avec leur surface et leur teneur en Ca. Plus récemment, nous avons démontré la Co-utilisation de CaO provenant de deux sources de déchets différentes (coquilles de crabe et coques) en tant que catalyseur hétérogène [10]. Il a été constaté que les performances de différentes combinaisons de CaO provenant de différentes sources à divers ratios étaient semblables les uns aux autres. Cela ouvre la voie à la Co-utilisation de CaO provenant de différentes sources.

Dans la nature, il existe de nombreuses particules riches en calcium qui peuvent être utilisées comme source de synthèse des particules de carbonate de calcium. Par exemple, il existe des matériaux biologiques comme les coques et les crustacés. Tous ces animaux marins ont un revêtement dur sur leur surface, qui est destiné à la protection, à la sécurité contre l'usure et les proies. Ces animaux ont des organes internes très mous, un revêtement calcaire dur est donc nécessaire. Ainsi, leurs coquilles peuvent être utilisées pour l'extraction des particules de carbonate de calcium.

par divers moyens de traitement. La plupart de ces animaux marins perdent leur revêtement dur après leur mort et il y a la minéralisation du calcium dans l'eau de mer. En outre, il existe plusieurs déchets domestiques et industriels qui ont également une teneur plus élevée en calcium. Par exemple, la coquille d'œuf et les bâtonnets d'encens proviennent des

déchets ménagers. Alors que les cendres volantes à haute teneur en Ca, les déchets de gypse [11], les déchets de sulfure de calcium [12], les boues sont des déchets industriels qui sont également des sources riches en calcium.

Tableau I.1: La composition élémentaire des bâtons d'encens en cendres par fluorescence X. [13]

	Element chimique	Percentage %
1	CaO	50-55
2	MgO	4-5
3	SiO ₂	15-20
4	Al ₂ O ₃	4-5
5	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	4-5
6	TiO ₂	2-3
7	Autre(CuO+Na ₂ O+K ₂ O	5-10

Tableau I.2: La composition chimique de la coquille d'œuf de poulet .[14]

	Element chimique	Concentration mg/l
1	Ca	2296-2304
2	Mg	849-852
3	Na	33-35
4	K	16-19
5	Fe	1.01-1.43
6	Zn	0.95-1.03
7	Cu	0.062-0.064

I.3.Structure d'oxyde de calcium CaO

Les molécules d'oxyde de calcium (CaO) contiennent un cation calcium (avec une charge +2) et un anion oxygène (avec une charge de -2). L'oxyde de calcium est un composé ionique caractérisé par une liaison ionique entre le calcium et l'oxygène. Ce qui suit montre la structure de Lewis de l'oxyde de calcium.



Dans la structure cristalline solide de CaO, tous les ions O^{2-} occupent les angles et les centres de la face dans l'arrangement FCC et les ions Ca^{2+} occupent tous les espaces octaédriques[15].

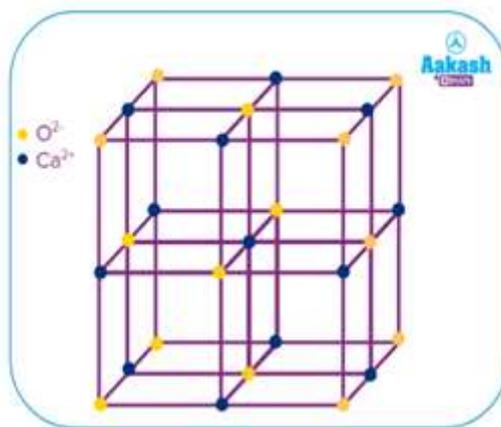


Figure I.1 : structure cristallin d'oxyde de calcium[15] .

I.4. Utilisations industriels d'oxyde de calcium CaO

L'oxyde de calcium (CaO) est souvent utilisé comme catalyseur dans chaque recherche, en particulier dans la recherche sur la pyrolyse. La plupart des industries commerciales utilisent CaO comme catalyseur dans leur système pour augmenter leur production[16]. carbonate de calcium et oxyde de calcium. Ces deux minéraux sont biocompatibles, non toxiques et utilisés quotidiennement dans les huiles, le plastique, les applications d'imagerie, les alliages et les catalyseurs [17].

Les particules d'oxyde de calcium présentent plusieurs avantages par rapport aux adsorbants conventionnels en raison de leur faible coût, de leur biocompatibilité, de leur biodégradabilité, de leur disponibilité facile, de leur nature non toxique et de divers polymorphes [18]. En raison de toutes ces propriétés, les particules de carbonate de calcium et d'oxyde de calcium ont suscité une grande attention dans le domaine de l'assainissement de l'environnement, en particulier pour le traitement des eaux usées. Ces minéraux à base de calcium éliminent les polluants inorganiques et organiques de l'environnement par le

processus d'adsorption. Le faible coût et la nature écologique des minéraux à base de calcium réduisent les dépenses de l'ensemble du processus d'adsorption.

L'oxyde de calcium est un agent de durcissement couramment utilisé pour durcir les sols contaminés. Il est souvent utilisé avec du ciment pour ajuster la valeur du pH. Le carbonate de calcium et l'hydroxyde de calcium sont des produits courants de l'oxyde de calcium[19]. Lors de la dissolution, CaO dans l'eau nous donne du Ca(OH)₂. L'hydroxyde est largement utilisé dans une variété de modalités de traitement en endodontie et en traumatologie dentaire[20]. Décontamination des boues d'épuration par traitement à l'oxyde de calcium[21].

L'oxyde de calcium dérivé des déchets de coquillages marins montre un potentiel dans diverses applications, telles que les biomatériaux pour les implants osseux et dentaires , les médicaments antiacides ,les additifs alimentaires ,les absorbants pour la capture du CO₂ et catalyseur pour la production de biodiesel .Dans les applications impliquant la consommation humaine (par exemple, les matériaux biomédicaux, les médicaments, les suppléments et les additifs alimentaires), les éléments potentiellement nocifs de l'oxyde de calcium provenant des déchets marins doivent également être pris en compte. Néanmoins, seules quelques études ont étudié les effets de la température de calcination sur la composition élémentaire de l'oxyde de calcium dérivé des déchets de coquillages marins[5].

I.2. Les biomatériaux

I.2.1. Définition générale des biomatériaux

Les biomatériaux ne se définissent pas par leur nature mais par l'usage auquel on les destine. Il est difficile de leur donner une définition totalement satisfaisante de part leur grande variété d'application. Néanmoins, la Conférence du Consensus, réunie à Chester à l'initiative de la Société Européenne des Biomateriaux en mars 1986, a proposée de définir un biomatériau comme « un matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques » [22].

Ces matériaux doivent, d'une part satisfaire à des caractéristiques physico-chimiques appropriées au site d'implantation et à la fonction à remplir et d'autre part être biocompatibles [23].

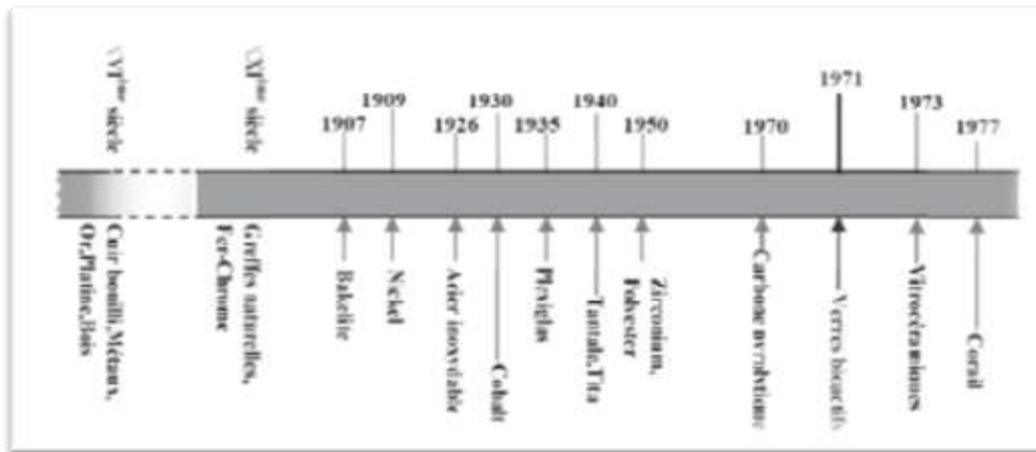


Figure I.2 : historique des biomatériaux [24].

Le facteur vraiment important qui distingue un biomatériau des autres matériaux est sa capacité de pouvoir être maintenu en contact avec des tissus du corps humain sans causer n'importe quelle nature d'endommagements.[25]

I.2.2. Propriétés des biomatériaux

Les biomatériaux doivent avoir des propriétés mécaniques et physico-chimiques aussi proches que possibles des propriétés de l'organe ou de la partie de l'organe. Ces propriétés peuvent être regroupées selon trois grands thèmes [25] :

I.2.2.1. Propriétés mécaniques

La connaissance des propriétés mécaniques du biomatériau est indispensable dans le cas de prothèses osseuses ; ces exigences dépendent de la fonction et de l'endroit d'implantation du biomatériau. Il faut connaître les contraintes, soient statiques ou dynamiques, et les déformations mécaniques du biomatériau, qui sont liées à sa structure et à sa composition [26,27]. Les propriétés chimiques comme l'oxydation, la corrosion ou la résistance à l'usure, doivent aussi être prises en compte et connues.

I.2.2.2. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques (forme, taille, température de traitement, composition chimique, corrosion, biodégradation...etc.) ont également une importance au niveau de la stérilisation. La stérilité des matériaux implantables doit pouvoir être garantie et implique que ces matériaux puissent être stérilisés de façon à ne pas être vecteurs de germes.[25]

I.2.2.3. Propriétés biologiques

Regroupe un ensemble de propriétés nécessaires à l'implant pour qu'il ne soit pas nocif pour le corps humain, il ne doit pas libérer de substances toxiques ou endommager les tissus environnant. En effet, le corps humain est un milieu très agressif et corrosif [28].

I.2.3. Classification des biomatériaux

Les biomatériaux sont classés en fonction de la durée et de la nature du contact ainsi que de l'origine chimique du biomatériau.

Les biomatériaux ont été classés en se basant sur le type de réaction entre le biomatériau et le tissu vivant. **Le tableau I.3** résume les quatre types de réaction [29,30]:

Tableau I.3 : classification de biomatériaux.

Type de biomatériau	Réaction de l'organisme	Matériau
Biotoxique	le rejet de tissu vivant à la proximité du matériau suite à un procédé chimique, galvanique ou autre procédé.	Alliages contenant le cadmium, vanadium Et autres éléments toxiques. Les aciers, les carbures et le méthylméthacrylate.
Bioinerte	Le matériau est lié au tissu vivant par une capsule fibreuse d'épaisseur variante.	Tantale, titane, aluminium et les oxydes de zirconium.
Bioactif	Formation d'un lien biochimique direct avec la surface du matériau accompagné d'une croissance libre.	Hydroxyapatite dense, phosphate tricalcique et certains bioverres.
Biorésorbable	Dissolution graduelle du matériau par le biosystème de l'organisme et son remplacement sans toxicité ou rejetion.	Phosphate tricalcique, hydroxyapatite poreuse, sels de phosphate calcique, certain bioverres, polyuréthane.

I.2.4. Les différents types des biomatériaux

Il existe trois grandes catégories : D'origines naturelles, Les métaux et les alliages, Les céramiques.

I.2.4.1. Biomatériaux d'origine naturelle

Le souci de biocompatibilité a orienté les chercheurs vers des matériaux logiquement biocompatibles puisque d'origine naturelle. Ils se distinguent en biomatériaux d'origine végétale et biomatériaux d'origine animale. Les tableaux 4 et 5 montrent des exemples de chacun de ces biomatériaux et leurs utilisations.[31]

Tableau I.4 : Exemples des biomatériaux d'origine végétale.[31]

Biomatériaux d'origine végétale	Utilisation
Les fucanes : polysaccharides extraits des algues marines.	Anticoagulants, anti complémentaires.
La cellulose : dérivée des parois cellulaires.	Utilisée pour les membranes de dialyse ou comme ciment de prothèse de hanche.
Les dextrans : préparés par transformation de saccharose par des bactéries.	Agroalimentaire.
Les alginates de sodium.	Ingénierie tissulaire, agroalimentaire.

Tableau I.5: Exemples des biomatériaux d'origine animale.[31]

Biomatériaux d'origine animale	Utilisation
La chitine : polysaccharide extrait des carapaces de crustacés	Utilisée pour les fils de suture, la chirurgie reconstructive et la peau artificielle.
Le corail : extrait des madréporaires.	Utilisé en chirurgie orthopédie et maxillofaciale
Le collagène : extrait de la peau ou du placenta humain.	<ul style="list-style-type: none"> - La cosmétologie et la chirurgie esthétique. - Les pansement et éponges homéostatiques. -Les implants oculaires et pansements Ophtalmologiques. - La reconstitution de tissus moux et durs à l'aide de mélanges collagène-facteurs de croissance-hydroxyapatite.

I.2.4.2. Les métaux et les alliages

C'est les "ancêtres" des biomatériaux puisque ce sont les premiers à avoir été utilisés pour faire des implants. Il faut mentionner particulièrement le titane, qui est utilisé principalement en chirurgie orthopédique et pour réaliser des implants dentaires. On le trouve également dans les stimulateurs cardiaques et les pompes implantables. L'un des avantages principaux du titane est sa bonne biocompatibilité : l'os s'adhère spontanément au titane. Il existe quatre grades de titane dépendant de la teneur en impuretés (carbone, azote, oxygène, et fer) [32].

I.2.4.3. Les biomatériaux céramiques

Une famille très importante pour la médecine est celle des matériaux biocéramiques. Leur variété de structures, de compositions, de propriétés de surface et de porosité permettent une large gamme d'utilisations en dépit de leurs propriétés mécaniques souvent faibles. Selon leurs réactivités vis-à-vis du corps humain, les biocéramiques peuvent être classées en 3 catégories : bioinertes, bioactives en surface et bio résorbables. [33,34]

- Les biomatériaux céramiques inertes :

Leur inertie par rapport aux tissus environnants leur confère une biocompatibilité empêchant le rejet (pas de risque d'infection, de réaction immunitaire ou inflammatoire). Ces céramiques ne sont pas solubles dans le milieu physiologique et par conséquent stables dans le temps. La liaison développée entre le substitut et le tissu osseux se fait par accroche mécanique via une fine capsule fibreuse située autour de l'implant. Les deux céramiques les plus utilisées dans ce domaine sont l'alumine Al_2O_3 et la zircone ZrO_2 . Leur champ d'applications principal est le remplacement articulaire, et plus particulièrement la prothèse de hanche.

- Les biomatériaux céramiques résorbables :

Comme leur nom l'indique, la solubilité des matériaux biorésorbables est très importante. En fait, leur dégradation dans l'organisme est totale. Le phosphate tricalcique bêta ($Ca_3(PO_4)_2$ b, TCP b) est le représentant le plus connu. Cependant, à cause de sa résorbabilité totale et rapide, il est souvent associé à un autre matériau, l'hydroxyapatite (HA). Enfin, le sulfate de calcium ($CaSO_4$) ou plâtre de Paris (forme hydratée du sulfate de calcium, $CaSO_4$,

2H₂O) est intégré dans cette catégorie du fait d'une analogie d'utilisation et de comportement in vivo avec le TCP b .[35,36]

- Céramiques bioactives :

Ces céramiques ont été développées afin que leurs caractéristiques chimiques tendent vers celles de l'OS, autrement dit, elles doivent présenter une composition chimique la plus proche possible de celles de l'os naturel. Des travaux récents ont montré que les matériaux céramiques et les verres à base de phosphore et de calcium présentent une excellente bioactive. En effet, de structures et de rapport calcium sur phosphore (Ca/P) comparables à ceux de la matière osseuse (l'os contient 60 à 70 % d'hydroxyapatite), les céramiques hydroxyapatites (HAP) et phosphates tricalciques (TCP) de formules chimiques respectives : Ca₅(PO₄)₃(OH) et Ca₃(PO₄)₂ sont essentiellement utilisés comme revêtements d'épaisseurs proches. Ce revêtement a pour rôle de faciliter l'incorporation de la prothèse dans le tissu humain sans ciment. Il est à noter cependant que les prothèses particulièrement métalliques, sont souvent assemblées à l'os par des ciments polymères (PMMA) . [37]

chaque tissu possède sa propre composition chimique et cette dernière peut évoluer au sein d'un même tissu. Il a également été montré que les différentes teneurs ioniques au sein des tissus osseux évoluent avec l'âge du sujet [38]. Dès lors, les hétérogénéités microstructurales et chimiques dont font preuve les phases minérales des tissus osseux rendent leur modélisation, et à fortiori, leur synthèse exacte utopique.

Par ailleurs, les possibilités de reconstruction osseuse chez l'homme sont limitées et les pertes de tissu, qu'elles soient naturelles ou conséquence d'une thérapie curatrice, soulèvent le problème de leur comblement. La chirurgie orthopédique recourt alors à la greffe osseuse. Toutefois, les difficultés et les complications de prélèvement liées aux greffes autologues d'une part, et les risques potentiels de transmissions virales soulevés par les allogreffes et xélogreffes d'autre part, ont amené à envisager l'implantation de substituts osseux synthétiques. L'exemple le plus fréquent ces dernières années est l'hydroxyapatite de formule Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂.

I.2.5. Domaines d'applications des biomatériaux

Les biomatériaux ont été développés pour préserver l'intégrité et le confort de vie des personnes souffrant de déficiences fonctionnelles graves ou victimes d'accidents. L'objectif de leur développement est de permettre la fabrication de dispositifs d'assistance corporelle

capables de suppléer les fonctions des organes lésés. Ce tableau rassemble un échantillonnage significatif des domaines médicaux où l'usage des biomatériaux. Pour chaque domaine, les types de produits nécessaires sont désignés.[39]

Tableau I.6 : Exemples d'applications des biomatériaux [39].

Domaine	Exemples
OPHTALMOLOGIE	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Lentilles (souvent exclues du domaine pour cause de brièveté du contact). ➤ Coussinets de récupération.
ODONTOLOGIE - STOMATOLOGIE	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux. ➤ Traitement du parodonte et de la pulpe. ➤ Reconstruction maxillo-faciale.
CHIRURGIE ORTHOPEDIQUE	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Prothèses articulaires (hanche, coude, genou, poignet, ...). ➤ Ligaments et tendons artificiels. ➤ Remplacement osseux pour tumeur ou traumatisme. ➤ Réparation de fractures (vis, plaques, clous, broches). ➤ Matériaux de comblement osseux injectable.
CARDIOVASCULAIRE	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Valves cardiaques. ➤ Matériel pour circulation extracorporelle (oxygénateurs, tubulures, pompes, ...). ➤ Cœur artificiel, Assistance ventriculaire. ➤ Stimulateurs cardiaques, Prothèses vasculaires.
UROLOGIE/ NEPHROLOGIE	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Poches, cathéters et tubulures pour dialyse péritonéale. ➤ Rein artificiel portable. ➤ Matériaux pour traitement de l'incontinence.
ENDOCRINOLOGIE CHRONOTHERAPIE	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Pancréas artificiel. ➤ Pompes portables et implantables. ➤ Systèmes de libération contrôlée de médicaments.
CHIRURGIE GENERALE	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Drains de chirurgie, Colles tissulaires, Peau artificielle. ➤ Produits pour radiologie interventionnelle.

I.3. L'hydroxyapatite (HAP)

I.3.1. Définition générale d'hydroxyapatite

Les Hydroxyapatite (HAP) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie [40]. Est un matériau inorganique naturellement dérivé de l'apatite de calcium sources telles que les os, les coquillages et les coraux. [41]

L'hydroxyapatite est un matériau biocompatible et bioactif qui peut être utilisé pour restaurer les tissus calcifiés humains endommagés. Lors de l'implantation, HAP peut se lier étroitement à l'os environnant. Tissu. Cependant, la réaction biologique à une céramique HAP dépend fortement de sa composition chimique, de sa pureté de phase et de ses propriétés microstructurales (c'est-à-dire les rapports Ca: P, la cristallinité, la porosité, la taille des particules et la surface). [42]

La composition chimique de l'HAP est déterminée par le rapport atomique Ca/P pour une hydroxyapatite stœchiométrique. La formule de l'HAP est très largement modulée par des substitutions ou des lacunes, des défauts peuvent également exister, résultant en une hydroxyapatite déficitaire. Cette possibilité de substitution, en particulier par les lacunes, permet l'existence d'hydroxyapatite non-stœchiométriques qui se traduit par : la présence de lacunes en site cationique et OH^- . [43]

I.3.2. Structure cristallographique.

