

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES.

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE.

N° :



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE.

FILIERE : PHYSIQUE.

OPTION : SCIENCES DES MATERIAUX.

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par : Kherifi Djelel

Intitulé

Synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel

Soutenu le 01/06/2017 devant le jury composé de :

Hraiz Menad	MCA	Université de M'sila	Président
Mezahi Fatima Zohra	MCB	Université de M'sila	Rapporteur
Azzeddine Hiba	MCA	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016 / 2017

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie Allah le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté, la patience et la santé durant toutes ces années d'étude et que grâce à lui ce travail a peut-être réalisé.

Je tiens en premier à exprimer ma profonde et sincère gratitude envers Dr. Fatima Zohra Mezahi, maitre de conférences à l'université de M'sila d'avoir proposée, dirigée et suivie ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Hraiz Menad, maitre de conférences à l'université de M'sila, d'avoir accepté de faire partie du Président et d'examiner ce mémoire.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame Azzeddine Hiba, maitre de conférences à l'université de M'sila, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce mémoire.

Un grand remerciement aussi à mes parents, ma famille.


Je remercie ensuite tous les enseignants de département Physique et les responsables des laboratoires chimiques.

Je remercie mes amis spécialement groupe physique de solide surtout

Jaki, Zafi, Kaidi et Amina raghdi.

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement et à l'impression de ce manuscrit.

Djelel kherifi




*A cœur vaillant rien d'impossible
A conscience tranquille tout est accessible
Quand il y a la soif d'apprendre
Tout vient à point à qui sait attendre
Quand il y a le souci de réaliser un dessein
Tout devient facile pour arriver à nos fins
Malgré les obstacles qui s'opposent
En dépit des difficultés qui s'interposent
Ils représentent la lumière de notre existence
L'étoile brillante de notre réjouissance*

Je Dédie ce Travail à :

Ma Très Chère Mère

Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.





Mon Cher Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

*À la Rose de notre maison ma chère sœur **Sarah**, à mes chers frères*

À toute la famille kherifi et Saker surtout ma chère tante Nassima

À tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à maintenant

A tous mes amis et groupe physique solide MASTER 2

Djelel kherifi



SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralités sur les biomatériaux.....	3
---	----------

1. Introduction.....	3
2. Définition d'un biomatériau.....	3
3. Les domaines d'application des biomatériaux.....	4
4. Propriétés des biomatériaux.....	5
5. Type de réaction entre le biomatériau et l'implant.....	5
a. Les matériaux biotoxiques.....	6
b. Les matériaux bioinertes.....	6
c. Les matériaux bioactifs.....	6
d. Les matériaux biorésorbables.....	6
6. Les différents types de biomatériaux.....	7
1. Biomatériaux d'origine naturelle.....	7
a. Les xéno greffes.....	7
b. Les allo greffes.....	7
c. Les auto greffes.....	7
d. Corail.....	8
e. Collagène.....	8
2. Les métaux et les alliages métalliques.....	8
3. Polymères.....	10
4. Céramiques.....	10

Chapitre II : Hydroxyapatite.....	13
--	-----------

1. Introduction.....	13
2. Hydroxyapatite (HA)	13
3. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite.....	14
a. Voie humide.....	15
1. Par précipitation.....	15
2. Par voie sol-gel.....	16
3. Par voie hydrothermale.....	19
b. Voie sèche (l'état solide)	20
4. Propriétés de l'hydroxyapatite.....	20

PARTIE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Matériaux et méthodes d'analyse expérimentales.....	24
1. But du travail.....	24
2. Les précurseurs utilisés et la méthode de synthèse sol-gel.....	24
3. Appareils et techniques de caractérisation.....	26
1. Appareils utilisés.....	26
2. Techniques de caractérisation utilisées.....	27
a. Analyses thermiques ATG-ATD.....	27
b. Diffraction des rayons X.....	28
c. Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	29
d. Spectroscopie Raman.....	32
Chapitre IV : Résultats et discussion.....	34
1. Introduction.....	34
2. Effet du temps de vieillissement sur la formation de HA.....	34
1. Résultats de l'analyse ITG-ATD de gel sec.....	34
2. Variation de pH avec le temps de vieillissement.....	36
3. Caractérisation par diffraction RX.....	37
4. Analyse par spectrométrie IR.....	37
5. Analyse par spectrométrie Raman.....	42
3. Effet d'un catalyseur (acide nitrique)	43
1. Caractérisation par diffraction RX, IR, Raman.....	43
4. Effet d'un précurseur (carbonate de calcium « CaCO ₃ »)	46
1. Caractérisation par diffraction RX et Raman.....	46
5. Bilan des résultats.....	49
Conclusion générale.....	51
Références.....	53

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le squelette est la partie principale du corps humain. Où il peut arriver des fissures ou des ruptures à lui, souvent conduisant à la perte d'une partie importante de celui-ci, en raison de certaines maladies ou accidents. Cela peut perturber le fonctionnement d'un ou de plusieurs fonctions de l'organisme.

Pour ces raisons, ces dernières années ont été témoins d'un développement majeur dans le domaine des biomatériaux distingué par la conception et le développement de nouveaux matériaux qui doivent former des liens chimiques avec le tissu osseux.

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.

Le travail de ce mémoire est consacré à la synthèse de l'hydroxyapatite par la voie sol-gel en fonction de plusieurs paramètres :

- Le temps de vieillissement des solutions (sol Ca+sol P): 2 h, 4 h, 16 h et 24 h.
- L'effet de catalyseur: acide nitrique.
- L'effet des précurseurs de départ: nitrate ou carbonate de calcium.

La mémoire englobe deux parties distinctes : la partie théorique et la partie expérimentale.

La partie théorique est constituée de deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les biomatériaux. On a cité les différents domaines d'application de ces matériaux selon leur réaction quand ils sont implantés dans le corps humain. En plus, on a décrit les différents types de biomatériaux.
- Le deuxième chapitre concerne l'hydroxyapatite. Une définition de cette dernière et description de leur structure. Les différentes méthodes de synthèse de ce matériau, et quelques propriétés de l'hydroxyapatite.

La partie expérimentale englobe les techniques expérimentales utilisées et les résultats expérimentaux, elle est répartie en deux chapitres :

- Le troisième chapitre donne une description de la méthode de synthèse l'hydroxyapatite par voie sol-gel. Ainsi, on a décrit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux étudiés.

- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'effet du temps de vieillissement, de catalyseur et des précurseurs sur la synthèse l'hydroxyapatite par voie sol-gel et sa cristallisation.

Enfin, une conclusion générale résume les plus importants résultats de ce travail.

PARTIE 1 :
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR
LES
BIOMATERIAUX

Chapitre I : Généralités sur les biomatériaux

I.1. Introduction :

Les séquelles de traumatologie osseuse, les tumeurs de l'appareil locomoteur, mais aussi les pathologies ostéoarticulaires dégénératives, une malformation ou une déformation des vertèbres, par exemple constituent des pertes fonctionnelles osseuses, qui sont compensées chez l'homme. Cette compensation est réalisée par soit par des transplantations de greffe osseuse ou soit par des prothèses, des transplantations de cellules, des biomatériaux naturels ou artificiels, diversement traités.

La restauration du tissu osseux est réalisée à partir de fragment de tissu de même nature prise sur une autre partie du corps (transplantations de greffe osseuse autologue) ou sur un autre sujet (transplantations de greffe osseuse allogénique). Mais, elles sont de plus en plus abandonnées par les chirurgiens orthopédiques. En effet, l'autogreffe présente des risques liés à une disponibilité volumique réduite et à une morbidité associée à son recueil. Bien que, l'allogreffe est limitée par les risques de transmission d'agents infectieux.

Puisque la régénération (aptitude à reconstituer des parties perdues par une reprogrammation du développement chez l'adulte) est limitée chez l'homme ; la pathologie humaine continue à rechercher des matériaux bioactifs pour les implanter dans le corps humain afin de régénérer des tissus lésés.

I.2. Définition d'un biomatériau

Un biomatériau est un matériau non viable conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, il participe à la constitution d'un dispositif destiné à être mis en contact avec l'environnement physiologique [1, 2].

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

I.3. Les domaines d'application des biomatériaux

Les biomatériaux ont été développés pour préserver l'intégrité et le confort de vie des personnes souffrant de déficiences fonctionnelles graves ou victimes d'accidents. L'objectif de leur développement est de permettre la fabrication de dispositifs d'assistance corporelle capables de suppléer les fonctions des organes lésés. Ce tableau rassemble un échantillonnage significatif des domaines médicaux où l'usage des biomatériaux. Pour chaque domaine, les types de produits nécessaires sont désignés. **Tableau 1 : Exemples d'applications des biomatériaux [3].**

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

I.4. Propriétés des biomatériaux

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

Le biomatériau ne doit pas être toxique, actuellement, en médecine, la biocompatibilité des implants est une condition indispensable à leur usage. Le biomatériau ne doit pas libérer de substances toxiques ou endommager les tissus environnants.

La biocompatibilité peut être définie par « la capacité d'un biomatériau à induire une réponse appropriée de l'hôte dans une application spécifique » (ESB-Chester, 1986 et 1991). L'implant est un « corps étranger » qui ne doit pas non plus être endommagé par les fluides corporels ou par les mécanismes de défense de l'organisme.

La connaissance des propriétés mécaniques du biomatériau est indispensable dans le cas de prothèses osseuses ; ces exigences dépendent de la fonction et de l'endroit d'implantation du biomatériau. Il faut connaître les contraintes, soient statiques ou dynamiques, et les déformations mécaniques du biomatériau, qui sont liées à sa structure et à sa composition [4, 5]. Les propriétés chimiques comme l'oxydation, la corrosion ou la résistance à l'usure, doivent aussi être prises en compte et connues.

I.5. Type de réaction entre le biomatériau et l'implant

À l'interface du biomatériau et des tissus environnants, des réactions se déroulent [6-11]. Elles ont des répercussions sur les cellules des tissus hôtes et peuvent être à l'origine de nombreuses irritations (inflammations, allergies) ou au contraire, avoir un effet stimulant pour la régénération des tissus environnants.

Idéalement, un biomatériau devrait y interagir avec les cellules des tissus environnants de manière à reconstruire les tissus lésés et à l'incarner activement dans le tissu hôte. Les interactions entre l'environnement biologique tels que les tissus durs ou mous environnant l'implant, le sang et le liquide corporel peuvent ainsi provoquer à l'interface des biomatériaux de nombreuses réactions non désirées (inflammatoires, mutagènes, carcinogènes...).

Ces réactions permettent de distinguer quatre sortes de matériaux : (toxiques, inertes, bioactifs, résorbables)

- **5.a. Les matériaux biotoxiques :** le rejet de tissu vivant à la proximité du matériau suite à un procédé chimique, galvanique ou autre procédé.
- **b. Les matériaux bioinertes :** qui s'intègrent dans l'os avec interposition d'une couche fibreuse.
- **c. Les matériaux bioactifs :** qui réagissent « positivement » à leur environnement biologique en permettant des réactions spécifiques à l'interface implant-tissu receveur. A leur contact, il se forme un os néo-formé, avec l'établissement par des processus physico-chimiques, d'une continuité entre le matériau et la matrice osseuse.
- **d. Les matériaux biorésorbables :** dissolution graduelle du matériau par le biosystème de l'organisme et son remplacement sans toxicité ou rejection.

