



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des sciences de la matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Ben Aoun Zineb et Bouazizi Khouloud

Le : dimanche 11 Juillet 2021

Préparation et caractérisation chimique de l'hydroxyapatite par différentes méthodes

Jury :

DR	OUASSAF Mebarka	MCA	Univ Mohamed khider-Biskra	Président
DR	KRIBAA Oum kelthoum	MCA	Univ Mohamed khider-Biskra	Encadreur
DR	CHADLI Ilhem	MCB	Univ Mohamed khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020-2021

Remerciements

*Nous remercions en premier lieu **ALLAH** le tout puissant, qui nous a donné le courage et la force d'achever notre travail. Sans sa miséricorde ce travail n'aurait pas vu le jour. C'est à lui que revient notre plus grand éloge, pour la santé et la patience qu'il nous a accordé durant toutes nos années d'études.*

*Les travaux qui ont fait l'objet de cette étude ont été effectués au Laboratoire de chimie, département de science e la matière Université mohamed khider de Biskra sous la direction de madame **KRIBAA Oum Kelthoum** à qui nous tiens à exprimer nos profonde et sincère gratitude avoir dirigée et suivie ce travail. Merci pour votre présence, vos conseils, la confiance qu'elle nous a témoignée, Qu'Allah vous récompense tous les meilleurs.*

*Nous remercions vivement les membres de jury : **OUASSAF Mebarka** et **CHADLI Ilhem** Pour avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Nous remercions également tout le personnel de laboratoire de chimie surtout **BENMACHICHE Hayet**, pour leur aide matériel et moyen qu'ils ont mis à notre disposition, leur disponibilité et leur encouragement.*

*Nous remercions **M^{er} Chala** professeur à l'université de Biskra pour son aide pratique à l'étude des échantillons par DRX.*

*Grand merci aux doctorants **Nedjla DEBABECHE**, **Wisseem BOUCHEL**, **Djamel Eddine MAZOUZI** pour leur soutien, leurs encouragements et conseils précieuses.*

Autre remerciement au tous l'ensemble du personnel du département des Sciences de la Matière de l'Université Mohamed Khider Biskra pour la formation fournie durant les 5 années passées.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Merci...

Zineb et Khouloud

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A ma précieuse source de tendresse, qui a veillé sans cesse sur moi avec ses prières, sa patience et son soutien : ma très chère mère « Louiza »

A mon très cher père « Louardi » qui m'a donné la volonté, l'affection et le courage nécessaire pour persévérer dans le bon sens.

A mes chers frères : Oussama, Imed Eddine et Ibrahim

A mes adorables sœurs : Khaoula, Aya

Que Dieu vous assiste et vous accorde un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité

A mon petit prince, mon cher neveu Mohamed Anis

A mes Frères épouses : Ilhem et Sara

A mes Grands-parents

A mon Binôme : Zineb

A mes amies Nedjla, Souhaïla, Samira, Samiha, Chaima, Roufaïda, Rania, Imen

A toutes les personnes qui occupent une place dans mon cœur

A toute la Promotion Chimie des matériaux 2020-2021

Khouloud Bouazizi



Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,

A mon père « bounab »

Aujourd'hui encore tu es à mes côtés papa tu es dans mon cœur à jamais, et te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain Je ferai toujours de mon mieux pour être ta fierté et je ne te décevrai jamais, Que allah te garde dans son paradis.

A mon mère « berrich salima »

Ta patience, ton bienveillance, ton dévouement et ton courage sont admirables. Tu étais toujours présente pour m'écouter, me reconforter et me montrer le droit chemin. Tu as déployé énormément d'efforts pour ma réussite.

À mes sœurs : Fatima, Fatima et Malika, Nawal, Henia et Hafsa.

À mes frères: Kamel, Mourad et Okba, Bassam.

À mon fiancé : Hamza et sa famille

À mon binôme: khouloud

A mes amies: Nedjla, Souhaïla, Samira, Amina, Roumaïssa, samiha, Rania, roufaïda, Imen, Chaima

À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin. Et à tous ceux qui m'ont soutenu qui ont participé et soutenu la réalisation de ce travail.



Ben aoun Zineb 2021



Sommaire

Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Références Bibliographiques	3

Chapitre I : Généralité sur les Biomatériaux et l'hydroxyapatite

I.1. Les biomatériaux	6
I.1.1. Définition générale des biomatériaux	6
I.1.2. Les différents types de biomatériaux	6
I.1.2.1. Les biomatériaux céramiques	6
I.1.2.2. Les biomatériaux métalliques	7
I.1.2.3. Les biomatériaux polymérique	7
I.1.2.4. Matériaux d'origine naturelle	8
I.1.3. Classification des biomatériaux	9
I.1.4. Les domaines d'application des biomatériaux	10
I.1.5. Les Propriétés des biomatériaux	11
I.1.5.1. La biocompatibilité chimique (interaction biologique)	11
I.1.5.2. La biocompatibilité mécanique (interaction os/implant)	11
I.2. Les Apatites	11
I.2.1. Généralités sur les apatites	11
I.2.2. La substitution	12
I.3. L'hydroxyapatite	13
I.3.1. Définition générale d'hydroxyapatite	13
I.3.2. La structure de l'hydroxyapatite	13
I.3.3. Méthode d'élaboration	14
I.3.3.1. Hydroxyapatite Naturelle	14
I.3.3.2. Hydroxyapatite Synthétique	16
I.3.4. Propriétés de l'hydroxyapatite	17
I.3.4.1. Les propriétés physico-chimiques	17
I.3.4.2. les propriétés mécaniques	19

I.3.5. Les domaines d'application de l'HAP	20
a) Applications dans le domaine biomédical	20
b) Application dans le domaine industriel	20
c) Application dans le domaine environnemental	21
Références Bibliographiques	22

Chapitre II : Les méthodes de synthèses et les techniques de Caractérisations

II.1. Les méthodes de synthèse	30
II.1.1. Synthèse par voie humide	30
II.1.1.1. Synthèse par précipitation	30
II.1.1.2. Synthèse par voie hydrothermale	31
II.1.1.3. Synthèse par voie Sol-gel	32
II.1.2. Synthèse par voie Sèche	32
II.2. les techniques de caractérisation	33
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	33
II.2.2. Spectrométrie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	35
Références Bibliographiques	37

Chapitre III : Méthodologie Expérimentales

III.1. Elaboration d'hydroxyapatite	43
III.1. 1. Les Matériels utilisée	43
III.1.2. Les Réactifs utilisée	43
III.1.2.1. Hydrogénophosphate d'ammonium	43
III.1.2.2. hydroxyde de calcium	43
III.1.2.3. Acétone	44
III.1.2.4. L'éthanol	44
III.1.3. Méthode expérimentale de synthèse	45
A .Hydroxyapatite Synthétique	45
B.Hydroxyapatite naturel	51
III.1.3. Réalisation des composites à base de l'hydroxyapatite et polyéthylène HAP/PE	52
III.2. Les techniques de caractérisation	52
III.2.1. Mesure de la densité	52
III.2.2. Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	53
III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)	54

III.2.4. Etude de Vieillissement thermique des composites HAP/PE	55
Référence Bibliographique	56

Chapitre IV : Interprétations des résultats expérimentaux

IV.1. Etude structurale par diffraction des rayons X « DRX »	59
IV.2. Etude spectroscopique par infrarouge « IRTF »	61
IV.3. Caractérisation Physique	66
IV.3.1. Mesure de La densité	66
IV.3.2. Vieillissement thermique	67
Références Bibliographiques	68
Conclusion générale	70

Résumé

Abstract

ملخص

Annexe

Résumé

L'hydroxyapatite est une substance d'une grande importance dans de nombreuses applications, notamment dans le domaine médical. L'objectif de ce travail est de préparer l'hydroxyapatite en laboratoire par la double décomposition et à l'aide d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et le phosphate de diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et de la comparer à l'hydroxyapatite naturelle extraite d'os de bovin. D'après les résultats obtenus à partir des techniques de caractérisation structurale et morphologique par la spectroscopie IRTF et de la diffraction des rayons X, l'hydroxyapatite élaboré est similaire à celui naturel et peut être utilisée comme substitut osseux.

Mots clés : *hydroxyapatite, substitut osseux, spectroscopie IRTF, DRX.*

Liste des figures

Figure I.1 : Quelques dates d'apparition des biomatériaux	6
Figure I.2 : Projection de la maille de HA sur le plan (001)	14
Figure I.3 : Coupe longitudinale schématique d'un os long	15
Figure I.4 : Différent types de l'os	15
Figure I.5 : Coupe transversale d'une dent montrant ses différentes composantes ...	16
Figure II.1 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires	34
Figure II.2 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite	34
Figure II.3 : spectre IR d'une Ca-HAP	35
Figure III.1 : les produits et les matériels utilisés	44
Figure III.2 : Préparation de solution A	45
Figure III.3 : Préparation de solution B	46
Figure III.4 : Titrage de la solution A par la solution B	46
Figure III.5 : La filtration sous vide du précipité	47
Figure III.6 : Séchage du produit obtenu	47
Figure III.7 : Calcination du produit obtenu	48
Figure III.8 : Rebroyage de l'hydroxyapatite	48
Figure III.9 : Préparation des pastilles de poudre obtenue	49
Figure III.10 : Frittage des pastilles obtenues	49
Figure III.11 : schéma représentant les étapes de préparation de l'hydroxyapatite ...	50
Figure III.12 : Les étapes d'extraction de l'HAP naturelle	51
Figure III.13 : Préparation de pastille pour la mesure de densité	52
Figure III.14 : Préparation des pastilles pour Analyse par infrarouge	53
Figure III.15 : l'appareil est de Mark SHIMADZU FTIR-8400S PC	53
Figure III.16 : Les échantillons pour DRX	54

Figure III.17 : L'appareil mark RIGAKU MINIFLEX 600	54
Figure III.18 : Les plaques avant et après le traitement thermique	55
Figure IV.1 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite synthétique	59
Figure IV.2 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite naturel	60
Figure IV.3 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite naturel Après Frittage	61
Figure IV.4 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite Synthétique Après Frittage	61
Figure IV.5 : Spectre IR pour HAP naturel à 900°C	62
Figure IV.6 : Spectre IR pour HAP naturel à 1100°C	63
Figure IV.7 : Spectre IR pour HAP Synthétique à 900°C	63
Figure IV.8 : Spectre IR pour HAP Synthétique à 1100°C	64
Figure IV.9 : Spectre IR pour HAP naturel à 900 et 1100°C	65
Figure IV.10 : Spectre IR pour HAP synthétique à 900 et 1100°C	65
Figure IV.11 : Variation de la perte de masse des composites en fonction du taux de l'hydroxyapatite	67

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Exemples des biomatériaux d'origine végétale	8
Tableau I.2 : Exemples des biomatériaux d'origine animale	8
Tableau I.3 : Classification de biomatériaux	9
Tableau I.4 : Les champs d'application des biomatériaux	10
Tableau I.5 : Les différents phosphates de calcium usuels	12
Tableau I.6 : Principaux phosphates de calcium classés par ordre de solubilité décroissante du haut vers le bas	19
Tableau I.7 : Les propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite	20
Tableau II.1 : Distances interréticulaires et intensités des principales raies DRX de l'hydroxyapatite	34
Tableau II.2 : Position et intensités des bandes IR de HAP	35
Tableau III.1 : Caractéristiques de l'Hydrogénophosphate d'ammonium	43
Tableau III.2 : Caractéristiques de l'hydroxyde de calcium	44
Tableau III.3 : Caractéristiques de l'acétone	44
Tableau III.4 : Caractéristiques de l'éthanol	44
Tableau III.5 : Les pourcentages de différentes compositions PE/HAP réalisés.....	52
Tableau III.6 : La masse des plaques avant et après traitement thermique	55
Tableau IV.1 : démontions de pastille et calcul de densité « HA synthétique »	66
Tableau IV.2 : démontions de pastille et calcul de densité « HA naturel»	66

Liste des abréviations

HAP : Hydroxyapatite.

PH : Potentiel hydrogéné.

PE : Polyéthylène.

IRTF : Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.

IR : Infrarouge.

DRX : Diffraction des rayons X.

ASTM : American Society for Testing Materials.

CaP : Phosphate de calcium.

Introduction générale

Introduction générale

Le squelette est la partie principale du corps humain, où il peut souffrir de fractures ou de perte de certains matériaux résultant d'accidents, de maladies, voire de déformations présentes depuis la naissance. Il peut interférer avec une ou plusieurs fonctions du corps. Les médecins et les chirurgiens résolvent ces problèmes en utilisant de l'os artificiel pour remplacer l'os humain endommagé.

Ces dernières années, d'importants progrès ont été réalisés concernant la conception et le développement de nouveaux biomatériaux de substitution osseuse. Les biomatériaux de nouvelle génération sont désormais capables de se lier au tissu osseux et de stimuler son processus de régénération. Chirurgiens, chimistes, biologistes et physiciens travaillent ainsi en étroite collaboration sur cette nouvelle génération de biomatériaux qui permettra à la médecine de continuer à progresser dans le domaine des substituts osseux [1].

Les biocéramiques considérées comme l'un des meilleurs biomatériaux, puisque elles sont bien tolérées par le système biologique de l'organisme et n'insultent pas l'empoisonnement ou l'inflammation. Nous citons à titre d'exemple l'hydroxyapatite qui est l'un des biomatériaux les plus utilisés grâce à sa ressemblance à la matrice osseuse [2].

Les céramiques en phosphate de calcium denses ou poreuses représentent une famille de biomatériaux de substitution osseuse grâce à leurs caractéristiques physicochimiques et biologiques spécifiques (biocompatibilité, propriétés mécaniques acceptables,...) [3]. En effet, les phosphates de calcium constituent la phase minérale majeure des tissus durs [4,5].

Les hydroxyapatites de calcium de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, grâce à une composition chimique proche de la phase minérale des tissus osseux, sont utilisées en chirurgie comme substituts osseux synthétiques [6]. Par conséquent, les méthodes de synthèse de HAP avec les caractéristiques personnalisables ont été largement étudiées. Bien que de nombreuses méthodes de synthèse aient été développées, la préparation de HAP avec des caractéristiques spécifiques reste toujours difficile en raison de la possibilité de formation de produits intermédiaires toxiques lors de la synthèse de HAP [7].

Le but de notre travail est la synthèse d'hydroxyapatite par des précurseurs chimiques au laboratoire et comparer son comportement structural avec hydroxyapatite naturel en appliquant les techniques de caractérisation (DRX, IRTF).

Dans le **1^{er} Chapitre**, nous présentons une étude bibliographique sur les biomatériaux, ces différents types, leur classification, ces propriétés...etc. et généralités sur l'hydroxyapatite, sa structure, ces propriétés et les domaines d'application.

Dans le **2^{ème} chapitre**, nous décrivons les différentes méthodes des synthèses d'hydroxyapatite, et les techniques de caractérisation physique-chimique.

Le **3^{ème} chapitre**, présente la description de la méthode expérimentale de synthèse d'hydroxyapatite au laboratoire, et le principe des différentes techniques de caractérisation utilisées (IR; DRX).

Le **4^{ème} chapitre**, présente les résultats expérimentaux obtenus et l'interprétation des différentes caractérisations réalisées.

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

Références Bibliographiques

- [1] Dietrich, E. (2008). *Synthèse et études physicochimiques de verres bioactifs denses et poreux. Applications en tant que biomatériaux en sites osseux* [Thèse d'état, université de Rennes 1].
- [2] kherifi, DJ. (2017). *Synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel* [Mémoire de Master, Université de M'sila].
- [3] Legeros, R. Z. (1993). Biodegradation and bioresorption of calcium phosphate ceramics. *Clinical Materials* , 14, 65-88.
- [4] Gabriela, B., Rafael, M., Luis, A. S., & P.Bergmann, C. (2011). Novel method to produce β -TCP scaffolds. *Materials Letters* , 65, 275-277.
- [5] Ito, A., Nakamura, S., Aoki, H., Masaru, A., Teraoka, K., Tsutsumi, S., et al. (1996). Hydrothermal growth of carbonate-containing hydroxyapatite single crystals. *Journal of Crystal Growth* , 163, 311-317.
- [6] Destainville, A. (2005). *Etude du phosphate tricalcique : application à l'élaboration de biomatériaux céramiques macroporeux en phosphates de calcium* [Thèse de doctorat, Université de Limoges].
- [7] Sadat-Shojai, M., Khorasani, M.-T., Jamshidi, A., & Irani, S. (2013). Nano-hydroxyapatite reinforced polyhydroxybutyrate composites: A comprehensive study on the structural and in vitro biological properties. *Materials Science and Engineering: C* , 33, 2776-2787.

Chapitre I

Généralités sur les biomatériaux et l'hydroxyapatite

Chapitre I

l'hydroxyapatite joue un rôle important dans le développement de nouveaux matériaux à large applicabilité dans des différents domaines, comme le génie tissulaire réparateur, systèmes de livraison des substances médicamenteuses, des gènes ou des protéines, en chromatographie, imagerie et diagnostic. L'amélioration des propriétés de l'hydroxyapatite est un domaine d'intérêt majeur pour les scientifiques du monde entier. Dans ce chapitre nous présentons un aperçu bibliographique sur les biomatériaux en se basant sur les phosphates de calcium apatitiques (Hydroxyapatite HAP) : Définition, Structure, Mode d'élaboration, Propriétés, et les domaines d'application.

I.1. Les biomatériaux

I.1.1. 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 proposé de définir un biomatériau comme « *un matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques* » [1].

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 [2].