L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP) de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la famille cristallographique des apatites de formule générale $(\text{Me})_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$ composés isomorphes possédant la même structure hexagonale. [44]

La dimension de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite est : $\mathbf{a = b = 9,432 \text{ \AA}}$
 $\mathbf{c = 6,881 \text{ \AA}}$ $\beta = 120^\circ$ La cristallinité décrit l'organisation du cristal, qui est à la fois affectée par sa taille et sa pureté. [43]

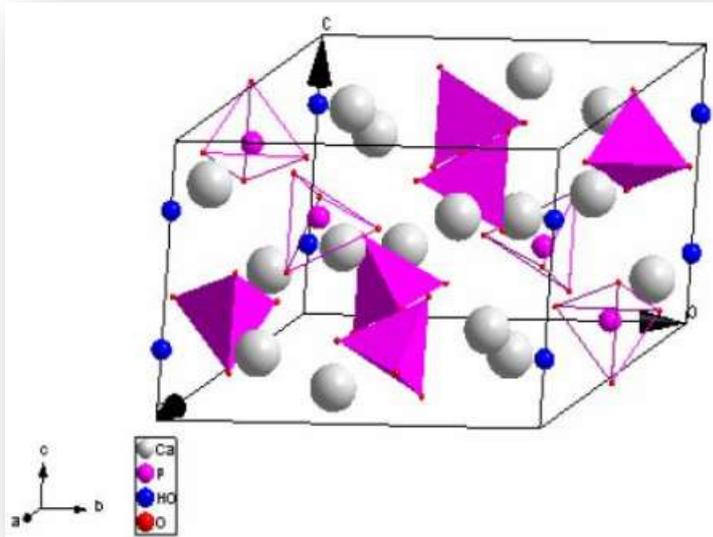


Figure I.3 : Représentation schématique de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite [45].

Sa structure consiste en un empilement de groupements phosphate qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c . Le premier coïncide avec l'axe ternaire de la structure. Ces tunnels sont occupés par des ions calcium notés Ca(I). Le second type de tunnel, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, est bordé par des atomes d'oxygène et les autres ions calcium, notés Ca(II). [46]

Le tunnel de type I : de diamètre égal à environ $2,5 \text{ \AA}$ est occupé par des cations Me Me(I). Dans le cas de l'HAP, il s'agit de Ca(I). Les sites de ces cations sont au nombre de quatre par maille. Ils sont placés sur les axes ternaires et sont entourés de neuf atomes d'oxygène. [47]

Les tunnels de type II : ont pour leur part un diamètre plus grand, compris entre 3 et $3,5 \text{ \AA}$. Ils contiennent le reste des cations Me, soit six cations Me II par maille (Ca (II) dans le cas de l'HAP). Ces tunnels présentent une symétrie CS et les cations de type II sont localisés en périphérie de celui-ci, groupés trois par trois aux niveaux $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ de la maille, ils forment des triangles équilatéraux décalés de 60° autour de l'axe sénaire hélicoïdal (axe c de la maille hexagonal). Avec une coordinance égale à 7 , ils sont entourés de six atomes d'oxygène des groupements tétraédriques XO_4 et du groupement anionique Y. [47]

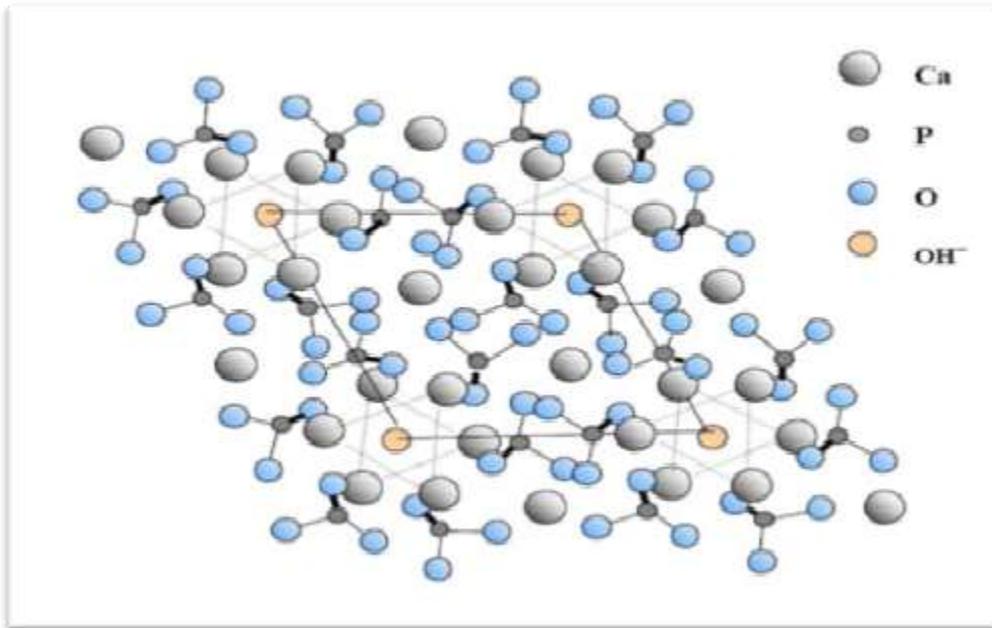


Figure I.4 : Projection dans le plan de base (001) de la structure de l'hydroxyapatite [45]

I.3.3.Applications de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HAP) joue un rôle essentiel dans les domaines de la biologie et de la chimie en tant que matériau inorganique de grande importance[48], elle est utilisée en tant que biomatériau. Elle joue un rôle important dans beaucoup domaines à cause de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité[49,50]. Elle est très utilisée pour l'élaboration de substituts osseux ou dentaires, sous formes de céramiques, de revêtements, de ciments ou de composites. Donc, elle est très utilisée depuis nombreuses années en chirurgie humaine comme matériaux de substitution osseuse[51], en effet, sa composition chimique est très proche des phases minérales osseuses. Les applications de l'hydroxyapatite ayant diverses formes : poreuse, dense, granule, sous forme d'un revêtement des implants métalliques et aussi comme matière composée des matrices des polymères biocompatibles[53]. Elles possèdent de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou des protéines[53,54]. Donc, Elles sont utilisées fréquemment dans le domaine de la médecine et de la pharmacie. En plus, parmi les utilisations de l'hydroxyapatite on la trouve comme :

- Un support catalytique en synthèse organique[55,56] dans le domaine de la catalyse hétérogène.

- Un matériau de remblayage entrant dans la composition des barrières construites pour le confinement des déchets radioactifs[57].
- Un additif potentiel pour le traitement des sels pollués.
- Une phase stationnaire dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que la vitamine D3 et ses composés dérivés.[58]

I.3.4.Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

Pour préparer l'HAP il existe plusieurs méthodes de synthèses : la synthèse par voie humide, par précipitation, hydrothermale, par Sol-gel, et par voie solide.

I.3.4.1.Synthèse par voie humide

Les méthodes à l'état humide nécessitent des températures relativement basses, et les nanoparticules peuvent être facilement synthétisées. Cependant, leur la cristallinité et le rapport Ca / P sont inférieurs à ceux du HAP stœchiométrique bien cristallisé synthétisé par des méthodes à l'état solide dans de nombreux cas; c'est-à-dire, HAP bien cristallisé ne peut être obtenu qu'à des températures élevées par la poste des traitements tels que les traitements hydrothermaux et la calcination dans des conditions humides et sèches, respectivement.

Bien que la calcination à l'état sec induit le frittage de HAP nanoparticules, une nouvelle méthode de calcination a été développée pour synthétiser des nanocristaux de HAP bien dispersibles.[59]

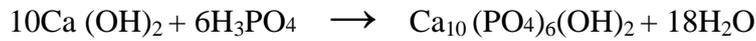
I.3.4.2.Synthèse par précipitation

La précipitation est la technique de synthèse de l'HAP la plus utilisée, certainement grâce aux faibles coûts engendrés. Il existe deux approches de synthèse : la précipitation par double décomposition et par neutralisation de l'acide orthophosphorique [60].

- ✚ **Voie par double décomposition** : La méthode par double décomposition consiste à ajouter de façon contrôlée une solution d'un sel cationique des ions Ca^{2+} dans une solution des ions PO_4^{3-} à une température de 80°C . Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me_1/Me_2 . Les sels des deux cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport atomique Me_1/Me_2 désiré. L'étude bibliographique révèle une variété de réactifs de sels de calcium et de phosphore employés par cette méthode. La préparation la plus courante est celle décrite par la réaction suivante [61] :



- ✚ **Voie par neutralisation** : Elle consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique. La réaction mise en jeu est la suivante [62] :

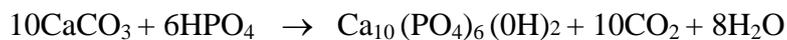


I.3.4.3. Synthèse hydrothermale

Le principe de la synthèse hydrothermale consiste à chauffer au-dessus 100°C un mélange de réactifs en solution sous une pression suffisamment haute ($>1\text{atm}$) de telle sorte à permettre une élévation de la température tout en empêchant l'eau de s'évaporer. Cette méthode conduit à l'obtention de poudres d'HAP fines, homogènes et bien cristallisées. Au début la méthode hydrothermale a été utilisée pour préparer de l'HAP directement à partir du corail qui est un matériau contenant de l'aragonite (CaCO_3 cristallisé dans le système orthorhombique) suivant la réaction [63] :



Dans une étude récente, Masahiro Yoshimura et al. ont réalisé la transformation hydrothermale de la calcite en hydroxyapatite en présence de solution saturée d'acide orthophosphorique dans un autoclave à 20 et 180°C (le pH étant maintenu à 7 avec de l'ammoniaque) et proposé ainsi le mécanisme de dissolution/précipitation suivant [64] :



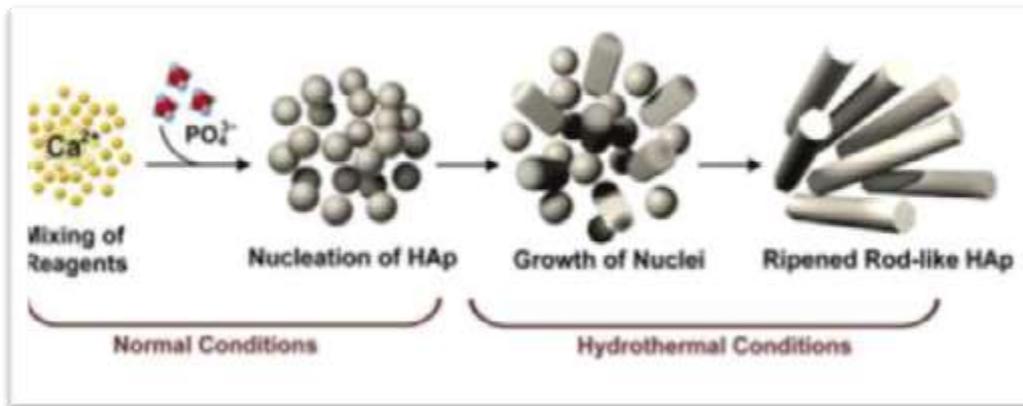


Figure I.5 : synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode hydrothermale.[65]

I.3.4.4.Synthèse par Sol-gel

L'approche sol-gel est une méthode efficace pour la synthèse de l'HAP, en raison de la possibilité d'un contrôle strict des paramètres du processus. Cette méthode offre un mélange au niveau moléculaire du calcium et du phosphore, qui est capable d'améliorer le produit chimique de HAP. Il a été rapporté que les matériaux HAP synthétisés par le procédé sol-gel sont efficaces pour améliorer le contact et la stabilité aux interfaces osseuses artificielles / naturelles dans l'environnement in vitro et in vivo. Un certain nombre de combinaisons de précurseurs de calcium et de phosphore ont été utilisés pour la synthèse sol-gel de HAP.

Encore une fois, l'activité chimique et la température requise pour former la structure d'apatite dépendent en grande partie de la nature chimique des précurseurs. [66]

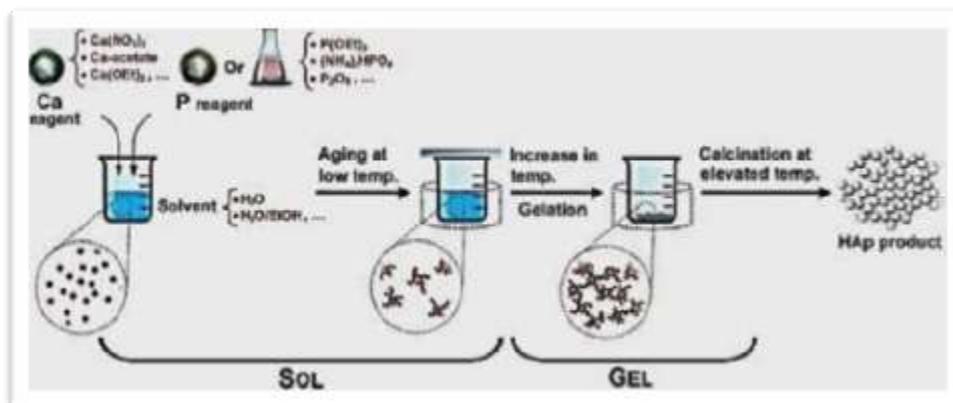


Figure I.6: synthèse de hydroxyapatite par méthode sol-gel.[67]

I.3.4.5. Synthèse par voie solide

Cette méthode demande beaucoup d'énergie (très haute température), mais elle permet en revanche d'obtenir assez facilement des composés biphasiques type TCP/HA ou HA/CaO ce qui permet d'obtenir des ratios Ca/P > 1.67 [68]. Aussi, elle est simple et elle permet de produire de grandes quantités de matériaux ayant la structure et les propriétés désirées. Généralement, le principe de cette méthode repose sur la calcination, généralement entre 900°C et 1100°C de réactifs solides en quantités stœchiométriques (les réactifs tels que $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ avec $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$) [69].

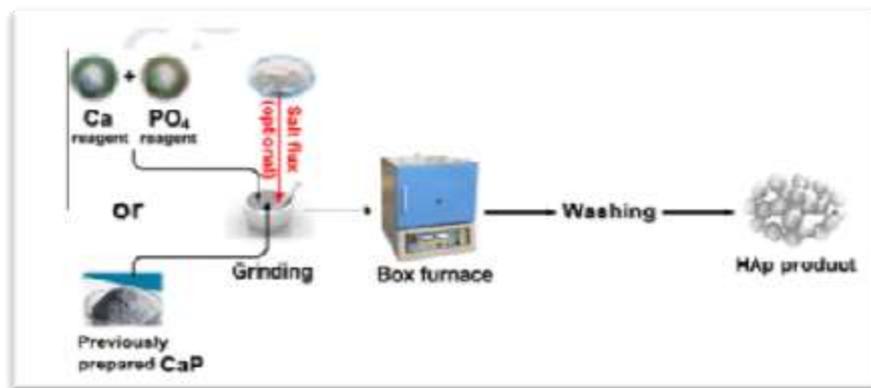


Figure I.7 : synthèse de hydroxyapatite par la méthode voie solide.[70]

I.3.5. Propriétés de l'hydroxyapatite

❖ Les propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration. Leurs caractéristiques physico-chimiques déterminantes sont en particulier leur surface spécifique et leur composition chimique. [71]

L'hydroxyapatite a une excellente affinité avec les tissus, son avantage principal est de créer de fortes liaisons chimiques avec l'os. Chimiquement, ce phosphate de calcium est le plus proche parent des cristaux d'apatites biologiques. Cependant, le rapport atomique Ca/P d'une hydroxyapatite stœchiométrique est moins élevé que celui d'une poudre d'os, de dentine ou d'émail dentaire [72].

Parmi les facteurs qui influent sur la stabilité des apatites, nous citons en particulier la température, la pression et la composition chimique. [73]

a. Stabilité thermique

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

- Supérieur à 1,67: formation d'une HAP de rapport Ca/P=1,67 avec formation de chaux(CaO).
- Egal à 1,67: formation d'une HAP de rapport Ca/P=1,67 seulement. C'est-à-dire que l'HAP stœchiométrique n'est pas modifiée lors de la calcination.
- Compris entre 1,50 et 1,67: l'apatite non stœchiométrique se décompose en phosphate tricalcique β de rapport Ca/P=1,50 et en HAP de rapport Ca/P=1,67.
- Inférieur à 1,50: le solide se décompose en phosphate de calcium de rapport Ca/P=1 et en phosphate tricalcique β de rapport Ca/P=1,50. [74]

b. Stabilité chimique

En milieux de pH neutres et basiques, L'HAP possède une stabilité chimique très importante, qui est liée à sa faible solubilité rétrograde: elle diminue quand la température augmente et aux groupes fonctionnels de sa surface. Ces deux derniers sont considérés comme les principaux facteurs de rétention des métaux lourds. De plus, le réseau apatitique se restaure naturellement par accumulation d'énergie. [75]

c. Solubilité de l'hydroxyapatite

L'équilibre de solubilité de l'HAP s'écrit sous forme



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation, appelée produit de solubilité, La solubilité de l'HAP dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions,

cristallinité...). Notons par exemple que la présence de carbonates dans l'HAP augmente sa solubilité tandis que la présence de fluorures la diminue. [76] La solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque le pH ou la température de précipitation augmente.

❖ **Les propriétés mécaniques**

La connaissance des propriétés mécaniques d'hydroxyapatite est très nécessaire pour les différentes applications. Ces propriétés sont répertoriées dans le tableau I.2:

Tableau I.7 : Les propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite .[77, 78].

Propriété	Les valeurs typiques
Densité (g cm-3)	3,15
Le module de Young (GPa)	85-90
Dureté Knoop (MPa)	3450
Résistance à la traction (MPa m-2)	120
Coefficient de Poisson	0.3
Dilatation thermique	11
Point de fusion (° C)	1660
Chaleur spécifique (cal g-1 K-1)	0.15
Conductivité thermique (W cm-1 K-1)	0.01
Résistance à la rupture (MPa m^{1/2})	< 1

I.3.6.Modification de la surface de l'hydroxyapatite

La modification de surfaces est une voie efficace pour obtenir un matériel ayant des propriétés spécifiques.[79]

La réactivité chimique des minéraux est liée aux propriétés de leur surface [80], telle que plus la surface spécifique est grande, plus les poudres peuvent être considérées comme réactives.[81]

En générale, HAP est utilisée sous forme cristalline, les poudres synthétiques sont par conséquent calcinées a différentes températures pour augmenter leur cristallinité et éliminer les impuretés. Cette calcination engendre une diminution de la surface spécifique [81]. Les particules du matériau s'agrandissent de plus en plus, ce qui limite l'existence de pores à la surface du solide en favorisant le phénomène de croissance granulaire par rapport à la nucléation.[82]

L'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de natures différentes : des groupements fonctionnels phosphate et des groupements hydroxyle. [80]

I.3.7.Domains d'applications de Hydroxyapatites

Hydroxyapatites il est utilisé dans plusieurs domaines importants :

◆ Applications dans le domaine médicales

Les hydroxyapatites en tant que constituant minéral principal des os et de l'email dentaire, possèdent de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou des protéines [83,84]. Les hydroxyapatite sont donc fréquemment utilisées dans le domaine de la médecine et de la pharmacie. Les HAp servent de matériaux de substitution pour le remplacement ou la régénération de tissus malades ou endommages. Par couplage d'une HAp a un polymere il est possible de créer des implants composites céramique-polymère bioactifs et mieux tolérés par l'organisme [80].



Figure I.8: Implants dentaires[80].

Les remplacements osseux sont indiqués si la prothèse est manquante, lorsqu'une perte osseuse sévère (ostéolyse) est observée autour de l'implant d'origine (alors il est utilisé directement comme blocs de remplissage), ou si le tibia est coupé (alors ils sont utilisés pour

restaurer la inclinaison de l'articulation du genou). Enfin, il peut être indiqué dans une tumeur osseuse, ou une partie de l'os doit être enlevé [85], tels que le remplissage de joints artificiels avec une couche d'Hydroxyapatite à utiliser comme alternative artificiel. [86]



Figure I.9 : joint artificiel.[85]

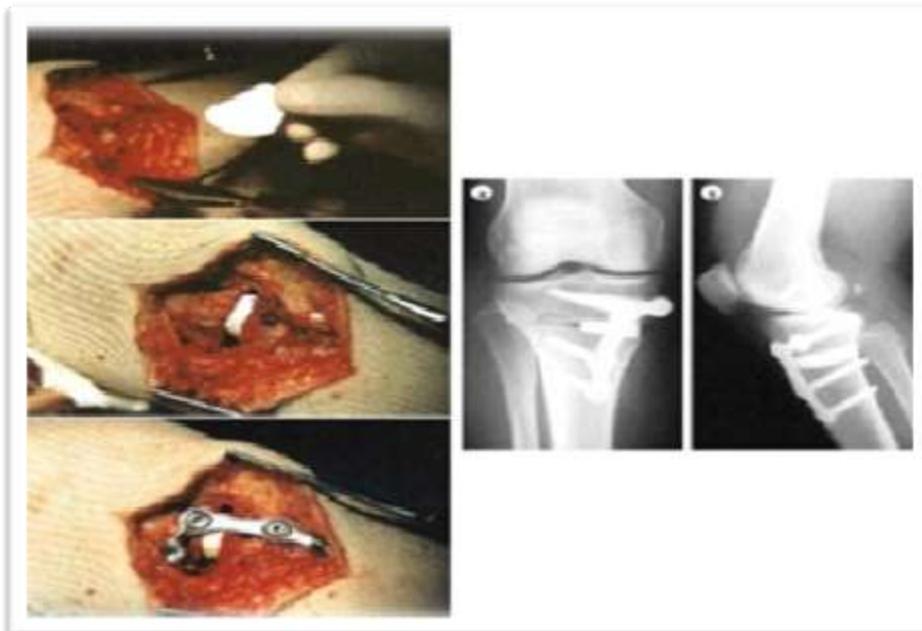


Figure I.10 : Mise en place d'une cale en Hydroxyapatite.[86]

◆ Autres applications chimiques

D'autres spécificités que la biocompatibilité de la HAP peut également être mise à profit telle son aptitude à la substitution qui lui permet de dépolluer des eaux contaminées par des cations métalliques en jouant le rôle d'échangeur inorganique de cation. Elles sont aussi employées très fréquemment en chromatographie pour séparer les protéines et autres biomolécules. Les HAP sont efficaces grâce aux effets combinés des groupes calcium et phosphates exposés à la surface du cristal qui donnent au matériau une sélectivité pointue permettant la séparation de mélanges complexes.[87]

◆ Application dans le domaine industriel

L'hydroxyapatite est employée comme catalyseur pour des réactions de déshydrogénation des alcools, elle constitue la source principale des engrais phosphatés et sert à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés. A moindre échelle, elle est également utilisée en pharmacie (excipient) et en chromatographie (colonne) [88].