Les réactions qui se produisent à l'interface entre le biomatériau et les tissus environnant l'implant se déroulent durant les premières secondes ou minutes de contact. Elles peuvent durer aussi sur plusieurs mois ou même sur plusieurs années et engendrer des dommages cellulaires de grande étendue comme la lyse de tissu par des contraintes mécaniques à l'interface, ou l'endommagement de cellules par des ions toxiques libérés par biocorrosion. Le matériau peut ainsi être modifié au cours du temps pendant toute la durée de l'implantation. Enfin, il est à noter que des effets à distance peuvent être provoqués par des particules détachées par des mécanismes chimiques ou tribologiques. Ces particules sont réparties dans tout l'organisme par les fluides corporels. L'implant est, au mieux, toléré mais il n'est pas intégré dans le tissu hôte de l'organisme.

Cet ensemble des propriétés biologiques, mécaniques, physiques et chimiques rendent compte de la complexité de développer un substitut osseux. Un biomatériau « idéal » devrait être ostéoconducteur, ostéoinducteur et résorbable [12]. Actuellement, les biomatériaux sont ostéoconducteurs, à des degrés divers, mais aucun n'est ostéoinducteur.

« L'ostéoconduction est la propriété d'un matériau à recevoir et à guider la repousse osseuse à partir du tissu osseux dans lequel il est implanté ».

« L'ostéoinduction est la propriété d'induire par lui-même la repousse osseuse ».

De plus, conjointement à la formation d'un os néo-formé, la dégradation « in vivo » de ce biomatériau idéal devrait se produire grâce à sa résorption, liée à la solubilité de ses constituants, par des processus physico-chimiques ; et à une dégradation liée à des processus cellulaires. Ces paramètres sont tous les trois reliés à des facteurs chimiques et physicochimiques et à des facteurs biologiques (cellules et milieu environnant) des biomatériaux.

I.6. Les différents types de biomatériaux

Les biomatériaux peuvent être utilisés en tant que substituts osseux ou comme revêtements prothétiques. Ils se déclinent en quatre types :

- D'origine naturel.
- Les métaux et les alliages.
- Les polymères.
- Les céramiques.

L'étude de ces différents types permet la création d'un lien chimique entre le matériau et les tissus organiques. Cette liaison résulte d'une bioactivité caractérisée par une succession de réactions physico-chimiques (dissolution, précipitation) à l'interface implant / tissu receveur.

I.6.1. Biomateriaux d'origine naturelle

On distingue selon l'origine et le receveur :

- a) - Les xéno greffes :** greffes entre espèces différentes (par exemple : os bovin sur homme).
- b) - Les allo greffes :** greffes entre individus différents mais appartenant à une même espèce (par exemple : tête fémorale de banque implantée pour une reconstruction).
- c) - Les auto greffes :** où le receveur est son propre donneur.

L'autogreffe reste le meilleur matériau de comblement de pertes de substances osseuses, mais elle nécessite une chirurgie additionnelle avec les risques locaux et généraux que cela comporte, d'autre part, sa quantité est limitée.

L'emploi des allo greffes est maintenant régi par une réglementation sévère. L'origine, le mode de prélèvement, la stérilisation et le mode de conservation sont des paramètres indispensables à connaître. Le prélèvement, se fait stérilement sur des patients indemnes de pathologies infectieuses (VIH, hépatite), les greffons sont ensuite irradiés et conservés congelés. On peut obtenir des greffons massifs de taille et de volume adéquat aux propriétés mécaniques, bien qu'inférieures à l'os frais, suffisantes. Ces greffes, quand elles sont massives ne sont revascularisées qu'en surface, elles subissent une résorption lente et leur réhabilitation osseuse est incertaine. Elles doivent nécessairement être ostéosynthésées de façon stable ; l'association avec une autogreffe peut favoriser une fusion avec l'os receveur.

d) - Corail

C'est une céramique naturelle poreuse issue du squelette corallien. Il est constitué essentiellement de carbonate de calcium sous forme de cristaux d'aragonite (carbonate de calcium > 97 %, oligoéléments 0,5 à 1 %, acides aminés 0,07 %, eau < 0,5 %). L'architecture corallienne permet une pénétration osseuse car elle est poreuse; la porosité ouverte et la taille des pores (150 μm en moyenne) favorisent la pénétration cellulaire et l'établissement d'une néovascularisation).

Les propriétés mécaniques sont en fonction de la porosité. A porosité égale, le corail a une contrainte à la rupture équivalente à celle de l'os cortical, mais son module d'Young est plus élevé: il a un comportement fragile. Son comportement mécanique est acceptable à condition de protéger l'implantation par une ostéosynthèse stable pendant une durée minimale de 1 an. En pratique, il est utilisé comme comblement osseux dans les arthrodèses vertébrales (antérieures et postérieures), dans les ostéotomies d'addition, et en traumatologie dans les comblements osseux après fracture du calcanéum ou des plateaux tibiaux.

e) - Collagène

Le collagène est une protéine naturelle présente dans les tissus de soutien (peau, os, vaisseaux...). Il est constitué de la répétition d'unités de base, le tropocollagène, polypeptide constitué de trois chaînes formant une triple hélice, et du télopeptide, court fragment non hélicoïdal.

Sans parler des auto-, des allo- ou des xéno greffes tendineuses qui sont en fait un apport collagénique spécialisé, en chirurgie orthopédique, le collagène pur natif n'est utilisé qu'au stade de recherche. Il a été utilisé dans le comblement de lacunes osseuses, dans la réparation de surfaces articulaires, comme renfort ligamentaire et comme agent hémostatique.

I.6.2. Les métaux et les alliages métalliques

C'est les "ancêtres" des biomatériaux puisque ce sont les premiers à avoir été utilisés pour faire des implants.

Il faut mentionner particulièrement le titane, qui est utilisé principalement en chirurgie orthopédique et pour réaliser des implants dentaires. On le trouve également dans les stimulateurs cardiaques et les

pompes implantables. L'un des avantages principaux du titane est sa bonne biocompatibilité : l'os s'adhère spontanément au titane. Il existe quatre grades de titane dépendant de la teneur en impuretés (carbone, azote, oxygène, et fer).

La biocompatibilité du titane pur est excellente, la couche de passivation étant par nature peu réactogène. Ce matériau est utilisé actuellement dans la fabrication d'implants rachidiens, son intérêt majeur réside dans cette indication à caractère non ferromagnétique qui permet une évaluation postopératoire par imagerie et par résonance magnétique nucléaire. Des implants de prothèse totale de hanche tant cotyloïdiens que fémoraux ont été réalisés : c'est le caractère inerte et donc réhabilitable par le tissu osseux qui est utilisé dans cette indication. Le titane et ses alliages sont de loin les biomatériaux métalliques les plus fréquemment utilisés, grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques. Ils représentent des matériaux de choix pour les applications biomédicales.

Ainsi, parmi les métaux nobles, on rattache le tantale, le palladium, le platine, l'or, l'argent, l'iridium et le niobium. La plus connue est l'utilisation de l'or en

dentisterie. Le coût élevé de ces matériaux rend leur utilisation de plus en plus rare.

En plus, l'acier inoxydable reste, parmi les alliages utilisés en pratique courante, le moins résistant à la corrosion localisée. L'intérêt des aciers dans ce domaine réside dans ses excellentes propriétés mécaniques [13]. Ils sont largement utilisés en chirurgie orthopédique. Tant au niveau des implants temporaires (ostéosynthèse) que des implants définitifs (éléments de prothèse), l'acier a été et est encore le métal le plus utilisé.

D'autres alliages sont utilisés comme biomatériaux ; on cite les alliages de cobalt – chrome et les alliages à base de nickel. Les alliages Co-Cr sont principalement utilisés dans le domaine des chirurgies cardiovasculaires, orthopédiques et l'implantation dentaire [14]. On les trouve également utilisés en implant dentaire, barre spinale et dans la reconstruction d'orbite oculaire. Les alliages les plus connus sont CoCrMoNi (Vitallium : Co, Cr : 28%, Mo : 6%, Ni : 2%), CoCrWNi et CoCrMo. Bien que, les alliages à base de nickel ont servi pour la fabrication de prothèses dentaires ; le nickel est un métal facile à travailler. Comme les alliages déjà présentés, ces matériaux sont aussi susceptibles d'être fissurés par corrosion, raison pour laquelle ils sont peu employés [15, 16].

I.6.3. Polymères

Les polymères sont constitués de la répétition de monomères, molécules organiques à base d'atome de carbone (ou de silice pour les silicones). La polymérisation s'effectue suivant deux procédés principaux, addition ou condensation, à la base de la structure tridimensionnelle de la macromolécule, de ses propriétés physicochimiques et mécaniques.

Il est bien sûr possible de caractériser le comportement mécanique de ces matériaux par une courbe contrainte-déformation permettant de déterminer module d'Young et rigidité. Mais, cette caractérisation est incomplète, les polymères ont en effet un comportement viscoélastique, les propriétés mécaniques étant fonction de la vitesse d'application de la charge. D'autres conditions comme la température et le milieu ambiant influencent les propriétés mécaniques. La comparaison de différents matériaux polymériques impose donc plus qu'ailleurs la vérification des conditions d'expérimentation.

Les polymères utilisés en orthopédie sont, sous forme massive, bien tolérés, ils sont encapsulés par une membrane fibreuse dont l'épaisseur peut être variable, fonction de la composition chimique du matériau, de sa forme géométrique, de ses propriétés de surface ou encore des contraintes locales à l'interface. Les utilisations des polymères dans le domaine des biomatériaux sont extrêmement nombreuses. Les deux grandes tendances de l'usage des polymères concernent : les polymères fonctionnels qui sont susceptibles d'avoir une fonction chimique particulière à l'interface matériau-tissu vivant, à savoir par exemple la capacité d'interaction avec les tissus osseux et les polymères résorbables tels que les copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique qui sont utilisables en chirurgie orthopédique traumatologique [17]. A cause de leur module d'Young très faible, les polymères ne sont pas très utilisés comme matériaux soumis à des charges mécaniques. Aucun polymère ne remplit parfaitement toutes les demandes cliniques.

I.6.4. Céramiques

En science des matériaux un céramique est tout élément solide, inorganique et non métallique. Les céramiques se caractérisent par une température de fusion élevée et un comportement fragile, qui déterminent leurs domaines d'application.

On distingue les céramiques bioinertes qui ne développent pas de lien avec le tissu osseux, et les céramiques bioactives qui elles créent un lien entre l'os et le matériau par la formation in vivo d'une couche d'apatite carbonatée. Les céramiques inertes sont utilisées comme matériau de frottement, les céramiques bioactives comme matériau de comblement ou d'accrochage en recouvrement de surface.

On rencontre principalement les céramiques bioinertes représentées par l'alumine et la zircone. Ils présentent des propriétés mécaniques intéressantes, principalement en compression. La plus connue, le TZP (tetragonal zirconia polycrystal : $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$) est employée au sein de prothèses de hanche totale [8].

A la suite des travaux de dentistes comme Sandhaus, Boutin fut le premier à utiliser ce matériau en orthopédie. Il implante la première prothèse alumine-alumine en 1970. Il fut suivi par des auteurs germaniques (Griss, Mittelmeier, Salzer), japonais (Shikita, Kawahara), italiens (Pizzoferrato). De cette période (en particulier pendant la période 1970-1977) à aujourd'hui des améliorations ont permis d'augmenter la fiabilité de ce matériau en améliorant sa qualité ainsi que ses systèmes de fixation. L'alumine est chimiquement inerte et thermodynamiquement stable donc quasi insensible à la corrosion.