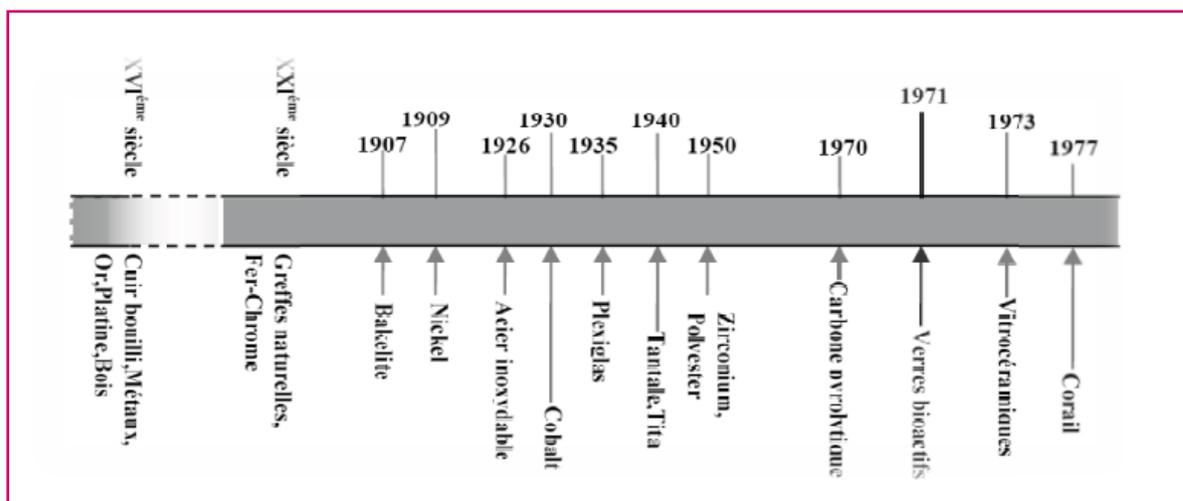


Figure I.1 : Quelques dates d'apparition des biomatériaux [3].

I.1.2. Les différents types de biomatériaux

Les biomatériaux peuvent être divisés en quatre catégories: Les biomatériaux céramique, métalliques, Les polymères, Les matériaux d'origine naturelle.

I.1.2.1. Les biomatériaux céramiques

Une catégorie de matériaux très intéressante pour la médecine est celle des céramiques. 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.

Très longtemps le terme matériau céramique a été réservé aux matériaux sous forme d'oxydes. Actuellement cette famille est élargie aux carbures, nitrures, etc... [4].

Les matériaux céramiques présentent des réactivités différentes vis-à-vis du corps humain. Ainsi on distingue trois types de biomatériaux céramiques [5] :

- Inertes
- Actifs en surface
- Résorbables

I.1.2.2. Les biomatériaux métalliques

Même si les matériaux céramiques et l'os artificiel sont très utilisés en orthopédie, leurs faibles propriétés mécaniques ne permettent pas d'applications sans un support métallique. Les premières prothèses, implantées au début du siècle passé, ont été fabriquées en acier allié au vanadium et depuis, plusieurs matériaux métalliques ont été essayés, comme les aciers inoxydables, les alliages cobalt-chrome ou le titane et ses alliages. L'acier inoxydable est encore largement utilisé. Son intérêt dans ce domaine réside dans ses propriétés mécaniques intéressantes [4].

I.1.2.3. Les biomatériaux polymérique

Les matériaux polymériques utilisés en implantologie sont décrits dans les standards ASTM. Dans la recherche on retrouve deux grandes tendances en fonction de l'usage des polymères.

a) La recherche de polymères fonctionnels

Dans ce cas les polymères sont susceptibles d'avoir une fonction chimique particulière à l'interface matériau-tissu vivant. Un exemple est la capacité d'interaction avec les ostéoblastes favorisant la croissance osseuse.

b) La recherche de polymères résorbables

Des exemples de polymères biorésorbables sont les copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique qui sont utilisables en chirurgie orthopédique traumatologique, ou les polyanhydrides et/ou polyaminoacides qui sont utilisés dans les formes retard de médicaments [6].

I.1.2.4. Matériaux 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 1 et 2 montrent des exemples de chacun de ces biomatériaux et leurs utilisations [7].

Tableau I.1 : Exemples des biomatériaux d'origine végétale [7].

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.2 : Exemples des biomatériaux d'origine animale [7].

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.1.3. 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 [8,9]:

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 rejection.	Phosphate tricalcique, hydroxyapatite poreuse, sels de phosphate calcique, certain bioverres, polyuréthane.

I.1.4. Les domaines d'application des biomatériaux

Le domaine des biomatériaux est aujourd'hui en plein essor et de nouvelles stratégies de recherche dans ce domaine font actuellement l'objet d'importantes études dans plusieurs domaines de recherche, impliquant des chirurgiens, des cardiologues, des radiologues, des chimistes, des biologistes, des pharmaciens, des mécaniciens et des physiciens [10]. Le tableau I.4 ci-dessous regroupe les applications des biomatériaux.

Tableau I.4 : Les champs d'application des biomatériaux [11].

Champs d'application des biomatériaux	Exemple d'applications
Ophtalmologie	Implants, coussinets de récupération, produits visqueux de chambre Postérieure
Odontologie – Stomatologie	Matériaux de restauration et comblement dentaires et osseux, traitements prophylactiques, orthodontie, implants, reconstruction maxillo-faciale, traitement du parodonte et de la pulpe
Chirurgie Orthopédique	Prothèses articulaires, orthèses, ligaments et tendons artificiels, cartilage, réparation de fracture, matériaux de comblement osseux injectable
Chirurgie Cardiovasculaire	Valves cardiaques, prothèses vasculaires, stimulateurs cardiaques, stents, angioplastie, cathéters endoveineux
Urologie – Néphrologie	Dialyseurs, poches, rein artificiel, prothèse du pénis, matériaux pour traitement de l'incontinence
Endocrinologie – Chronothérapie	Biocapteurs, pancréas et foie artificiels, pompes portables et implantables
Chirurgie Esthétique	Matériaux et implants
Chirurgie générale et divers	Sutures, ligatures, drains de chirurgie, colles tissulaires, peau artificielle...

I.1.5. Propriétés des biomatériaux

L'utilisation d'un biomatériau exige un ensemble des propriétés pour le pouvoir l'utilisé dans le corps humain tels que la biocompatibilité chimique et les propriétés mécaniques.

I.1.5.1. La biocompatibilité chimique (interaction biologique)

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 [12].

I.1.5.2. La biocompatibilité mécanique (interaction os/implant)

La connaissance des propriétés mécaniques du biomatériau est nécessaire dans le cas de prothèses osseuses. Il faut connaître les contraintes et les déformations mécaniques du biomatériau, qui sont liées à sa structure et à sa composition. Les propriétés chimiques comme l'oxydation, la corrosion ou la résistance à l'usure, doivent aussi être prises en compte et connues [13,14].

I.2. Les Apatites

I.2.1. Généralités sur les apatites

L'appellation apatite est donnés à tout composés minérale de formule générale $(\text{Me})_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$ où **M** est un cation bivalent (Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ...), **XO₄** un anion trivalent (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , ...) et **Y** un anion monovalent (OH^- , Cl^- , F^- , ...) [15].

La plupart des études menées sur les apatites ont porté leur plus grand intérêt aux phosphates de calcium, Notant qu'en fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphate de calcium comme le montre le tableau suivant [16]:

Tableau I.5 : Les différents phosphates de calcium Usuel.

Nom (abréviation)	Formule	Ca/P
Phosphate monocalcique anhydre (MCPA)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,5
Phosphate monocalcique monohydraté (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	
Phosphate dicalcique dihydraté ou Brushite (DCPD)	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	1
Phosphate dicalcique anhydre ou Monétite (DCPA)	CaHPO_4	
Pyrophosphate de calcium (PPC)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
Phosphate octocalcique triclinique (OCPt)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6, 2\text{H}_2\text{O}$	1,33
Phosphate octocalcique apatitique (OCPa)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{OH})_0,5$	
Phosphate octocalcique amorphe (OCPam)	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{HPO}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$	
Phosphate tricalcique (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Phosphate tricalcique apatitique (TCP)	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$	
Phosphate tricalcique amorphe (TCPa)	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$	
Hydroxyapatite (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Phosphate tétracalcique (TTCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2

I.2.2. La substitution

La structure apatite étant relativement « souple », elle peut accepter de nombreux ions en substitution sur les trois sites [17].

Il existe deux types de substitutions possibles :

- Les substitutions d'ions de même charge et de tailles différentes sur les trois sites Me, XO_4 et Y de la structure apatite. Ces apatites restent stœchiométriques et seule une légère déformation de la maille est observée.
- Les substitutions par des ions de charges et de tailles différentes qui nécessitent une compensation de charge pour assurer l'électroneutralité de la maille cristalline.

I.3. L'hydroxyapatite

I.3.1. Définition générale d'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HAP), de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$, est l'apatite la plus connue [18]; est un matériau inorganique naturellement dérivé de l'apatite de calcium sources telles que les os, les coquillages et les coraux [19].

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. 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) [20].

Pour que l'hydroxyapatite soit considérée stœchiométrique, le rapport molaire doit être $\text{Ca/P} = 1.67$. Toutes les autres apatites pour lesquelles le rapport molaire $\text{Ca/P} < 1.67$ est déficitaire en calcium [21].

I.3.2. La structure de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite phosphocalcique (HA) 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 [22].

La structure cristallographique d'hydroxyapatite est en générale hexagonale ($P_{63/m}$), de paramètres de maille : $a=b=9.432\text{Å}$ et $c=6.881\text{Å}$. Rarement, ou la structure cristallographique de HA est monoclinique ($P_{21/b}$) [23].

La composition chimique de l'HA est déterminée par le rapport atomique Ca/P : celui-ci est de 10/6 (1.67) pour une hydroxyapatite stœchiométrique. Le rapport Ca/P peut être déterminé par des dosages chimiques du calcium et du phosphore dans l'apatite [24].

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) [25].

- ✚ **Le tunnel de type I** de diamètre égal à environ 2,5 Å est occupé par des cations Me (MeI). Dans le cas de l'HAP, il s'agit de CaI. 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 [26].
- ✚ **Les tunnels de type II** ont pour leur part un diamètre plus grand, compris entre 3 et 3,5 Å. Ils contiennent le reste des cations Me, soit six cations MeII par maille (CaII 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 [26].

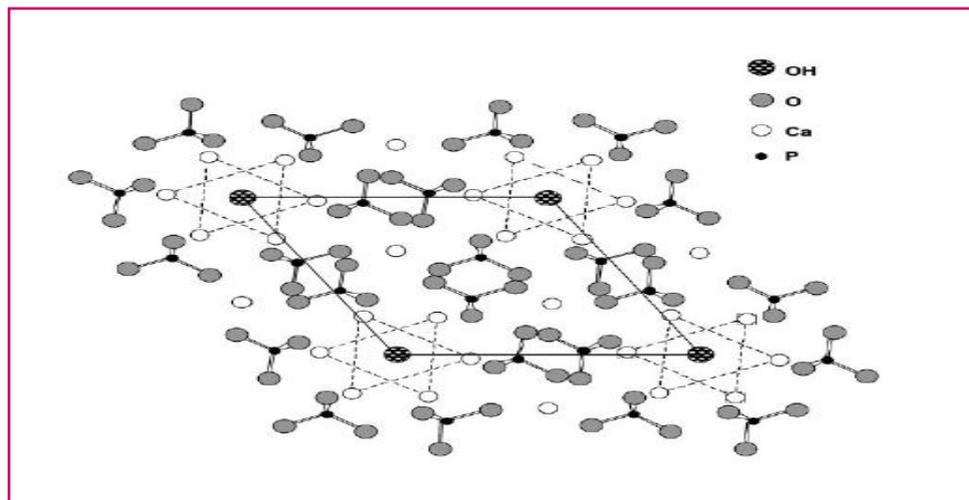


Figure I.2: Projection de la maille de HA sur le plan (001) [25].

I.3.3. Méthode d'élaboration

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

I.3.3.1. Hydroxyapatite Naturelle

Les tissus osseux naturels sont assimilables à un matériau « composite » constitué de fibres organiques (le collagène) inscrites dans une matrice minérale qui a été identifiée comme étant un phosphate de calcium apatitique poly-substitué [27]. La répartition

massique des deux phases dans le tissu est variable suivant la partie du corps considérée et a ainsi amené à distinguer deux types de tissus osseux : l'os et la dent.

➤ L'os naturel

La composition massique moyenne de l'os naturel est la suivante : 60% de phase minérale, 15% de phase organique et 25% d'eau. La résistance et la légèreté de l'os s'expliquent par son architecture associant deux types de macrostructures osseuses.

La résistance aux contraintes mécaniques est assurée par un os dense, appelé os cortical, localisé en surface du tissu (Figure I.3).

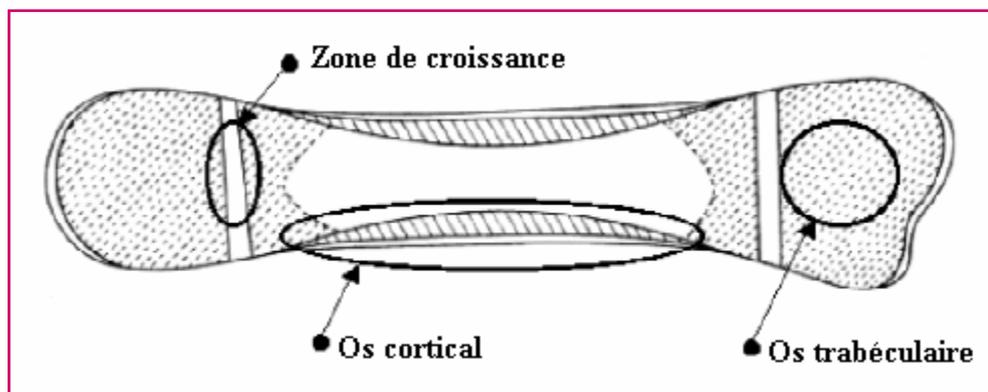


Figure I.3 : Coupe longitudinale schématique d'un os long [28].

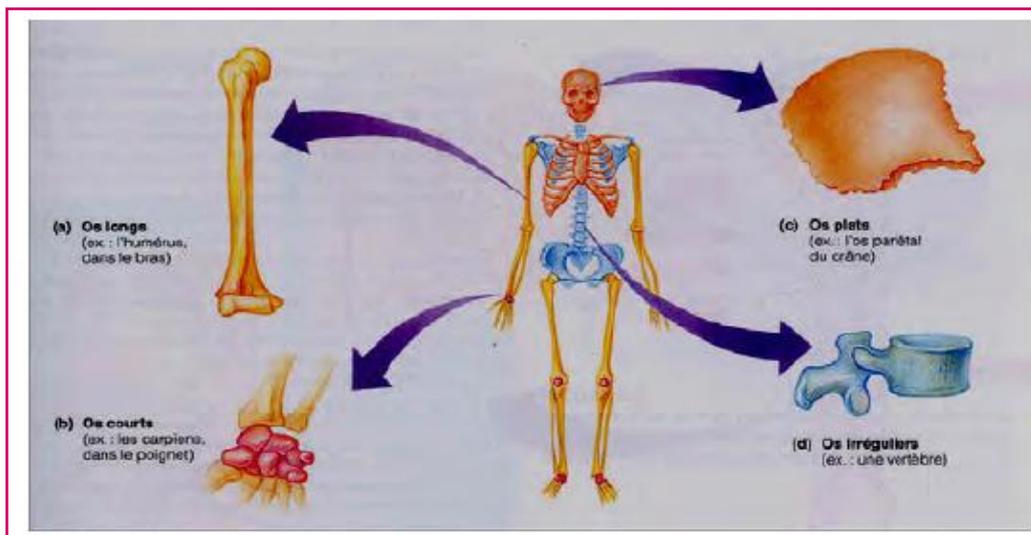


Figure I.4 : Différent types de l'os [25].

➤ La dent

Les dents ont toutes une même structure de base. Outre la pulpe dentaire qui est un tissu mou très innervé et vasculaire, la dent se compose de deux tissus osseux distincts : la dentine et l'émail (Figure I.5).

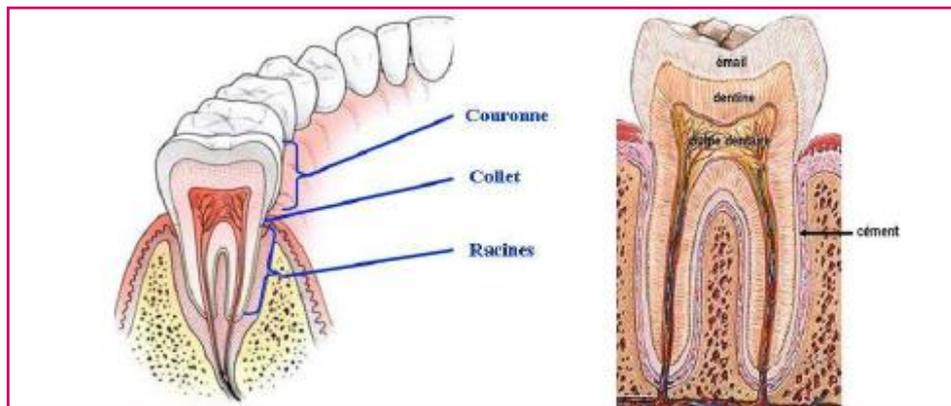


Figure 1.5 : Coupe transversale d'une dent montrant ses différentes composantes.

- ✚ **L'émail** forme la surface de la couronne. Il constitue la substance la plus minéralisée et la plus dure de l'organisme (97% de minéral, contre 70% pour la dentine. L'émail est composé de 1% seulement de matière organique, le reste est constitué d'eau. Il est à noter que la composition chimique de la phase inorganique de l'émail se rapproche de celle de l'hydroxyapatite stœchiométrique [24].
- ✚ **La dentine** ou ivoire entoure la pulpe dentaire et forme la majeure partie de la dent. Elle est entièrement recouverte, soit par l'émail, soit par le cément. C'est une matrice extracellulaire calcifiée composée de 70% de phase minérale, 20% de phase organique (dont 18% de collagène), le reste étant constitué d'eau. La majorité de cette matière inorganique est constituée d'apatite. La dentine contient du collagène ce qui la rend moins dure que l'émail [24].