◆ Application dans le domaine environnemental

Les hydroxyapatites ont aussi montré leur efficacité à retenir différentes espèces polluantes à partir des eaux ou des sols pollués [89].

L'hydroxyapatite mise à profit son aptitude à la substitution, qui lui permet de dépolluer des eaux contaminées par des cations métalliques en jouant le rôle d'échangeur inorganique de cation [90].

Les apatites sont aussi utilisées comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières construites pour le confinement des déchets radioactifs [91].

◆ Applications dans le domaine de traitement de l'eau

L'eau est la plus importante ressource naturelle dont l'être humain a exploité. La quantité de l'eau utilisable est très limitée sur terre, bien que l'eau soit continuellement purifiée par évaporation et par précipitation, sa pollution est perçue comme l'un des plus grands problèmes environnementaux. Les polluants de l'eau sont à l'origine de plusieurs facteurs à savoir : les facteurs physiques et/ou chimiques [92]. Pour remédier à ce problème, il existe différents procédés d'élimination des polluants, Parmi les différentes techniques de traitement de l'eau l'utilisation de matériaux alternatifs comme L'Hydroxyapatite (HAP),

synthétisée à partir de multiples sources biologiques (os d'animaux, les coquilles d'œufs ; ... etc., qui sont considérés comme étant des déchets très utile pour l'élimination de certains polluants. La plupart des cas ont confirmé que l'utilisation de grandes quantités de tels types de déchets pour le traitement de l'eau polluée est une option attrayante et prometteuse avec un double avantage pour l'environnement. A attiré une attention particulière en raison de sa forte capacité d'absorption (certains anions et métaux lourds : Nitrates, Plombs, etc.), de sa faible solubilité dans l'eau, La production de HAP commerciale est encore coûteuse et une réflexion croissante a été donnée pour l'utilisation de méthodes plus économiques pour sa préparation.

[93]

**CHAPITRE II : METHODES DE
SYNTHESE ET TECHNIQUES DE
CARACTERISATION**

Introduction

Dans ce chapitre on décrit le protocole expérimental de synthèse d'oxyde de calcium puis de l'hydroxyapatite au laboratoire, l'extraction d'oxyde de calcium naturelle à partir de coquille d'œuf. Ainsi qu'on cite les appareils et les différents dispositifs utilisés pour analyse et caractérisation.

Matériels

- Bécher 250 ml, 1000 ml
- Balance électronique
- Agitateur magnétique
- Éprouvette graduée
- Burette graduée
- Spatule, mortier, PH mètre
- Fiole à vide, Büchner
- Creusé porcelaine, creusé en alumine

Produit chimique	Masse molaire (g/mol)	
L'eau distillée	18	
L'éthanol (C ₂ H ₅ OH)	46,07	
Hydrogène phosphate d'ammonium (NH ₄) ₂ HPO ₄	132.07	

II.1. Extraction d'oxyde de calcium et d'hydroxyapatite

La synthèse est divisée en deux parties :

- ✓ Extraction de CaO à partir de coquille d'œuf.
- ✓ Extraction de la poudre d'HAP à partir de CaO extrait et l'hydrogène phosphate d'ammonium.

II.1. 1. Extraction d'oxyde de calcium à partir de coquille d'œuf :

Une coquille d'œuf est une enveloppe minéralisée externe plus ou moins résistante recouvrant les œufs elle est composée de carbonates et de phosphates de calcium et de magnésium. Dans le cas de l'œuf de poule, elle est constituée à 95,1 % d'éléments minéraux, notamment de carbonate de calcium sous forme de calcite cristallisée ou amorphe, mais aussi 3,3 % de protéines qui constituent la trame initiale de la coquille et de 1,6 % d'eau.[94]

- Les coquilles d'œuf de poule ont été collectées, lavées avec l'eau du robinet et porté à ébullition dans l'eau distillée pendant 2 heures puis la membrane a été séparée de la coquille, ces dernières ont été séchées par le soleil pendant 24 heures.
- Nous avons broyé les coquilles d'œufs nettoyées jusqu'à l'obtention d'une poudre, puis ils ont été conservées dans un récipient en porcelaine et ont été calcinées dans un four à 750°C pendant 3 heures. Ensuite la même composition a été calcinée à 900 °C puis à 1000°C. l'ensemble des étapes de synthèse a été présenté sur figure II.1

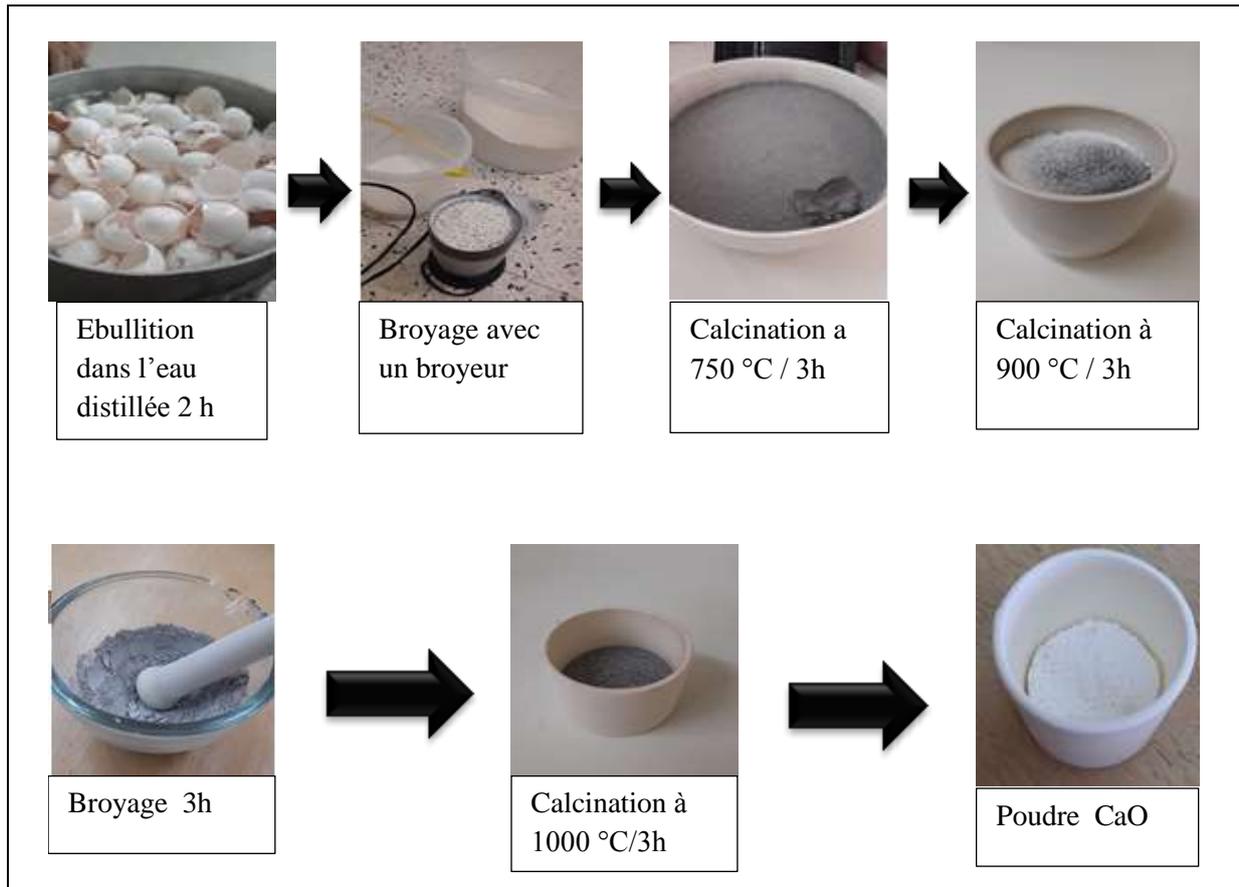
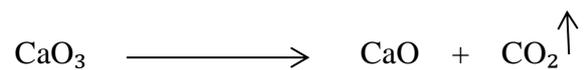


Figure II.1 : Synthèse de CaO à partir de la coquille d'œuf.

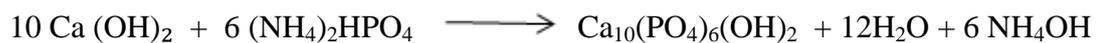
La coquille d'œuf dégage le dioxyde de carbone au-delà de 900° C et se transforme en oxyde de calcium selon la réaction:



II.1.2. Synthèse d'hydroxyapatite :

La préparation de la poudre d'hydroxyapatite passe à travers ces différentes étapes :

- **La réaction de synthèse :**



- **Préparation des solutions :**

On fait la dissolution de 20g de Ca(OH)_2 obtenu à partir coquille d'œuf dans 300ml l'eau distillée + 300ml éthanol dans un bécher de 1000 ml, avec agitation pendant 1h à température ambiante, on note celui-ci : solution ① .

On met 21.38g $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ dans un bécher de 1000 ml (300ml l'eau distillée + 150ml éthanol), avec agitation pendant 1h à température ambiante .la solution obtenu est noté solution ② .

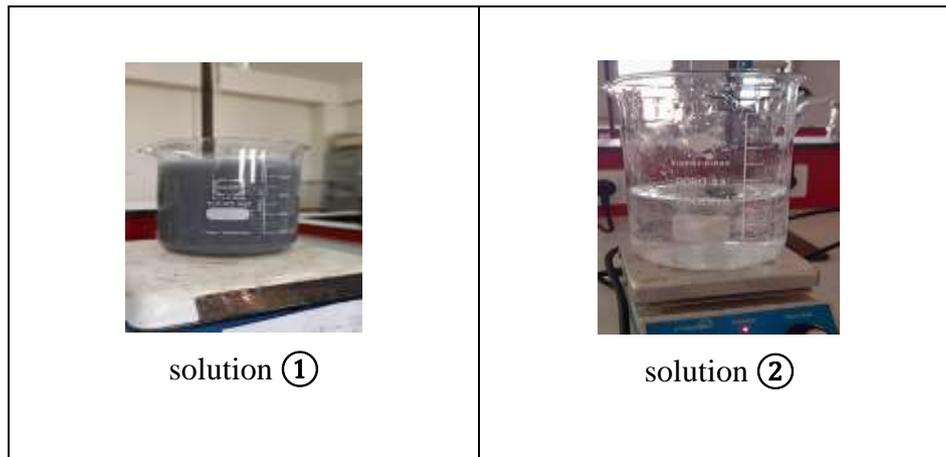


Figure II.2 : préparation des solutions (1) et (2) riche en calcium et phosphore.

- **Titrations et agitation :**

On titre la solution ① par la solution ②, à l'aide d'un burette graduée et agitateur magnétique a température ambient. Laisser l'agitation pendant 24 heures.

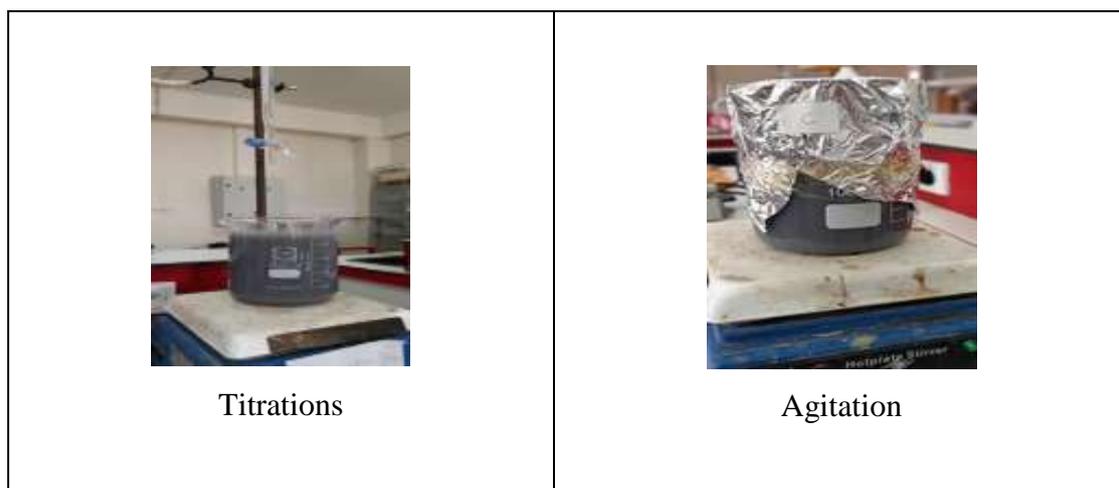


Figure II.3 : Titrations et agitation de solution (1) par solution (2) .

- **Filtration:**

Filtrer sur Buchner le mélange obtenu, puis lavé avec un mélange (50ml eau distillé +50ml éthanol).

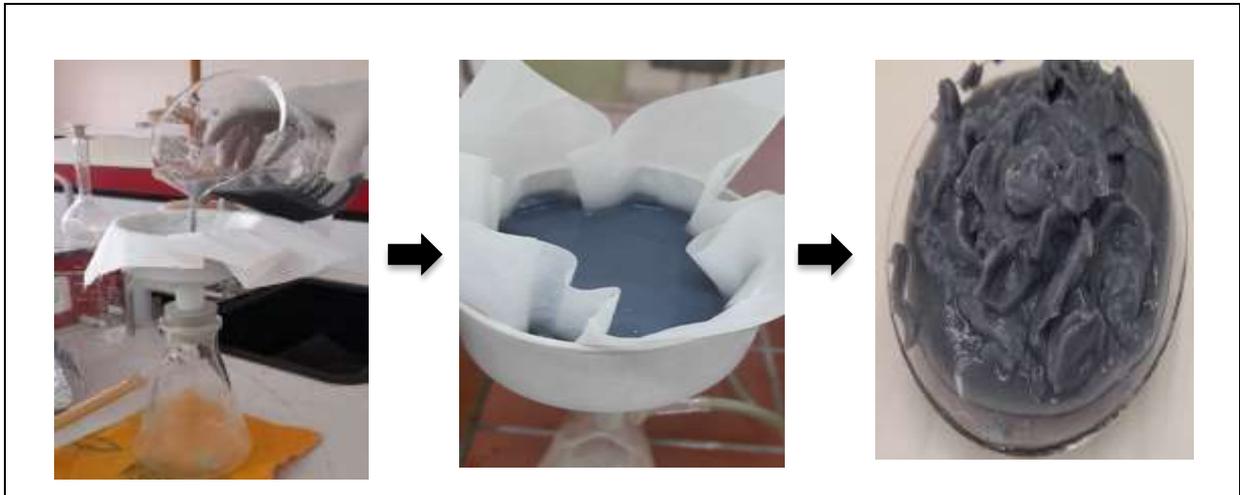


Figure II.4 : Etapes de filtration.

- **Séchage et broyage :**

Le produit élaboré (gels) a été séché dans l'étuve à 120 °C pendant 24 h. Le précipité obtenu est broyé dans un mortier pendant 3 h.



Figure II.5 : Etape de séchage et broyage.

- **Calcination :**

Les pastilles ont été préparé à partir de la poudre obtenue avec une presse hydraulique par un moule ou pastilleuse. Ces pastilles ont été calciné à 1000 °C pendant 3h avec une vitesse de chauffage 5°C / min.



Figure.II.6 : préparation des pastilles puis la calcination.

❖ L’organigramme suivant regroupe les étapes de préparation d’oxyde de calcium CaO :

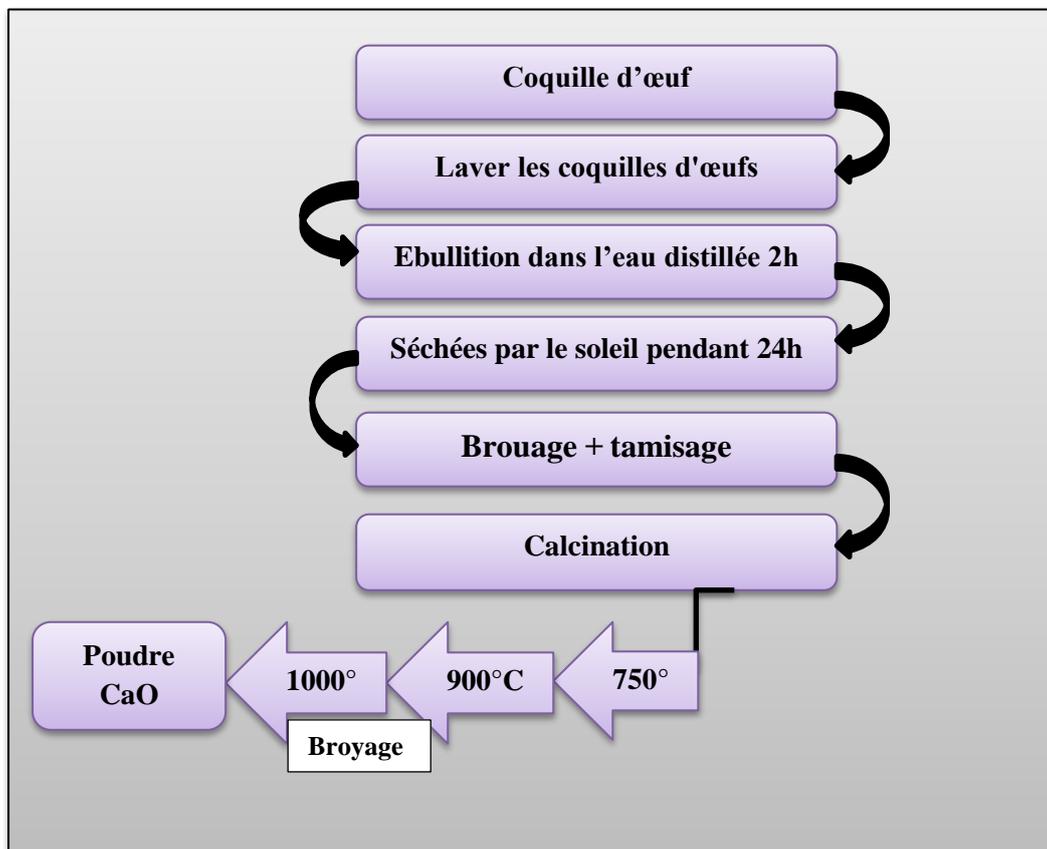


Figure II.7 : Organigramme de préparation de CaO.

❖ L'organigramme suivant montre les étapes de préparation de HAP synthétique :

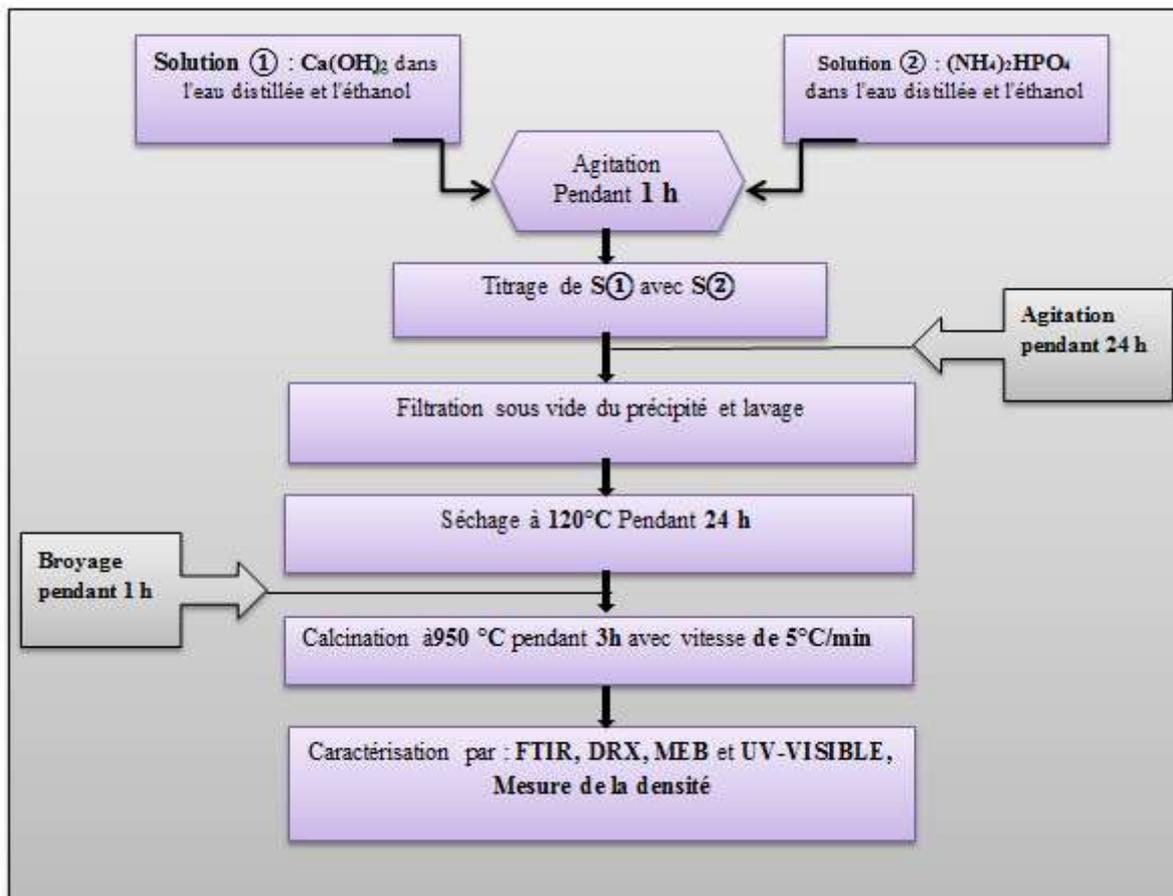


Figure II.8 : Organigramme de préparation de HAP

II.2. Techniques de caractérisation

Pour déterminer le comportement structurale, chimique et physique des compositions élaborées. On utilise les techniques d'analyse suivantes :

- ❖ Diffraction des rayons X (DRX).
- ❖ Microscopie électronique à balayage (MEB).
- ❖ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- ❖ Mesure de la densité d'une solution solide.