Elle est excellente en compression et relativement faible en tension, ce qui caractérise les matériaux à comportement « fragile ».

La céramique d'alumine est un des matériaux les plus biocompatibles, elle est souvent utilisée comme matériau témoin. La réaction après implantation dans les muscles est faible aboutissant à long terme à une capsule fibreuse pauci cellulaire et riche en fibres collagènes ; les macrophages, témoins de la permanence de l'irritation sont absents à long terme. Bien que, après implantation en tissu osseux non chargé, l'alumine est rapidement entourée d'os tissé non mature ; en 2 à 4 mois, cet os se différencie en tissu osseux mature qui vient en contact étroit avec l'implant. À long terme, les résultats sont inconstants avec pour certains des implants entourés de tissu fibreux. Des implantations sous forme de spacers ou de prothèses ont montré que les zones chargées en compression présentaient un contact osseux étroit.

Il faut signaler tout particulièrement les utilisations et les développements de deux céramiques à base de phosphate de calcium dite bioactives : l'hydroxyapatite (HA) et le phosphate tricalcique (TCP). La caractéristique de ces céramiques est une composition chimique qui se rapproche le plus possible de celle de l'os naturel : le phosphate de calcium [18, 19].

En plus de ces biomatériaux ; les bioverres sont une des classes de céramiques bioactives. C'est depuis les années 1970 que Hench a étudié et développé différents types de bioverres. D'autres auteurs ont ensuite recherché des formulations différentes ayant la même action de liaison à l'os. La caractéristique commune à tous les bioverres quelle que soit leur composition est de présenter à l'interface des modifications qui aboutissent à la formation, à la surface du bioverre, d'une couche d'hydroxyapatite carbonatée qui chimiquement et structurellement est identique à la phase minérale de l'os, cette équivalence serait responsable du lien entre os et matériau. Les études les plus poussées ont été réalisées sur des verres à base de silice (verres de Hench). Histologiquement, l'interface est formée de l'implant à l'os d'une couche riche en silice et d'une couche d'hydroxyapatite carbonatée ; une zone composite de 100 μm d'épaisseur en moyenne est formée de fibres collagènes venant du tissu osseux et d'hydroxyapatite. Mécaniquement, le lien entre os et matériau est suffisamment solide pour que lors des tests mécaniques, la rupture intervienne préférentiellement soit dans l'os, soit dans le bioverre mais pas à l'interface.

Les verres bioactifs les plus étudiés et utilisés sont composés principalement d'oxydes de silicium (SiO_2), de sodium (Na_2O), de calcium (CaO) et de Phosphore (P_2O_5). Le verre le plus utilisé et le plus bioactif est le verre noté bioverre 45S5 de L.L. Hench (composé en % massique de 45% de SiO_2 , 24,5% de Na_2O , 24,5% de CaO et 6% de P_2O_5). Ce bioverre est classé sur toute la gamme des matériaux bioactifs dans la classe A, qui correspond à l'indice de bioactivité le plus élevé. Cette bioactivité est due à la capacité du bioverre lorsqu'il est immergé dans le milieu physiologique, de former une couche de l'hydroxyapatite (HA). Au cours du temps d'immersion, des changements chimiques et structuraux se produisent à la surface du verre [20, 21].

CHAPITRE II :

HYDROXYAPATITE

Chapitre II : Hydroxyapatite

II.1. Introduction

L'hydroxyapatite synthétique a longtemps été reconnue comme l'un des matériaux de substitution osseux les plus importants en orthopédie et en dentisterie au cours des dernières décennies en raison de sa similarité chimique et biologique avec la phase minérale de l'os humain [22-25]. Une propriété remarquable de l'hydroxyapatite synthétique est sa bioactivité, en particulier la capacité, par exemple après l'implantation, pour former une liaison chimique avec les tissus durs environnants [26-29]. Cependant, la plupart des apatites synthétiques sont formées par des procédés à haute température (par exemple frittage), ce qui donne une structure bien cristallisée, qui a peu ou pas d'activité en biorésorption. Cela contraste avec les nanocristallines ou les apatites de biocristaux, qui sont généralement non stœchiométriques, et qui présentent généralement un degré de bioactivité beaucoup plus élevé.

II.2. Hydroxyapatite (HA)

L'appellation apatite est donnée à tout composé minéral de formule générale $M_{10}(XO_4)_6Y_2$, 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^- , ...). Les apatites constituent donc une grande famille de composés inorganiques isomorphes. La plupart des études menées sur les apatites ont porté leur plus grand intérêt aux phosphates de calcium, en raison notamment de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline permettant diverses substitutions de cations et/ou d'anions. En effet, les phosphates de calcium ont souvent une forte capacité d'immobiliser des ions quand elles sont mises en contact de solutions aqueuses : les ions Ca^{2+} peuvent être substitués (totalement ou partiellement) par des cations tels que les ions de métaux toxiques, et les ions PO_4^{3-} peuvent être remplacés par des anions tels que AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , ... etc. Suivant le rapport molaire Ca/P, on distingue différents types de phosphates de calcium regroupés dans le tableau II.1 ci-dessous :

Tableau II.1: Les différents phosphates de calcium usuels.

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)	$\text{Ca H PO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	1
Phosphate dicalcique anhydre ou Monétite (DCPA)	Ca H PO_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)	$\text{Ca}_8 (\text{H PO}_4)_{2,5} (\text{PO}_4)_{3,5} (\text{OH})_{0,5}$	
Phosphate octocalcique amorphe (OCPam)	$\text{Ca}_8 (\text{PO}_4)_{3,5} (\text{H PO}_4)_{2,5}, n\text{H}_2\text{O}$	
Phosphate tricalcique (TCP)	$\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2$	1,5
Phosphate tricalcique apatitique (TCP)	$\text{Ca}_9 (\text{H PO}_4) (\text{PO}_4)_5 \text{OH}$	
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

Les hydroxyapatites phosphocalciques minérales et biologiques contiennent souvent des impuretés : le rapport molaire varie de 1,33 à 1,67, valeur caractéristique de l'hydroxyapatite pure et stœchiométrique $\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$. Le phosphate tricalcique existe sous deux variétés polymorphiques : une phase α (α -TCP) thermodynamiquement stable entre 1120°C et 1470°C qui devient métastable à la température ambiante et une phase β (β -TCP) qui est stable à basse température.

L'hydroxyapatite constitue la phase minérale majoritaire des os. Les apatites biologiques qui contiennent les phases minérales des tissus calcifiés (email, dentine et os) diffèrent des hydroxyapatites synthétiques en composition, stœchiométrie, cristallinité et en propriétés physiques et mécaniques [30].

II.3. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

En raison des nombreuses applications de l'hydroxyapatite, que se soit dans le domaine médical comme substitut osseux ou dans le domaine environnemental comme adsorbant de métaux toxiques, plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre. Les synthèses de l'HA s'opèrent soit par voie

sèche ou les précurseurs sont mélangés à l'état solide, soit en milieu humide en utilisant des réactifs en solution.

La synthèse chimique par voie humide est la méthode la plus utilisée. Cependant, cette méthode a quelques inconvénients, principalement la difficulté de maintenir le pH au-dessus de 9 pour éviter la formation d'HA déficiente en calcium qui se transforme facilement en phosphate tricalcique (TCP) lors du frittage [31]. La méthode de synthèse de l'HA par voie humide fait appel à la précipitation à partir de solutions aqueuses ou à l'hydrolyse d'un phosphate de calcium. Généralement, elle permet d'obtenir de fines particules (poudres) d'HA de grande surface spécifique. Cependant, les HA obtenues par ce processus de synthèse ne sont pas toujours stœchiométriques et ont une basse cristallinité dont le degré dépend d'ailleurs de plusieurs paramètres tels que le pH, la température et le temps de vieillissement des solutions ainsi que la nature et la concentration des réactifs mis en jeu [32].

Parmi les techniques les plus couramment utilisées, on peut citer la synthèse hydrothermale [33-36], la méthode sol-gel [37-40], et la précipitation [41-44].

II.3.a. Voie humide

a.1. Par précipitation

On ajoute des sels de calcium et un composé de phosphate à l'eau, ou on ajoute, goutte à goutte, le phosphate à une solution aqueuse de sel de calcium. Parmi les sels utilisés, on trouve les nitrates de calcium, l'hydroxyde de calcium, le chlorure de calcium ou l'acétate de calcium. Deux solutions sources de phosphore sont utilisées: hydrogénophosphate de diammonium ou l'acide phosphorique.

Changsheng Liu et al. Ils synthétisent l'HA par précipitation à 35°C à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ à pH 10-11. Ils ont montré qu'au début de la réaction le rapport Ca/P est inférieur à 1,5, valeur atteinte en 10 min, et qu'un temps considérablement long était nécessaire pour obtenir le rapport stœchiométrique de 1,67 [45]. Dans la même étude, les chercheurs ont proposé la chronologie de la formation d'HA suivante :

1 : Formation de phosphate octocalcique (OCP) très instable: $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

2 : Transformation très rapide de l'OCP en phosphate de calcium amorphe (ACP) : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;

3 : Transformation progressive de l'ACP en hydroxyapatite déficiente en calcium (DCP) :

$\text{Ca}_{10-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq z \leq 1$;

4 : Finalement, la DCP se transforme en hydroxyapatite (HA) stable : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Après maturation, le précipité est lavé plusieurs fois avec l'eau bi-distillée. Une haute pureté de l'eau est indispensable à tout moment, car l'apatite incorpore facilement des éléments étrangers dans la structure. Le précipité est enfin séché et calciné pour éliminer les traces de nitrate d'ammonium.

a.2. Par voie sol-gel

La technique sol-gel est la méthode élective pour la préparation de poudre hautement pure en permettant un mélange homogène de phosphore et de calcium et un contrôle strict des paramètres. [38]. Cependant, l'application de la technique sol-gel est limitée par la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le coût élevé des matières premières.

Histoire et principes

La première polymérisation sol-gel est réalisée par M. Ebelmen [46, 47] qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». La technique de la polymérisation sol-gel ne sera reprise industriellement qu'en 1939, par la firme allemande Schott Glaswerke, afin de recouvrir par trempage des récipients en verre. L'industrie s'intéresse alors à la réalisation de couches minces par voie sol-gel ce qui permet d'éviter le problème des fissurations observées lors du séchage de gels plus denses.

Le principe de cette « chimie douce » repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, pour organiser des réseaux d'oxydes amorphes qui peuvent être à leur tour traités thermiquement afin d'obtenir un verre stabilisé [48].

La formation du réseau d'oxydes à lieu, en solution, à une température proche de l'ambiante. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoolates métalliques, tels que les alcoolates de silicium, zirconium, aluminium, titane...

La réaction de synthèse de verres par voie sol-gel repose sur la propriété qu'ont les alcoolates de silicium de pouvoir plus ou moins s'hydrolyser en présence d'eau. Suivant l'intensité de cette hydrolyse, il se formera par polycondensation un réseau tridimensionnel polymérisé.

Etapes réactionnelles

Le sol : Le système est dans l'état liquide [48], il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que de différents monomères partiellement hydrolysés, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation.