I.3.3.2. Hydroxyapatite Synthétique

De nombreuses méthodes de préparation des apatites sont proposées dans la littérature. Toutefois, les différentes synthèses peuvent être classées en deux grandes catégories ; **la voie sèche** qui fait intervenir des réactions en phase solide qui requiert des températures relativement élevées et des traitements thermiques assez longs. Ce mode de

synthèse permet en revanche d'obtenir des poudres stœchiométriques bien cristallisées. Par contre, **la voie humide** fait intervenir des réactions de précipitation en phase aqueuse [29].

I.3.4. Propriétés de l'hydroxyapatite

I.3.4.1. 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 [30].

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 [31].

La densité théorique de HAP est de $3,156 \text{ g/cm}^3$ [32]. F. N. Oktar [33] a montré que la densité de HAP est plus grande pour des températures de frittage élevées (1200-1300 °C). Sun et al. [34] ont montré que la dissolution de la phase amorphe de l'hydroxyapatite est plus élevée par rapport à l'hydroxyapatite sous forme cristalline.

Parmi les facteurs qui influent sur la stabilité des apatites, nous citons en particulier la température, la pression et la composition chimique [30].

Dans cette partie, nous présentons également quelques propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite phosphocalcique, à savoir : la solubilité et la stabilité.

I.3.4.1.1. Stabilité chimique

L'hydroxyapatite présente une stabilité thermodynamique importante qui dépendent en particulier de la température, de la pression, de la composition chimique et la nature du milieu et également de la méthode de synthèse [35].

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 [36]. Les phosphates de calcium apatitiques se comportent différemment à haute température

selon leur composition chimique de départ. Deux méthodes d'analyse sont utilisées pour déterminer le rapport atomique Ca/P d'un composé après un traitement à haute température : La diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge. Ainsi, lors de la calcination à 900°C pour une longue durée (pendant 12h) d'un solide phosphocalcique, si le rapport atomique Ca/P est:

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

I.3.4.1.1.1. Stabilité en milieu neutre ou alcalin

La solubilité des HAp se généralise par l'équation suivante [37] :



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation, appelée produit de solubilité, défini comme suit [38].

$$K_s = (\text{Ca}^{2+})_{10} (\text{PO}_4^{3-})_6 (\text{OH}^-)_2 = 6,62 \cdot 10^{-126}$$

La solubilité est contrôlée par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation mais également par les équilibres acido/basiques des ions phosphates et calcium, et par le processus interfacial d'adsorption-désorption. En effet, l'hydroxyapatite placée au contact d'une solution aqueuse est capable de libérer ou de fixer des quantités non négligeables d'ions calcium et phosphates avant d'atteindre l'équilibre de dissolution – précipitation [39, 40]. Il a été montré que ces ions contrôlent en partie l'équilibre de dissolution, et sont à l'origine des dissolutions incongruentes observées par certains auteurs [41,42]. La solubilité de l'HAP dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité ...).

L'HAP a le produit de solubilité le plus faible des orthophosphates de calcium. De point de vue physicochimique, elle est le composé le plus insoluble et le plus basique de cette famille (tableau I.6).

Tableau I.6 : Principaux phosphates de calcium classés par ordre de solubilité décroissante du haut vers le bas [43].

Phosphate de calcium	Solubilité
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	115,0 g/L
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$	146,7 g/L
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	82,0 g/L
$\text{Ca}(\text{HPO}_4)$	74,5 g/L
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	49,6 g/L
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	22,6 g/L
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	5,7 g/L

I.3.4.1.2. stabilité chimique

L'hydroxyapatite possède une stabilité chimique très importante, en milieu de pH neutres et basiques, 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 [44].

I.3.4.2. propriétés mécaniques

La connaissance des propriétés mécaniques d'hydroxyapatite est très nécessaire pour les différentes applications.

Tableau I.7 : Les propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite [45, 46].

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.3.5. Les domaines d'application de l'HAP

L'HAP présente des propriétés physico-chimiques importantes qui lui permettent d'envisager son utilisation dans divers domaines [47].

a) Applications dans le domaine biomédical

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 [48,49].

Les hydroxyapatites 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 endommagés. Par couplage d'une HAP à un polymère il est possible de créer des implants composites céramique-polymère bioactifs et mieux tolérés par l'organisme [50].

b) 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) [51].

c) 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 [52].

L'hydroxyapatite mit à en 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 [53].

Les apatites sont aussi utilisées comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières construites pour le confinement des déchets radioactifs [54,55].

Références Bibliographiques

- [1] Meddahi-Pellé, A., Bataille, I., Subra, P., & Letourneur, D. (2004). Biomatériaux vasculaires : du génie biologique et médical au génie tissulaire. *Med Sci (Paris)* , 20, 679 - 684.
- [2] Erroungani, A. (2007). *Fabrication et expérimentation d'un réfrigérateur solaire à adsorption - utilisant le couple charbon actif-méthanol dans le site de rabat* [Thèse de doctorat, Université de Agadir].
- [3] Johan, V. (2005). *Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulat siliceux naturel* [Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace].
- [4] Borşa, R. (1991). *Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux* [Thèse de Doctorat, université de Toulouse].
- [5] Larry, L. H. (1991). Bioceramics: From Concept to Clinic. *Journal of the American Ceramic Society* , 24, 1487-1510.
- [6] Sedel, L., & Janot, C. *BIOMATERIAUX*.
- [7] Lee, J. H., Rim, N. G., Jung, H. S., & Shin, H. (2010). Control of osteogenic differentiation and mineralization of human mesenchymal stem cells on composite nanofibers containing poly[lactic-co-(glycolic acid)] and hydroxyapatite. *Macromol Biosci* , 10, 173-182.
- [8] Hench, L. L. (1998). Bioceramics. *Amer. Ceram. Soc* , 81, 1705-1727.
- [9] Hulbert, S. F., Bokros, J. C., Hench, L. L., Wilson, J., Heimke, G., & Vincenzini, P. (1987). High Tech Ceramics. *Elsevier Science, Amsterdam*, 189-213.
- [10] Meddahi-Pellé, A., Bataille, i., Subra, P., & Letourneur, D. (2004). Biomatériaux vasculaires : du génie biologique et médical au génie tissulaire. *médecine sciences* , 20, 611-717.
- [11] Ritchard, C. (2010). Corrosion et traitements de surface des biomatériaux. *Technologies biomédicales*.

- [12] Khelas, N. (2020). Revue bibliographique autour de l'Hydroxyapatite [Mémoire de master, Université de Bejaia].
- [13] John, & Vernon. (1983). *Introduction to Engineering Materials*. Palgrave Macmillan UK.
- [14] Irving, J. (1971). *Statics and Strength of Materials: The Analytical Application of Strength of Materials to Mechanical, Architectural, and Civil Engineering Design* by Irving J. Levinson. Prentice Hall.
- [15] Hadioui, M. (1007). *Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxique en solution aqueuse* [Thèse de doctorat, Université de Toulouse].
- [16] Ezzat, M. S., Mohamed, B. S., & salwa, A. A. (2006). Alumina modified by dimethyl sulfoxide as a new selective solid phase extractor for separation and preconcentration of inorganic mercury (II). *Talanta* , 69, 55-60.
- [17] Prener, J. S. (1971). Nonstoichiometry in calcium chlorapatite. *Journal of Solid State Chemistry* , 3, 49-55.
- [18] Benaqqa, Ch. (2003). *Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphate de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate Tricalcique* [Thèse de doctorat, l'institut national de la science appliquée de Lyon].
- [19] Asimeng, B. O., Fianko, J. R., Kaufmann, E. E., Tiburu, E. K., Hayford, C. F., Anani, P. A., et al. (2018). Preparation and characterization of hydroxyapatite from Achatina achatina snail shells: effect of carbonate substitution and trace elements on defluoridation of water. *Journal of Asian Ceramic Societies* , 6, 205-212.
- [20] Layrolle, P., Ito, . A., & Tateishi, T. (1998). Sol-Gel Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate and Sintering into Microporous Hydroxyapatite Bioceramics. *Jornal Of American Ceramic Society* , 81, 1421 1428.
- [21] LeGeros, R. Z., Ito, A., Ishikawa, K., Sakae, T., & P. Legeros, J. (2010). Fundamentals of Hydroxyapatite and Related Calcium Phosphates. Dans *Advanced Biomaterials* (pp. 19-52).

- [22] Palard, M. (2007). *Synthèse et frottage d'hydroxyapatite Phosphocalciques silicatées* [Thèse de doctorat, université de Limoges].
- [23] Raynaud, S., Champion, E., Bernache-Assollant, D., & Thomas, P. (2002). Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. *Biomaterials* , 23, 1065-1072.
- [24] Demanti, I. (2011). *Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux* [Thèse de doctorat, Université de Toulouse].
- [25] Mezahi, F-Z. (2009). *Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel* [Thèse de doctorat, Université de Constantine].
- [26] Boyer, A. (2014). *Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo silicatées* [Thèse de doctorat, Institut Fédératif de Recherche en Sciences et Ingénierie de la Santé].
- [27] Driessens, F. C. (2010). The mineral in bone, dentin and tooth enamel. *Bulletin des Societes Chimiques Belges* , 89, 663-689.
- [28] Legros, R. (1984). *Apport de la physico-chimie à l'étude de la phase minérale des tissus calcifiés* [Thèse d'état, Institut National Polytechnique de Toulouse].
- [29] Yu-Shiang, W., Lee, Y.-H., & Hou-Cheng, C. (2009). Preparation and characteristics of nanosized carbonated apatite by urea addition with coprecipitation method. *Materials Science and Engineering: C* , 29, 237-241.
- [30] El Asri, S (2009). *Matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales* [Thèse de doctorat, Université Mohammed VAGDAL].
- [31] Sidane, D (2017). *Influence d'Oxydes de Titane et de Silice sur le Comportement de Revêtements Prothétiques en Hydroxyapatite : Application au Biomédical* [Thèse de doctorat, Université de Bejaia].

- [32] Lazić, S., Katanić-Popović, J., Zec, S., & Miljević, N. (1996). Properties of hydroxyapatite crystallized from high temperature alkaline solutions. *Journal of Crystal Growth*, 165(1-2), 124-128.
- [33] Oktar, F. N. (2007). Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite. *Ceramics international*, 33(7), 1309-1314
- [34] Sun, L., Berndt, C. C., Khor, K. A., Cheang, H. N., & Gross, K. A. (2002). Surface characteristics and dissolution behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite coating. *Journal of Biomedical Materials Research*, 62(2), 228-236.
- [35] Moreno, E. C., Gregory, T. M., & Brown, W. E. (1968). Preparation and solubility of hydroxyapatite. *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, 72(6), 773-782.
- [36] Frédéric, C. (2006). *Dephosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore* [Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse].
- [37] Achelhi, K. (2012). *Organo-apatites et nano composites zinc hydroxyapatite pour le piégeage des métaux* [Thèse de doctorat, Université pierre et marie curie et université V-Agdal].
- [38] Elliot, J. C. (1994). Structure and chemistry of the CaP coating and other calcium orthophosphates.
- [39] Smičiklas, I., Milonjić, S., & Raičević, S. (2000). The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. *Elsevier logo*, 18, 185-194.
- [40] Avnimelech, Y., Moreno, E., & Brown, W. (1972). Solubility and Surface Properties of Finely Divided Hydroxyapatite. *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standard*, 77A, 149-155.
- [41] Smith, A., Posner, A., & Quirk, J. (1974). Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 48, 442-449.

- [42] Sahlamen, F. (2012). *Immobilisation de l'Uranium et des Terres Rares par l'Hydroxyapatite et les Sulfates de Calcium : Conditions, Quantifications et Mécanismes* [Thèse de doctorat, Université V-Agdal].
- [43] Oulbani, Z. Nouari, K. (2018). *Elimination du l'acide phtalique par adsorption sur une hydroxyapatite préparée à partir d'os bovin* [mémoire de Master, Université de Bouira].
- [44] Koch, C., & Johnson, S. (2007). Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films. *Materials Science and Engineering* , 27, 484-494.
- [45] Suchanek, W., & Yoshimura, M. (1998). Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *Journal of Materials Research* , 13, 94-117.
- [46] Bertolus, M., & Defranceschi, M. (2004). Les apatites : des phosphates naturels. *Technologies biomédicales* .
- [47] Willian, F. Z., Carmen, V. F., José, M. G., & Hiroshi, A. (2011). Biological behavior of pre-osteoblasts on natural hydroxyapatite: A study of signaling molecules from attachment to differentiation. *Jornal of Biomedical Materials Research* , 97A, 193-200.
- [48] Tagaya, M., Ikoma, T., Hanagata, N., Yoshioka, T., & Tanaka, J. (2011). Competitive adsorption of fibronectin and albumin on hydroxyapatite nanocrystals. *Science and Technology of Advanced Materials* , 12, 1468-6996.
- [49] Wang, M. (2003). Developing bioactive composite materials for tissue replacement. *Biomaterials* , 24, 2133-2151.
- [50] Marchat, D. (2005). *Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique* [Thèse de doctorant, Université de Limoges].
- [51] Kadouche, S. (2013). *Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux* [Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri Tizi Ouzou].
- [52] Suzuki, T., Hatsushika, T., & Hayakawa, Y. (1989). Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers. *Journal of the Chemical Society* , 77, 1059-1062.

[53] Fanny, M.-R., Michel, F., Janine, J., Lea, M., Marie, G., & Jacques, D. (2000). Sorption of Selenite (SeO_3^{2-}) on Hydroxyapatite: An Exchange Process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221, 291-300.

[54] Thomas, D. C., Frappart, C., Mazerolles, L., Rouchaud, J.-C., Fédoroff, M., Michel, D., et al. (2001). Fixation de divers polluants dans des alumines monolithiques poreuse. *Annales de chimie science des matériaux*, 26, 67-78.

Chapitre II

*Les méthodes de synthèses et les
techniques de Caractérisations*

CHAPITR II

Ce chapitre explique les méthodes de synthèse de L'hydroxyapatite qui peut être caractérisée par de nombreuses technique, et parmi ces différentes technique d'analyse on trouve la diffraction à rayon X, la spectrométrie d'absorption infrarouge à transformé de fourrier IRTF.

II.1. Les méthodes de synthèse

En raison de nombreuses applications de l'hydroxyapatite dans le domaine médical comme substitut osseux ou dans le domaine environnemental comme adsorbant de métaux toxiques et radioactifs, plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre. On connaît deux voies principales d'élaboration des poudres d'HA, à savoir: les synthèses par voie humide et les réactions à l'état solide [1].

Parmi les techniques les plus couramment utilisées, on peut citer la synthèse hydrothermale [2, 3], la méthode sol-gel [4, 5], et la précipitation [6, 7].

II.1.1. Synthèse par voie humide

La synthèse par voie humide permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres avec un avantage de production de matériaux homogènes avec une forme des particules uniforme.

Plusieurs méthodes ont été suivies pour la préparation de HAP par voie humide, telles que :

- Synthèse par précipitation.
- Synthèse par voie hydrothermale.
- Synthèse par voie sol-gel.

II.1.1.1. Synthèse par précipitation

Cette voie de synthèse est souvent utilisée en mélangeant des sels de calcium et des composés à base de phosphate dans l'eau. Parmi les sels utilisés, les nitrates de calcium, l'hydroxyde de calcium et l'acétate de calcium tandis que les solutions de phosphore utilisées sont l'hydrogénophosphate de diammonium et l'acide phosphorique [8].

Le principe général de cette méthode est d'ajouter goutte à goutte ou d'un seul coup un réactif en phase aqueuse à l'autre réactif en phase aqueuse avant de laisser le mélange, mis au pH voulu, sous agitation à une température comprise entre 25°C et 100°C généralement pendant un temps variant de 5h à 24h [9].

Cette méthode se fait selon deux procédés différents, la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation. Ces procédés sont actuellement utilisés pour la production industrielle d'apatite [10, 11].

a) La méthode par double décomposition

Consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation Me^{2+} dans une solution du sel de l'anion XO_4^{3-} . 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 [12].

b) La méthode par neutralisation

Cette méthode consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $Ca(OH)_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique [13].

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans les risques de non reproductibilité surtout en termes de stœchiométrie. En effet le nombre de paramètre à contrôler avec précision est plus important pour cette méthode que pour les autres (pH, vitesse d'ajout, température de synthèse, réactifs de départ, vitesse d'agitation...) [14].

Mais cette versatilité est aussi l'avantage principal de cette technique puisqu'il est possible de faire varier un à un ces paramètres pour étudier leur impact sur le matériau final en terme de morphologie, de stœchiométrie ou d'activité catalytique et donc d'obtenir une grande variété d'échantillons Avec cette méthode de synthèse les particules obtenues sont souvent plus fines et les surface spécifiques plus élevées que celles obtenues pour une synthèse par méthode sèche qui nécessite des températures élevées [15].

II.1.1.2. Synthèse par voie hydrothermale

Le principe de la méthode consiste à travailler sous des pressions et à des températures suffisamment élevées ($P > 1 \text{ atm}$ et $T > 100^\circ\text{C}$) tout en conservant l'eau à l'état liquide [16,17].