II.2.1. Diffraction des rayons X(DRX)

La technique de diffraction des rayons X (DRX) est très utilisée dans l'étude structurale des matériaux composites à matrice polymère. Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de

rayon X de longueur d'onde λ , diriger sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. Pour chaque angle d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon X. lorsqu'un rayon X de longueur λ frappe sous un angle θ l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallins séparés par une distance d , un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite (relation de Bragg) [95] (Figure II.8)

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

λ : longueur d'onde de faisceau utilis

d_{hkl} : distance intercalaires entre les plans de diffractions.

θ : angle de diffraction.

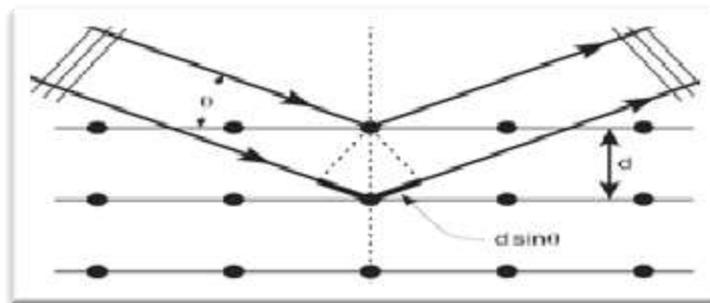


Figure II.9 : Illustration schématique de la loi de Bragg.

La diffraction des rayons X est une diffusion cohérente des photons X du faisceau incident sur les électrons des atomes du réseau périodique qui composent l'échantillon analysé. Chaque atome du matériau constitue alors une source secondaire de photons X en phase avec les photons primaires. En effet les pics de diffraction X représentent des figures d'interférence (cônes de diffraction) de ces sources photoniques enregistrés par un détecteur. C'est donc la structure atomique (sa position relative) du matériau qui est analysée par la technique DRX. Tous les diffractogrammes de cette étude sont réalisés sur un diffractomètre de type Bruker D8 Advance.

II.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une excellente technique de caractérisation morphologique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon à des

grossissements allant jusqu'à 160 000 fois. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface [96]. Les micrographies ont été prises par un microscope électronique à balayage MEB Quanta FEG250 à filament de tungstène de la compagnie FEI au centre de recherche d'analyse physico-chimique CRAPC-Biskra-



Figure II.10 : Microscope électronique à balayage MEB.

II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Sous l'action d'une radiation lumineuse (dont l'énergie est liée à sa fréquence), une molécule peut passer d'un état d'énergie E_1 vers un état d'énergie supérieure E_2 . Les radiations infrarouges de fréquences (nombre d'ondes) comprises entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ sont absorbées par une molécule affectant l'énergie de vibration des liaisons de ces molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. Les analyses spectroscopiques infrarouges des divers échantillons ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Agilent Cary 630 FTIR (Figure II.11) qui est installé dans le centre de recherche d'analyse physico-chimique CRAPC-Biskra .



Figure II.11 : Spectrophotomètre Agilent Cary 630 FTIR.

II.2.4. Mesure de la densité (masse volumique) d'une solution solide

Il existe deux méthodes pour la mesure de la densité apparente des produits (sous forme de pastilles) ; la méthode directe et la méthode de la poussée d'Archimède.

La méthode directe : consiste à mesurer la masse et les dimensions de la pastille (diamètre: d et épaisseur: e), elle est définie comme suit: $\mathbf{d = M/V}$

\mathbf{d} : la densité en (g/cm^3), \mathbf{M} : la masse de l'échantillon en (g ou Kg) et \mathbf{V} : le volume de l'échantillon en (cm^3 ou m^3) avec : $\mathbf{V = 2\pi r e}$. (Avec r : demi diamètre).

La méthode de la poussée d'Archimède : consiste à réaliser la pesée de l'échantillon dans l'air, ensuite dans un liquide de densité connue (l'eau distillée) avec une balance programmable qui nous donne directement la valeur de la densité. Cette méthode n'est pas conseillée en cas d'un échantillon poreux, l'intrusion de l'eau progressive dans les pores de l'échantillon tend à fausser la mesure dans l'eau.[97]

**CHAPITRE III : RESULTATS
EXPERIMENTALES ET
INTERPRETATIONS**

III.1. Etude structurale par Diffraction des rayons X

Les spectres obtenus pour le produit synthétisé (l'oxyde de calcium naturel extrait à partir des coquilles d'œufs) et calciné à 750, 900 et à 1000°C sont présentés sur les **figure III.1 et 2 et 3** respectivement

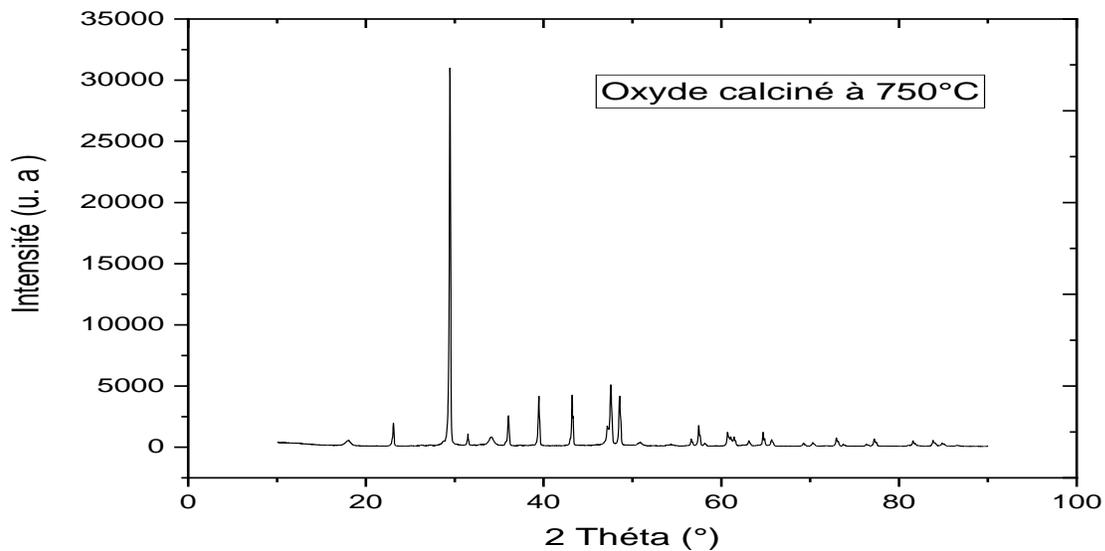


Figure III.1 : diagramme de diffraction des rayons X d'oxyde de calcium calciné à 750°C

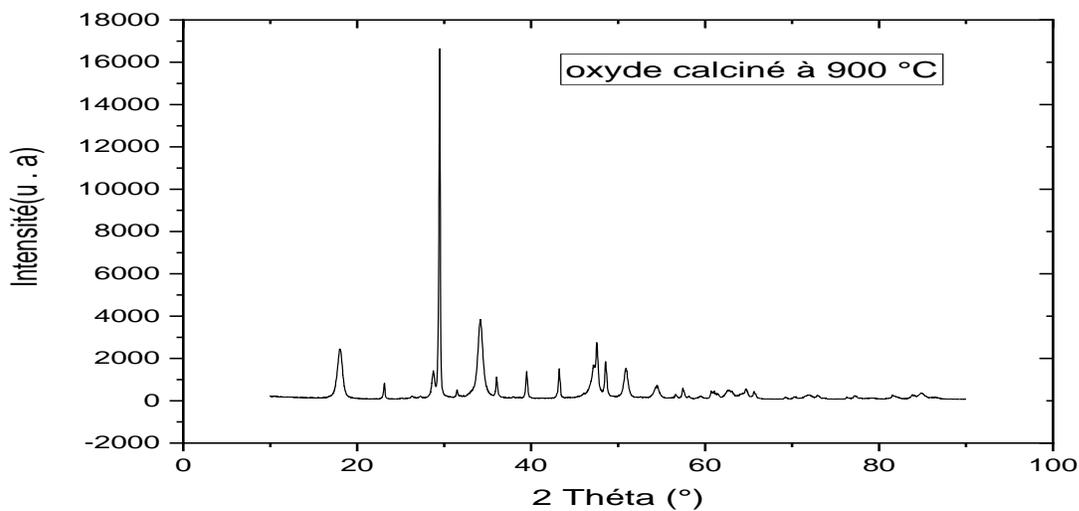


Figure III.2: diagramme de diffraction des rayons X d'oxyde de calcium calciné à 900 °C

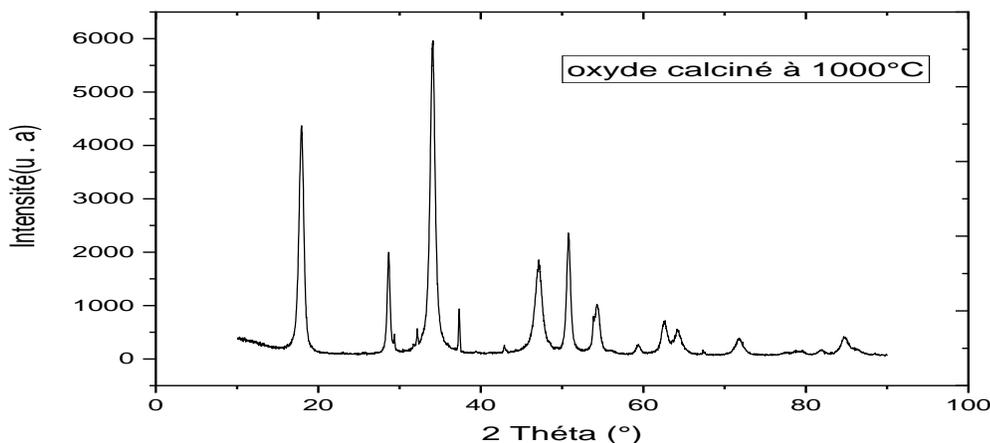


Figure III.3:diagramme de diffraction des rayons X d'oxyde de calcium calciné à 1000 °C

Les phases sont identifiées par comparaison avec les références du fichier A.S.T.M.(voir annexe)

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre synthétisé et calciné à 750°C pendant 3 heures sous air, est caractérisé par l'existence de :

- **9.9 %** d'hydroxyde de calcium : (**PDF n° 98-005-3989**) de formule $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- **62.1 %** d'oxyde de calcium : (**PDF n° 98-009-0486**) de formule CaO
- **28 %** de peroxyde de calcium : (**PDF n° 98-061-9462**) de formule CaO_2

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre synthétisé et calciné à 900°C pendant 3 heures sous air, est caractérisé par l'existence de :

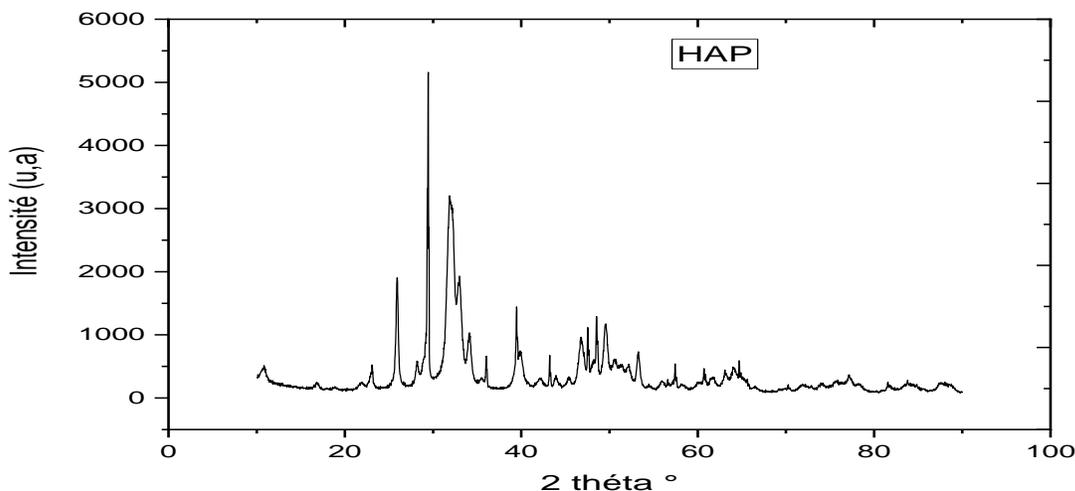
- **18.1 %** d'hydroxyde de calcium : (**PDF n° 98-009-1882**) de formule $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- **31.9 %** d'oxyde de calcium : (**PDF n° 98-016-1831**) de formule CaO .
- **50 %** de peroxyde de calcium : (**PDF n° 98-002-0275**) de formule CaO_2 .

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre synthétisé et calciné à 1000°C pendant 3 heures sous air (poudre brute) , est caractérisé par l'existence de :

- **13.7 %** d'hydroxyde de calcium : (**PDF n° 98-009-1882**) de formule $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- **86.3 %** d'oxyde de calcium : (**PDF n° 98-016-1831**) de formule CaO .

Donc d'après ces diffractogrammes présentés sur **figure 1,2 et 3**, on note l'existence des différentes formes d'oxydes de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , CaO_2), mais n'ont pas de même quantité, le taux est variable d'une température de calcination à l'autre, donc le traitement thermique influe sur le comportement structural du produit élaboré. Les pics de diffraction sont fins ce qui révèle une bonne cristallinité des poudres.

D'autre part, lorsqu'on utilise l'oxyde de calcium synthétisé comme source naturel de calcium pour élaborer un biocéramique apatite (hydroxyapatite) selon le procédé (expliqué dans chapitre II). Nous avons obtenu le diffractogramme de produit brut présenté sur **figureIII.4**, le produit élaboré « HAP » subit une calcination à $1000\text{ }^\circ\text{C}$, le spectre obtenu est présenté sur **figure III.5**



FigureIII.4 :diagramme de diffraction des rayons X d'hydroxyapatite synthétisé

L'identification des phases a été réalisé par comparaison avec les références du fichier A.S.T.M. (voir annexe). À partir de laquelle, on constate l'apparition de :

- **50.1 %** de l'apatite : (**PDF n° 98-017-1548**) de formule $\text{H}_{1.44}\text{Ca}_5\text{O}_{13.012}\text{P}_2.928$
- **49.9 %** de l'apatite-(CaOH) (heated) : (**PDF n° 98-005-6312**) de formule $\text{H}_1\text{Ca}_5\text{O}_{13}\text{P}_3$

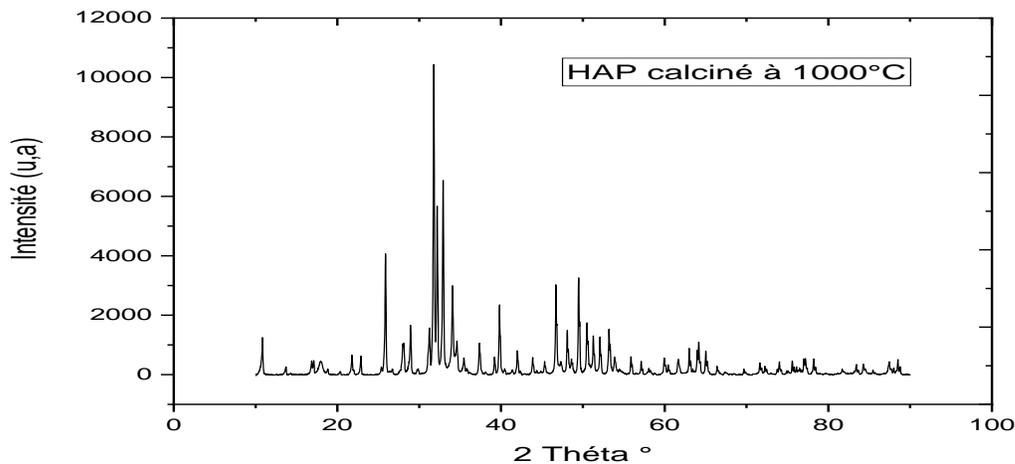


Figure III.5 : diagramme de diffraction des rayons X d'hydroxyapatite calciné à 1000°C

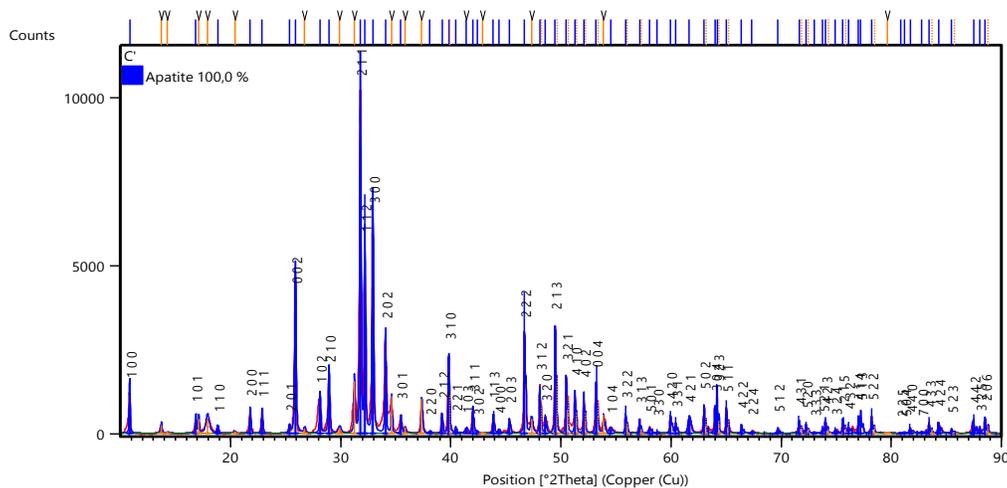


Figure III.6: Spectre d'affinement de la structure d'hydroxyapatite calciné à 1000°C

Après la calcination à 1000 °C (**figure III.5**), l'apatite synthétisé présente une seule phase cristalline (voir annexe), sans l'existence des traces de (CaOH) :

- 100 % de l'apatite : (PDF n° 98-017-1548) de formule $H_{1.44}Ca_5O_{13.012}P_{2.928}$

Après l'affinement de la structure (**figure 6**), on tire les informations suivantes :

System crystalline: Hexagonal

Groupe d'espace : P 63/m

Paramètres de maille :

a (Å):	9,4230
b (Å):	9,4230
c (Å):	6,8800
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000

III.2. Etude morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La micrographie de la poudre de l'oxyde de calcium synthétisé, calciné à 750°C est présenté sur la **figureIII.7**. Elle possède une morphologie de particules à surface poreuse avec une forme sphérique irrégulière (l'existence de quelques gros grains de taille à l'entour de 22 à 23 μm) et la plupart des grains ont une taille moyenne de 01 μm).

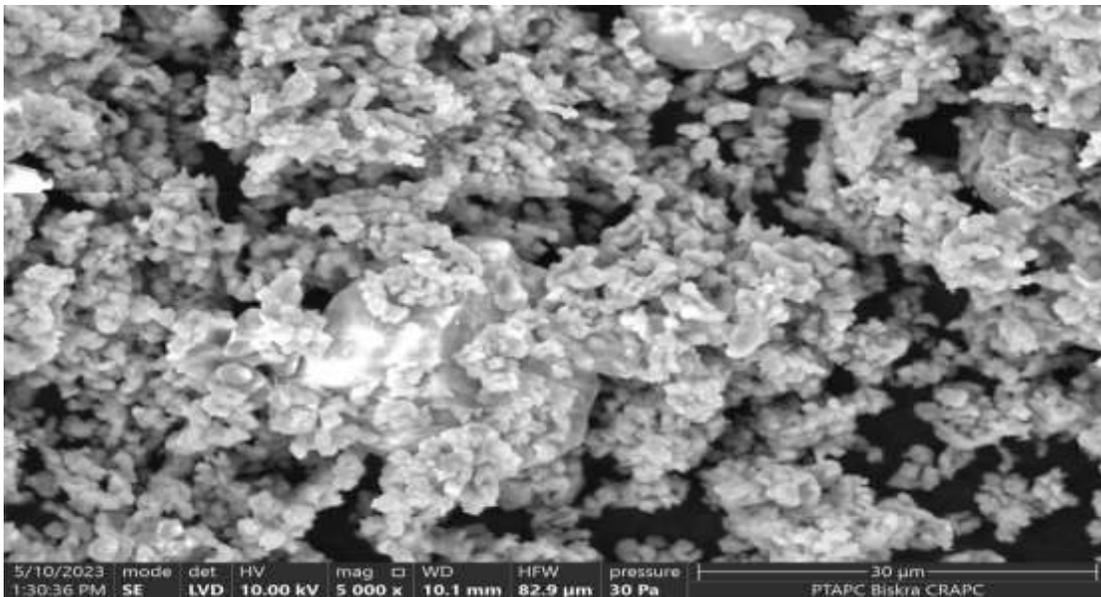


Figure III. 7 : La micrographie de la poudre de l'oxyde de calcium calciné à 750°C

Sur la **figureIII 8** , on présente la micrographie de la poudre de l'oxyde de calcium calciné à 900°C .