Le gel : Un gel est constitué d'un réseau tridimensionnel d'oxydes gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [48].

Le séchage : Une fois sa synérèse achevée, le gel peut être séché. L'eau ainsi que les solvants organiques sont évaporées. Pour effectuer rapidement cette opération, le gel peut être placé dans une étuve, à 130°C. [69]

Et aussi le procédé sol-gel est une approche relativement récente de la chimie inorganique. Il est développé en 1989 par le chimiste français J. Livage [49, 50]. Cette méthode offre de nombreux avantages pour produire des matériaux de grande homogénéité et pureté, se déroule à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Les précurseurs sont des composés métallo-organiques du type alcoxyde $M(OR)_n$ dans lesquels l'atome métallique est entouré de groupements OR où R est un groupement alkyl simple : $R = C_nH_{n+1}$.

Le procédé de synthèse se décompose en deux principales étapes successives qui sont l'hydrolyse (action de l'eau) et la condensation (formation d'un réseau covalent).

La réaction d'hydrolyse au cours de laquelle a eu lieu la formation d'un groupement réactif

M-OH, selon la réaction d'initiation du procédé :



La réaction de condensation conduit à la formation de pont oxo par élimination de molécules d'eau ou d'alcool :



A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final peut prendre des formes très différentes : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, films ou couches minces (figure II.1) [51].

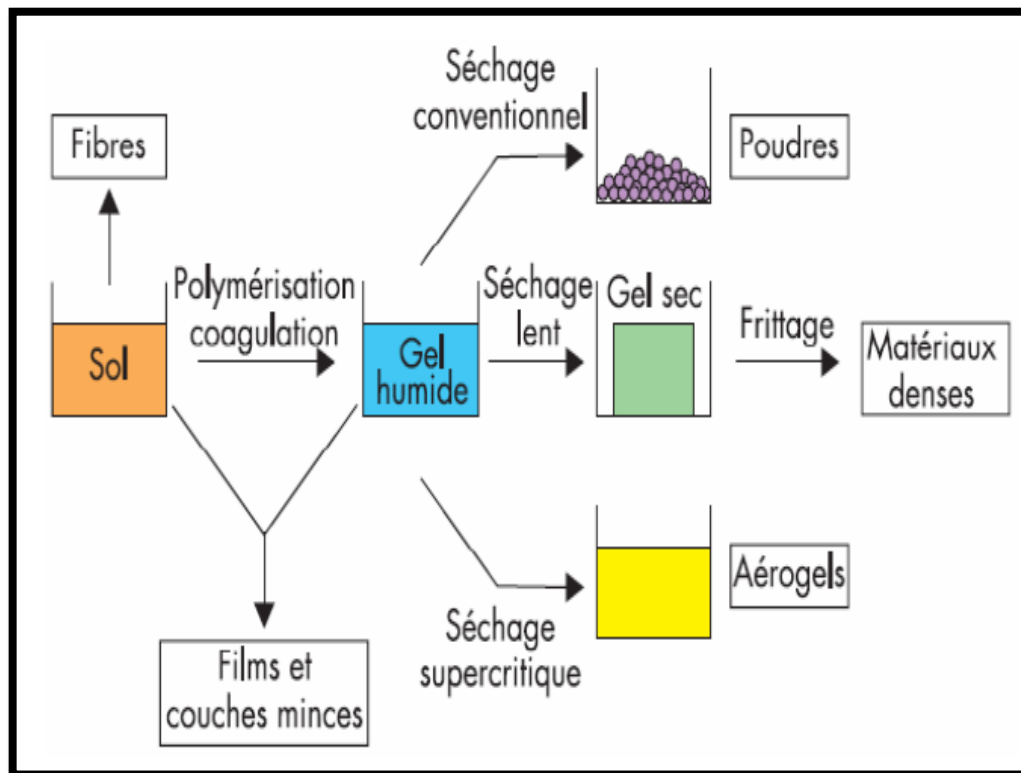


Figure II.1 : Les différentes formes des matériaux obtenues par la méthode sol-gel [49].

Dans le cas de la synthèse d'HA par la méthode sol-gel, le vieillissement de la solution est un facteur très important. Dean-Mo Liu et al. Ils étudié cet effet lors de la préparation d'HA par la méthode sol-gel à température ambiante ainsi qu'à d'autres valeurs de la température. Après une hydrolyse du triethylphosphite pendant 24 heures suivie de l'addition, goutte à goutte et en quantité stœchiométrique, d'une solution aqueuse de nitrate de calcium, Dean-Mo Liu et al. Ils laissé vieillir les solutions pendant 15 minutes jusqu'à 24 heures à différentes températures (température ambiante et de 35 à 80°C). Les solutions vieilles ont ensuite subi un traitement thermique à 80°C pendant 16h jusqu'à l'obtention d'un gel blanc sec qui, à son tour, a été calciné pendant 2 min à 400°C ou 500°C. Les chercheurs ont remarqué que la formation d'une hydroxyapatite pure à faible température nécessite un long temps de vieillissement comme le montre la figure II.2 ci-dessous qui illustre la carte d'évolution des phases ou la surface noircie représente les paramètres de vieillissement optimaux permettant l'obtention d'une phase unique d'HA pure avec un rapport $\text{Ca/P} = 1,667 \pm 0,02$ [52].

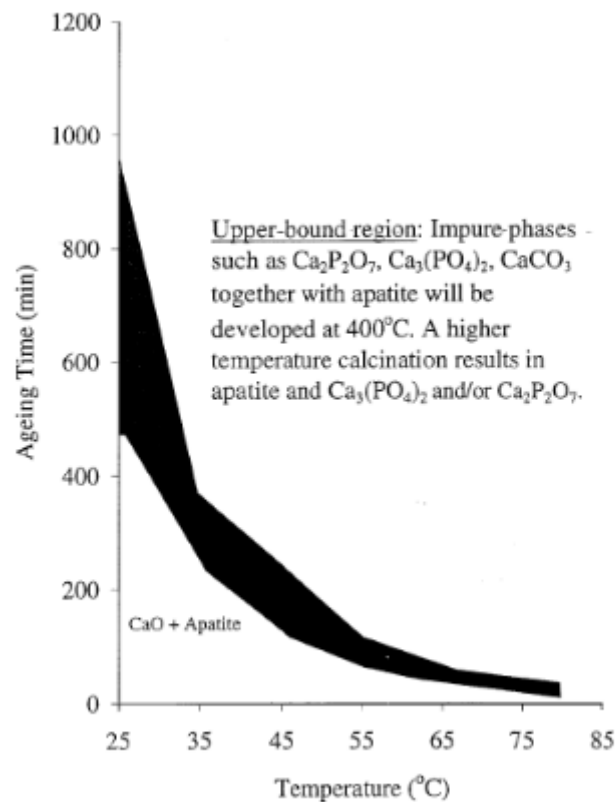


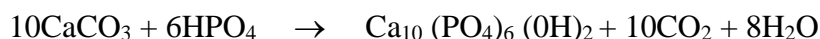
Figure II.2 : l'évolution des phases lors de la formation de l'hydroxyapatite en fonction du temps et de la température de vieillissement [52].

a.3. Par voie hydrothermale

Le principe de la synthèse hydrothermale consiste à chauffer au-dessus 100°C un mélange de réactifs en solution sous une pression suffisamment haute ($>1\text{atm}$) de telle sorte à permettre une élévation de la température tout en empêchant l'eau de s'évaporer. Cette méthode conduit à l'obtention de poudres d'HA fines, homogènes et bien cristallisées. Au début la méthode hydrothermale a été utilisée pour préparer de l'HA directement à partir du corail qui est un matériau contenant de l'aragonite (CaCO_3 cristallisé dans le système orthorhombique) suivant la réaction [51] :



Dans une étude récente, Masahiro Yoshimura et al. ont réalisé la transformation hydrothermale de la calcite en hydroxyapatite en présence de solution saturée d'acide orthophosphorique dans un autoclave à 20 et 180°C (le pH étant maintenu à 7 avec de l'ammoniaque) et proposé ainsi le mécanisme de dissolution/précipitation suivant [35] :



II.3.b. Voie sèche (l'état solide)

La synthèse à l'état solide met en jeu des poudres de réactifs tels que $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ avec $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ dont le mélange est ensuite chauffé à très haute température, de 300 à 1200°C [53]. Comparativement à la préparation par voie humide, la synthèse par voie sèche a le grand avantage d'atteindre une composition stœchiométrique mais son coût reste élevé en regard aux températures élevées.

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 [54, 55]. Les réactifs sont mélangés à l'état solide (ou parfois même à l'état humide) dans un broyeur à boulets à grande vitesse de l'ordre de 170 tr/min. L'activation mécano-chimique peut générer des zones locales de hautes températures (450- 700°C) et de hautes pressions à cause des effets de frottements et, le cas échéant, un chauffage adiabatique des bulles d'air, alors que la température globale reste voisine de la température ambiante [56].

II.4. Propriétés de l'hydroxyapatite

a/- Structure et formule chimique

L'hydroxyapatite de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$ est un phosphate de calcium dont l'anion monovalent est un (OH). En général, l'HA cristallise dans le système hexagonal $P6_3/m$, ses paramètres de la maille sont : $a = b = 9.432 \text{ \AA}$ et $c = 6.881 \text{ \AA}$. Sa structure cristallographique 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), et est occupé par les ions OH (fig. II.3) [57, 58]. Plus rarement observée par synthèse thermique, l'HA peut avoir une structure

monoclinique $P2_1/b$, dont les paramètres de la maille sont : $a = 9.4214 \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6.8814 \text{ \AA}$, $\alpha = 120^\circ$ [59].

L'HA stœchiométrique est caractérisé par le rapport molaire (Ca/P= 1.67), dont le Ca représente 40.3% et 18.4% P (en masse) [60].

Des études théoriques récentes ont montré que les deux structures (monoclinique et hexagonale) sont énergétiquement acceptées pour HA [61].