On peut citer quelques exemples de réactions de synthèse de HAP par la méthode hydrothermale [16] :



Au début, la méthode hydrothermale est utilisée pour préparer de l'hydroxyapatite directement à partir du corail qui est un matériau contenant de l'aragonite (CaCO_3) suivant la réaction [18] :



Cette méthode a pour avantage d'être simple à mettre en place mais nécessite des temps de synthèse assez longs (plusieurs jours) pour obtenir des HAp pures [19]. Néanmoins elle permet d'obtenir de manière assez reproductible des particules de formes relativement homogènes [20]. Néanmoins, si certains reportent pouvoir contrôler le rapport Ca/P via cette méthode [15], la plupart des articles ne mentionnent pas ce paramètre.

II.1.1.1. Synthèse par voie sol-gel

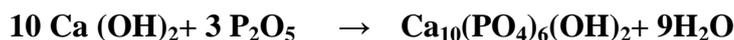
La désignation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». C'est une méthode d'élaboration de matériaux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé permet la synthèse et la mise en forme de différents matériaux : les céramiques les composés hybrides (organo-minéraux) les bioverres, les couches minces et revêtement d'épaisseur variant de l'ordre de nano- à micromètres [21].

Cette méthode permettant un mélange homogène de phosphate et de calcium grâce à un contrôle strict des paramètres. Cependant, l'application de la technique sol-gel est limitée par la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le coût élevé des matières premières [22]. L'avantage de cette méthode c'est qu'elle permet d'avoir un produit très pur à une température basse. En plus, elle permet une forte homogénéisation de la composition. Cette voie a été utilisée par plusieurs chercheurs [23, 24]. Seulement pour certains travaux, la synthèse de l'HA a été toujours accompagnée de la formation de l'oxyde de calcium [25, 26]. Pour la synthèse de l'HA, on peut utiliser l'alkoxyde phosphorique et les nitrates de calcium comme précurseurs de P et Ca [23].

II.1.2. Synthèse par voie sèche

Cette méthode se distingue des autres car elle ne fait pas partie des méthodes de synthèse par voie humide mais par voie sèche. Le principe repose sur la calcination, généralement entre 900°C et 1100°C de réactifs solides en quantités stœchiométriques [27].

On distingue aussi la synthèse mécano-chimique dont le principe consiste en la perturbation par pression des espèces liées en surface pour accroître les réactions thermodynamiques et cinétiques entre les solides [28,29]. Il existe différents protocoles employant par exemple les couples de réactifs $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $x\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, ou $\text{CaHPO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou encore $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{P}_2\text{O}_5$. Dans le cas du dernier couple, la réaction s'écrit :



Cette voie de synthèse possède l'avantage de former des produits de composition stœchiométrique, elle permet ainsi d'obtenir des matériaux d'une grande pureté. Elle nécessite peu de matériel en la comparant aux méthodes réalisées par voie humide cependant, son coût énergétique reste élevé (synthèse à des températures élevées) [16].

II.2. les techniques de caractérisation

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique, elle permet d'identifier les différentes phases dans la matière cristallisée; elle permet aussi de différencier les structures cristallographiques de même composition chimique dans un produit polyphasique.

On l'applique aussi pour révéler l'aspect amorphe des produits non cristallins.

On applique cette analyse soit aux poudres qui doivent être finement broyées ou aux échantillons massifs [8].

Lorsqu'un faisceau de rayons X tombe, sous une incidence θ , sur une famille de plans réticulaires d'une substance cristallisée, il résulte un phénomène de diffraction si la loi de Bragg est vérifiée [30] :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = k \lambda$$

($k \in \mathbb{Z}^*$; \mathbb{Z} : ensemble des entiers relatifs)

d_{hkl} : distance séparant deux plans réticulaires successifs d'une même famille (hkl).

θ : angle d'incidence.

λ : longueur d'onde utilisée.

k : ordre du plan.

La (figure II.1) illustre le phénomène de diffraction par une famille de plans réticulaires espacée d'une distance (d) [31].

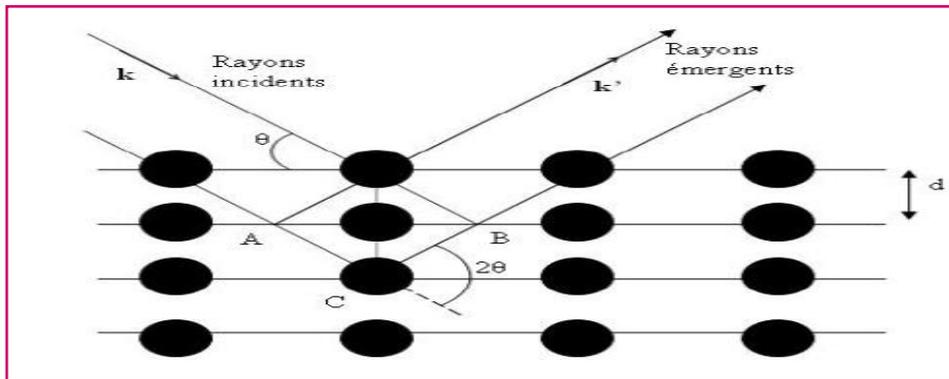


Figure II.1 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires [32].

Le diagramme de diffraction, reporté sur la (figure II.2) est celui de l'hydroxyapatite commerciale préparée par la méthode de précipitation en solution aqueuse.

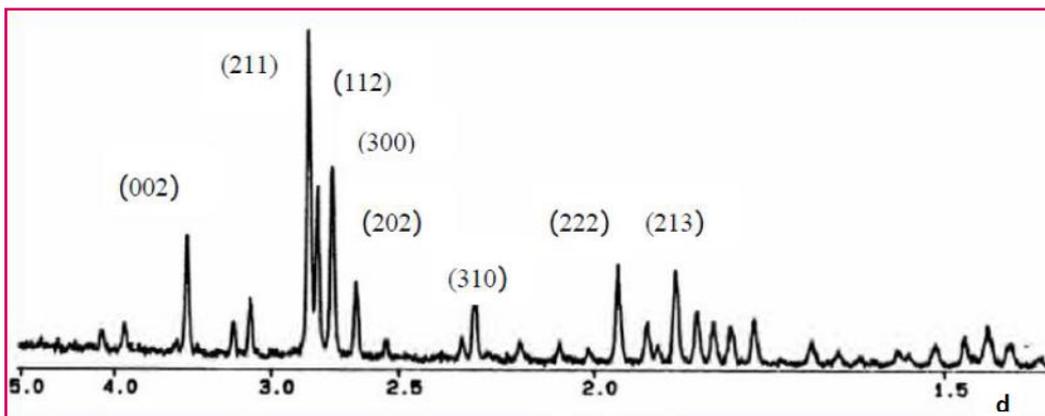


Figure II.2 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite [32].

Tableau II.1 : Distances interréticulaires et intensités des principales raies DRX de l'hydroxyapatite [32].

d Théorique (Å)	I/ I ₀	Les plans (hkl)
3,44	40	002
2,81	100	211
2,78	60	112
2,72	60	300
2,63	25	202
2.26	20	310
1.94	30	222
1.84	40	213

II.2.2. Spectrométrie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau [33].

Cette technique peut être utilisée pour analyser quantitativement aussi bien que qualitativement une substance donnée. Elle peut également apporter des informations sur la symétrie moléculaire et les positions relatives des groupements actifs, comme elle permet de déterminer certaines grandeurs caractéristiques telles que la constante de force et la longueur des liaisons atomiques etc... [30].

La spectrométrie infrarouge consiste à irradier l'échantillon dans le domaine 4000 – 400 cm^{-1} et à détecter les fréquences absorbées par ce dernier [34]. L'échantillon à analyser se présente sous forme de poudre. Cette dernière va être broyée en présence de KBr sec dans un mortier en agate pour réaliser un mélange qui est ensuite comprimé pour former une pastille translucide [35]. La pastille ainsi obtenue est fixée délicatement sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge, dont l'interaction avec la substance conduit à des états vibrationnels excités des molécules traduites par l'apparition des bandes d'absorptions [36].

➤ Spectroscopie IR

L'absorption du rayonnement infrarouge par l'hydroxyapatite est due à la vibration des groupements phosphates et des ions hydroxydes.

Le spectre IR d'une poudre de Ca-HA montre des bandes caractéristiques des groupements (OH^-) et (PO_4^{3-}) [37]. Ce spectre est représenté sur la figure (II.3)

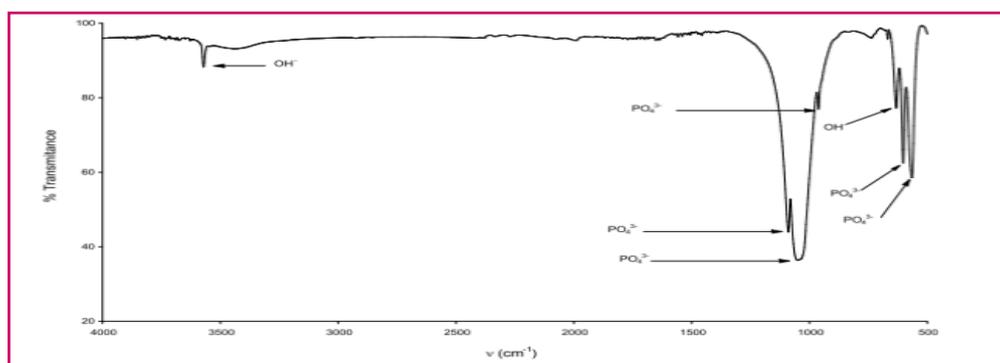


Figure II.3 : spectre IR d'une Ca-HAP [36].

Les positions des bandes caractéristiques des modes de vibration des groupements de l'hydroxyapatite, leurs intensités et également leur attribution sont rassemblées dans le (tableau II.2) ci-dessous :

Tableau II.2 : Positions et intensités des bandes IR de HAP [38].

Nombre d'onde (cm-1)	Intensité	Attributions
3562	moyenne	OH ⁻
1081	forte	(ν3) PO ₄ ³⁻
1030	Très forte	(ν3) PO ₄ ³⁻
954	Forte	(ν1) PO ₄ ³⁻
631	moyenne	OH ⁻
601	Forte	(ν4) PO ₄ ³⁻
570		
474	moyenne	(ν2) PO ₄ ³⁻

Références Bibliographiques

- [1] Kurosawa, H., Aoki, H., & Masaru, A. (1986). Tissue reaction to calcined bone graft. *Biomaterial*, 7, 132-136.
- [2] Zhang, F., Zhuo-Hua, Z., Shi-Ping, Y., Li-Hong, M., Hong-Mei, C., & Yu, X.-B. (2005). Hydrothermal Synthesis of hydroxyapatite nanorods in the presence of anionic starburst dendrimer. *Material science*, 59, 1422-1425.
- [3] Ritchard, E. R., Wojcioch, L. S., Kullaiiah, B., Chun-Wei, C., Pavel, S., & Sharles, S. O. (2002). Solution Synthesis of hydroxyapatite designer particulate. *Solid State Ionics*, 151, 393-402.
- [4] Byung-Hoon, K., Ju-Hyun, J., Young-sun, J., Kyung-Ok, J., & Kyu-seog, H. (2007). Hydroxyapatite layers prepared by Sol-gel assisted electrostatic spray deposition. *Ceramics International*, 33, 119-122.
- [5] T. Anne, K., S. Narayana, K., M. Palanichamy, D. Arrivoli, Karsten, D., G. Boucelli, et al. (2004). Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol based sol-gel technique at low temperature. *Journal of Crystal Growth*, 263, 517-523.
- [6] Kannan, S., Ventura, J. M., & Ferreira, J. (2007). Synthesis and Thermal Stability of Potassium Substituted Hydroxyapatites and Hydroxyapatite/ β -Tricalcium Phosphate Mixtures. *Ceramics International*, 33, 1489-1494.
- [7] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, & P. Thomas. (2002). Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. *Biomaterials*, 23, 1065-1072.
- [8] Mezahi, F.-Z. (2009). *Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel* [Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine].
- [9] E. Bouyer, F. Gitzhofer, & M. I. Boulos. (2000). Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension. *Journal of Materials science: materials in medicine*, 11, 523-531.

- [10] Britel, O. (2007). *Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique, du phosphate tricalcique apatitique et du phosphate de calcium apatitique carbonate* [Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal].
- [11] Zaidi, S. Boudboub, S. (2009). *Modélisation de l'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite par la méthode de la planification des expériences* [Mémoire fin d'étude DEUA, Université de Bejaia].
- [12] El Hammari, L. (2007). *Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques: processus d'adsorption* [Thèse de doctorat, Université Mohammed V- Agdal].
- [13] Meski, S. (2012). *Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et l'élaboration des apatites par les plans d'expériences* [Thèse de Doctorat, Université de Bejaia].
- [14] Takashi, T., Jun, K., Tetsuya, Y., Shuji, S., & Tatsuya, T. (2009). Influence of preparation factors on Ca/P ratio and surface basicity of hydroxyapatite catalyst. *Journal of the Japan Petroleum Institute* , 52, 51-59.
- [15] H.S.Liu, T.S.Chin, L.S.Lai, S.Y.Chiu, K.H.Chung, C.S.Chang, et al. (1997). Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method. *Ceramics International* , 23, 19-25.
- [16] El Asri, S. (2009). *Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales* [Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL].
- [17] Yahiaoui, N. (2012). *Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur Carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif* [Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou].
- [18] LH, H., OC, S., TT, H., Latella, B. A., & MV, S. (2007). Mechanical behaviour of porous hydroxyapatite. *Acta Biomaterial* , 4, 577-586.

- [19] Diallo-Garcia, S. (2012). *Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs* [Thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie].
- [20] Rivera, J., Fetter, G., & Bosch, P. (2010). Efecto del pH en la síntesis de hidroxiapatita en presencia de microondas. *Matéria* , 15, 506-515.
- [21] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel, Rescol centre technologique.
- [22] Yuping, X., & Schwartz, F. W. (1994). Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. *Journal of Contaminant Hydrology* , 15, 187-206.
- [23] Layrolle, P., Ito, A., & Tateishi, T. (1998). Sol-Gel Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate and Sintering into. *Journal of the American Ceramic Society* , 81, 1424-1428.
- [24] J.Anita, L., M.Sundareswari, & K.Ravichandran. (2016). Porous hydroxyapatite scaffolds for orthopedic and dental applications - the role of binders. *Materials Today: Proceedings* , 3, 1672-1677.
- [25] Jilavenkatesa, A., & Condrate SR, R. A. (1998). Sol-gel processing of hydroxyapatite. *Journal of Materials Science* , 33, 4111-4119.
- [26] H.K.Varma, S.N.Kalkura, & R.Sivakumar. (1998). Polymeric precursor route for the preparation of calcium phosphate compounds. *Ceramics International* , 24, 467-470.
- [27] Rey, C., Combes, C., Drouet, C., & Grossin, D. (2011). *Comprehensive Biomaterials*. 1, 187-221.
- [28] E.Rodríguez-Reyna, A.F.Fuentes, M.Maczka, J.Hanuza, K.Boulahya, & U.Amador. (2006). Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling. *Journal of Solid State Chemistry* , 179, 522-531.
- [29] Kim, W., & Saito, F. (2000). Mechanochemical Synthesis of Hydroxyapatite from Constituent Powder Mixtures by Dry Grinding. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* , 33, 768-772.

- [30] Mechay, A. (2014). *Elaboration de biomatériaux apatitiques nanostructures en milieu polyos : Caractérisation Physico-chimiques et études et études mécanique après compaction par spark plasma sintering* [Thèse de doctorat, Université de Paris].
- [31] Khetal, F . Kheli, S. (2008). *Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique* [Mémoire d'ingénieur, Université de Bejaia].
- [32] Marchat, D. (2005). *Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique* [Thèse de doctorat, Université de Limoges].
- [33] Yinian, Z., Huang, B., Zongqiang, Z., Huili, L., Yanhua, H., Zhao, X., et al. (2016). Characterization, dissolution and solubility of the hydroxypyromorphite–hydroxyapatite solid solution $[(Pb_xCa_{1-x})_5(PO_4)_3OH]$ at 25 °C and pH 2–9. *Geochem Trans* , 423, 34-48.
- [34] Autefag, H. (2009). *Rôle ostéoinducteurs d'un revêtement d'apatite carbonatée nanocristalline sur des céramiques de phosphate de calcium biphasique* [Thèse de doctorat, Université de Toulouse III- Paule Sabatier].
- [35] Chassot, E. (2011). *Mise en œuvre de méthodes nucléaires et de diffraction pour l'analyse de la structure de l'hydroxyapatite dopée et des transferts d'éléments métalliques à partir de biomatériaux implantés "in vivo"* [Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II].
- [36] Rida, K. (2008). *Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $LA_{1-x}M_xCrO_3$ ($M = Sr$ Et Ce)* [Thèse de doctorat, Université de Constantine].
- [37] Boudia, S. (2011). *Évaluation de l'efficacité d'apatites naturelles et synthétiques lors de la dépollution de solutions métalliques aqueuses* [Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou].
- [38] Yingkai, L., Dedong, H., & Guanghou, W. (2004). A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods. *Materials Chemistry and Physics* , 86, 69-73.

Chapitre III
Méthodologie Expérimentale

Chapitre III

Dans ce chapitre, nous décrivons les protocoles expérimentaux adaptés pour la synthèse des poudres d'apatites à partir de différents précurseurs naturel et synthétique. Pour Suivre le comportement physico chimique par les techniques de caractérisation : Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier, Diffraction des rayons X, mesure de la densité, Etude de vieillissement thermique.

III.1. Elaboration d'hydroxyapatite

III.1. 1. Les Matériels utilisée

Bécher 1000 ml

Bécher 300 ml

Bécher 50 ml

Burette graduée

Entonnoir

Entonnoir à buchner

Spatule

Creuset

Erlenmeyer 500 ml

Electrode + PH mètre

Éprouvette graduée

Agitateur et barreau magnétique

Balance électrique

Fiole à vide

Mortier en verre

III.1.2. Les Réactifs utilisée

Tous les produits et matériels utilisé sont présentés sur Figure III. 1

III.1.2.1. Hydrogénophosphate d'ammonium

L'Hydrogénophosphate d'ammonium est un produit fourni par la société **Panreac**, ses caractéristiques sont représentées dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Caractéristiques de l'Hydrogénophosphate d'ammonium.