On note le début de la fragmentation des gros grains sous l'influence de l'effet de traitement thermique. (La taille moyenne des grains est à l'entour de 01.5 μm).

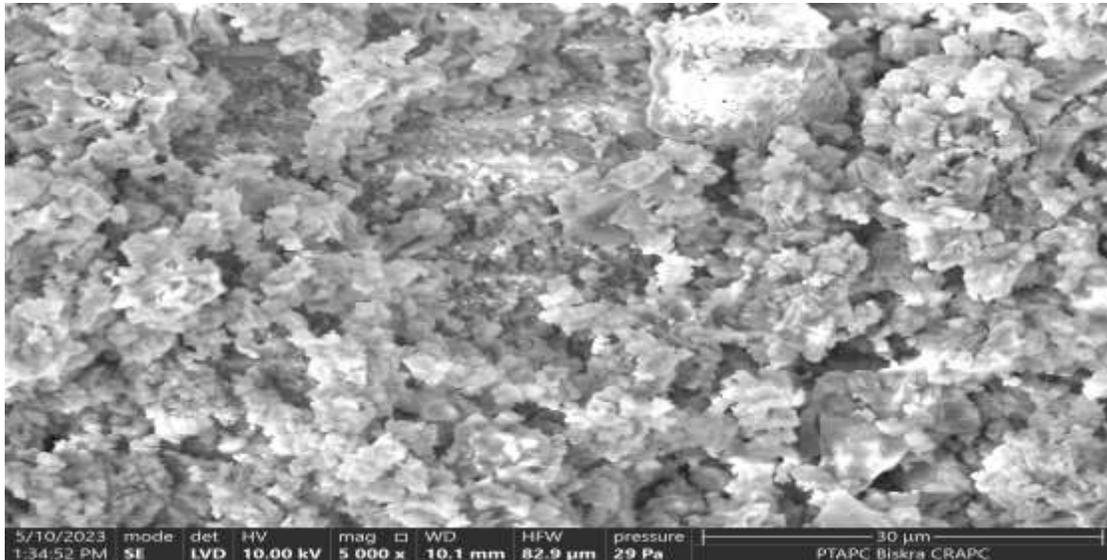


Figure III.8 : La micrographie de la poudre de l'oxyde de calcium fritté à 900°C

La micrographie de la poudre de l'oxyde de calcium synthétisé, calciné à 1000°C est présenté sur la **figure III.9** . On note l'obtention d'une homogénéité avec densification (la taille moyenne des grains est à l'entour de 03 µm)

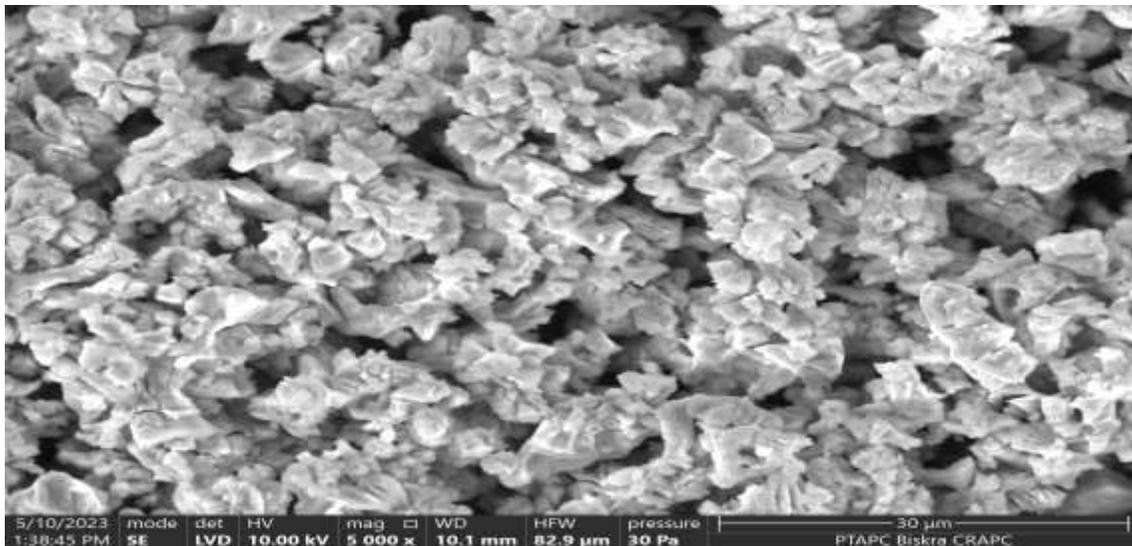


Figure III. 9 : La micrographie de la poudre de l'oxyde de calcium calciné à 1000°C

La micrographie de la poudre de HAP synthétique à partir de source naturel (coquille d'œufs) calciné à 1000°C sur la **figure III. 10** présente une morphologie de particules à surface poreuse avec une forme sphérique régulière, la taille moyenne des grains est à l'entour de 0.7µm

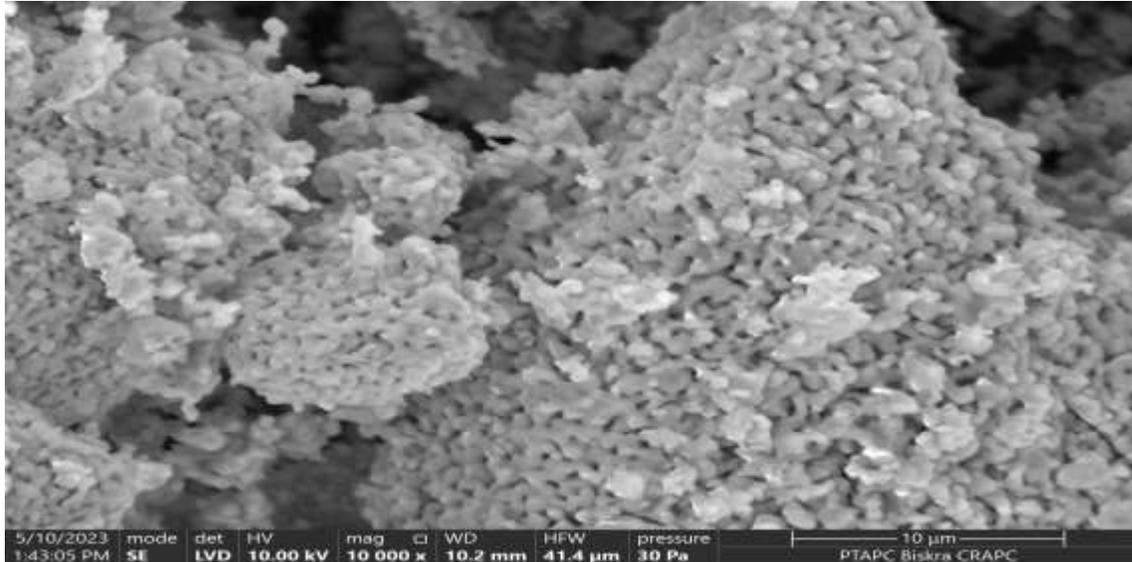


Figure III.10 : La micrographie de la poudre de HAP synthétique calciné à 1000°C

III.3. Etude spectroscopique par IRTF

Les spectres IR obtenu pour l'oxyde de calcium synthétisé puis traité thermiquement à 750 et 900 °C sont présentés sur **figure III. 11**

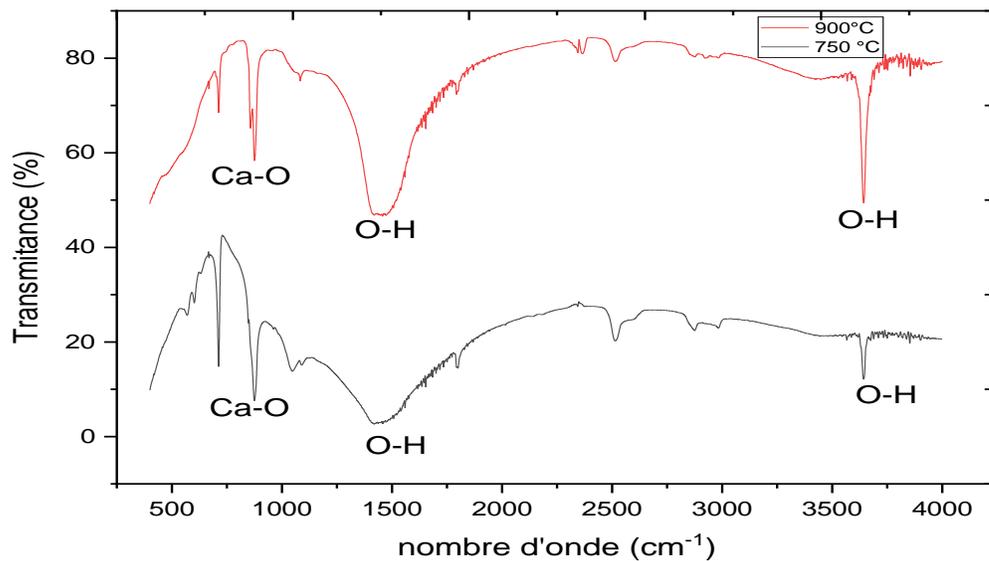


Figure III.11 : Les spectres IR d'oxyde de calcium traité à 750 et 900 °C

On remarque une bande fine de moyenne intensité à 3639 cm^{-1} et une bande intense à $1423,36\text{ cm}^{-1}$ attribuent à la liaison O-H , des bands fines situent à l'entour de $680-950\text{ cm}^{-1}$ qu'on peut l'attribut à la liaison Ca-O.

Après traitement thermique à 900 °C , on note augmentation de la transmittance des bands caractéristiques de O-H , ce qui peut être dû au variation du taux de Ca(OH)_2 après traitement thermique, comme a été mentionné dans l'étude par DRX (**9.9 %** d'hydroxyde de calcium à 750 °C et **18.1 %** à 900 °C).

Alors les résultats de l'étude spectroscopique sont en accord avec les résultats de DRX , concernant l'effet de traitement thermique sur le comportement structurale d'oxyde synthétisé (le taux des constituants est influencé par la température du traitement thermique).

Les spectres IR de l'hydroxyapatite élaboré par l'oxyde de calcium naturel est présenté sur la **figure III.12**, et sur la **figure III.13**, on présente le spectre d'hydroxyapatite calciné à 1000 °C .

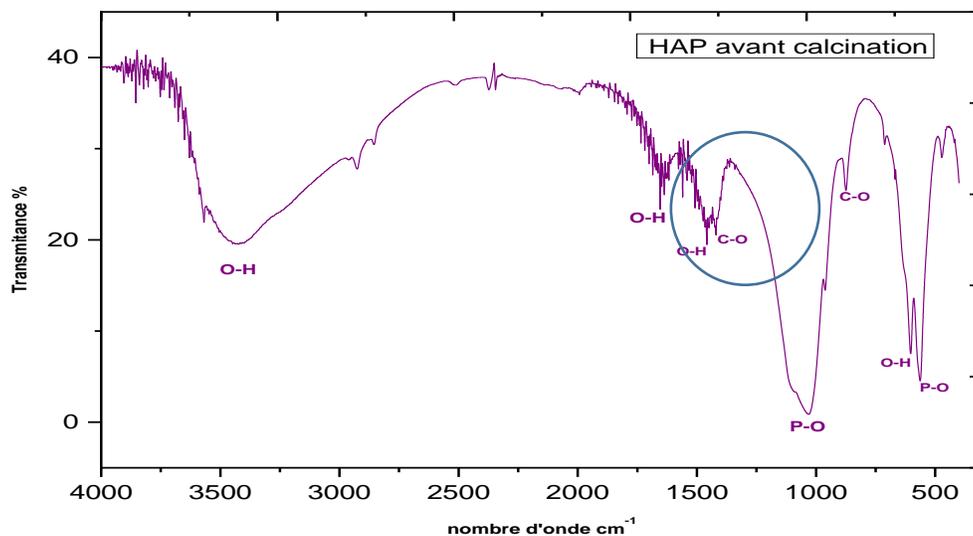


Figure III.12 : Le spectre IR d'hydroxyapatite

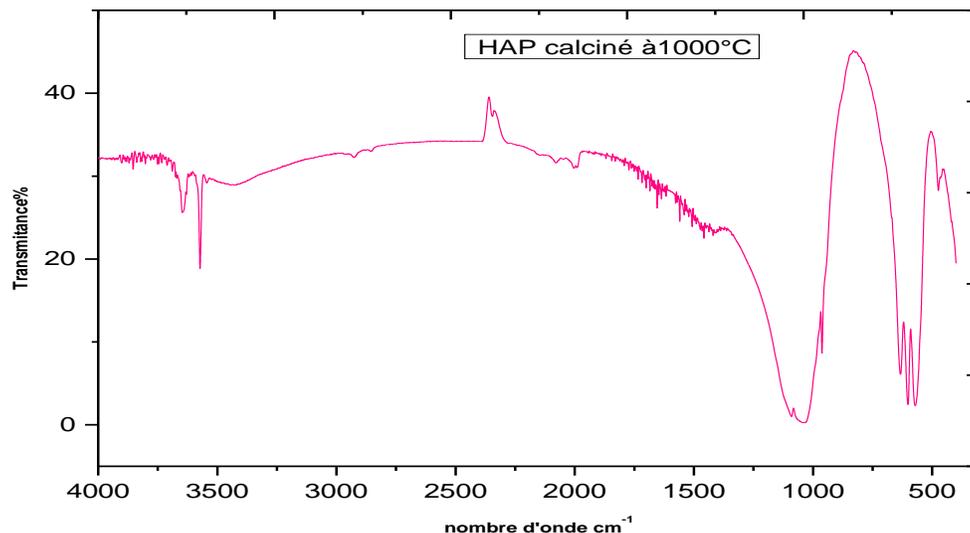


Figure III. 13 :Le spectre IR d'hydroxyapatite calciné à 1000 °C

Si on fait une comparaison entre les deux spectres obtenus sur **figure III. 12 et 13**, on remarque presque les mêmes bands caractéristiques de la structure apatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$) : contenant les liaisons P-O et O-H des groupements phosphates et hydroxyles constitutifs de l'hydroxyapatite. En outre, nous observons une large bande entre $3011\text{-}3688\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles des ions OH^- de la molécule d'eau, l'intensité de cette band est diminuée fortement après calcination (l'absence d'eau).

Les bands entourées par cercle, qui sont disparaitre après calcination (sont attribués à la liaison O-H, caractéristique de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Cette constatation est en accord avec ce qu'on a dit dans l'étude structurale par DRX, qu'après la calcination à 1000 °C l'apatite synthétisé présente une seule phase cristalline sans l'existence des traces de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

III.4.Caractérisation physique par mesure de la densité (masse volumique)

Les pastilles utilisé pour cette étude, ont été préparé par une presse hydraulique, ensuite on mesure : leurs masses, diamètres et épaisseurs à chaque fois avant et après la calcination à (750 °C , 900 °C et 1000 °C pendant 3h) pour l'oxyde de calcium naturel. Les résultats obtenus sont présentés sur la courbe (**figure III.14**) ci-dessous :

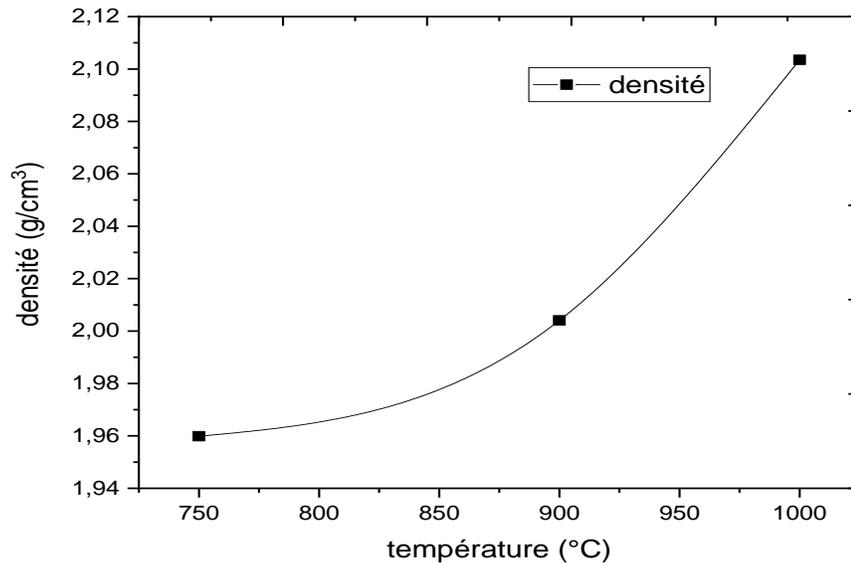


Figure III.14 : Allure de la densité d'oxyde de calcium naturel en fonction de la température de calcination

D'après **figure III.14**, on remarque que les valeurs de densité augmentent après le traitement thermique (calcination) de l'oxyde de calcium naturel. La dernière étape dans la production des matériaux est la consolidation par calcination, au cours de laquelle la pièce subit la résistance et les dimensions de la forme finale. [98] La calcination est un traitement thermique effectué à une température inférieure au point de fusion du composant principal du matériau qui permet la génération de liaisons fortes entre les particules par diffusion de matière. Dans la plupart des cas, ce processus est accompagné d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction de volume de la pièce). [98]

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans notre travail, on a synthétisé l'oxyde de calcium « CaO » à partir de source naturelle (coquille d'œuf) par la conversion thermique. Puis continuée à l'élaboration d'hydroxyapatite « $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ » par la méthode de double décomposition. Le but de notre étude est l'identification du comportement structural, chimique et physique d'oxyde de calcium et l'hydroxyapatite synthétisés, et déterminer l'influence du traitement thermique (calcination ou frittage). Cette étude a été divisée en deux parties principales :

- La première partie est l'extraction d'oxyde de calcium, cette poudre a été soumise à une calcination puis frittage à différentes températures (750 °C ,900°C ,1000°C). Ensuite continué à l'élaboration de HAP qui subit une calcination à 1000°C.
- La deuxième partie est la caractérisation des poudres : l'oxyde de calcium et HAP par les différents techniques d'analyse: DRX , FTIR , MEB , caractérisation physique par mesure de la densité .

Les principaux résultats obtenus sont :

- A partir de l'analyse par DRX, la poudre synthétisée a révélé la présence de différentes formes d'oxydes de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO, CaO_2), mais en quantités différentes. De plus, le traitement thermique a une influence sur le comportement structural du produit élaboré. L'analyse des phases cristallines de l'hydroxyapatite élaboré à partir de source naturel (l'oxyde de calcium synthétisé), est effectuée par DRX ; La structure est hexagonale avec les paramètres de maille suivantes ($a=b=9,4230\text{Å}$, $c=6,8800\text{Å}$) et de groupe d'espace P63/m.
- L'étude de la poudre « CaO » synthétisé par MEB présente une morphologie de particules à surface poreuse avec une forme sphérique irrégulière à température de traitement 750°C et 900°C ; On note le début de la fragmentation des gros grains sous l'influence de l'effet de traitement thermique. Après calcination à 1000°C, on note l'obtention d'une homogénéité avec densification de la poudre à ce stade.

Conclusion générale

L'analyse morphologique de la poudre HAP a révélé que les particules présentent une surface poreuse avec une forme sphérique régulière .

- Selon la caractérisation spectroscopique FTIR, on a réussi à identifier les groupements caractéristiques de l'oxyde et hydroxyde de calcium sur le spectre. Sur le spectre du HAP synthétisé, nous avons identifié les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels (P-O, C-O et O-H).
- D'après l'étude physique par mesure de la densité, les valeurs de densité augmentent après le traitement thermique (calcination et frittage) de l'oxyde de calcium.