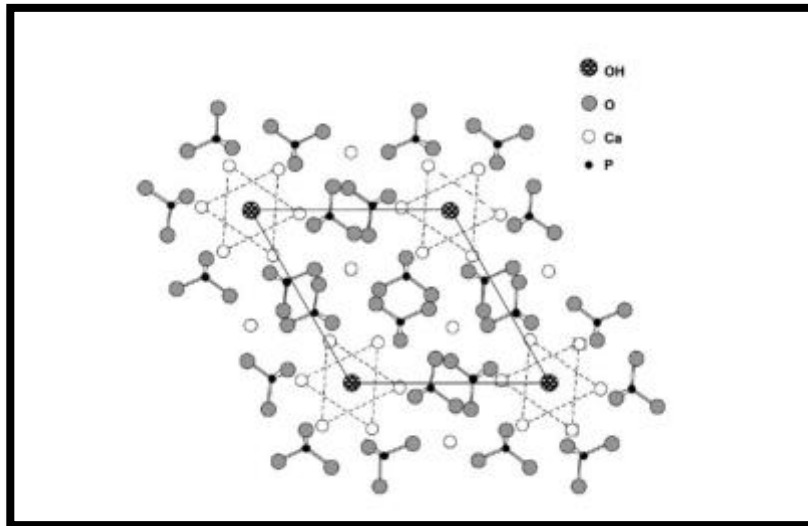


Figure II.3 : Projection de la maille de HA sur le plan (001) [57].

b/- La composition chimique, la cristallinité et la morphologie de l'hydroxyapatite dépend fortement du processus de synthèse.

c/- En raison de sa structure très stable, l'HA ne se décompose, en l'absence d'eau, qu'à des températures très élevées.

d/- Le comportement des phosphates de calcium à haute température dépend notamment du rapport molaire Ca/P. Ainsi, la calcination à 900°C pendant 12h d'une apatite dont Ca/P est supérieur à 1,67 conduit à la formation d'une HA stœchiométrique et de la chaux, alors qu'une apatite déficiente en calcium se décomposerait en un mélange de β -TCP et d'HA stœchiométrique si Ca/P est compris entre 1,50 et 1,67 et, en un mélange de β -TCP et de pyrophosphate de calcium si Ca/P est inférieur à 1,50 [62].

e/- La densité théorique de l'HA est de $3,156 \text{ g/cm}^3$ [63]. F. N. Oktar a montré que la densité de l'HA est plus grande pour des températures de frittage élevées ($1200\text{-}1300^\circ\text{C}$) [64].

f/- Bien que quelques études dans la littérature montrent une dissolution congruente de l'apatite (Ca/P ayant ainsi la même valeur aussi bien dans le solide que dans la solution), beaucoup de données expérimentales tendent à prouver que l'apatite ne se dissout pas de façon congruente [65]. Aussi, il y a des différences entre les données de la littérature quant à la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyapatite [65].

g/- Les propriétés physiques de l'hydroxyapatite ont été largement étudiées. Ainsi, l'absorption IR de l'hydroxyapatite est due aux vibrations des ions PO_4^{3-} et OH^- . Le spectre IR de l'hydroxyapatite est caractérisé par deux pics pour OH^- à 3562 cm^{-1} et 631 cm^{-1} et un groupe de pics pour PO_4^{3-} à 474, 570, 601, 954, 1030 et 1081 cm^{-1} comme le montre la figure II.5 [66].

La figure II.6 ci-dessous représente le diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de l'hydroxyapatite d'après Fowler B. O [53].

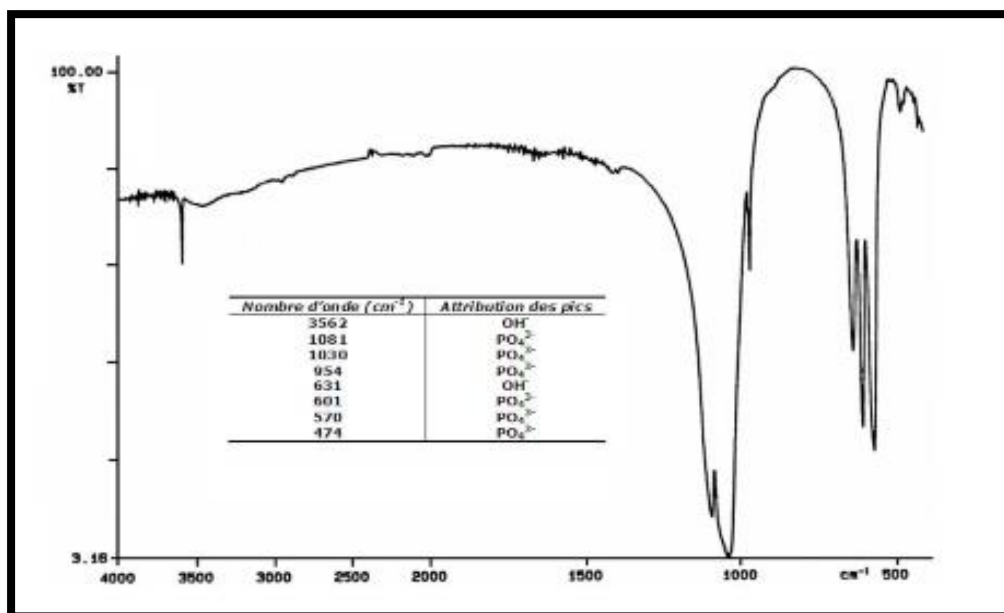


Figure II.4 : Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite [66].

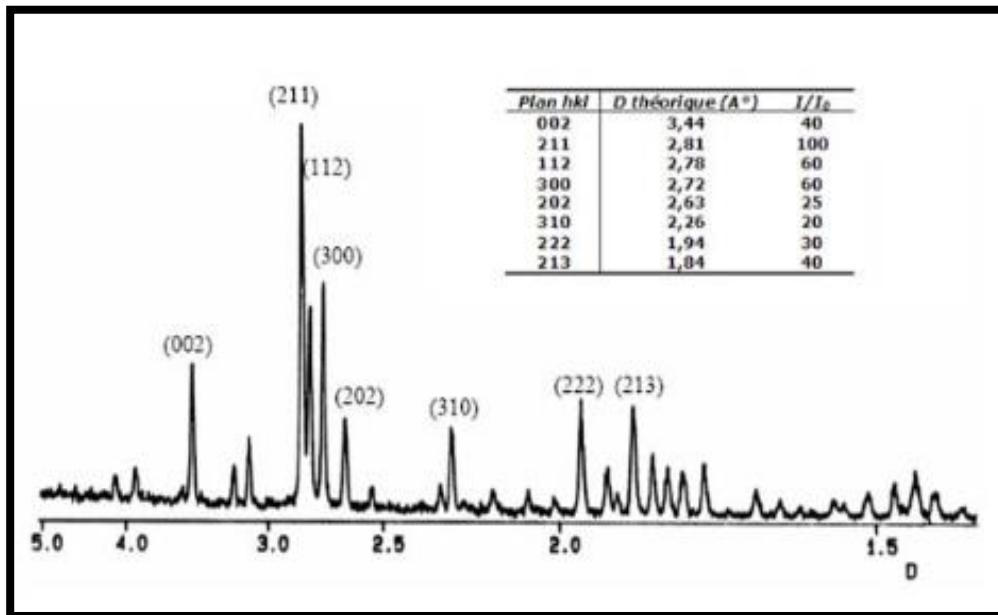


Figure II.5 : diagramme de diffraction de rayons X de l'hydroxyapatite [66].

h/- Les propriétés mécaniques de l'HA

Tableau II.2 : Les propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite [67, 68].

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

PARTIE 2 :
ETUDE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE III :
MATERIAUX ET
METHODES
D'ANALYSE
EXPERIMENTALES

Chapitre III : Matériaux et méthodes d'analyse expérimentales

III.1. But du travail

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de plusieurs facteurs sur la synthèse du l'hydroxyapatite par voie sol-gel. Ces facteurs sont :

- Le temps de vieillissement des solutions (2h, 4h, 16h et 24h).
- L'effet des catalyseurs (acide nitrique et l'acide acétique)
- L'effet des précurseurs de départ (nitrate ou carbonate de calcium).

La nature des précurseurs de synthèse jouent un rôle très important pour l'obtention d'hydroxyapatite. Pour l'étude des produits synthétisés et traités à des températures différentes (300°C et 700°C) ; plusieurs techniques ont été utilisées. L'analyse thermique ATG-ATD a été utilisée pour déterminer la température de départ des produits volatiles. Alors que la diffraction des rayons X (DRX) a été employée pour déterminer les phases cristallines formées au cours du traitement thermique. Bien que la spectrométrie IR (FTIR) et Raman ont été utilisées pour compléter l'étude par DRX.

III.2. Les précurseurs utilisés et la méthode de synthèse sol-gel

Le tableau III.1 montre les différents précurseurs utilisés pour la synthèse de l'HA.

Tableau III.1 : les matériaux utilisés pour la synthèse de l'HA

Réactif « Formule »	Pureté (%)	Fournisseur
Triéthylphosphate (TEP) : « $OP(OC_2H_5)_3$ »	99,9	Biochem chemopharma
Nitrate de Calcium tetra Hydraté : « $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ »	98,5	Panreac
Carbonate de Calcium : « $CaCO_3$ »	99	Biochem chemopharma

Méthode de synthèse

Pour la synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel ; on a suivi les étapes suivantes (fig. III.1. (a-b)) :

- Dans un bécher en téflon, diluer 0.05 mole de nitrate de calcium dans 25 ml de l'eau distillée (ou l'acide nitrique 2 N). Laisser le sous agitation magnétique (solution 1) (fig. III.1.a).
- Dans un bécher pyrex, diluer 0,03 mole de TEP dans 5 ml l'eau distillée (ou l'acide nitrique 2 N) et le laisser sous agitation magnétique vigoureuse. La solution est au début opaque ; on la laisse sous agitation pendant 45 min jusqu'à qu'elle devienne transparente. Cela indique l'hydrolyse totale de TEP. On a recouvert le bécher d'un verre de montre pour éviter l'évaporation du TEP avec le temps (solution 2) (fig. III.1.a).
- Ajouter la solution de TEP (solution 2) goutte à goutte à la solution de nitrate de calcium (solution 1) en maintenant toujours l'agitation magnétique (fig. III.1.b).
- Laisser l'agitation 30 min en plus après l'ajout de tout le volume de TEP.
- Mesurer le pH de la solution à la fin de synthèse

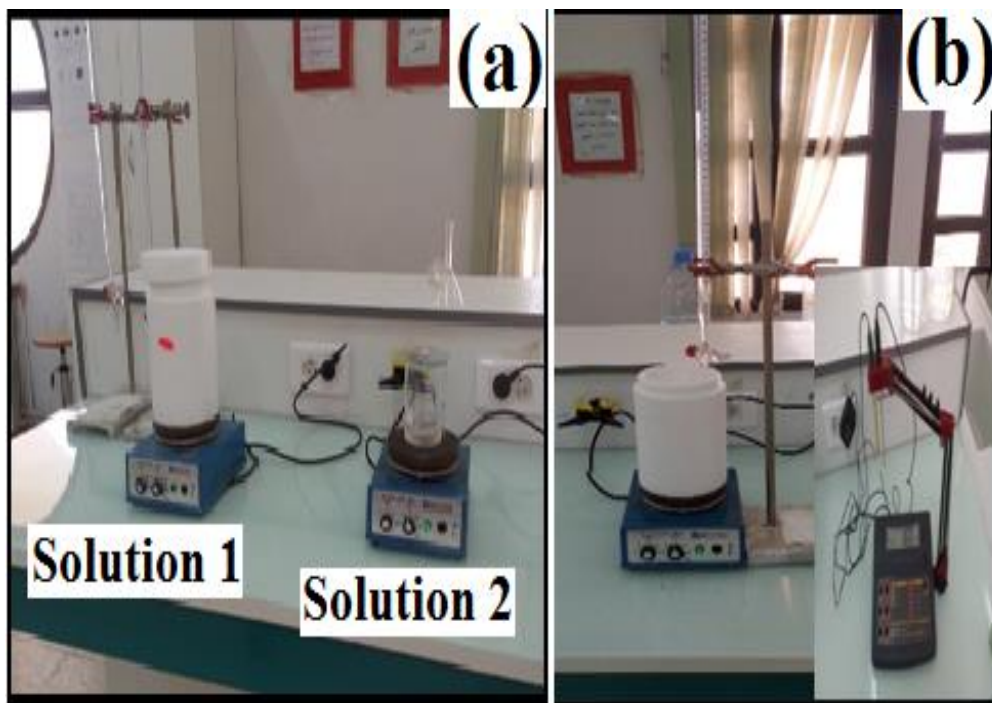


Figure III.1 : Différents étapes de synthèse.