Formulation chimique	Masse moléculaire	La pureté
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132.07 g/mol	98%

III.1.2.2. hydroxyde de calcium

L'hydroxyde de calcium utilisé est produit par la société Riedel-de haen, ses caractéristiques sont données dans le tableau III.2 :

Tableau III.2 : Caractéristiques de l'hydroxyde de calcium.

Formulation chimique	Masse moléculaire	La pureté
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74.09 g/mol	97%

III.1.2.3. Acétone

L'acétone utilisée est produit par la société **BIOCHEM Chermopharma**, ses caractéristiques sont données dans le tableau III.3 :

Tableau III.3 : Caractéristiques de l'acétone.

Formulation chimique	Masse moléculaire	La pureté
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58.08 g/mol	99.5%

III.1.2.4. L'éthanol

L'éthanol utilisé est produit par la société **BIOCHEM Chermopharma**, ses caractéristiques sont données dans le tableau III.4 :

Tableau III.4 : Caractéristiques de l'éthanol.

Formulation chimique	Masse moléculaire	La pureté
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46.07 g/mol	96%

**Figure III. 1** : Produits et matériels utilisés.

III.1.3. Méthode expérimentale de synthèse

A. Hydroxyapatite synthétique

Pour la synthèse de l'hydroxyapatite ; on a suivi les étapes suivantes :

➤ Préparation des solutions

Solution A : Par une balance électrique, on pèse 5 g d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et on mesure à l'aide d'une éprouvette graduée 100 ml d'eau distillée et 100 ml d'éthanol. Dans un bécher de 300 ml dissout $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans l'eau distillée et l'éthanol. La solution obtenue est mise sous agitation pendant 1h à température ambiante. (Figure III.2)

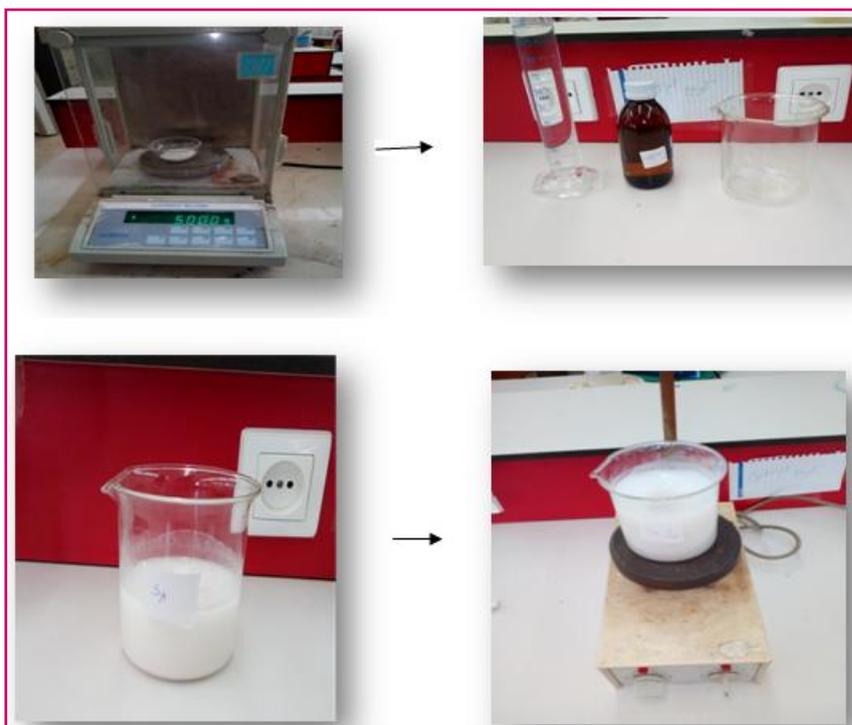


Figure III. 2 : Préparation de solution A.

Solution B : Par une balance électrique, on pèse 5.282 g du hydrogénophosphate de d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et on mesure à l'aide d'une éprouvette graduée 100 ml d'eau distillée et 50 ml d'éthanol. Dans un bécher de 300 ml dissout $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dans l'eau distillée et l'éthanol. La solution obtenue est mise sous agitation pendant 1h à température ambiante. (Figure III.3)

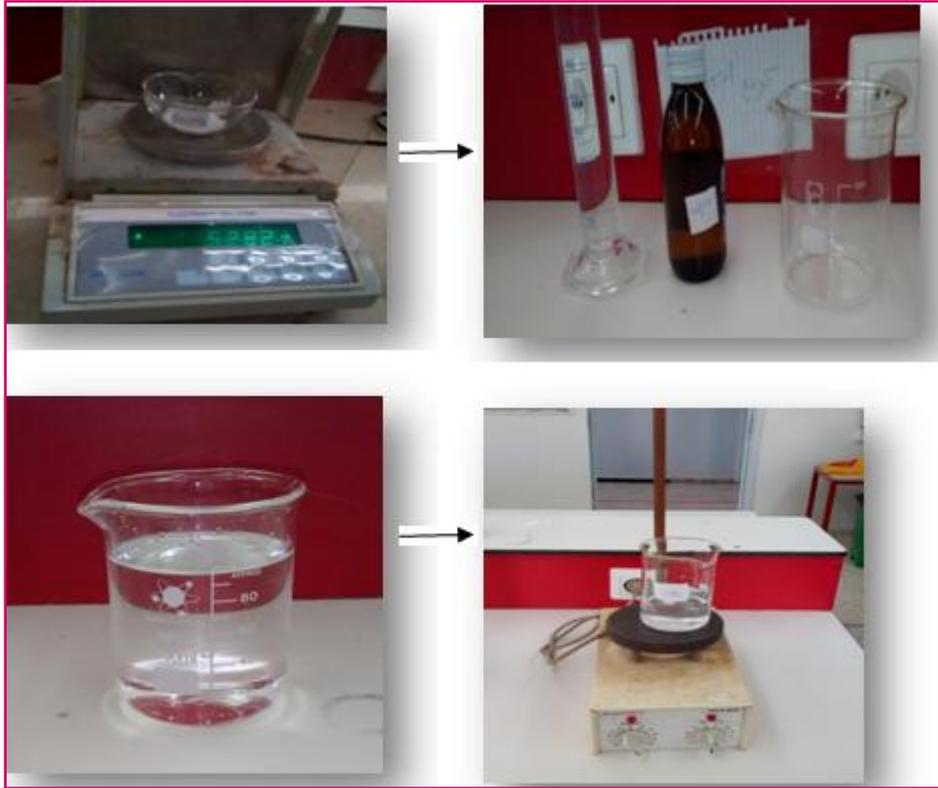


Figure III. 3 : Préparation de solution B.

➤ **Titrage**

À l'aide d'une burette graduée, On titre la solution **A** avec la solution **B** sous agitation magnétique et en mesure le PH à température ambiante pendant 24 h, il faut garder le PH constant à milieu basique. (Figure III.4)



Figure III. 4 : Titrage de la solution A par la solution B.

➤ **Filtration**

Le précipité obtenu est filtré sous vide par un mélange de (50 ml d'eau distillé + 50 ml éthanol) puis par petite quantité d'acétone. (Figure III.5)



Figure III. 5 : La filtration sous vide du précipité.

➤ **Séchage**

Le produit obtenu est séché à l'étuve à 100°C pendant 24 h, après le séchage le produit est broyé à l'aide d'un mortier en verre pendant 1h. (Figure III.6)



Figure III. 6 : Séchage du produit obtenu.

➤ **Calcination**

L'hydroxyapatite synthétique est calcinée à 900°C pendant 2h avec vitesse de chauffe de 5°C/min. (Figure III.7)



Figure III. 7 : Calcination du produit obtenu.

➤ **Rebroyage**

L'hydroxyapatite synthétique est bien broyée dans un mortier en verre pendant 2 heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide/solide plus rapide. (Figure III.8)



Figure III. 8 : Rebroyage de l'hydrpxyapatite.

➤ **Pressage**

Pour faciliter les réactions à l'état solide, le poudre calcinée est compactée sous forme de pastilles de masse de 1g à l'aide d'une presse manuelle à une pression de 4000Kg/cm^2 avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles de diamètre fixe 13mm. (Figure III.9)



Figure III.9 : Préparation des pastilles de poudre obtenue.

➤ **Frittage**

Après le pressage, nous mesurons la longueur et l'épaisseur de chaque pastille puis le pesons avant et après le frittage.

Les pastilles obtenues sont placées dans un creuset en alumine et mettez-le au four à 1100°C pendant 2h avec vitesse de chauffe de 5°C/min . (Figure III.10)



Figure III.10 : Frittage des pastilles obtenues.

Toutes les étapes de travail sont regroupées sur l'organigramme suivant :

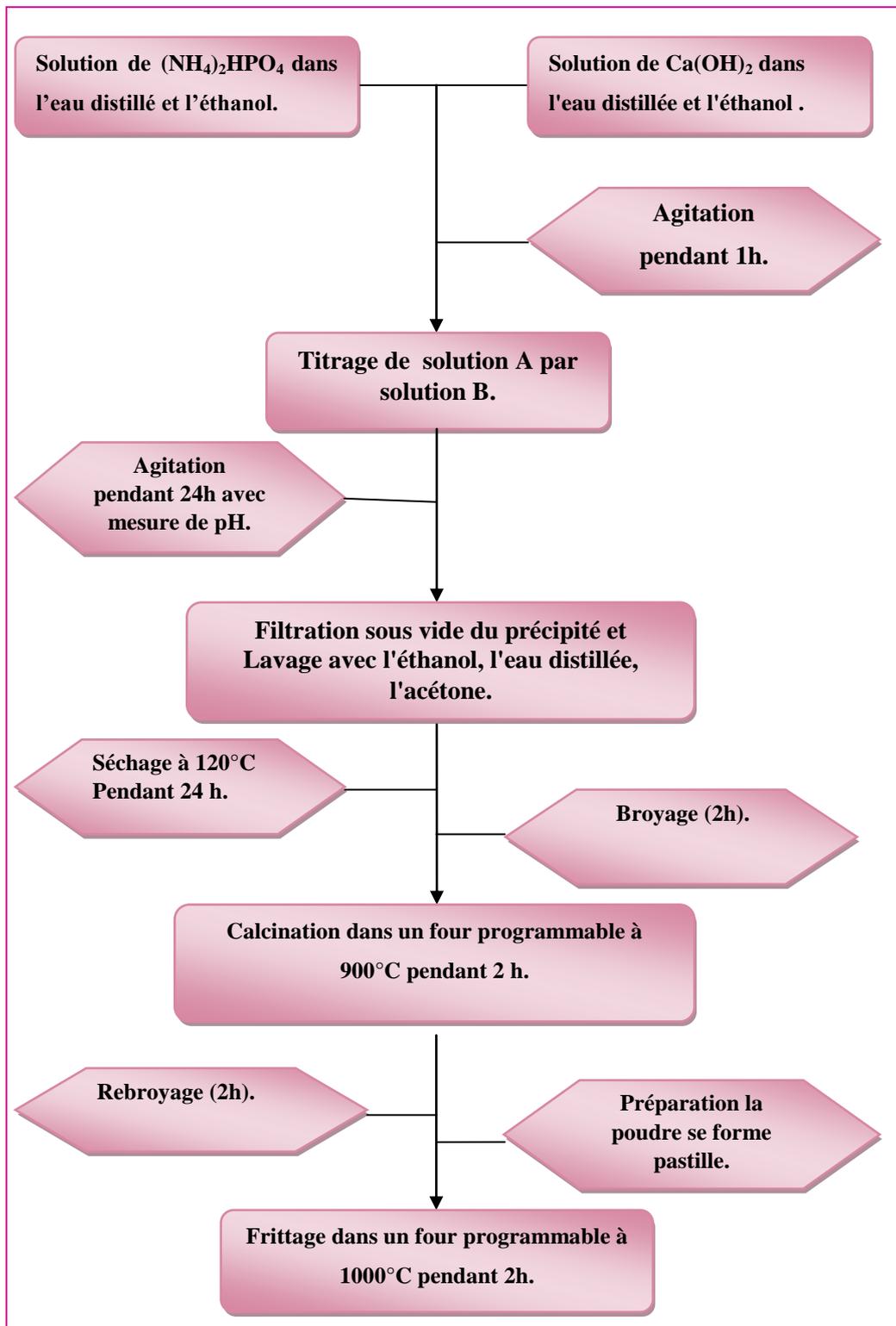


Figure III. 11 : schéma représentant les étapes de préparation de l'hydroxyapatite.

B. Hydroxyapatite naturel

L'utilisation de l'hydroxyapatite « HAP » extrait à partir de sources naturel « os de bovins » peut être considérée comme un processus écologique.

Les os ont été nettoyés et laver par un mélange d'eau et Isis et l'eau de javel et sécher à l'air. Puis l'os a été coupé d'abord en petits morceaux avant traité par le chalumeau pour éliminer les composants indésirables tels que moelle osseuse située à l'intérieur de l'os. Les os traités par le chalumeau sont ensuite réduits en poudre à l'aide d'un mortier et pilon. (Figure III.12)

La poudre des os a été calcinée à A800 °C avec vitesse de chauffe 5°C/min pendant 3h.

La poudre blanche ainsi obtenue est l'hydroxyapatite « HAP » naturel [1].



Figure III. 12 : Les étapes d'extraction de l'HAP naturel [1].

La poudre obtenus est compactée sous forme de pastilles de masse de 1g à l'aide d'une presse Hydraulique puis ils sont placés dans un creuset en alumine et subit un traitement thermique au four à 1100°C pendant 2h avec vitesse de chauffe de 5°C/min.

III.1.3. Réalisation des composites à base de l'hydroxyapatite et polyéthylène HAP/PE

Le tableau III.5 représente le pourcentage des constituants de composites réalisés à base de PE et HAP.

Tableau III.5 : Les pourcentages de différentes compositions PE/HAP réalisés.

Matière première	Pourcentage (%)				
	100	95	90	85	80
PE %	100	95	90	85	80
HAP%	0	5	10	15	20

La matière première (mélange de HAP et le PE) a été entrée dans une extrudeuse monovis cylindre chauffé aux 3 températures à 120°C, 125°C et 130°C et avec vitesse de chauffe de 35°C/min. Les composites PE/HAP sont récupérés sous forme des bandes.

Le moulage a été réalisé grâce à une presse thermique, sous forme de 4 plaques carrées de démentions de 15 cm, On réalise le Chauffage à l'intérieur de cette presse pendant 15 min à température T=120°C et pression a 0bar [1].

III.2. Les techniques de caractérisation

II.2.1. Mesure de la densité

Pour la mesure de la densité, la poudre synthétisée est compactée sous forme de pastilles de masse de 1g à l'aide d'une presse hydraulique à une pression de 4000Kg/cm² avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles. (Figure III.13).

On fait les mesures avant et après traitement thermique (calcination et frittage).



Figure III.13 : préparation des pastilles pour la mesure de densité.

III.2.2. Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les échantillons à analyser sont préparés sous forme des pastilles.

À l'aide d'une balance électronique, nous peson une masse de 200mg de sel KBr préalablement broyés dans un mortier et déshydraté avec une masse de 1mg d'hydroxyapatite synthétique. Ensuite, nous avons analysé le solide avec du sel de KBr pour obtenir une poudre homogène. À l'aide d'un moule à pastiller et d'une presse hydraulique, la poudre est soumise sous l'effet de la pression 300Kg /cm².on obtient une pastille (13 mm) homogène et translucide que l'on pourra analyser directement. (Figure III.14).



Figure III.14 : Préparation de pastille pour analyser par infrarouge.

L'appareil utilisé est de mark SHIMADZU FTIR-8400S PC (Figure III.15)



Figure III. 15 : L'appareil est de mark **SHIMADZU FTIR-8400S PC**.

III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse des phases cristallines présentes au sein des poudres est effectuée par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes sont acquis avec la radiation $K\alpha$ du cuivre sur un diffractomètre $\theta/2\theta$ Siemens D 5000. Les clichés DRX sont enregistrés dans l'intervalle $00-70^\circ$ (en 2θ) avec un pas compris entre $0,01$ et $0,04^\circ$ et des temps de comptage compris entre 2 et 10 s.

Les échantillons analysés sont présentés sous forme de poudres (Figure III.16).

L'appareil utilisé est de mark RIGAKU MINIFLEX 600 (Figure III.17)



Figure III. 16 : les échantillons pour DRX.



Figure III. 17 : L'appareil mark RIGAKU MINIFLEX 600.

III.2.4 Etude de vieillissement thermique des composites HAP/PE

Nous pesons les plaques de mélange avant et après la mise dans l'étuve à une température de 80°C pendant une semaine. (Figure III.18)

Tableau III.6 : la masse des plaques avant et après traitement thermique.

PE/HA	m (g) avant	m(g) après
100	0.6075	0.6072
95 /5	1.0029	1.0023
90/10	1.0308	1.0306
85/15	0.9621	0.9613
80/20	0.8932	0.8926



Figure III.18 : Les plaques avant et après traitement thermique.

Référence Bibliographique

[1] Saifi, F. Latif, S. (2020). *Modification de la surface d'un biomatériau par greffage d'un polymère* [Mémoire de master, Université de Biskra].

Chapitre IV

Interprétations des résultats expérimentaux

Chapitre IV

Nous présentons dans ce chapitre les différents résultats des analyses que nous avons effectuée sur la poudre d'hydroxyapatite et ses composites.

La caractérisation des poudres d'hydroxyapatite et des matériaux hybrides HA/PE obtenus est faite principalement par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la densité et le vieillissement thermique.