LES REFERENCES

BIBLIOGRAPHIES

Les références bibliographiques

- [1] Heithersy ,GS.Journal Br Endod Soc.(1975).vol 8.p74-93.
- [2] Fava ,LR. Saunders ,WP. Int Endod Journal. (1999).vol 32.p257-82.
- [3] Mohammadi Z, Dummer PM. Int Endod Journal. (2011). vol 44.p697-730.
- [4] Hamel H, Pouezat JA, Bohn W et coll. Tome III. D1. Nantes : Université de Nantes.(2002).p 1-200.
- [5] Suwannasingha, N., Kantavong, A., Tunkijjanukij, S., Aenglong, C., Liu, H. B., & Klaypradit, W. Journal of Saudi Chemical Society. (2022). vol 26.p 101441.
- [6] Nakatani,N. Takamori,H. Takeda,K.Sakugawa,H.Journal Bioresour Technol.(2009).vol 100.p 1510–1513.
- [7] Boey, G.P. Maniam, S.A. Hamid,Bioresour Technol. (2009).vol 100.p6362–6368.
- [8] Boey, G.P. Maniam, S.A. Hamid,J. Oleo Sci.(2009).vol 58.p 499–502.
- [9] Viriya-empikul, P. Krasae, B. Puttasawat, B. Yoosuk, N. Chollacoop, K. Faungnawakij.Bioresour Technol.(2010).vol 101.p3765–3767.
- [10] Boey, P. L., Maniam, G. P., Hamid, S. A., & Ali, D. M. H.Journal of the American Oil Chemists' Society.(2011).vol 88.p 283-288.
- [11] El-sherbiny, S.; El-Sheikh, S.; Barhoum, A. Powder Technol.(2015)vol 279.p290–300.
- [12] De Beer, M. Maree, J.P.Liebenberg, L. Doucet, F.Waste Manag.(2014).vol 34.p 2373–2381.
- [13] Oral, Ç.M.Ercan, B.Powder Technol.(2018).vol 339.p781–788.
- [14] Toro, P. Abarca, R.; Yazdani-Pedram, M. Luis Arias, Journal Mater Lett.(2007).vol 61.p 4347–4350.
- [15] <https://www.aakash.ac.in/important-concepts/chemistry/calcium-oxide>
- [16] Nor, M. AJ, A. M. Hassan,A.& Chang, K. W.Revue scientifique et technique .(2003).vol 22.p 485-497.
- [17] Erdogan, N. Eken, H.A. Phys Probl Min Process.(2017).vol 53.p57–68.
- [18] Idrees, H. Zaidi, S.Z.J. Sabir, A. Khan, R.U. Zhang, X. Hassan, S.U.Journal Nanomaterials. (2020).vol 10.p 1970.
- [19] Song, Y., Li, H., Gan, X. Zhang, M., Xue, M., & Li, J.Journal Geofluids.(2022).
- [20] Mohammadi, Z. & Dummer, P. M. H. International endodontic journal.(2011).vol 44.p 697-730.
- [21] Popova, T. P. Marinova-Garvanska, S. M., Kaleva, M. D., Zaharinov, B. S., Gencheva, A. B., & Baykov, B. D. Int J Curr Microbiol Appl Sci.(2014).vol 3.p 184-192.
- [22] Meddahi-Pellé, A. Bataille, I.,Subra, P. & Letourneur, D.Med Sci (Paris).(2004).vol 20.p679 -684.
- [23] Errougani, A.Thèse de doctorat.Université de Agadir. (2007).
- [24] Johan, V.Thèse de doctorat. Université de Haute-Alsace.(2005).
- [25] Mansouri,N.Mémoire du magister. Université de Batna.(2009).
- [26] B. J. V. Introduction to Engineering Materials. 2nd Ed. MacMillan Co. Simon&Schuster, New York. (1983).
- [27] Levinson, I.J. Statics and strength of materials. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. (1971).
- [28] Khelas, N.Mémoire de master.Université de Bejaia. (2020).
- [29] Hench, L. L. J Am Ceram Soc.(1998).vol 81.p 1705-1727.
- [30] Hulbert, S. F. Bokros, J. C. Hench, L. L. Wilson, J. Heimke, G.,& Vincenzini, P. Elsevier Science Amsterdam.(1987).p189-213.

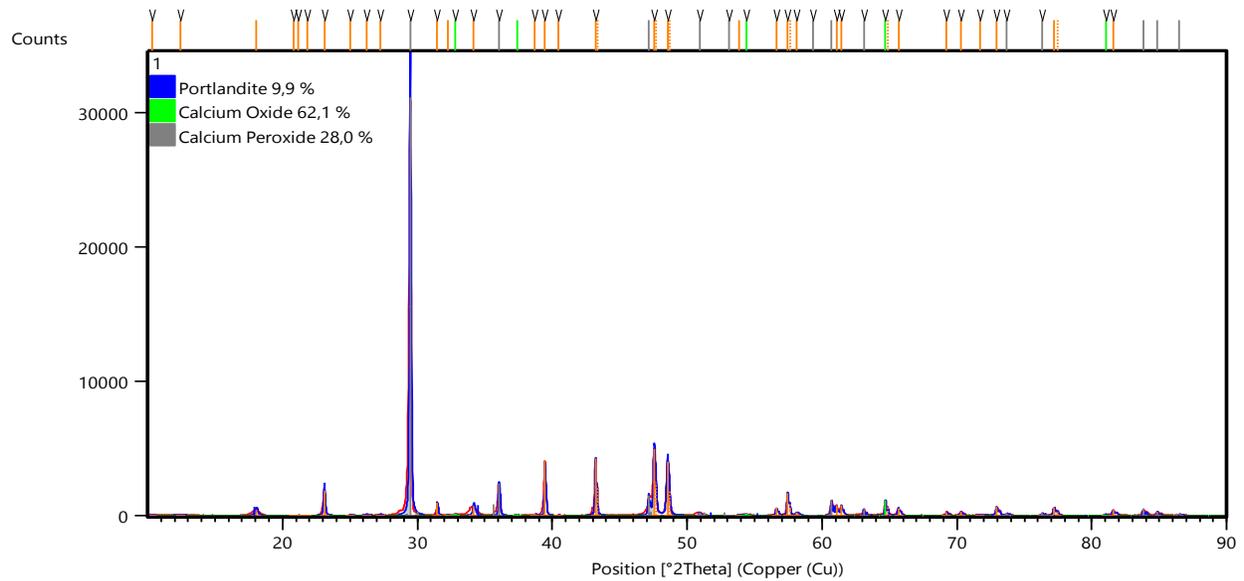
- [31] Lee, J. H. Rim, N. G. Jung, H. S. & Shin, H. *Journal Macromolecular bioscience*.(2010).vol 10.p 173-182.
- [32] Breme, H.J. Hielsen, V.B., J.A. *Journal Metals*.(1998). p. 36-71
- [33] Bongio, M. Van Den Beucken, J. J. Leeuwenburgh, S. C. Jansen, J. A. *Journal of Materials Chemistry*.(2010).vol 20.p 8747-8759.
- [34] Bernache-Assolant, D. *Laboratoire des matériaux céramiques et traitement de surface*. (2003).
- [35] Hench, L. L. *Journal of the American Ceramic Society*.(1991).vol 74.p1487-1510.
- [36] Bernache-Assolant, D. *Laboratoire des matériaux céramiques et traitement de surface*.(2003).
- [37] Belgherras, M. *Thèse Doctore. Univ Djillali Liabes Sidi Bel-Abbes*.(2018) .
- [38] De groot, K. *Book biocéramics calcium phosphate*.(2018).
- [39] Janot, C. *Book biomatériaux* .(2001).
- [40] Markovic, M. Res, J. *Journal of Chemical Physics*.(2004). vol 109. p553.
- [41] Asimeng, B. O. Fianko, J. R. Kaufmann, E. E. Tiburu, E. K. Hayford, C. F. Anani, P. A. Dzikunu, O. K. *Journal of Asian Ceramic Societies*.(2018).vol 6. p 205-212.
- [42] Layrolle, P. Ito, A. & Tateishi, T. *Jornal Of American Ceramic Society* (1998). vol 81. P 1421 1428.
- [43] Yataghene, F. Ferguene, N. *Mémoire d'ingénieur. université de Bejaia*. (2009).
- [44] Palard, M. *Thèse de doctorat. université de Limoges*.(2007).
- [45] Montel, G. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* (1971). Vol 94. p. 300-313.
- [46] Mezahi, F-Z. *Thèse de doctorat. Université de Constantine*.(2009).
- [47] Boyer, A. *Thèse de doctorat. Institut Fédératif de Recherche en Sciences et Ingénierie de la Santé*. (2014).
- [48] Markovic, M and Res, J. *Natl Inst Stand Technol*.(2004). vol 109 .p553 .
- [49] Shikinami, Y and Okuno, M. *Biomaterials*.(1999). Vol 20.p 859-877 .
- [50] Deville, S. Saiz, E and Tomsia, P A. i. *Biomaterials*.(2006). Vol 27.p 5480-5489.
- [51] Daculsi, G. Laboux, O. Malard, O. and Weiss, P. *Journal Mater Sci*.(2003). Vol 14. P 195-200.
- [52] Sailaja P G, S . Ramesh, T. Kumary, V. and Varma, H K. *Acta Biomaterialia*.(2006). Vol 2. P 651-657.
- [53] Zambuzzi, W, F. Ferreira, C, V . Granjeiro, J, M. Aoyama, H. *Biomedical Materials Research Part A*.(2011). Vol 97. pp. 193-200.
- [54] Tagaya, M. Ikoma, T. Hanagata, N. Yoshioka, T. Junzo, *Journal Mater Sci*.(2011). Vol 12.p 03441.
- [55] Tahir, R. Banert, K. Solhy, A. and Sebti, S. *Journal Chemical*.(2006). Vol 246. pp39 -4 .
- [56] Smahi, A. Solhy, A. El Badaoui, H. Amoukal, A. Tikad, A. Maizi, M. and Sebti, S. *Book Applied Catalysis A: General*.(2003).
- [57] Monteil-Rivera, F. Fedoroff, M. Jeanjean, J. Minel, L. Barthes, M. G. & Dumonceau, J. *Journal of Colloid and Interface Science*.(2000). vol 221.p 291-300.
- [58] Champolivier, L. Merrien, A. *European Journal of Agronomy*.(1996).vol 5.p153-160.
- [59] Okada, M. Omori, Y. Awata, M. Shirai, T. Matsumoto, N. Takeda, S. Furuzono, T. *Journal of nanoparticle research*.(2014).vol 16.p 1-9.
- [60] Verwilghen, C. *Thèse de doctorat. Doctoral dissertation, Lyon, INSA*. (2006).

- [61] El Asri,S.Thèse de doctorat .université Mohammed vagdal faculté sciences rabat.(2009).
- [62] Balla, Z. Kadim, N. Mémoire de fin de cycle. Université Bejaia. (2011).
- [63] He, L. H. Standard, O. C. Huang, T. T. Latella, B. A. Swain, M. V. Journal Acta Bioma.(2008). vol 4.p 577-586.
- [64] Yoshimura, M. Sujaridworakun, P. Koh, F. Fujiwara, T. Pongkao, D. Ahniyaz, A. Journal Materials Science and Engineering.(2004). vol 24.p 521-525.
- [65] Griffith, L. G. (2000). Journal elsevier.(2000).vol 48.p 263-277.
- [66] Nayak, A. K. Journal of ChemTech Research. (2010). vol 2,p903-907.
- [67] Fei Peng, Mei Wei.Publishedon Dec 7.(2012).
- [68] Rao, R.R.Roopa, H.N. Kannan, T.S. Journal science letters.(1996).vol 8.p 511.
- [69] Rey, C. Combes, C.Drouet, C. Cazalbou, S. Grossin, D.,Brouillet, F. Sarda, S. Journal elsevier .(2014). vol 60.p 63-73.
- [70] Sadat-Shojai, M. Khorasani, M. T. Dinpanah-Khoshdargi, E.Jamshidi, A. Journal Elsevier.(2013).vol 9.p 7591-7621.
- [71] Arioua, M. Thèse doctora. Doctoral dissertation, Lyon, INSA. (2007).
- [72] Sidane, D . Thèse doctorat. Université de Bejaia. (2017).
- [73] Larbi ,E.Thèse de doctorat. Université MOHAMMED V-AGDAL. (2007).
- [74] Younsi,S.Thèse doctora. université akli mohande-oulhadj bouira.(2018)
- [75] Koch, C.Johnson, S. Journal Mater.(2007).vol 27.p 484-494.
- [76] Fatima, S. Thèse de doctorat . Université Mohammed V–Agdal Rabat.(2012).
- [77] Suchanek, W. Yoshimura, M. Journal of materials research .(1998).vol 13.p 94-117.
- [78] Bertolus, M.. Defranceschi, M. Journal Pascal and Francis .(2004).vol 6.p 6610.1-6610.8.
- [79] Aissa, A. Debbabi, M., Gruselle, M.Thouvenot, R. Gredin, P.Traksmaa, R. Tõnsuaadu, K. Journal of Solid State Chemistry.(2007).vol 180.p 2273-2278.
- [80] Marchat,D.Thèse Doctorat. Université de limoges. (2005).
- [81] Verwilghen,V.Thèse Doctorat. Université Paul SABATIER de Toulouse III.(2006).
- [82] El Hammari,L.Thèse de Doctorat. Université Mohammed V-AGDAL.(2007).
- [83] Tagaya, M. Ikoma, T. Hanagata, N. Yoshioka, T. Tanaka, J. Journal Science and Technology.(2011). vol 12.p 1468-6996.
- [84] Wang, M. Journal elsevier.(2003).vol 24.p 2133-2151.
- [85] Guigui, P. Plais, P. Y. Flautre, B. Viguier, E. Blary, M. C. Chopin, D. Hardouin, P. Journal Europe PMC. (1994). vol 19.p 2798-2803.
- [86] Boussaria,S. Djebabri, H .mémoire de Master. université Mohamed khider de Biskra. (2019).
- [87] Benmouffok, H.Takorabet, L. Aggoun, K.Thèse Doctorat. Universite de bejaia. (2014).
- [88] Kadouche, S. Thèse Doctorat. Université de Mouloud Mammeri Tizi Ouzou. (2013).
- [89] Suzuki, T.Hatsushika, T.Hayakawa, Y. Journal of the Chemical Society.(1989).vol 77.p1059-1062.
- [90] Fanny, M.-R. Michel, F. Janine, J. Lea, M., Marie, G. Jacques, D. Journal of Colloid and Interface Science. (2013).vol 221.p 291-300.
- [91] Thomas, D. C. Frappart, C. Mazerolles, L. Rouchaud, J.-C. Fédoroff, M. Michel, D. et al. Journal chimie science.(2001).vol 26.p67-78.
- [92] Goel, P. Water pollution: causes, effects and control. Ed. New Age International. (2006).
- [93] Boudjenoun,M .Thèse Doctorat. Université Djilali. (2017)
- [94] Eric Rivera, M . Araiza,M. Brostow,W.Victor Castano,M. Diaz-Estriaz-Estrada, J.R. Hernandez,R Rogelio Rodriguez,J. Journal Materials Letters.(1999).vol 41.p 128–134.
- [95] Valette,S.Thèse de Doctorat en Procédés et Matériaux. Université de Limoges-France, (2004).
- [96] Adil ,S .thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.(2011).

- [97] Mezahi,FZ. Thèse Doctorat. univ Mentouri, Constantine. (2009) .
- [98] Olmos, L. Thèse Doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG).(2009)

ANNEXE

ANNEXE



Spectre DRX d'oxyde de calcium calcine à 750 °C

Name and formula

Reference code:	98-005-3989	a (Å):	3,5300
Mineral name:	Portlandite	b (Å):	3,5300
Compound name:	Portlandite	c (Å):	4,9400
Common name:	Portlandite	Alpha (°):	90,0000
		Beta (°):	90,0000
		Gamma (°):	120,0000
Chemical formula:	H ₂ Ca ₁ O ₂	Calculated density (g/cm ³):	2,31
		Measured density (g/cm ³):	2,24
		Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	53,31
		Z:	1,00

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal	RIR:	3,49
Space group:	P -3 m 1		
Space group number:	164		

ANNEXE

Name and formula

Reference code: 98-009-0486
 Compound name: Calcium Oxide
 Common name: Calcium Oxide
 Chemical formula: Ca₁O₁

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: F m -3 m
 Space group number: 225

a (Å): 4,8070
 b (Å): 4,8070
 c (Å): 4,8070
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 3,35
 Volume of cell (10⁶ pm³): 111,08
 Z: 4,00

Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 3,17
 Volume of cell (10⁶ pm³): 75,41
 Z: 2,00

RIR: 3,51

RIR: 4,50

Name and formula

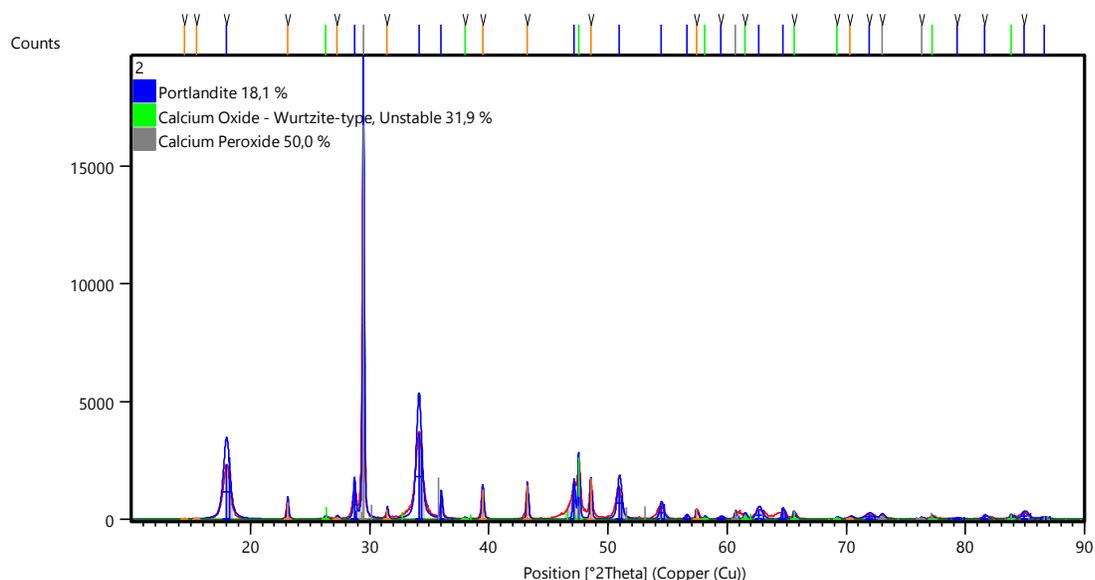
Reference code: 98-061-9462
 Compound name: Calcium Peroxide
 Common name: Calcium Peroxide
 Chemical formula: Ca₁O₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 Space group: I 4/m m m
 Space group number: 139

a (Å): 3,5600
 b (Å): 3,5600
 c (Å): 5,9500
 Alpha (°): 90,0000

ANNEXE



Spectre DRX d'oxyde de calcium fritté à 900 °C

Name and formula

Reference code: 98-009-1882
 Mineral name: Portlandite
 Compound name: Portlandite
 Common name: Portlandite
 Chemical formula: $H_2Ca_1O_2$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P -3 m 1
 Space group number: 164
 a (Å): 3,5680
 b (Å): 3,5680
 c (Å): 4,8630
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000
 Calculated density (g/cm³): 2,29
 Volume of cell (10⁶ pm³): 53,61
 Z: 1,00
 RIR: 3,47

Name and formula

Reference code: 98-016-1831
 Compound name: Calcium Oxide - Wurtzite-type, Unstable
 Common name: Calcium Oxide - Wurtzite-type, Unstable

Chemical formula: Ca_1O_1

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P 63 m c
 Space group number: 186
 a (Å): 3,8940
 b (Å): 3,8940
 c (Å): 4,6760
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000
 Calculated density (g/cm³): 3,03
 Volume of cell (10⁶ pm³): 61,40
 Z: 2,00
 RIR: 3,05

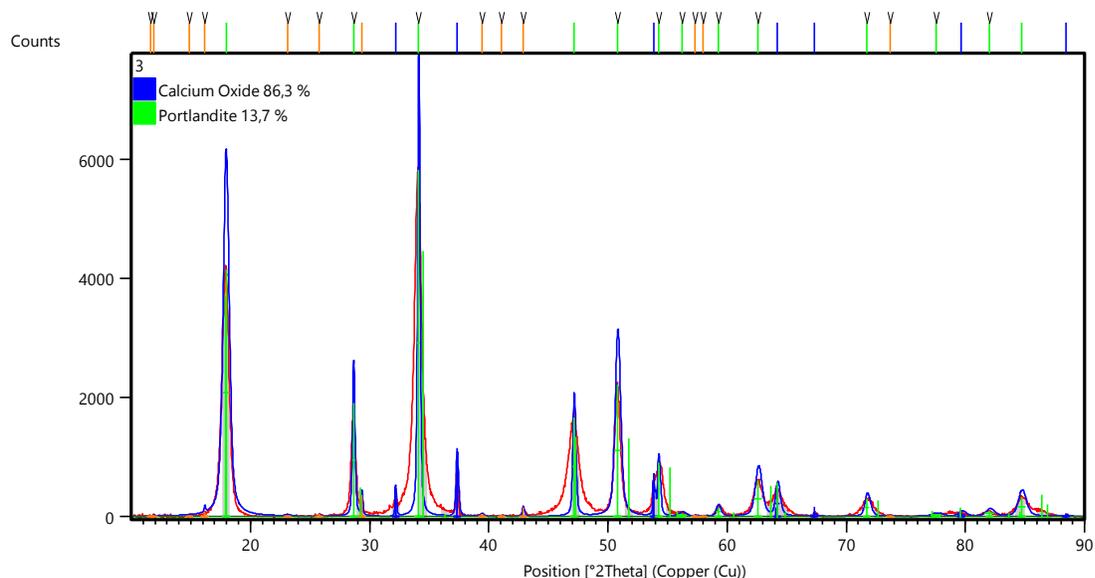
Name and formula

Reference code:	98-002-0275
Compound name:	Calcium Peroxide
Common name:	Calcium Peroxide
Chemical formula:	Ca ₁ O ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I 4/m m m
Space group number:	139
a (Å):	3,5430
b (Å):	3,5430
c (Å):	5,9200
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	3,22
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	74,31
Z:	4,00
RIR:	3,51