A la fin de synthèse, on a bien fermé le bécher en téflon. Le vieillissement de la solution a été réalisé à $T = 70^{\circ}\text{C}$. Pour que le gel se forme, on laisse la solution dans un bécher non fermé pendant 1j dans l'étuve à 70°C . Le gel s'est formé qu'après la diminution du volume du solvant de $\frac{3}{4}$.

Notant que pour la synthèse de HA en utilisant le nitrate de calcium et l'eau distillée, la solution a été vieillie pendant 2h, 4h, 16h et 24h. Bien que dans le cas d'utilisation de l'acide nitrique comme catalyseur, la solution, après l'arrêt de l'agitation, a été directement mise dans le bécher ouvert à 70°C dont le but de la gélifier. La même condition a été choisie dans le cas de carbonate de calcium et l'acide acétique.

Pour le séchage du gel ; dans tous les cas ; on le laisse à 70°C une journée en plus jusqu'à avoir une poudre blanche. Le produit séché est broyé manuellement pour obtenir une poudre de granulométrie inférieure à $100\ \mu\text{m}$.

Pour l'étude de la formation de l'hydroxyapatite, le gel séché a été traité thermiquement à deux températures différentes 300°C puis à 700°C pendant 3h et 2h respectivement avec une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

III.3. Appareils et techniques de caractérisation

III.3.1. Appareils utilisés

- Four de type XY-1200
- Etuve de type ST-250X40L réglée à 70°C
- Etuve de type UNB 400 réglée à 120°C
- pH-mètre de type HANNA pH211

III.3.2. Techniques de caractérisation utilisées

Dans ce travail, on a utilisé les techniques suivantes selon le but de recherché :

- Analyses thermiques ATG-ATD.
- Diffraction des rayons X.
- Spectroscopie d'absorption infrarouge.
- Spectroscopie Raman.

3.2.1. Analyses thermiques ATG-ATD

La thermogravimétrie (TG) est une technique dans laquelle on surveille la masse de l'échantillon ("balance") en fonction du temps ou de la température ("thermo"), tandis que la température de l'échantillon, dans une atmosphère déterminée, est programmée. Cette technique sert à déterminer la composition des matériaux. Il s'agit d'une méthode d'analyse courante dans l'industrie chimique et pharmaceutique.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique d'analyse thermique très populaire pour mesurer les transitions endothermiques et exothermiques en fonction de la température. Cette méthode permet la mesure des températures de phénomènes caractéristiques et fournit des informations qualitatives sur les chaleurs associées à ces transformations. Il permet de mesurer les transitions de verre, la cristallisation, la fusion et la sublimation.

Le tableau III.2 donne quelques propriétés mesurées selon la méthode utilisée.

Tableau III.2 : Les propriétés mesurées par ATG-ATD.

Type de transformation	Propriété mesurée	ATG	ATD
Transformation physique	Transition vitreuse		√
	Cristallisation		√
	Fusion		√
	Évaporation	√	√
Transformation chimique	Décomposition chimique	√	√

Les analyses thermiques ont été effectuées sous air dans des creusets en alumine avec une rampe de 5°C/min à l'aide de l'appareil : LABSYS evo TG DTA DSC + 1600.

3.2.2. Diffraction des rayons X

Les techniques de diffraction des rayons X sont une famille de techniques d'analyse non destructive qui donnent des informations sur la structure cristalline, la composition chimique et les propriétés physiques des matériaux et des couches minces. Ces techniques reposent sur le paquet de commande de l'intensité de diffusion des rayons X tombant sur l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence et de diffusion, et la polarisation et la longueur d'onde ou de puissance. L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri-périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h, k, l\}$. Les distances interarticulaires sont de l'ordre de $0.15 \text{ \AA} - 15 \text{ \AA}$ et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée :

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

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : angle d'incidence des rayons X.

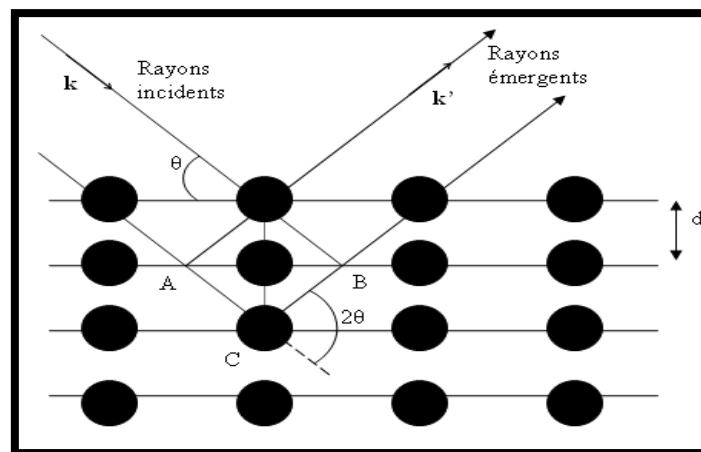


Figure III.2 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d .

Les diagrammes RX ont été obtenus via le diffractomètre de rayons X de type X'Pert Pro PanAnalytical (45 KV, 40 mA) à l'ambiante fonctionnant avec la longueur d'onde $K_{\alpha}Cu$ ($\lambda=1.54056$). Il est équipé d'une base de données cristallographique actualisée (ICDD-PDF) qui permet de faire le dépouillement des spectres. La DRX nous a permis de déterminer les phases formées après le traitement thermique des gels sèches.

3.2.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une branche de la science qui traite les spectres de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Il comprend une gamme de techniques, le plus célèbre de la spectroscopie d'absorption. La spectroscopie de l'infrarouge sert à mettre en évidence l'effet des vibrations des niveaux d'énergies. Cette technique permet l'analyse et l'identification des molécules complexes par leur signature d'absorption dans l'infrarouge. Dans cette technique, l'énergie incidente dans l'infrarouge fait vibrer les liaisons covalentes entre les atomes et les molécules. Puisque les liaisons entre les atomes de différentes masses ont des différentes forces de liaison.

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur la modification du moment dipolaire électrique par les modes de vibration caractéristiques des groupements moléculaires présentes dans un matériau. Cette modification du moment dipolaire électrique entraîne alors l'absorption des ondes électromagnétiques. La vibration d'une liaison dans un matériau présente un maximum d'absorption à une longueur d'onde d'après l'expression :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{u}{f}}$$

Avec :

c : vitesse de la lumière dans le vide.

u : Masse réduite des vibrateurs.

f : constante de force de la liaison.

Il y'a deux types de vibration (Fig. III.3) :

Elongation : on l'appelle aussi vibration de valence ou "stretching" (comme un ressort), ce mode concerne les vibrations symétriques et asymétriques (ν_s , ν_{as}) de la molécule le long des liaisons.

Déformations dans et hors du plan : En plus de la vibration de valence, l'angle des liaisons peut varier : il y a flexion ou déformation. Ces déformations symétriques et asymétriques (δ_p , δ_{hp}) peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées ou hors du plan.

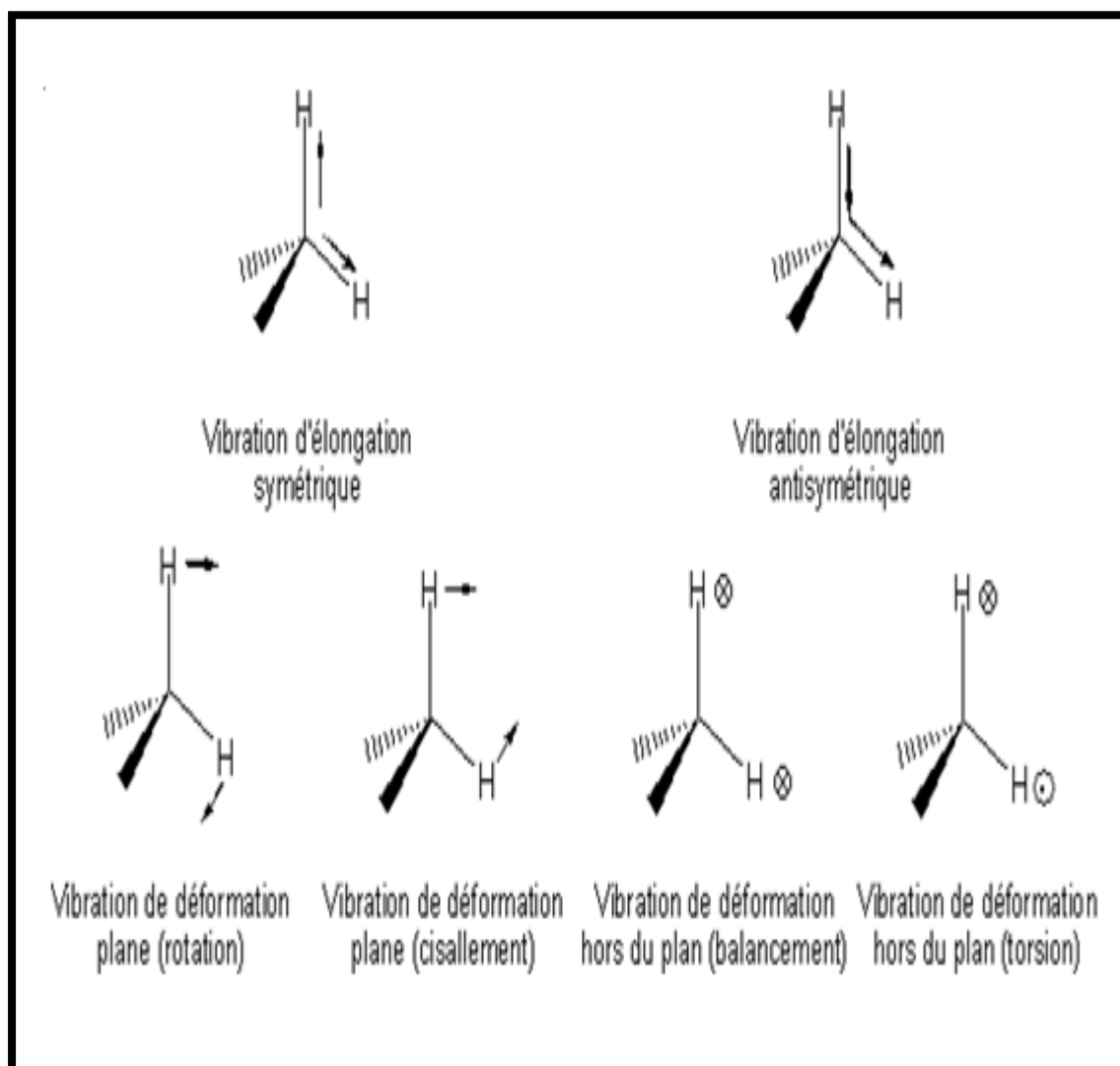


Figure III.3 : Différents types de vibrations des molécules

La figure III.4 résume le principe d'un spectromètre d'infrarouge.