IV.1. Etude structurale par diffraction des rayons X « DRX »

L'analyse des phases cristallines présentes au sein des poudres est effectuée par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes sont acquis avec la radiation $K\alpha$ du cuivre sur un diffractomètre $\theta/2\theta$ Siemens D 5000. Les clichés DRX sont enregistrés dans l'intervalle $00-70^\circ$ (en 2θ) avec un pas compris entre $0,01$ et $0,04^\circ$ et des temps de comptage compris entre 2 et 10 s en fonction des informations requises. Les phases sont identifiées par comparaison avec les références du fichier A.S.T.M.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre HA synthétisée calcinée à 900°C pendant 2 heures sous air (poudre brute) est présenté sur la **Figure IV.1**. Le profil est caractéristique d'une phase apatitique (**PDF n°98-015-1414**). Aucune phase secondaire cristalline n'est détectée. Les pics de diffraction sont fins ce qui révèle une grande cristallinité des poudres et/ou la petite taille des cristallites.

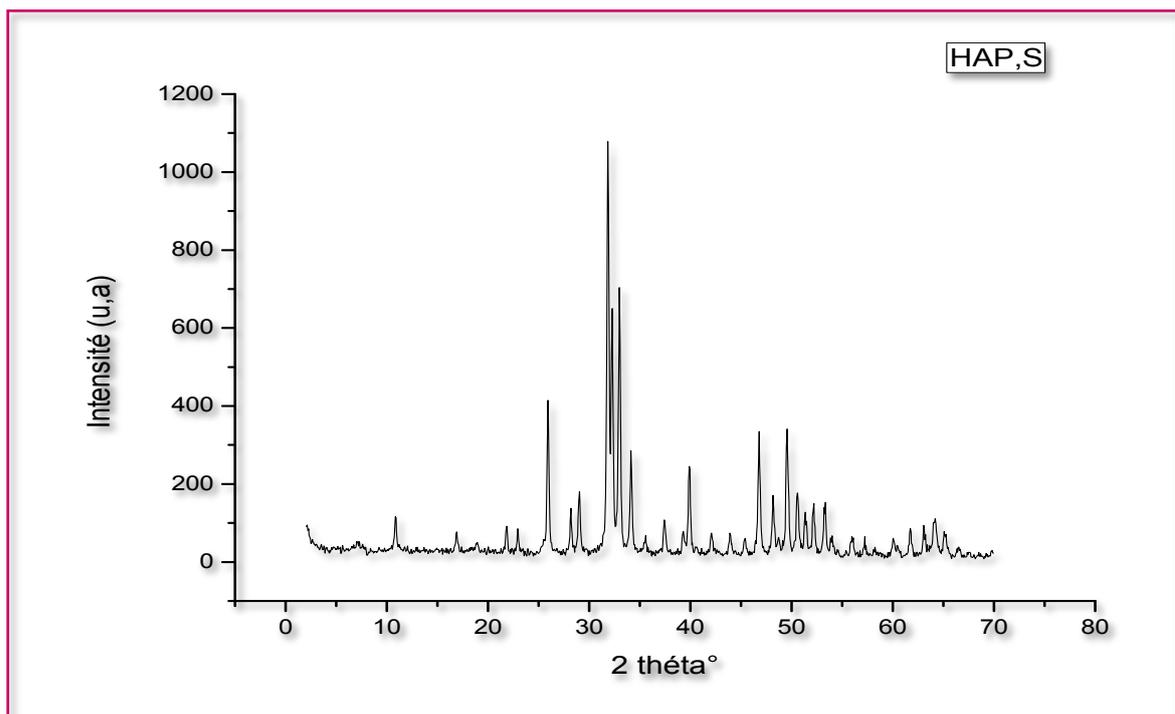


Figure IV.1 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite synthétique.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre HA naturel calcinée à 900°C pendant 2 heures sous air (poudre brute) est présenté sur la **Figure VI.2**.

En comparant les trois raies les plus intenses avec celle de la base des données des fichiers A.S.T.M nous constatons que la carte la plus appropriée de notre échantillon est

celle numérotée plus intenses situées à : ($2\theta=31,766^\circ, 32,195^\circ, 32,897^\circ$). Cette carte représente la détermination des angles 2θ permet de trouver les distances réticulaires, et ainsi déduire les phases minérales présentes par comparaison aux fiches ASTM (American Society for Testing Materials) du journal JCPDS (journal of compound Powder diffraction society) (voir annexe).

L'identification des pics des diagrammes en question de l'hydroxyapatite. Nous avons constaté l'existence de la phase (apatite) : la carte N° (98-015-1414) est la plus appropriée entre plusieurs d'autres, dont la structure est hexagonale avec les paramètres du réseau suivants : ($a=b=9,3980 \text{ \AA}, c=6,8680 \text{ \AA}$), groupe d'espace: P_{63}/m .

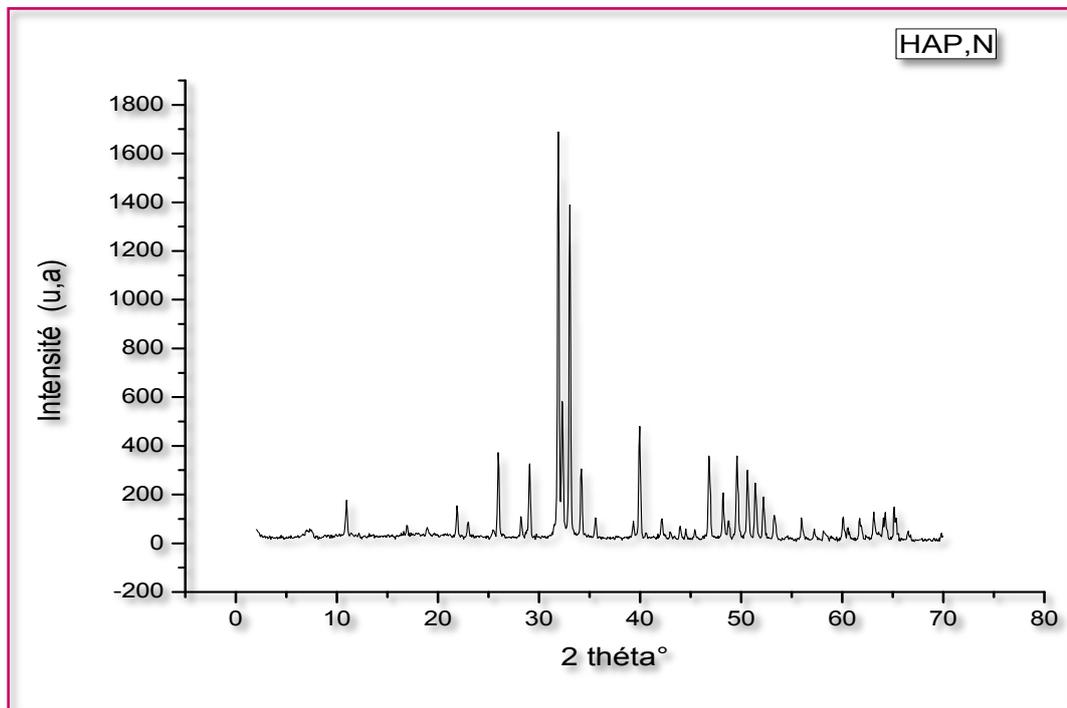


Figure IV.2 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite Naturel.

Alors on peut dire d'après les spectres DRX, que nous avons élaboré un biocéramique (l'hydroxyapatite) de même comportement structurale que l'hydroxyapatite naturel extraite à partir d'os bovine.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre HA naturel fritté à 1100°C est représenté sur figure VI.3, et celui de HA synthétique fritté à même température est donné sur la **figure VI.4**.

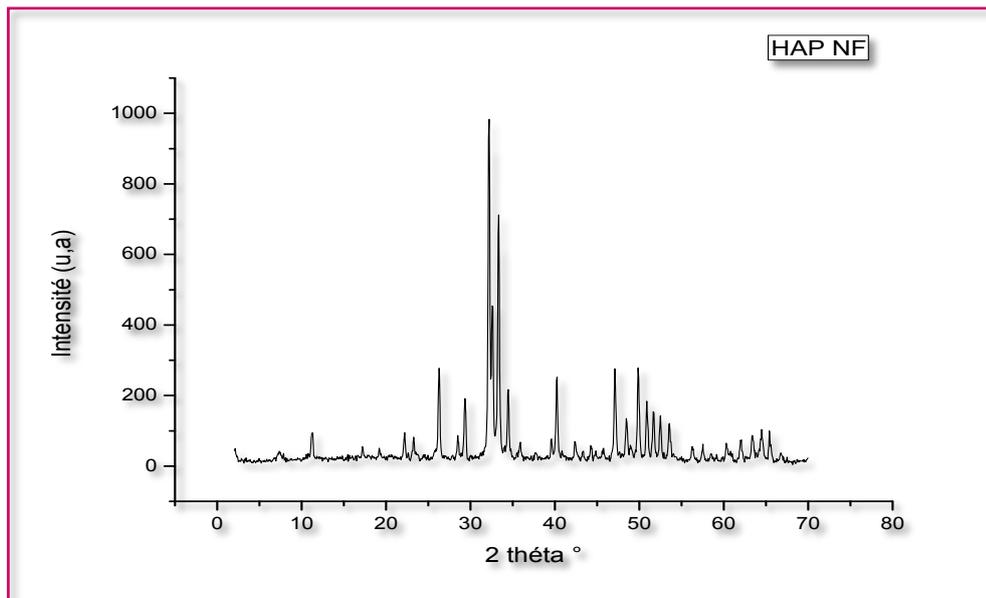


Figure IV.3 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite Naturel Après le Frittage.

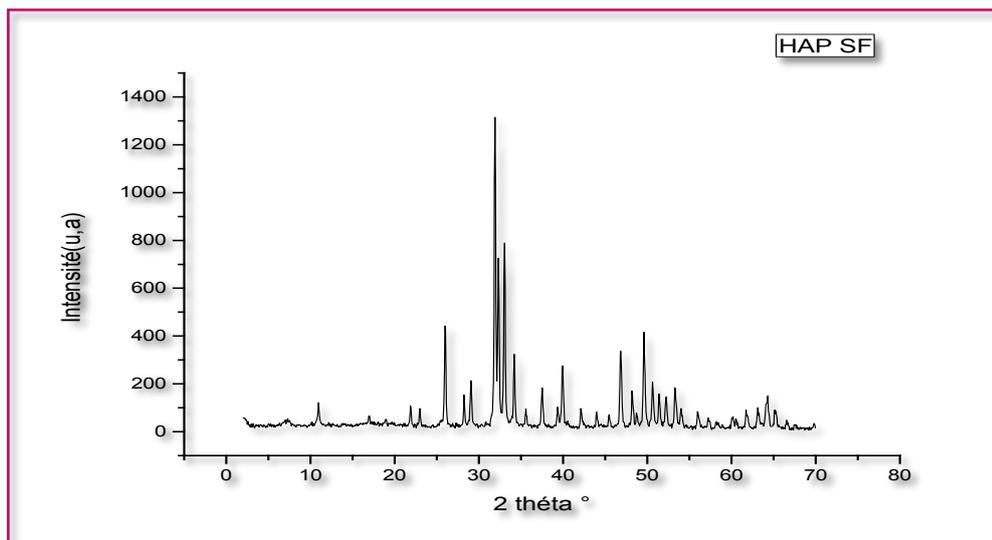


Figure IV.4 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite synthétique Après le Frittage.

D'après ces deux spectres (figure VI.3 et VI.4), on constate l'existence la structure apatite avec une grande cristallinité sans l'existence des impuretés.

IV.2. Etude spectroscopique par infrarouge « IRTF »

L'ensemble des spectres obtenus sont présentés sur les **figures IV.5, IV.6, IV.7, IV.8.**

La figure IV.5 représente le spectre IR de la poudre d'hydroxyapatite, il confirme la formation de l'hydroxyapatite contenant les bandes P-O et O-H des groupements

phosphates et hydroxyles constitutifs de l'hydroxyapatite. Nous observons une bande à 1073 cm^{-1} correspondant au mode vibrationnel ν_3 des ions PO_4^{3-} tétraédrique et une bande à 565 cm^{-1} correspondant à la vibration d'allongement symétrique ν_4 de la liaison P-O des ions PO_4^{3-} [1,2].

En outre, nous observons une large bande entre $3011\text{-}3688\text{ cm}^{-1}$ et une autre de faible intensité à 1653 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles des ions OH^- de la molécule d'eau [3,4]. Et aussi de nouvelles bandes à 876 cm^{-1} qui correspondent aux modes vibrationnels ν_2 des carbonates. Par ailleurs, la bande d'absorption caractéristique aux fréquences de vibration des ions OH^- du réseau apatitique est située à 602 cm^{-1} .

Les spectres IR des poudres sont principalement caractérisés par les bandes associées à une structure apatitique. Nous constatons que les spectres IR de l'hydroxyapatite synthétique décèlent les mêmes bandes d'absorption avec une légère déformation et une diminution de l'intensité par rapport à celle de l'hydroxyapatite bovines (naturel).

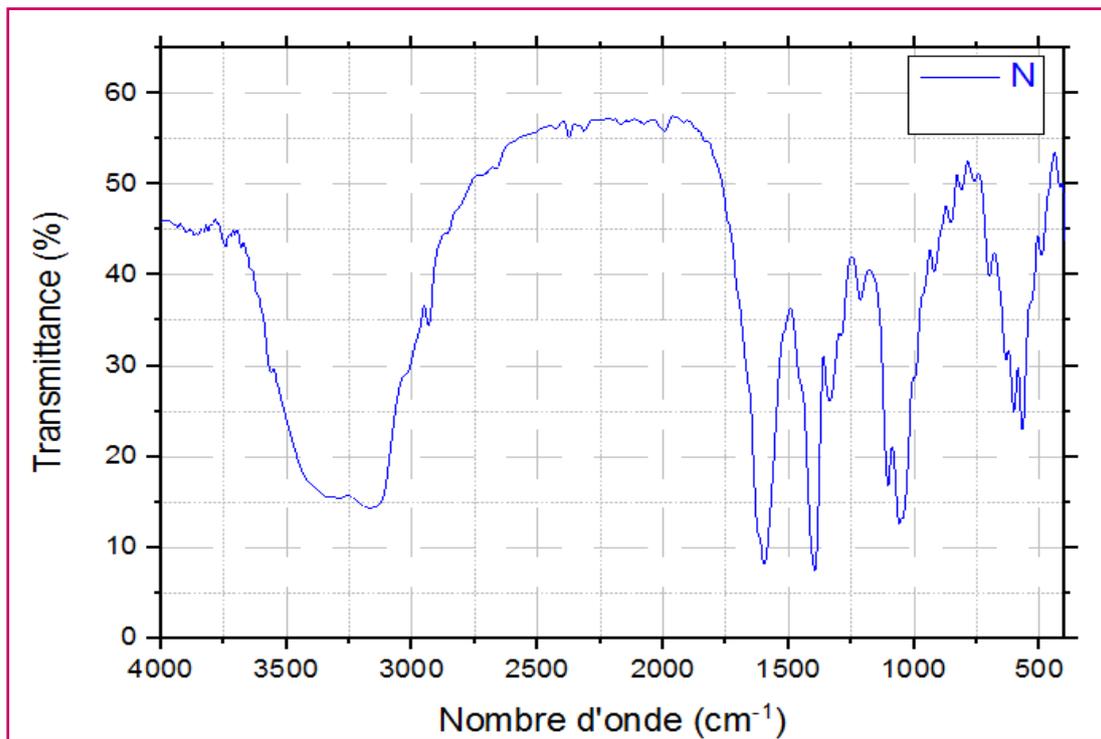


Figure IV.5 : Spectre IR pour HAP naturelle à $900\text{ }^\circ\text{C}$.

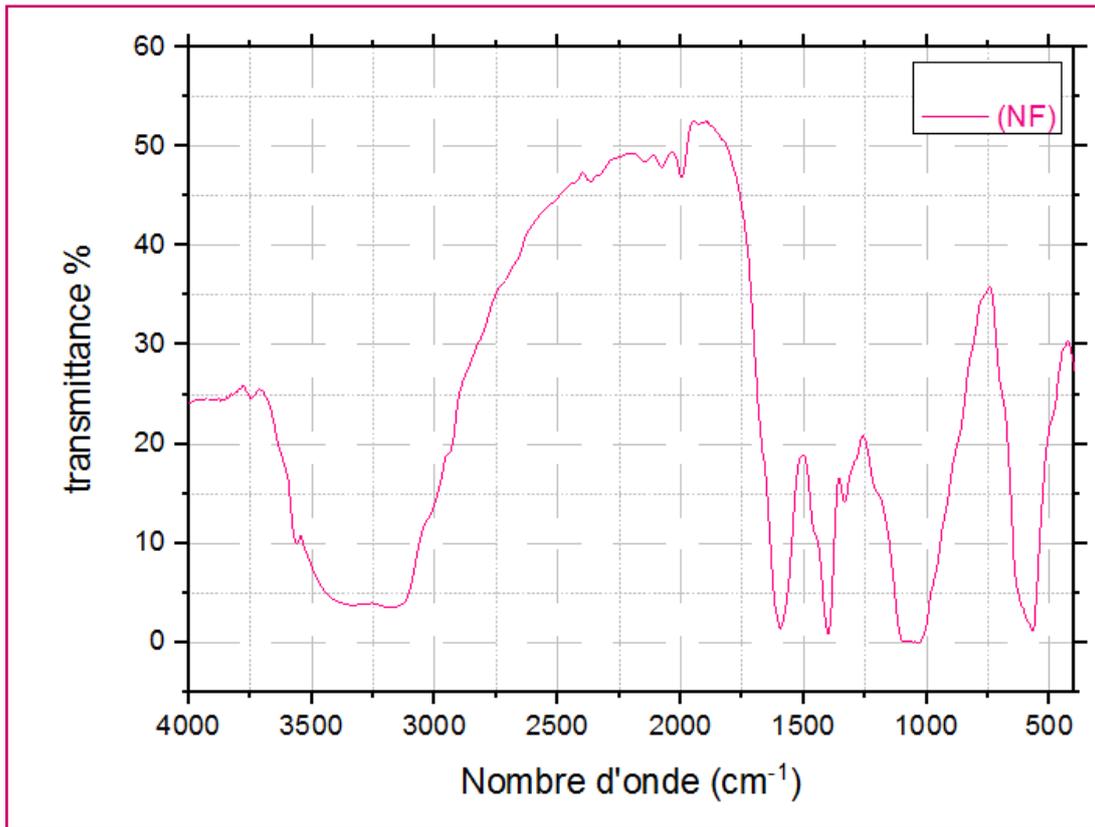


Figure IV.6 : Spectre IR pour HAP naturel à 1100 °C.