ANNEXE



Spectre DRX d'oxyde de calcium fritté à 1000 °C

Name and formula

Reference code: 98-005-1409
 Compound name: Calcium Oxide
 Common name: Calcium Oxide
 Chemical formula: Ca_1O_1

Name and formula

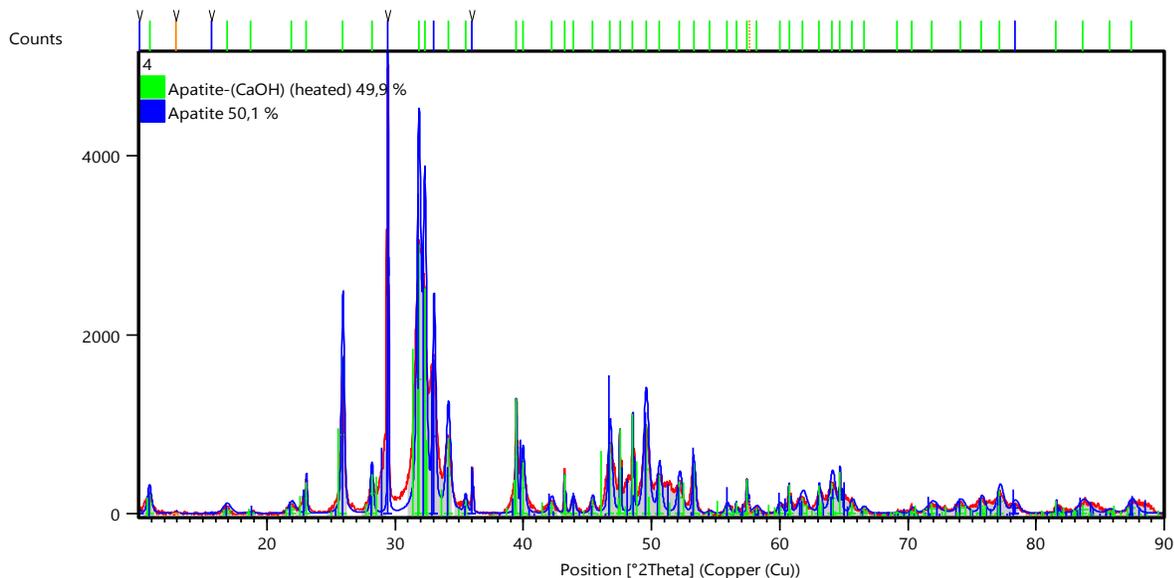
Reference code: 98-005-3989
 Mineral name: Portlandite
 Compound name: Portlandite
 Common name: Portlandite
 Chemical formula: $\text{H}_2\text{Ca}_1\text{O}_2$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: $Fm\bar{3}m$
 Space group number: 225
 a (Å): 4,8150
 b (Å): 4,8150
 c (Å): 4,8150
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Calculated density (g/cm³): 3,34
 Volume of cell (10⁶ pm³): 111,63
 Z: 4,00
 RIR: 4,47

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: $P\bar{3}m1$
 Space group number: 164
 a (Å): 3,5300
 b (Å): 3,5300
 c (Å): 4,9400
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000
 Calculated density (g/cm³): 2,31
 Measured density (g/cm³): 2,24
 Volume of cell (10⁶ pm³): 53,31
 Z: 1,00
 RIR: 3,49



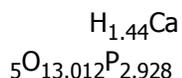
Spectre DRX d'hydroxyapatite

Name and formula

Reference code: 98-017-1548

Mineral name: Apatite
Compound name: Apatite
Common name: Apatite

Chemical formula:

**Crystallographic parameters**Crystal system: Hexagonal
Space group: P 63/m
Space group number: 176a (Å): 9,4230
b (Å): 9,4230
c (Å): 6,8800
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000Calculated density (g/cm³): 3,14
Volume of cell (10⁶ pm³): 529,05
Z: 2,00

RIR: 1,07

Name and formula

Reference code: 98-005-6312

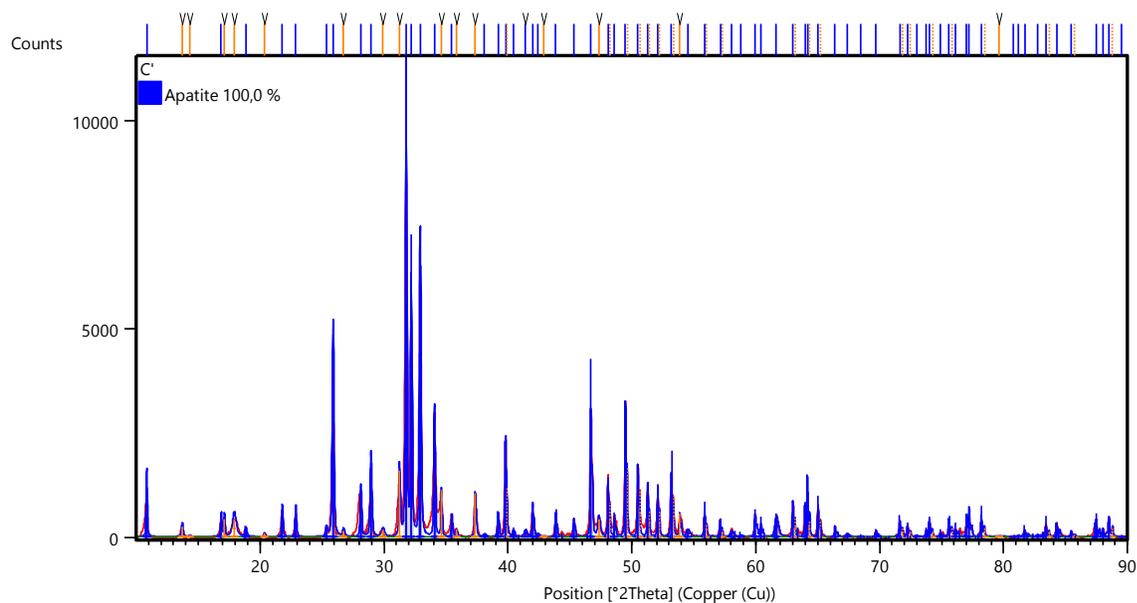
Mineral name: Apatite-(CaOH)
(heated)
Compound name: Apatite-(CaOH)
(heated)
Common name: Apatite-(CaOH)
(heated)Chemical formula: $\text{H}_1\text{Ca}_5\text{O}_{13}\text{P}_3$ **Crystallographic parameters**Crystal system: Hexagonal
Space group: P 63/m
Space group number: 176

a (Å): 9,5400

ANNEXE

b (Å):	9,5400	Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	549,36
c (Å):	6,9700	Z:	2,00
Alpha (°):	90,0000	RIR:	1,02
Beta (°):	90,0000		
Gamma (°):	120,0000		

Calculated density (g/cm³): 3,04



Spectre DRX d'hydroxyapatite calcine à 1000 °C

Name and formula

Reference code:	98-017-1548	Alpha (°):	90,0000
Mineral name:	Apatite	Beta (°):	90,0000
Compound name:	Apatite	Gamma (°):	120,0000
Common name:	Apatite	Calculated density (g/cm ³):	3,14
Chemical formula:	H _{1.44} Ca	Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	529,05
	⁵ O _{13.012} P _{2.928}	Z:	2,00
		RIR:	1,07

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P 63/m
Space group number:	176

a (Å):	9,4230
b (Å):	9,4230
c (Å):	6,8800

RESUME

Résumé

L'oxyde de calcium (CaO) est une substance inorganique classée comme un composé métallique. Il est extrait de nombreuses sources de carbonate de calcium (CaCO₃), qui est considérée comme l'une des plus grandes sources naturelles de calcium. L'oxyde de calcium est utilisé dans de nombreuses industries et applications, ainsi que dans la préparation de nouveaux produits tels que l'hydroxyapatite (HAP), qui est considéré un matériau biologique à structure chimique Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ et a une grande importance dans de nombreux domaines, notamment dans le domaine médical.

Ce travail repose sur l'extraction de l'oxyde de calcium (CaO) en laboratoire à partir de coquilles d'œufs par décomposition thermique. De plus, la préparation de l'hydroxyapatite (HAP) à partir de l'oxyde de calcium extrait avec du phosphate d'ammonium par double décomposition. Les propriétés des poudres fines obtenues ont été étudiées à l'aide de différentes techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge et la mesure de la densité.

المخلص

أكسيد الكالسيوم CaO هو مادة غير عضوية يصنف كمادة فلزية ، يستخلص من مصادر عديدة ل كربونات الكالسيوم CaCO₃ التي تعتبر من اكبر المصادر الطبيعية للكالسيوم . يستخدم اكسيد الكالسيوم في العديد من الصناعات و التطبيقات ، وكذلك في تحضير منتوجات جديدة مثل هيدروكسي اباتيت HAP الذي يعتبر مادة حيوية ذات الصيغة الكيميائية Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ والتي لها اهمية كبيرة في العديد من المجالات وخاصة في المجال الطبي .

يعتمد هذا العمل على استخلاص اكسيد الكالسيوم CaO في المختبر عن طريق التحلل الحراري انطلاقا من قشور البيض. وكذلك تحضير هيدروكسي اباتيت HAP انطلاقا من اكسيد الكالسيوم المستخلص مع فوسفات الأمونيوم عن طريق التحلل المزدوج ، تم دراسة خصائص المساحيق الدقيقة المتحصل عليها بتقنيات تحليلية مختلفة مثل : علم البلورات بالأشعة السينية ومسح المجهر الإلكتروني و مطيافية الاشعة تحت الحمراء ، وقياس الكثافة .

Abstract

Calcium oxide (CaO) is an inorganic substance classified as a metallic compound. It is extracted from various sources of calcium carbonate (CaCO₃), which is considered as one of the largest natural sources of calcium. Calcium oxide is used in numerous industries and applications, as well as in the preparation of new products such as hydroxyapatite (HAP), which is a bioactive material with the chemical formula Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Hydroxyapatite has significant importance in various fields, particularly in the medical field.

This work relies on the extraction of calcium oxide (CaO) in the laboratory through thermal decomposition of eggshells. Additionally, the preparation of hydroxyapatite (HAP) is carried out using the extracted calcium oxide and ammonium phosphate through a double decomposition process. The properties of the obtained fine powders were studied using various analytical techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, and density measurements.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد خيضر بسكرة

عنوان المشروع

استخلاص أكسيد الكالسيوم من نفايات قشور البيض

مشروع لنيل شهادة مؤسسة ناشئة في إطار القرار الوزاري 1275

الاسم التجاري للمؤسسة :

OXYCAL

صورة العلامة التجارية :



2023/2022

بطاقة معلومات حول فريق الاشراف وفريق العمل

1- فريق الاشراف :

المشرف الرئيسي	التخصص
كريبع أم كلثوم	علوم المادة

مساعد المشرف الرئيسي	التخصص
تورتا نصيرة	علوم المادة

2- فريق العمل :

الطالبة	التخصص	الكلية
عباس هبة الله	علوم المادة	علوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

فهرس المحتويات

مقدمة	
المحور الاول: تقديم المشروع	
1	فكرة المشروع
2	القيم المقترحة
3	فريق العمل
4	أهداف المشروع
5	جدوا زمني لتحقيق المشروع
المحور الثاني: الجوانب الابتكارية للمشروع	
1	طبيعة الابتكارات
2	مجالات الابتكارات
المحور الثالث: التحليل الاستراتيجي للسوق	
1	تحليل PESTEL
2	تحليل القوى التنافسية PORTER
3	تحليل SWOT
4	عناصر المزيج التسويقي
5	الاستراتيجية التسويقية
6	تقدير المبيعات
المحور الرابع : خطة الانتاج والتنظيم	
1	خطة الانتاج
2	المخطط التنظيمي
المحور الخامس : الخطة المالية	
1	التكاليف والاعباء
المحور السادس : النموذج الاولي التجريبي	
مخطط النموذج التجاري BMC	

مقدمة

يعتبر مشروع المؤسسة الناشئة عنصراً حيوياً في التقدم والتطور في مختلف المجالات، حيث يمنح الفرصة للأفراد الموهوبين والشركات الناشئة لتحقيق أفكارهم وتطوير منتجات وخدمات جديدة. يتمثل الهدف الرئيسي للمؤسسة الناشئة في إيجاد حلول مبتكرة للمشكلات وتحويلها إلى فرص تجارية ناجحة.

قشور البيض هي نفايات تتراكم بكميات كبيرة في صناعة الاغذية ،وتلقي بها في المزابل وتتم حرقها مما يسبب تلوثاً بيئياً وهدراً للموارد . بدأت فكرة المشروع من خلال هذه الظاهرة فوجدنا من المستحسن التقليل من هذه النفايات واستغلالها في مشاريع مربحة . يتم ذلك من خلال الاعتماد على وحدة انتاجية تعتمد على وسائل بسيطة وامكانيات متطورة , وبالاعتماد على المادة الاولية (قشور البيض).

من المتوقع أن يكون هذا المشروع ذو فوائد متعددة، حيث سيساهم في تقليل التلوث البيئي الناجم عن تخلص القشور في المزابل وحرقها، وسيوفر فرص عمل جديدة وتعزيز الاقتصاد المحلي. بالإضافة إلى ذلك، سيمثل استخدام قشور البيض كمادة خام متجددة خطوة مهمة نحو التنمية المستدامة والحفاظ على الموارد الطبيعية.

المحور الاول: تقديم المشروع

1- فكرة المشروع:

تعتبر قشور البيض من النفايات التي تتراكم بكميات كبيرة في صناعة الأغذية، ويتم التخلص منها عادةً بإلقائها في المزابل حيث يتم حرقها. هذا الأمر يؤدي إلى حدوث تلوث بيئي وهدر للموارد، مما يدفعنا للبحث عن حلول بيئية ومستدامة للتعامل مع هذه الاشكالية.

تأتي فكرة مشروعنا في إنتاج اكسيد الكالسيوم من قشور البيض كطريقة للتقليل من هذه النفايات واستغلالها بشكل فعال ومريح. إن اعتماد وحدة إنتاجية تعتمد على وسائل بسيطة ومتطورة يتيح لنا الفرصة لتحويل قشور البيض إلى منتج ذو قيمة مضافة.

ويعتبر اكسيد الكالسيوم مادة ذات استخدامات متعددة في العديد من الصناعات. يمكن استخدامه في صناعة الإسمنت، والطلاء، والأسمدة، ومنتجات الورق، وصناعة الزجاج، وغيرها. وباعتباره مادة قابلة للتجديد، يمكن أن يسهم إنتاج اكسيد الكالسيوم من قشور البيض في الحد من الاعتماد على الموارد الطبيعية التقليدية وتقليل التأثير البيئي الناجم عن استخراج الكالسيوم من مصادر أخرى.

تهدف هذه الدراسة إلى تقديم نظرة شاملة حول إمكانية إنشاء وتشغيل وحدة إنتاجية لإنتاج اكسيد الكالسيوم من قشور البيض. سيتم تحليل الجوانب التقنية والاقتصادية والبيئية لهذا المشروع، بالإضافة إلى دراسة السوق وتحديد الفرص والتحديات المتعلقة به.

◆ فريق العمل

- كمرحلة اولية سأقوم بإدارة هذا المشروع بمفردي في جميع مراحله . تحت اشراف الاستاذة كريعب أم كلثوم .

2- أهداف المشروع:

- الهدف الاساسي للمشروع هو انتاج منتج ذو قيمة يمكن استخدامه في العديد من الصناعات والتطبيقات .
- نسعى أن نصبح المؤسسة الاولى في الجزائر لإنتاج أكسيد الكالسيوم CaO من قشور البيض .
- نعزم الى تعظيم حصتنا السوقية بزيادة طاقتنا الانتاجية .
- توفير مناصب شغل للعاطلين عن العمل.
- كسب ثقة الزبائن بتقديم منتج ذو جودة وبسعر منخفض.

استخلاص اكسيد الكالسيوم من قشور البيض

- خلق قيمة مضافة للولاية بتقديم مشروع مبتكر جديد.
- تشجيع فكرة المشاريع الصديقة للبيئة .
- وصول المشروع وتغطيته لأسواق مختلفة في ربوع الوطن .
- الاستمرارية والنمو في تحقيق الربح .
- 3 جدول زمني لتحقيق المشروع :

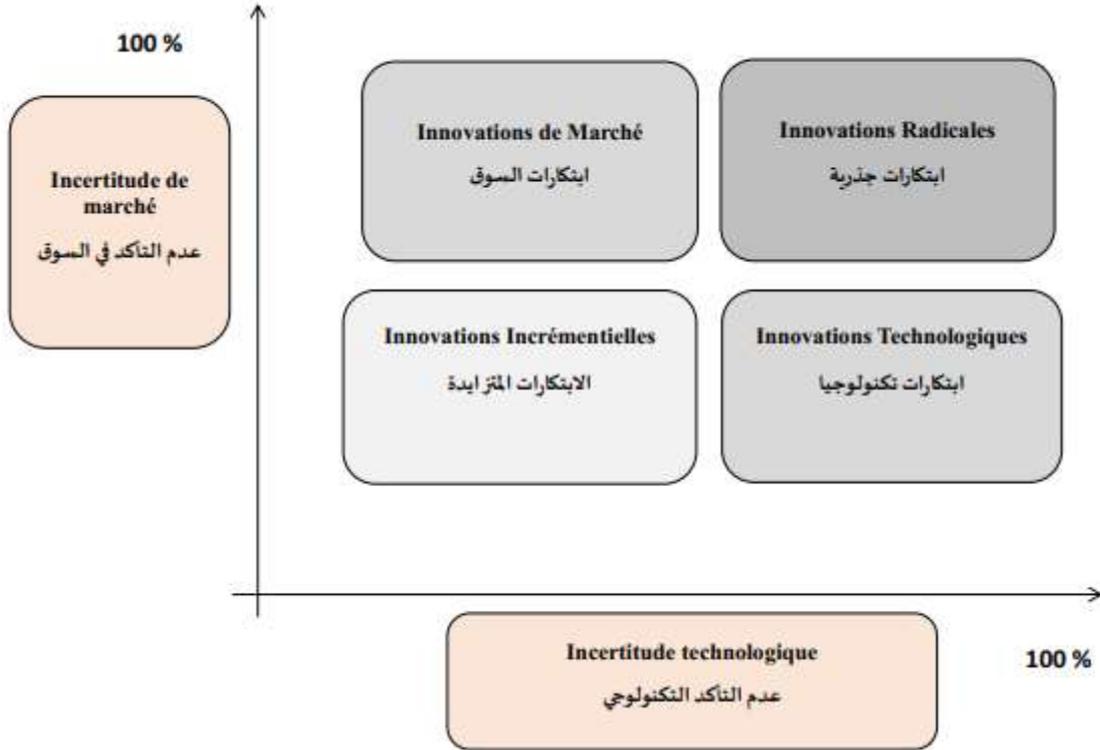
الاشهر

12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
									×	×	×	1 الدراسات الاولى اختيار مقر الوحدة الانتاجية تجهيز الوثائق المطلوبة
									×	×		2 طلب التجهيزات من الخارج
×												3 بناء المصنع
								×	×			4 تركيب المعدات
											×	5 اقتناء المواد الاولى
×												6 بداية انتاج اول مشروع

المحور الثاني: الجوانب الابتكارية

1- طبيعة الابتكارات :

- ◆ طبيعة الابتكارات المعتمدة في المشروع: استخلاص اكسيد الكالسيوم من مصادر جديدة (طبيعة الابتكارات تقنيات جديدة).



2- مجالات الابتكارات :

- اول مشروع في الجزائر يقوم بإنتاج اكسيد الكالسيوم من نفايات قشور البيض .
- تميم النفايات واستغلالها في مشاريع مريحة .
- تقنية انتاج جديدة وتختلف عن المستخدمة في الاسواق ، وتضمن توفير المنتج في وقت اقل.
- استخدام هذا الابتكار لتشجيع المزيد من الشركات والمنظمات على الاستفادة من الموارد البديلة وتحويل النفايات إلى مواد قيمة.
- تميم المنتج واستخدامه في انتاج منتجات جديدة وهذا يفتح لي شرائح زبائن جدد.

المحور الثالث: التحليل الاستراتيجي للسوق

أولاً: تحليل PESTEL

البيئة السياسية: تخدم المشروع لا توجد معوقات سياسية لان المشروع محلي، لتوفر المادة الاولية في البلاد وايضا لان الدولة تقوم بتشجيع المؤسسات الناشئة والتي تنتج منتوجات محلية (استقرار سياسي).

المتغيرات الاقتصادية: تكلفة متدنية لأسعار المواد الاولية، لأنها مجرد نفايات نقوم بإعادة تدويرها وبالتالي هذا مشجع لهذا النوع من المؤسسات وخاصة الناشئة .

-طلب كاف (سوق قوية) لأكسيد الكالسيوم هذا يضمن لي تحقيق ارباح .

-قد تقوم الحكومات بتقديم دعم مالي أو حوافز لتشجيع عمليات إعادة التدوير. يمكن أن تشمل هذه الحوافز الإعفاءات الضريبية أو الدعم المباشر أو إنشاء البنية التحتية اللازمة. تلك الدعم يمكن أن يساهم في جعل عملية إعادة التدوير أكثر جاذبية اقتصاديا.