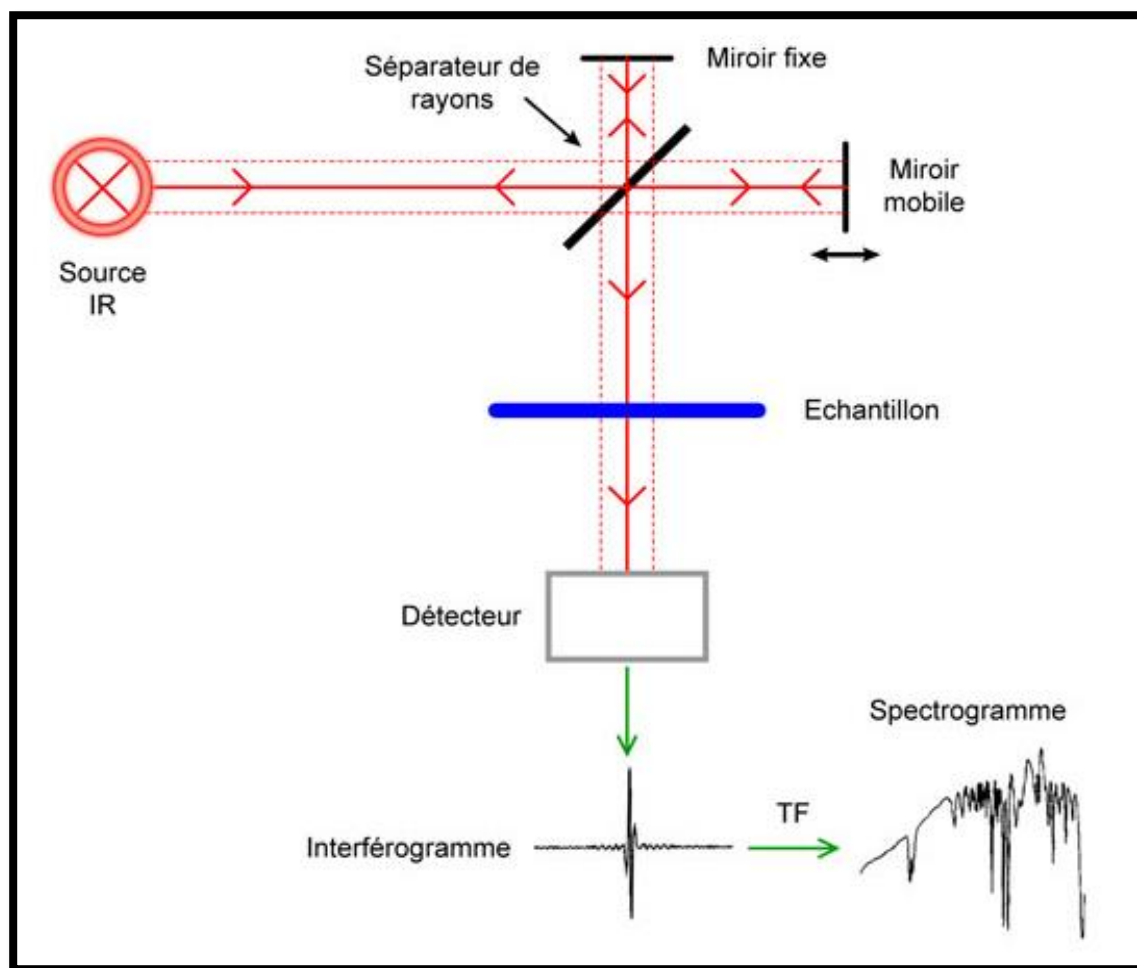


Figure III.4 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Cette technique permet non seulement la caractérisation de groupes moléculaires mais peut aussi donner des informations sur l'arrangement de ces groupes à plus grande distance et de distinguer différentes phases du même composé.

Habituellement, l'analyse en spectroscopie infrarouge se fait en mode de transmission. Les spectres de transmission ont été effectués à l'aide d'un spectromètre de type Jasco FT/IR-6300 (4000-400 cm^{-1}). Les produits analysés ont été sous forme de poudre.

3.2.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman des solides est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, rapide et surtout elle est sensible à l'ordre à courte distance, ce qui permet d'obtenir des informations différentes mais complémentaires des techniques de la diffraction X.

La spectroscopie Raman permet de détecter de très faibles variations structurales en fonction d'un paramètre externe (température, pression, contrainte etc...) ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions de phases structurales. Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0.5%). Elle permet également la caractérisation des matériaux cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...).

C'est une des rares méthodes qui permet, à température ambiante, d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique d'un matériau.

Les raies d'un spectre Raman (Stokes et anti-Stokes) sont caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés électroniques.

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence ν différente c'est la diffusion Raman. Si ν (diffusée) < ν_0 (incidente) on a une diffusion Raman Stokes, si ν (diffusée) > ν_0 (incidente) on a une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible [70].

Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

Le principe de fonctionnement (Fig. III.5) consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (donc une seule couleur, typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

Un spectromètre Raman est typiquement constitué par :

- D'une source de lumière monochromatique intense (un Laser).

- D'un compartiment échantillon pour études en mode macroscopique ou en mode microscopique.
- D'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman.
- D'un détecteur : monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal.
- D'un ordinateur de pilotage.

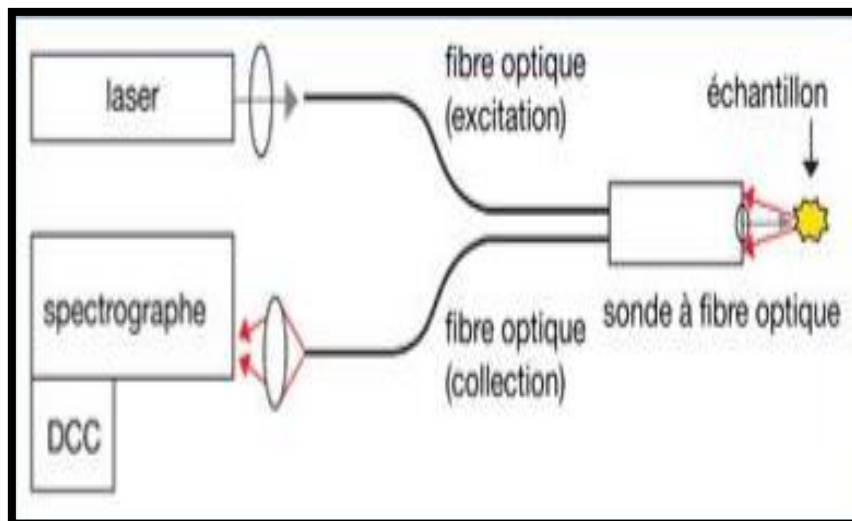


Figure III.5 : Schéma de principe d'un spectromètre Raman [70]

Les spectres Raman ont été effectués à l'aide d'un spectromètre de type Senterra ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), source de laser utilisée : Ar de longueur d'onde 532 nm. Les produits analysés ont été sous forme de poudre.

CHAPITRE IV :

RESULTATS ET

DISCUSSION

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet du temps de vieillissement, du catalyseur et des précurseurs sur la formation de l'hydroxyapatite par voie sol-gel selon le protocole détaillé dans le Chapitre 3.

Pour mieux comprendre le comportement de l'hydroxyapatite, en fonction de ces paramètres, plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées comme : ATG-ADT, DRX, spectrométrie IR et spectrométrie Raman.

IV.2. Effet du temps de vieillissement sur la formation de HA

Dans cette partie, on va étudier la formation de HA en fonction de temps de vieillissement (2 h, 4 h, 16 h et 24 h) en utilisant le TEP et les nitrates de calcium comme précurseurs de P et Ca. Dans ce cas, on a utilisé l'eau distillée comme milieu solvant. Rappelons que le gel sec obtenu a été traité thermiquement à 300°C pendant 3 h ensuite à 700°C pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

IV.2.1. Résultats de l'analyse ATG-ATD de gel sec

La figure IV.1 présente les résultats d'analyse ATG-ATD de gel sec. On observe qu'on peut segmenter ce spectre selon la perte de masse comme suit :

- De l'ambiante à 170°C : une faible perte de masse (4 %) est aperçue dans ce domaine. Cette perte correspond au départ des produits volatiles résultants de l'hydrolyse de TEP comme l'eau adsorbé et l'éthanol piégés encore dans le gel sec.

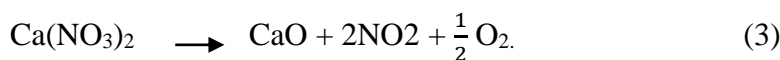
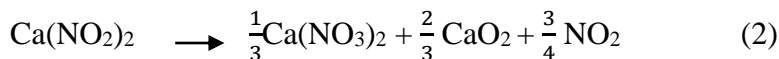
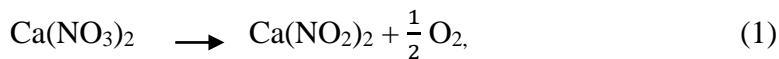
- De 170°C à 340°C : la perte de masse est remarquable dans ce domaine (20 %). Elle correspond au départ de l'eau de structure, c'est-à-dire à la déshydratation des nitrates comme le confirme les résultats de DRX présentés ultérieurement qui marque la présence d'un mélange des nitrates de calcium et des nitrates de calcium hydratés à 300°C.

- De 340°C- 520°C : dans ce domaine la perte de masse est presque totalement stable ; en plus aucun pic endothermique ou exothermique n'est apparue dans ce domaine confirmant qu'aucune réaction ne s'est produite dans ce domaine.

- De 520°C à 610°C: la perte de masse est très importante et elle s'est diminuée encore de 40%. Cette perte correspond à la décomposition des nitrates ; justifiée par l'apparition des pics endothermiques et la perte importante de masse dans ce domaine. Les résultats de DRX du gel traité à 700°C ; présentés ultérieurement ; montrent la disparition des pics caractéristiques de nitrates de calcium et l'apparition des pics caractéristiques de CaO. On observe dans ce domaine un pic exothermique à 569°C qu'on peut l'attribuer à la cristallisation de HA.

- De 610 à 900°C: dans ce domaine, la masse devienne constante.

Selon la bibliographie [71, 72], les nitrates de calcium se décomposent selon les réactions suivantes dans le domaine des températures 500°C-650°C :



On remarque bien que les résultats de l'ATG-ATD de ce travail sont en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs [71, 72].

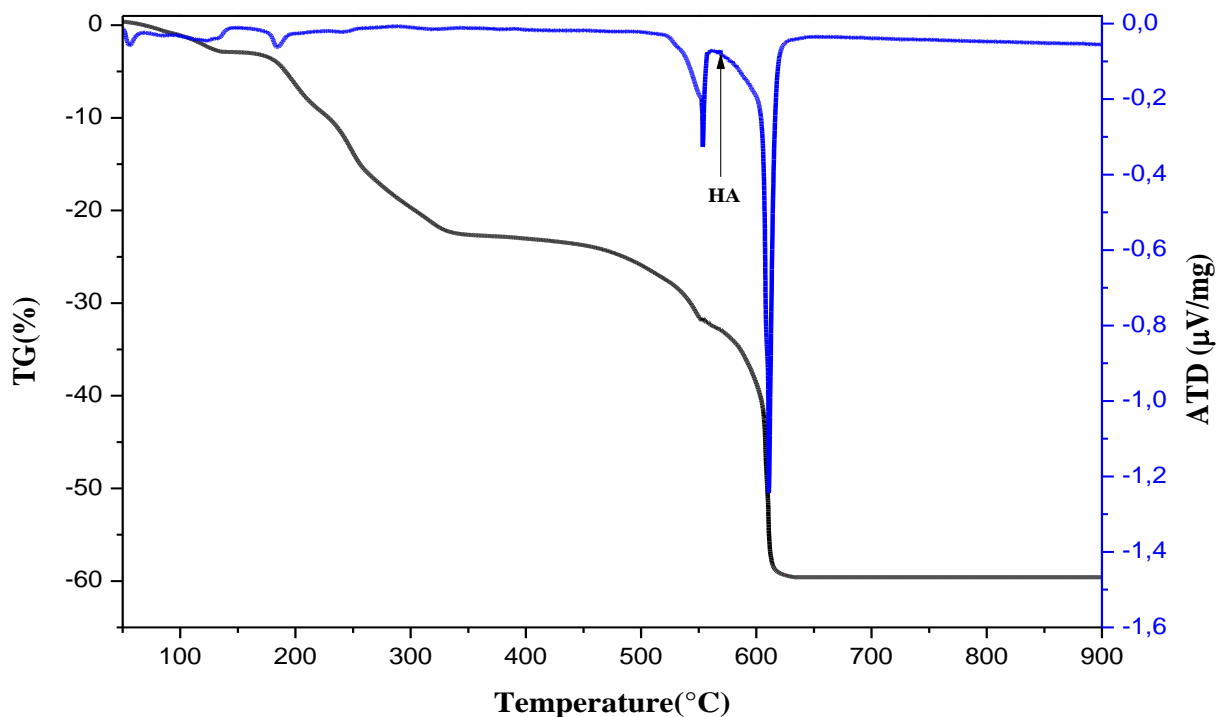


Figure IV.1 : Diagrammes d'analyses ATG et ATD.