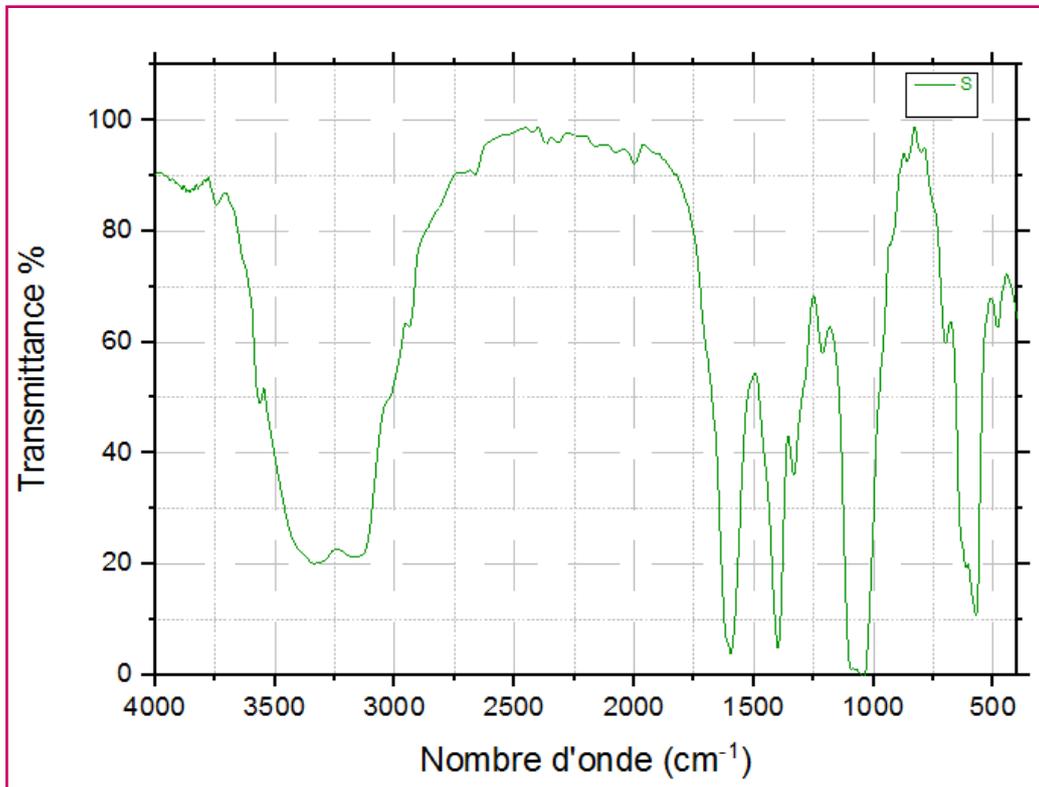


Figure IV.7 : Spectre IR pour HAP synthétique à 900 °C.

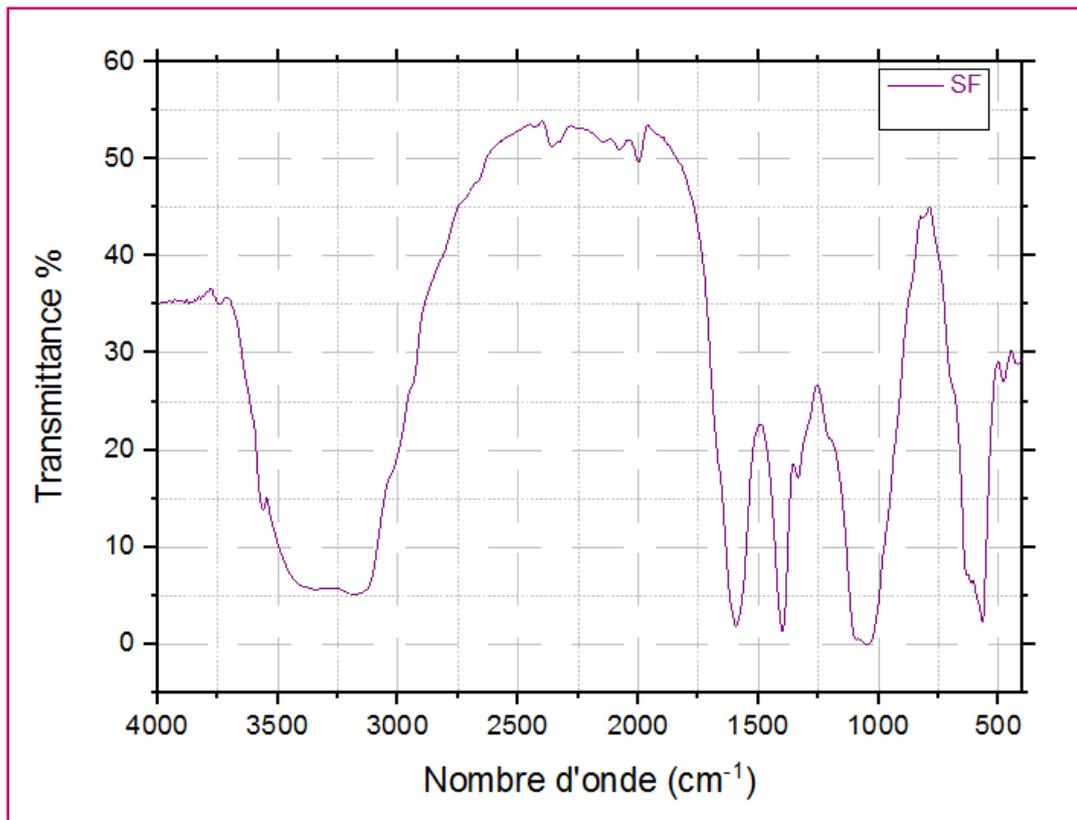


Figure IV.8 : Spectre IR pour HAP Synthétique à 1100 °C.

La comparaison entre les spectres IR de l'hydroxyapatite naturel et synthétique pendant la calcination et le frittage (figure IV.9 et IV.10) nous montre l'évolution de l'hydroxyapatite en fonction de la température. Tous les spectres IR des poudres sont principalement caractérisés par les bandes associées à une structure apatitique. Nous constatons que malgré la variation de la température, les spectres IR décèlent les mêmes bandes d'absorption avec une légère déformation et une augmentation de l'intensité.

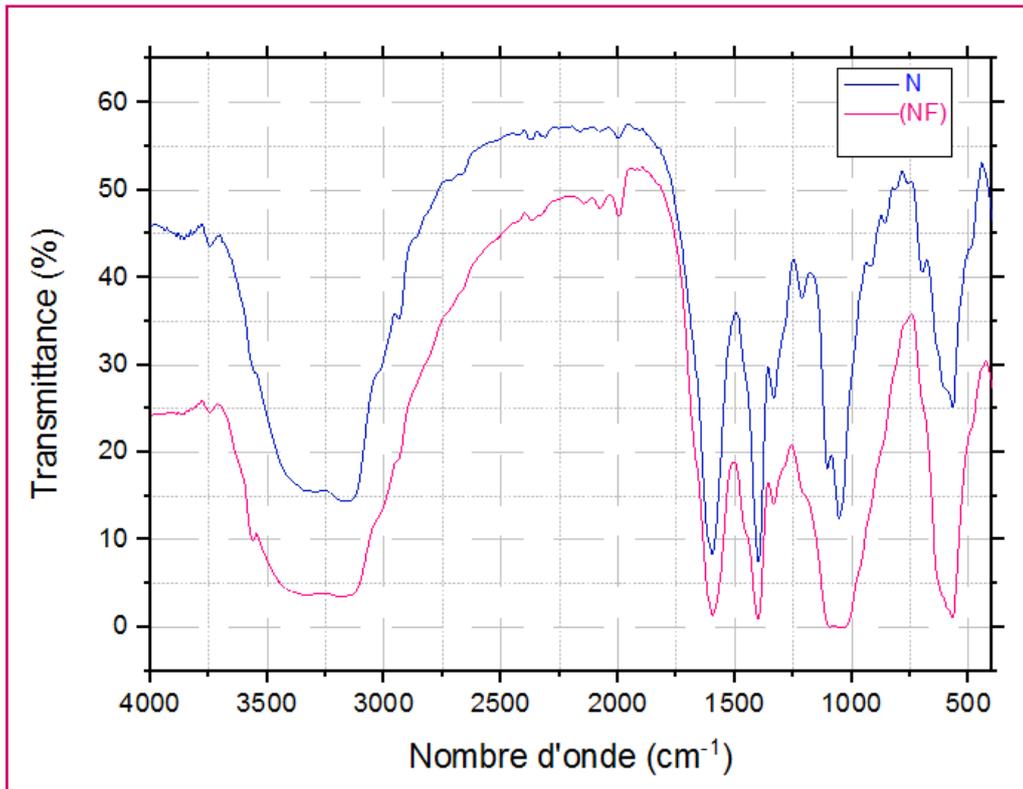


Figure IV.9 : Spectre IR pour HAP naturel à 900 et 1100 °C.

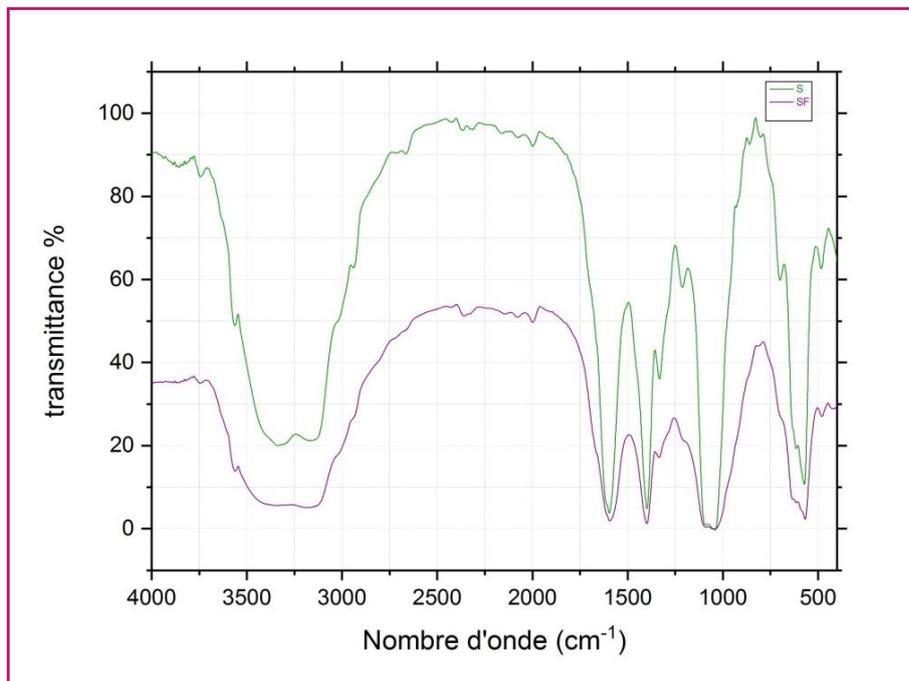


Figure IV.10 : Spectre IR pour HAP Synthétique à 900 et 1100 °C.

IV.3. Caractérisation Physique

IV.3.1. Mesure de La densité

Les résultats obtenus sont regroupés sur les tableaux suivant : IV.1 et IV.2

Tableau IV.1 : démontions de pastille et calcul de densité « HA synthétique ».

HA synthétique	La masse (g)	L'épaisseur (mm)	Le diamètre (mm)	La densité (g/cm ³)
Avant la calcination	0.9957	3.69	13.08	2.0081
Après la calcination	0.9951	3.61	12.93	2.0993
Avant le Frittage	0.9942	3.64	12.98	2.0641
Après le frittage	0.9678	3.41	11.91	2.5475

Tableau IV.2 : démontions de pastille et calcul de densité « HA naturel».

HA naturel	La masse (g)	L'épaisseur (mm)	Le diamètre (mm)	La densité (g/cm ³)
Avant la calcination	0.9937	2.85	13.07	2.5987
Après la calcination	0.9856	2.85	12.92	2.6378
Avant le Frittage	0.9962	2.97	12.98	2.5348
Après le frittage	0.9802	2.93	12.87	2.5715

Les températures calcination ainsi que le frittage influent directement sur la densité d'hydroxyapatite « HA » synthétique et naturel où on remarque une augmentation de la densité après chaque traitement thermique (calcination ou frittage), ce qu'est dû à la pression et température élevées pendant les traitements thermiques où l'étalement des corps grâce à la température affaiblie, les forces d'attraction entre les molécules en exposant puis lorsque ces molécules s'est comprimées par la pression gagnent leurs forces d'attraction entre eux et par conséquent la masse volumique augmente.

IV.3.2. Vieillessement thermique

Les compositions de mélange réalisées à base de HAP/PE ont été traitées thermiquement à température 80°C pendant une semaine. Le but de cette étude est de prévoir l'effet de greffage d'hydroxyapatite sur la surface de polyéthylène sur la perte de masse.

Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure IV.11.

D'après les résultats obtenus, on note le taux 10 % de HAP comme la meilleure composition avec la plus basse valeur de perte de masse.

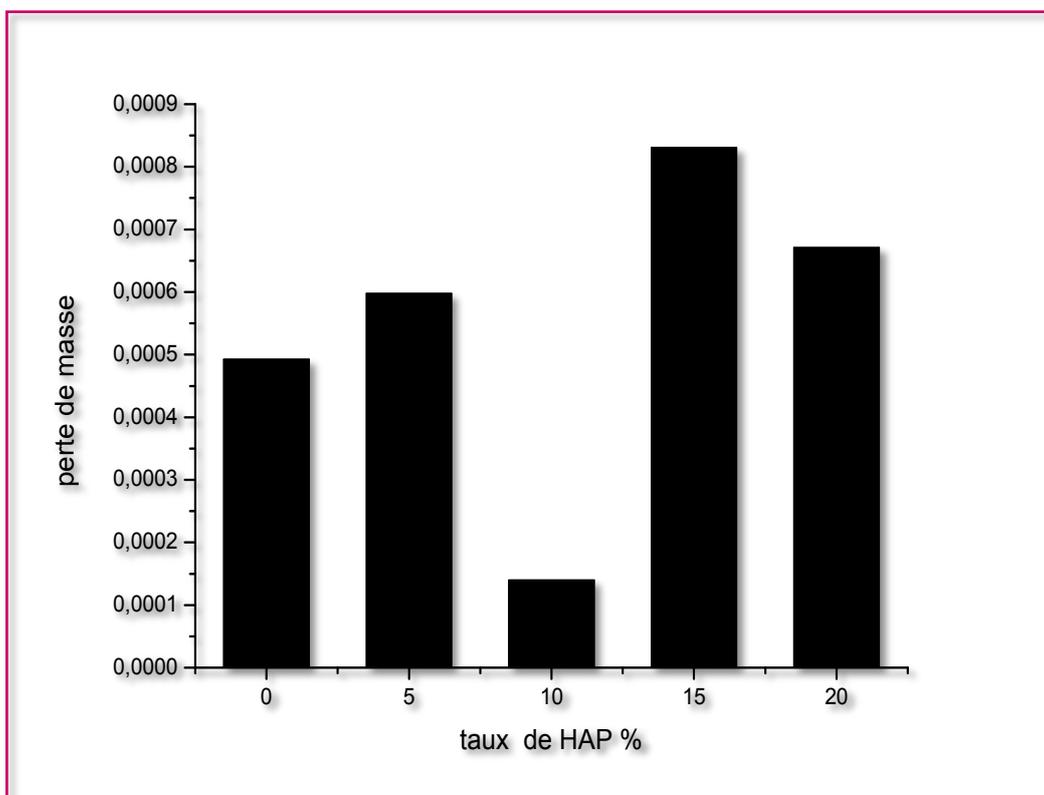


Figure IV.11 : Variation de la perte de masse des composites en fonction du taux de l'hydroxyapatite.

Références Bibliographiques

- [1] Leung, Y., Walters, M. A., & LeGeros, R. Z. (1990). Second derivative infrared spectra of hydroxyapatite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 46(10), 1453-1459.
- [2] Baddiel, C.B., Berry, E.E., (1966) . Spectra Structure Correlations in Hydroxy and Fluorapatite., *Spectrochim. Acta*. 22(8),1407-1416.
- [3] Nakamoto, K. : *John Wiley and Sons, New York*, (1978) .Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. , Chichester, Brisbane, Toronto . 3.
- [4] Legeros, R.Z., Bonel, G., Legros, R., (1978) .The unit-cell dimensions of human enamel apatite: effect of chloride ... The moisture content of *calcified tooth tissues*, Types of “H₂O” in human enamel and in precipitated apatites. *Calcif. Tissue Res.* (26), 111–118.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'hydroxyapatite (HA) est un biocéramique qui a été largement étudiée en raison de sa similitude chimique avec le composant minéral des os, de l'émail des dents et de la dentine. De plus, il est biocompatible, bioactif. Il est stable dans les fluides corporels, ce qui en fait une substance attractive et est principalement utilisé dans de nombreuses applications médicales.