المتغيرات الاجتماعية: يتماشى مع السياسة العامة والتوجهات الاجتماعية بحماية البيئة والتنمية المستدامة وإعادة التدوير . إذا كان هناك وعي عالٍ بأهمية حماية البيئة والحد من التلوث، فمن المرجح أن يكون هناك دعم مجتمعي قوي لمشاريع إعادة تدوير النفايات .

- يتطلب نجاح مشاريع إعادة تدوير النفايات التوعية والتثقيف للمجتمع. يجب أن يكون هناك جهود لزيادة الوعي بأهمية إعادة التدوير وفوائدها البيئية والاقتصادية.

- يعتمد نجاح مشاريع إعادة التدوير على تشجيع تغيير العادات الاستهلاكية والسلوكيات الثقافية. إذا كانت ثقافة المجتمع تشجع على إعادة التدوير والاستدامة، فمن المرجح أن تكون هناك مشاركة أكبر ودعم لهذه المشاريع.

- يعتمد نجاح مشاريع إعادة التدوير على التعاون والمشاركة المجتمعية. يجب تشجيع التعاون بين الأفراد والمؤسسات المحلية والمجتمع المدني لتنظيم وتنفيذ مشاريع إعادة التدوير بشكل فعال.

المتغيرات البيئية: يتناسب مع الثقافة البيئية الجديدة التي تدعو الى التنمية المستدامة واعادة تدوير النفايات . فهو مشروع صديق للبيئة لا يتعارض مع قوانين حماية البيئة .

- إعادة تدوير النفايات يساهم في الحفاظ على الموارد الطبيعية من خلال تقليل استخدام المواد الخام الطبيعية. وبذلك يتم تقليل التجاوز على الموارد الطبيعية وتخفيف الضغط على البيئة.

- من خلال إعادة تدوير النفايات، يمكن تقليل كمية النفايات التي تنتهي في المكبات النفايات أو تحرق في المحارق وبذلك يتم التقليل من تأثيرات التلوث البيئي والهوائي والمائي والترية.

- مشاريع إعادة التدوير يمكن أن تساهم في تقليل انبعاثات الغازات مثل ثاني أكسيد الكربون، وذلك عن طريق تجنب عمليات التخلص النهائي للنفايات التي تطلق هذه الغازات خلال التحلل أو الاحتراق.

- من خلال إعادة تدوير النفايات بطرق صحيحة ومستدامة، يمكن الحد من تأثيرات سلبية على النظم البيئية والتنوع البيولوجي. وبالتالي يساهم في الحفاظ على الحياة البرية.

- تحسين جودة الهواء.

المتغيرات التكنولوجية: تؤثر التكنولوجيا المستخدمة في عملية إعادة التدوير على كفاءة العمل وتكلفته. قد تتطلب التحديثات التكنولوجية استثمارات إضافية، ولكن في المقابل يمكن أن تزيد من كفاءة الإنتاج وتقلل التكاليف.

المتغيرات القانونية: يتوافق مع القوانين التي تنادي بحماية البيئة والمجتمع والحفاظ على الموارد الطبيعية. بعض القوانين التي تنص على حماية البيئة :

• قانون البيئة والتنمية المستدامة رقم 10-03: صدر هذا القانون في عام 2003 ويهدف إلى حماية البيئة وتعزيز التنمية المستدامة في الجزائر. يشمل القانون تنظيم النشاطات البشرية والصناعية والزراعية بما يتوافق مع متطلبات الحفاظ على البيئة.

• قانون النظافة والنظام العام رقم 07-04: يهدف هذا القانون إلى تنظيم جمع ومعالجة النفايات والحفاظ على النظافة العامة في الجزائر. يتضمن القانون إجراءات للتصرف الصحيح في النفايات وتنظيم عمليات إعادة التدوير والتخلص من النفايات الخطرة.

ثانيا : تحليل القوى التنافسية PORTERS

المنافسون في القطاع	تهديدات من دخول منافسين	الموردون	الزبائن	منتجات الاحلال
وجود المنافسون في القطاع السوقي : - cevital في الخروب . - SARL ، BMSD CHAUX- في السعيدة - BASLIMANE CHAUX- BERRIANE,SARL في بريان	منعدمة لان المشروع محمي بملكية فكرية	تكلفة قشور البيض	قوة تفاوضية مرتفعة نظرا لتوفر مؤسسات اخرى تنتج نفس المنتج لكن ليس من نفس المادة الاولية .	وجود منتجات بديلة من مصادر مختلفة لإنتاج CaO(الحجر الجيري).

ثالثا : تحليل SWOT

نقاط القوة	نقاط الضعف
<ul style="list-style-type: none"> -استخدام المنتج في مجالات مختلفة . -تكاليف منخفضة وبالتالي اسعار مقبولة. -وفرة المادة الاولية. -منتجات طبيعية . -تتمين النفايات وحماية البيئة . -المؤسسة الاولى في الجزائر لإنتاج اكسيد الكالسيوم من قشور البيض . 	<ul style="list-style-type: none"> - قلة راس المال . - نقص الخبرة في الميدان والسوق .
التهديدات	الفرص
<ul style="list-style-type: none"> -وجود بعض المنافسين في السوق . - وجود المنتجات البديلة في السوق. -سهولة دخول منافسين جدد. 	<ul style="list-style-type: none"> -شرائح عملاء عديدة في قطاعات متنوعة. -الدعم المقدم من طرف الدولة

رابعاً : عناصر المزيج التسويقي 4p

Place	Promotion	Prix	Produit
الطرق التقليدية : المصنع ثم نقاط البيع ثم الفلاحين .	-مديرية الفلاحة -الاذاعة	سعر 10كلغ : 600.00 دينار سعر 20كلغ : 1200.00 دينار سعر 50 كلغ : 3000.00 دينار	المنتج :CaO مسحوق ابيض . التعبئة :أكياس ذات اللون الابيض والحجم 50kg و 20kg و10kg . العلامة التجارية : 

خامساً : الاستراتيجية التنافسية

(1) استراتيجية التركيز : حاليا على فئة الفلاحين فقط .

سادساً : تقدير المبيعات

1- دراسة السوق على مستوى الطلب :

بعد تجزئة السوق وتحديد الزبائن المستهدفين الذين سنوجه لهم منتوجنا ; تم اعداد استبيان يتضمن مجموعة من الاسئلة التي تتعلق بتوصيف وتحليل الزبائن المستهدفين من حيث مصادر الحصول على السماد واهمية المنتج بالنسبة لمجال عملهم -عوائق الحصول على المنتج - كمية استهلاك المنتج(شهريا/سنويا). في الاخير من اجل تحديد الطلب على هذا المنتج من اجل استكمال بقية الدراسة حيث تم أخذ 10 فردا مجزئة كما يلي :

الشريحة	الفلاحين	تجار الجملة
العدد	9	1

2- جدول تقدير الطلب المتوقع لسنة 2024

الفصول	Max	MOY	MIN
الشتاء	50	42	32
الربيع	25	17	13
الصيف	10	09	05
الخريف	18	12	09
المجموع	103	80	59

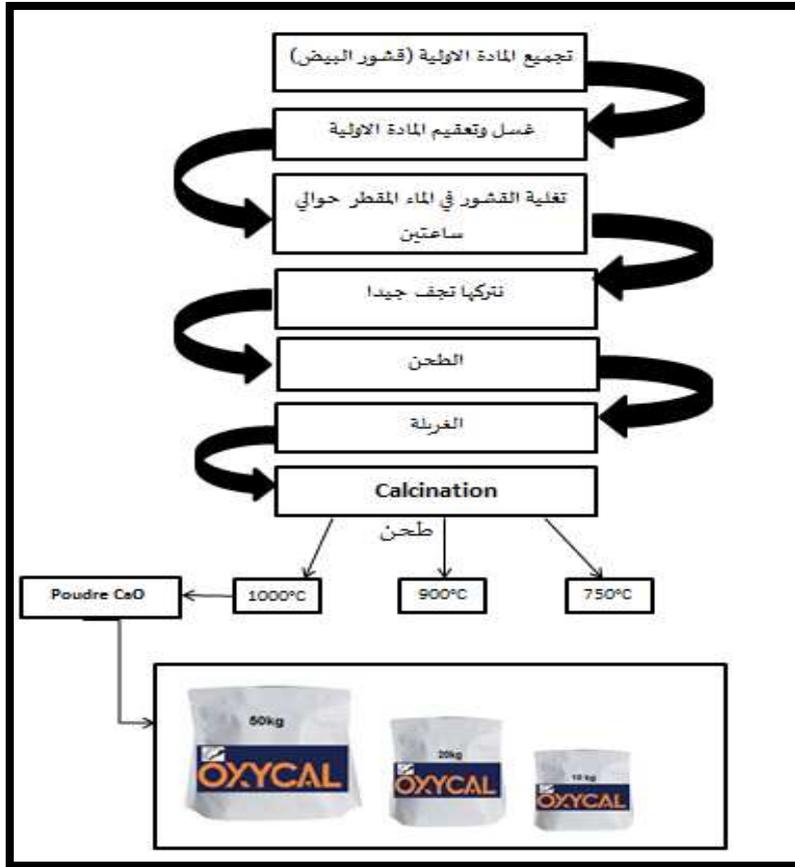
المحور الرابع : خطة الانتاج والتنظيم

اولا_خطة الانتاج

1- اختيار موقع المشروع :

- ◆ يقع المشروع بالقرب من المدينة (مدينة سدي خالد ولاية اولاد جلال) .
- ◆ سبب اختيار الموقع : قطعة الارض ملك خاص ، القرب من مصادر المادة الاولية.
- ◆ الجانب العمراني للمشروع : بعيدة حوالي 1 كيلومتر عن مناطق السكن محيطة بها نخيل واشجار تتميز بمايلي :

- القرب من المنطقة الحضرية وبالتالي سهولة تنقل العمال .
 - سهولة نقل مواد الخام .
 - توفر الامدادات (ماء -كهرباء - قنوات صرف المياه -انتر نات - شبكة هاتف).
- #### 2- طبيعة الانتاج :



استخلاص اكسيد الكالسيوم من قشور البيض

الطاقة الانتاجية :

سعر الكمية في السنة بالدينار	الكمية المنتجة في السنة من الاكياس	سعر الكمية في اليوم بالدينار	الكمية المنتجة في اليوم من الاكياس	السعر الوحدة	نوع الكمية
4320000,00	1440	12 000,00	4	3 000,00	كلغ 50
2160000,00	1800	6000,00	5	1 200,00	كلغ 20
3240000,00	5400	9000,00	15	600,00	كلغ 10
9720000,00					

احتياجات الانتاج :

1- المواد الاولية

نوع المادة	مصادرها	اسعارها	الفترة الزمنية بين طلبها والحصول عليها
قشور البيض	صانعي الحلويات-مطاعم خاصة وعامة-المخابز...	3755.83 دينار	حوالي اسبوع .

2- الآلات والمعدات اللازمة لتنفيذ المشروع:

المعدات					
نوع السلع	عدد	رقم الفاتورة	المبلغ خ الرسوم	القيمة المضافة	المبلغ بكامل الرسوم
الفرن	01	001/2023	273 590,00	51 982,10	325 572,10
آلة الطحن والغربلة	01	002/2023	1 275 000,00	242 250,00	1 517 250,00
آلة لغسل القشور	01	003/2023	300 000,00	57 000,00	357 000,00
آلة للتعبئة والتغليف	01	004/2023	5 256 000,00	998 640,00	6 254 640,00
ميزان الكتروني	01	005/2023	700 000,00	133 000,00	833 000,00
			7 804 590,00	1 482 872,10	9 287 462,10

استخلاص اكسيد الكالسيوم من قشور البيض

3- الموارد البشرية اللازمة لتنفيذ المشروع

العمال	العدد	الاجر القاعدي في الشهر	RET SS 9%	SALAIR NET	SALAIRE POUR 8 PER P/M	SAL POUR 8 PERS 12 MOIS
عمال دانمون	08	26 250,00	2 362,50	23 887,50	191 100,00	2 293 200,00
عمال مؤقتون	20	22 200,00	1 998,00	20 202,00	20 202,00	808 080,00
SALAIRES DE POSTE POUR 08 PERS 01 ANS				2 520 000,00	655 200,00	
SALAIRES DE POSTE POUR 20 PERS 01 MOIS				888 000,00	230 880,00	
COTISATION PATR 26 %				3 408 000,00		
				886 080,00	886 080,00	3 101 280,00
المبلغ الاجمالي للعمال في السنة				3 987 360,00		0,00

4- معدات مكتبية

نوع السلع	عدد	رقم الفاتورة	المبلغ خ الرسوم	القيمة المضافة	المبلغ بكامل الرسوم
كراسي	08	000/2023	93 580,00	17 780,20	111 360,20
مكاتب	03	000/2023	158 600,00	30 134,00	188 734,00
الآلة طباعة	01	000/2023	66 820,00	12 695,80	79 515,80
كومبيوتر	02	000/2023	215 400,00	40 926,00	256 326,00
					-
			534 400,00	101 536,00	635 6,00

5- التنظيم الداخلي:

- مساحة قطعة الارض تقدر ب 2400 متر مربع تضم كافة الاجزاء المتعلقة بالمشروع ، بحيث يتم احاطتها بحائط مبنى من اجل تحديدها وتزويدها ب باب كبير .

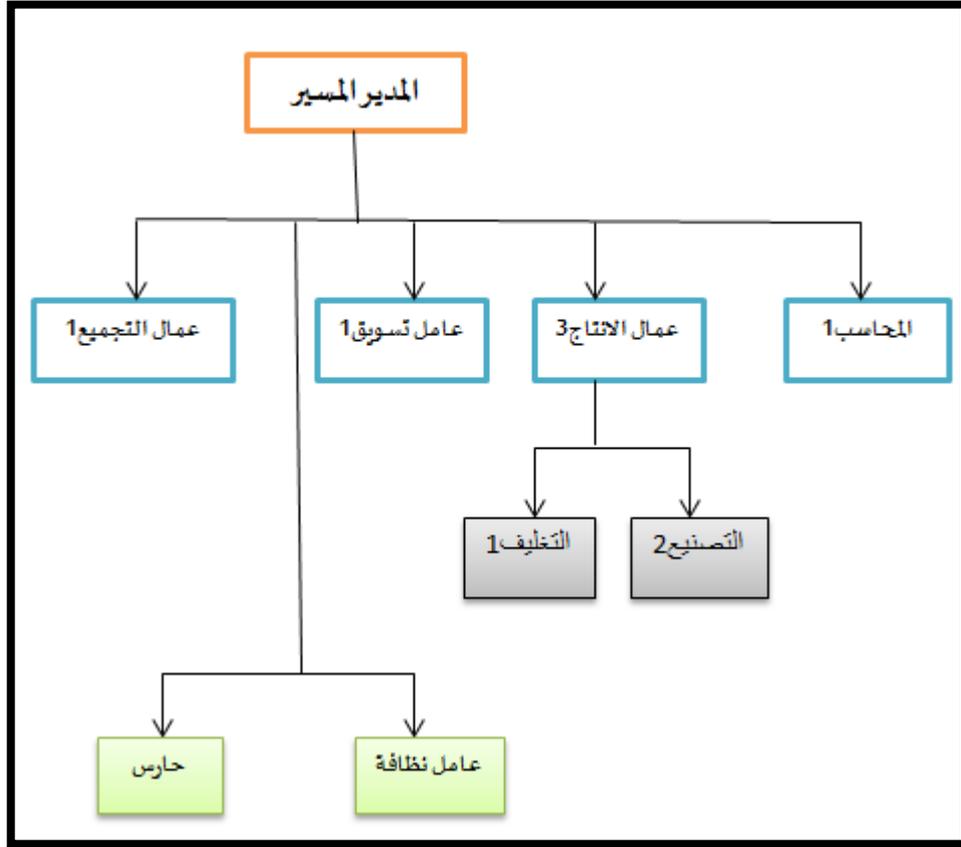
المكان	الترقيم	المساحة	الاستخدام
الادارة	01	50 m ²	خاصة بمكتب المدير والامور الإدارية والتعاملات مع الزبائن .
مركز الحراسة	02	4 m ²	مخصص لعمال الحراسة .
المستودع الكبير	03	900 m ²	يتكون من ورشات لوضع الآلات وتتم فيها العملية الانتاجية .
استراحة العمال	04	16 m ²	غرفة لاستراحة العمال + حمام + مصلى .
مستودع المواد الاولية	05	200 m ²	يقع داخل المؤسسة لوضع نفايات قشور البيض .

استخلاص اكسيد الكالسيوم من قشور البيض

المخزن	06	120 m ²	يستعمل لوضع المنتجات الجاهزة للتوزيع .
مساحة فارغة لممر الشاحنات وموقف للسيارات .	07	1110 m ²	طريق لمرور الشاحنات بسهولة داخل وخارج الممقر. موقف للسيارات .
المجموع		2400 m ²	مؤسسة OXYCAL

ثانيا-المخطط التنظيمي

◆ الهيكل التنظيمي للمؤسسة :



المحور الخامس: المخطط المالي

أولاً- التكاليف والاعباء :

1- التكاليف الاستثمارية:

الاصول	التكلفة
المباني	600000.00 دينار
المعدات	7804590.00 دينار
معدات مكتبية	534400.00 دينار
المجموع	8938990.00 دينار

2- التكاليف التشغيلية

الاصول	التكلفة
مواد اولية	1352100.00 دينار
الاجور	3987360.00 دينار
الهاتف والانترنات	153400.00 دينار
الكهرباء والماء	1212500.00 دينار
المجموع	6 705 360,00 دينار

3- الهيكل التمويلي :

اما بالنسبة الى مشروعنا سيكون التمويل بالاستعانة بأحد المؤسسات المالية التمويل الثنائي .

التكلفة الاجمالية = التكلفة الاستثمارية + التكلفة التشغيلية

التكلفة الاجمالية = 8938990.00 + 6705360.00 = 15644350.00 دينار

البيان	النسبة	القيمة
القروض	80 %	12515480.00 دينار
التمويل الذاتي	20 %	3128870.00 دينار

استخلاص اكسيد الكالسيوم من قشور البيض

50kg						
Produit A destiné Client	N	N+1	N+2	N+3	N+4	N+5
Quantité produit A	1440	1440	1500	1650	1700	2000
Prix HT produit A	3000.00	3000.00	3500.00	4000.00	4000.00	4500.00
<u>Ventes produit A</u>	1400	1400	1444	1600	1665	1900
CHIFFRE D'AFFAIRES	4200000.00 دينار	دينار 4200000.00	5054000.00 دينار	دينار 6400000.00	دينار 6660000.00	دينار 8550000.00
20 kg						
Quantité produit A	1800	1805	1810	1850	1855	1900
Prix HT produit A	1200.00	1200.00	1500.00	2000.00	2000.00	2500.00
<u>Ventes produit A</u>	1750	1798	1800	1800	1850	1888
CHIFFRE D'AFFAIRES	2100000.00 دينار	دينار 2157600.00	2700000.00 دينار	دينار 3600000.00	دينار 3710000.00	دينار 4720000.00
10 kg						
Quantité produit A	5400	5400	5450	5500	5550	6000
Prix HT produit A	600.00	600.00	700.00	750.00	800.00	1000.00
<u>Ventes produit A</u>	5350	5350	5400	5455	5500	5555
CHIFFRE D'AFFAIRES	3210000.00 دينار	3210000.00 دينار	3780000.00 دينار	4091250.00 دينار	4400000.00 دينار	5555000.00 دينار
CHIFFRE D'AFFAIRES GLOBAL	9510000.00 دينار	9510000.00 دينار	11534000.00 دينار	14091250.00 دينار	14770000.00 دينار	18825000.00 دينار

المحور السادس: النموذج الاولي التجريبي



مخطط النموذج التجاري

<p>الشركاء الرندسيون</p> <p>- تجميع القشور البيض .</p>	<p>الانشطة الرندسية</p> <p>-تجميع -تحويل . -تسويق . -توزيع .</p> <p>الموارد الرندسية</p> <p>قشور البيض – الآلات +المعدات – عمال-مقر- ملكية فكرية.</p>	<p>القيم المقترحة</p> <p>-تثمين قشور البيض لإنتاج اكسيد الكالسيوم CaO -تقديم منتج ذو سعر منخفض -توفير منتج متعدد الاستعمالات -تقليل التلوث البيئي .</p>	<p>العلاقات مع العملاء</p> <p>غير مباشرة عن طريق مواقع التواصل الاجتماعي وعن طريق نقاط البيع -خدمة شخصية (عقود مع الفلاحين) -خصومات للزبائن الدائمين .</p> <p>القنوات</p> <p>مديرية الفلاحة موقع خاص الاذاعة نقاط البيع .</p>	<p>شرائح العملاء</p> <p>الفئة المستهدفة: الفلاحين . الفئة المحتملة : معالجة المياه –صناعة المواد الكيميائية والادوية – صناعة الورق –صناعة الدهن والطلاء والحبر والجبس –صناعة الزجاج والسيراميك ومضافات المواد الغذائية –اعمال البناء صناعة المواد المعدنية مثل الجبس</p>
<p>هيكل التكاليف</p> <p>- شراء الآلات و المعدات - اجور العاملين . - تكاليف تهيئة المصنع . - الكراء . - الكهرباء و الغاز . - تكاليف حماية الملكية الفكرية . - تكاليف مواد التعبئة والتغليف .</p>		<p>مصادر الارادات</p> <p>مبيعات اكياس اكسيد الكالسيوم .</p>		