L'objectif de ce travail est de préparer l'hydroxyapatite par la double décomposition et suivi en gardant le pH constant durant la synthèse, puis la comparaison de comportement structurale de l'hydroxyapatite élaboré avec celui naturel (extrait à partir de l'os de bovin).

Cette étude a été menée en deux parties essentielles :

- La première partie a été consacrée à la préparation des poudres d'hydroxyapatite par la méthode « double décomposition », qui consiste à mélanger deux produits chimiques en utilisant l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comme source de Ca, l'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ comme source de P, veillé et suivi des traitements thermiques de calcination à 900 et frittage à 1100 °C.
- La deuxième partie a été destinée à la caractérisation chimique de nos échantillons, par les méthodes d'analyses à savoir : DRX et IRTF et la caractérisation physique par mesure de la densité.
- En outre, nous avons mélangé l'hydroxyapatite avec le polyéthylène afin de prévoir l'effet de ce greffage sur la stabilité thermique du polyéthylène « étude de vieillissement thermique ».

Les résultats de ces caractérisations, nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

1. L'analyse par la DRX a montré que :

- ✓ Tous les diagrammes obtenus correspondent à celui de l'hydroxyapatite comme phase majoritaire, dans les deux cas (l'hydroxyapatite naturel et synthétique). en ce référent au fiche ASTM.
- ✓ L'existence de la structure apatite avec une grande cristallinité sans l'existence des impuretés.

2. L'analyse par IRTF a montré que:

- ✓ Les spectres IR de l'HAP synthétique présentent les bandes P-O et O-H des groupements phosphates et hydroxyles constitutifs de l'hydroxyapatite.
- ✓ Tous les spectres sont identiques (synthétique et naturel), confirment la présence des groupements caractéristiques de l'hydroxyapatite, sans l'existence des impuretés.

3. A travers la mesure de densité du matériau hydroxyapatite élaboré, on constate que la densité augmente après le traitement thermique (calcination et frittage).

4. le mélangeage de l'hydroxyapatite avec le polyéthylène entraîne une certaine stabilité thermique de PE, le taux (10% de HAP est le meilleur avec la plus basse perte de masse).

En conclusion, on peut dire que la structure et la composition de l'hydroxyapatite élaborée est semblable à celui naturel alors l'hydroxyapatite HAP est un sujet important pour le développement de la technologie des biomatériaux (application médicale).

Résumé

L'hydroxyapatite est une substance d'une grande importance dans de nombreuses applications, notamment dans le domaine médical. L'objectif de ce travail est de préparer l'hydroxyapatite en laboratoire par la double décomposition et à l'aide d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et le phosphate de diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et de la comparer à l'hydroxyapatite naturelle extraite d'os de bovin. D'après les résultats obtenus à partir des techniques de caractérisation structurale et morphologique par la spectroscopie IRTF et de la diffraction des rayons X, l'hydroxyapatite élaboré est similaire à celui naturel et peut être utilisée comme substitut osseux.

Mots clés : *hydroxyapatite, substitut osseux, spectroscopie IRTF, DRX.*

Abstract

Hydroxyapatite is a substance of great importance in many applications, especially in the medical field. The objective of this work is to prepare hydroxyapatite in the laboratory by double decomposition using calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and diammonium phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and compare it to natural hydroxyapatite extracted from bovine bones. According to the results obtained with the structural and morphological characterization techniques of IRTF spectroscopy, X-ray and diffraction, the elaborated hydroxyapatite is similar to its natural equivalent and can be used as a bone substitute.

Key words : *hydroxyapatite, bone substitutes, IRTF spectroscopy, XRD.*

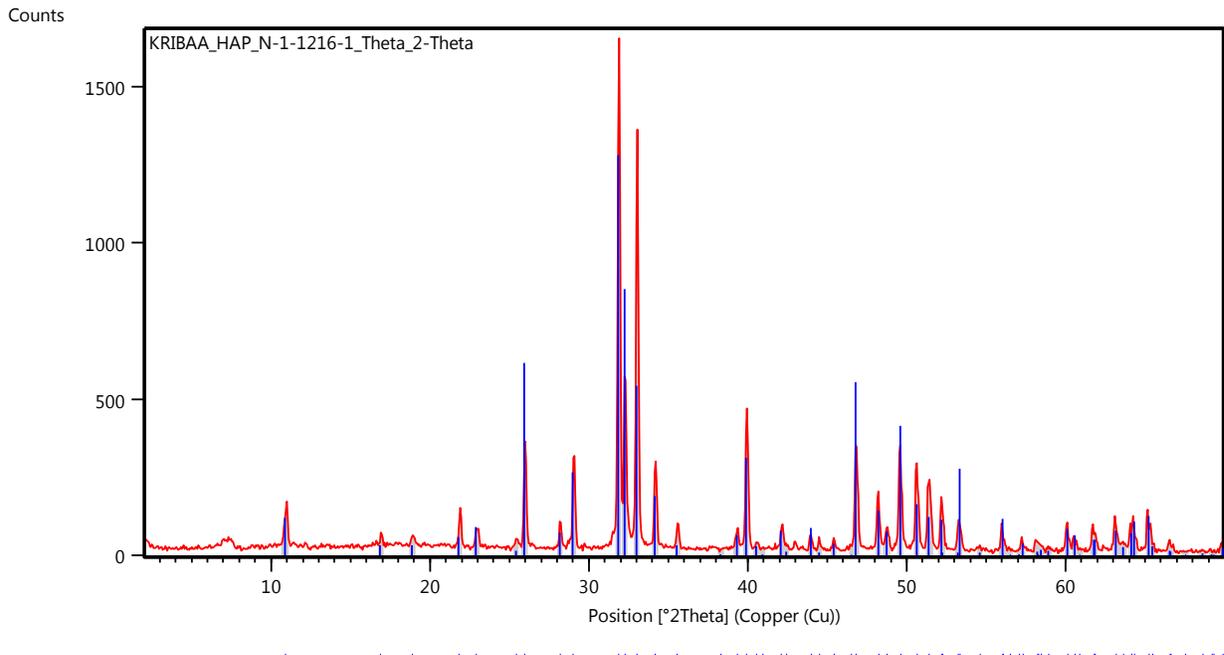
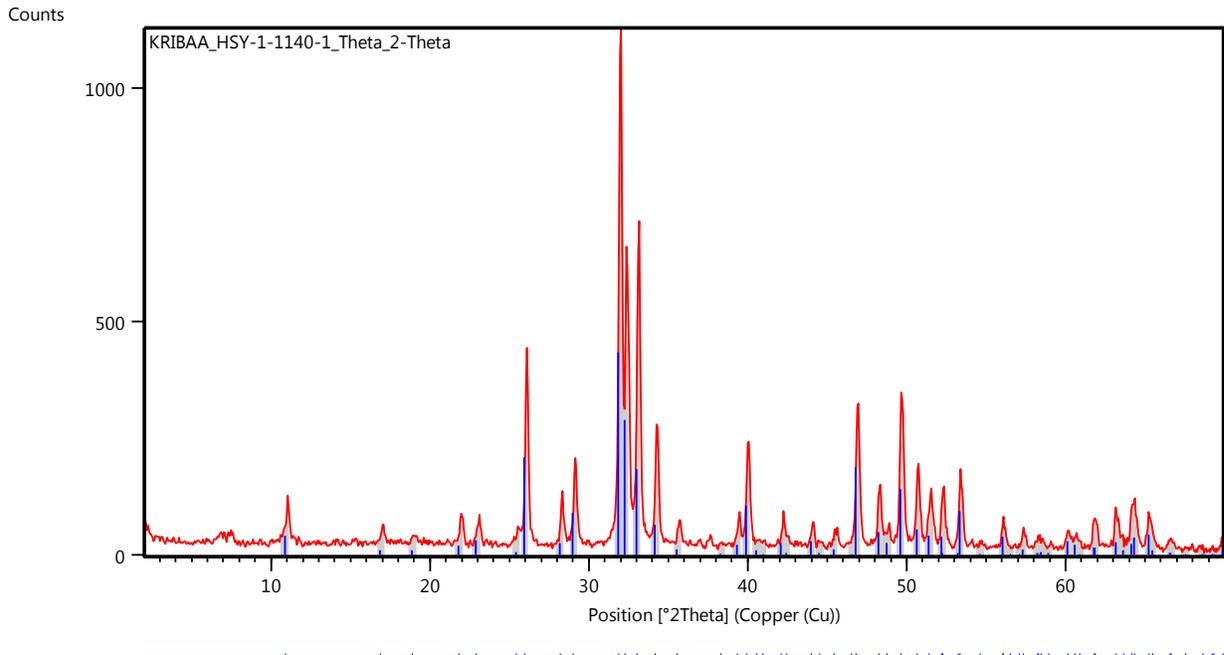
ملخص

هيدروكسيباتيت مادة ذات أهمية كبيرة في العديد من التطبيقات خاصة المجال الطبي، الهدف من هذا العمل هو تحضير هيدروكسيباتيت في المخبر عن طريق التخلل المزدوج باستخدام هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ وثنائي الفوسفات الأمونيوم $(NH_4)_2HPO_4$ ومقارنته بالهيدروكسيباتيت الطبيعي المستخلص من عظام البقر و وفقا للنتائج المتحصل عليها من تقنيات التوصيف البنيوي والمورفولوجي للتحليل الطيفي وحيود الأشعة السينية ان هيدروكسيباتيت المحضر مخبريا مماثل لنظيره الطبيعي ويمكن استخدامه كبديل للعظام.

الكلمات المفتاحية : هيدروكسيباتيت، بدائل العظام ، مطيافية *IRTF*، الأشعة السينية.

Annexe

ANNEXE



Name and formula

Reference code: 98-015-1414

Mineral name: Apatite-(CaOH)

Compound name: Apatite-(CaOH)

Common name: Apatite-(CaOH)

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): 9,3980
 b (Å): 9,3980
 c (Å): 6,8680
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 3,18
 Volume of cell (10⁶ pm³): 525,33
 Z: 2,00

RIR: 1,12

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
 User Mineral
 Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/10/2006
 Modification Date: 30/12/1899
 Original ICSD space group: P63/M. A combination of maximum entropy with Rietveld methods is applied for refinement. The coordinates are those given in the paper but the atomic distances do not agree with those calculated during testing. The coordinates are probably correct.. X-ray diffraction (powder)
 Structure type: Ca₅(PO₄)₃F. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied
 Compound with mineral name: Apatite-(CaOH)
 Structure type: Ca₅(PO₄)₃F
 Recording date: 10/1/2006
 Mineral origin: synthetic
 ANX formula: A3B5X13

ANNEXE

Z: 2
Calculated density: 3.18
R value: 0.0075
Pearson code: hP44
Wyckoff code: i h4 f e
Structure TIDY: TRANS Origin 0 0 1/2
Publication title: Synthesis and crystal phase evaluation of hydroxylapatite using the Rietveld -
maximum entropy method
ICSD collection code: 151414
Structure: Ca₅(PO₄)₃F
Chemical Name: Pentacalcium Tris(phosphate(V)) Hydroxide
Second Chemical Formula: Ca₅ (P O₄)₃ (O H)

References

Structure: Martinez Manent, S.;da Costa, E.;Ferreira Borges,
C.P.;Tebcherani, S.M.;dos Santos Utuni, V.H.;Weber,
C.;Paiva-Santos, C.O.;da Silva, J.C.Z.;de Andrade, A.V.C.,
Ceramic Engineering and Science Proceedings, **25**, 639 - 645,
(2004)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8,13891	10,862	9,4
2	1	0	1	5,24890	16,878	2,5
3	1	1	0	4,69900	18,870	2,5
4	0	2	0	4,06945	21,823	4,6
5	1	1	1	3,87816	22,913	7,2
6	0	2	1	3,50102	25,421	1,2
7	0	0	2	3,43400	25,925	48,2
8	0	1	2	3,16391	28,182	5,7
9	1	2	0	3,07622	29,003	20,7
10	1	2	1	2,80746	31,850	100,0
11	1	1	2	2,77255	32,262	66,7
12	0	3	0	2,71297	32,990	42,5
13	0	2	2	2,62445	34,136	14,8
14	3	0	1	2,52324	35,550	2,6
15	2	2	0	2,34950	38,278	0,3
16	1	2	2	2,29130	39,289	5,1
17	3	1	0	2,25733	39,905	24,5
18	2	2	1	2,22302	40,548	2,2
19	0	1	3	2,20381	40,917	0,2
20	3	1	1	2,14447	42,103	6,1
21	0	3	2	2,12878	42,428	0,9
22	1	1	3	2,05807	43,960	6,9
23	0	4	0	2,03473	44,491	0,8

ANNEXE

24	2	0	3	1,99527	45,419	2,9
25	0	4	1	1,95091	46,512	0,1
26	2	2	2	1,93908	46,813	43,3
27	3	1	2	1,88628	48,205	11,1
28	3	2	0	1,86719	48,730	5,9
29	1	2	3	1,83656	49,597	32,3
30	2	3	1	1,80179	50,620	12,7
31	4	1	0	1,77605	51,407	9,6
32	0	4	2	1,75051	52,213	8,9
33	0	3	3	1,74963	52,241	0,8
34	1	4	1	1,71949	53,228	0,8
35	0	0	4	1,71700	53,312	21,7
36	0	1	4	1,68002	54,581	0,6
37	2	3	2	1,64038	56,015	9,1
38	2	2	3	1,63966	56,042	0,0
39	0	5	0	1,62778	56,487	0,1
40	1	1	4	1,61271	57,063	0,2
41	1	3	3	1,60737	57,270	2,9
42	5	0	1	1,58390	58,199	1,0
43	0	2	4	1,58195	58,278	0,2
44	1	4	2	1,57755	58,456	1,4
45	3	3	0	1,56633	58,916	1,1
46	4	2	0	1,53811	60,107	6,7
47	3	3	1	1,52712	60,585	5,1
48	4	0	3	1,52085	60,861	0,0
49	4	2	1	1,50093	61,756	3,8
50	2	1	4	1,49927	61,832	3,8
51	5	0	2	1,47090	63,161	6,2
52	1	5	0	1,46179	63,600	2,1
53	0	3	4	1,45085	64,137	5,5
54	2	3	3	1,44695	64,330	8,4
55	1	5	1	1,42976	65,199	9,8
56	3	3	2	1,42509	65,439	2,4
57	2	4	2	1,40373	66,563	1,1
58	4	1	3	1,40328	66,587	1,0
59	2	2	4	1,38627	67,513	0,0
60	1	3	4	1,36659	68,619	0,5
61	0	6	0	1,35648	69,203	0,2
62	0	1	5	1,35445	69,322	0,0
63	1	5	2	1,34500	69,879	1,9
64	3	4	0	1,33803	70,297	0,4
65	0	6	1	1,33078	70,737	0,0
66	0	5	3	1,32662	70,992	0,2
67	1	1	5	1,31843	71,501	0,3
68	3	4	1	1,31334	71,821	5,5
69	4	0	4	1,31223	71,891	0,3
70	2	5	0	1,30327	72,463	3,9

ANNEXE

71	2	0	5	1,30146	72,580	0,2
72	3	3	3	1,29272	73,150	0,3
73	2	5	1	1,28042	73,969	2,2
74	4	2	3	1,27672	74,220	5,1
75	3	2	4	1,26387	75,103	1,7
76	0	6	2	1,26162	75,261	0,8
77	1	2	5	1,25424	75,781	5,3
78	4	3	2	1,24673	76,319	3,7
79	1	6	0	1,24117	76,723	1,8
80	4	1	4	1,23445	77,218	5,5
81	1	5	3	1,23205	77,396	5,5
82	3	0	5	1,22548	77,890	0,1
83	6	1	1	1,22139	78,200	0,7
84	5	2	2	1,21847	78,423	8,1
85	2	2	5	1,18581	81,022	0,4
86	0	5	4	1,18130	81,397	0,4
87	4	4	0	1,17475	81,948	3,0
88	3	1	5	1,17343	82,060	0,6
89	6	1	2	1,16727	82,587	0,9
90	6	0	3	1,16701	82,610	0,0
91	5	3	0	1,16270	82,983	0,6
92	4	4	1	1,15793	83,401	1,4
93	3	3	4	1,15717	83,468	1,0
94	3	4	3	1,15519	83,643	5,4
95	3	5	1	1,14639	84,433	0,1
96	4	2	4	1,14565	84,500	3,5
97	0	0	6	1,14467	84,590	2,2
98	0	4	5	1,13847	85,159	0,0
99	1	0	6	1,13351	85,620	0,2
100	2	5	3	1,13260	85,705	1,7
101	6	2	0	1,12866	86,077	0,3
102	2	6	1	1,11372	87,521	0,1
103	1	5	4	1,11305	87,587	3,5
104	1	1	6	1,11214	87,677	5,7
105	4	4	2	1,11151	87,739	0,6
106	3	2	5	1,10645	88,244	2,5
107	2	0	6	1,10190	88,704	0,1
108	3	5	2	1,10129	88,766	4,2
109	6	1	3	1,09113	89,815	0,6

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	H1	H	0,00000	0,00000	0,05100	1,7680	0,5000	4e
2	O1	O	0,00000	0,00000	0,20500	1,6630	0,5000	4e
3	O2	O	0,34300	0,08560	0,06900	1,2420	1,0000	12i

ANNEXE

4	O3	O	0,58860	0,12500	0,25000	1,1410	1,0000	6h
5	O4	O	0,15850	0,48500	0,25000	0,5910	1,0000	6h
6	P1	P	0,39950	0,03050	0,25000	1,0010	1,0000	6h
7	CA1	Ca	0,24590	0,25430	0,25000	0,6650	1,0000	6h
8	CA2	Ca	0,33333	0,66667	0,00260	0,8790	1,0000	4f

Stick Pattern