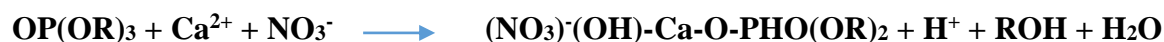
IV.2.2. Variation de pH avec le temps de vieillissement

On peut surveiller l'hydrolyse en suivant la variation de la valeur de pH en fonction du temps de vieillissement de la solution. Le tableau IV.1 récapitule les résultats obtenus. On observe bien la décroissance des valeurs de pH avec le temps de vieillissement, ce qui indique l'hydrolyse du TEP.

Tableau IV.1 : Les valeurs de pH obtenues avant et après vieillissement.

Temps de vieillissement	pH
0 h	5,72
2 h	1.75
4 h	1.5
16 h	0.15
24 h	0

Les produits d'hydrolyse forment un complexe avec les ions de calcium dissous dans la solution. Lors du vieillissement, le sol de phosphore hydrolysé interagit avec le sol de Ca, éventuellement sous la forme d'ions Ca^{2+} dans l'eau, pour former des dérivés oligomères contenant des liaisons Ca-O-P. Pour le procédé à base aqueuse, un dérivé ionique peut être développé comme suit [73] :



La libération de protons semble conduire à une diminution de la valeur de pH du sol tel qu'observé expérimentalement. Un chauffage supplémentaire provoque l'élimination des solvants, accompagné d'une déshydratation thermique et d'une polymérisation accélérées et la condensation entre ces unités dérivées, ce qui entraîne la formation de plus en plus de liaisons contenant (-Ca-O-P-) dans les gels secs. L'évaporation lente du solvant fournit non seulement une interaction intime, mais aussi une énergie thermique pour les réactifs [73].

Le sol transforme en gel clair et visqueux après qu'environ 3/4 de volume des solvants a été éliminé lors du chauffage à 70 ° C (bêcher ouvert). Le chauffage prolongé du sol visqueux à 70 ° C a donné un gel solide blanc. En termes d'apparence optique des précurseurs, le sol préparé sans vieillissement est une solution transparente claire, mais le sol vieilli est une solution transparente de couleur jaune pâle, indiquant une solution homogène contenant des complexes dissous [74].

IV.2.3. Caractérisation par diffraction RX

La figure IV.3 montre les diagrammes RX de quatre échantillons préparés et traités à 300°C.

On observe grosso modo que les quatre diagrammes montrent la présence des mêmes pics sauf celui de 24 h. Les pics communs entre les quatre diagrammes correspondent aux nitrates de calcium (pdf#96-591-0046) et nitrates de calcium hydratés (pdf#96-100-1001). Bien que les autres pics qui se sont apparues, à $2\theta = 31,77^\circ / 32,19^\circ / 32,92^\circ$ et $34,04^\circ$, après 24 h avouent la formation de l'hydroxyapatite (pdf#00-009-0432).

On remarque que l'intensité des pics de nitrate de calcium et ceux de nitrates de calcium hydratés diminuent avec le temps de vieillissement.

D'après ces résultats obtenus, on peut conclure que plus le temps de vieillissement augmente, plus l'hydrolyse et la condensation est meilleure, plus la formation de HA est favorisée. Par conséquent, le calcium se consommera plus pour former HA et donc la présence des nitrates de calcium et nitrates de calcium hydratés sera affaiblie.

La figure IV.4 montre les diagrammes RX de quatre échantillons préparés et traités à 700°C. On observe la formation de l'hydroxyapatite cristalline pour les quatre temps de vieillissement, avec l'émergence de pics de CaO (pdf#01-077-2376) et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pdf#01-084-1271). On remarque que l'intensité des pics de CaO décroît avec le temps de vieillissement. D'après les analyses ATG-ATD les nitrates de calcium se décomposent à une température supérieure à 500 et inférieure de 610°C. En reliant ces résultats aux résultats de DRX, les nitrates de calcium déshydraté et hydraté ont été présents à 300°C. Mais, en augmentant la température de traitement thermique à 700°C ; ces derniers se sont décomposés pour donner CaO et par conséquent $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à cause de la réactivité de CaO avec l'humidité de l'environnement.

Remarque :

On a utilisé HA naturelle comme référence [75].

IV.2.4. Analyse par spectrométrie IR

Les résultats de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) des produits préparés et traités à 300°C, sont présentés sur la figure IV.5. Ces spectres révèlent la présence de HA justifiée par l'apparition des bandes à 993 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} et 1093 cm^{-1} ; caractéristiques de la liaison P-O dans HA [76]. Le tableau IV.2 récapitule les positions et les attributions des bandes d'absorption notées.

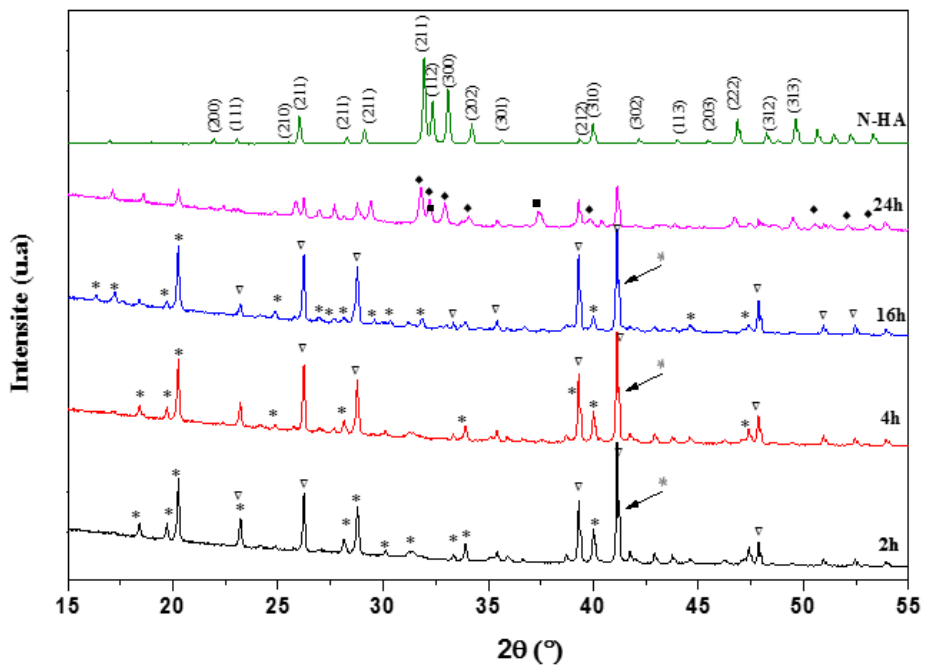


Figure IV.3 : Diagrammes de diffraction RX des produits synthétisés et traités à 300°C, avec temps de vieillissement : 2, 4, 16 et 24 h. N-HA : hydroxyapatite naturelle, (◊) : HA, (*) : nitrate de calcium hydraté, (∇) : nitrate de calcium, (◻) : oxyde de calcium.

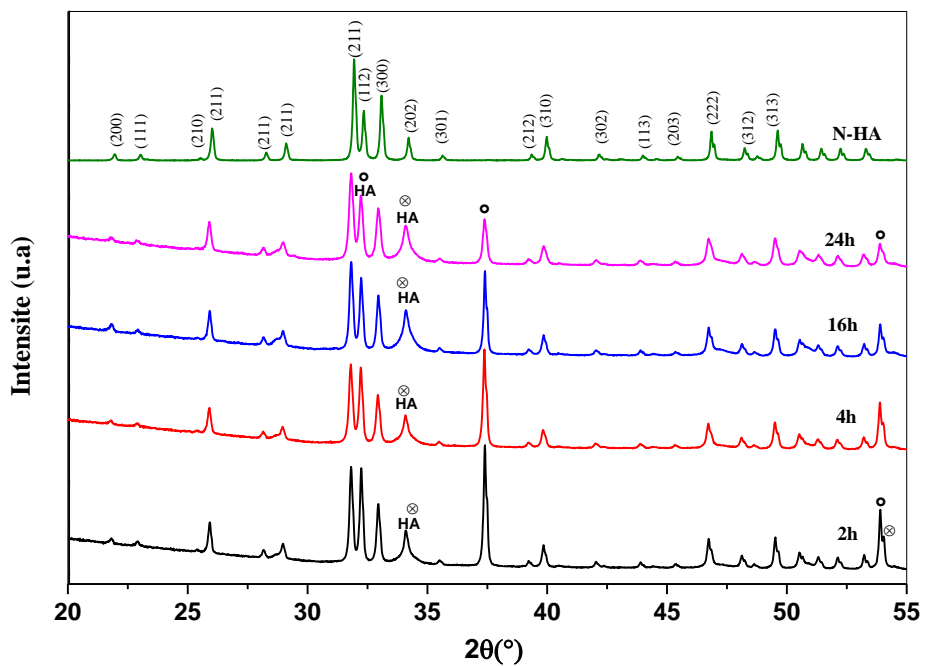


Figure IV.4 : Diagrammes de diffraction RX des produits synthétisés et traités à 700°C, avec temps de vieillissement : 2, 4, 16 et 24 h. (o) : CaO, (⊗) : Ca(OH)₂. (les pics non indexés correspondent à HA)

Sur ces spectres IR, on distingue bien la présence des bandes situées dans l'intervalle 1310 - 1450 cm^{-1} , d'intensité très importante. D'après la littérature [76, 77], ces bandes sont soit attribuées aux groupements CO_3^{2-} ou aux groupements NO_3^- . Selon nos résultats DRX, les nitrates sont présents dans le gel traité à 300°C. En plus, l'hydroxyapatite est connue pour sa substitution des autres éléments que Ca et P. Donc, le carbone de l'air peut s'incorporer facilement dans la matrice HA pour former HA carbonatée (sites A et B). On peut donc attribuer ces bandes à la présence des carbonates et les nitrates. L'intensité de bandes caractéristiques de ces derniers diminue avec le temps de vieillissement.

La présence des nitrates est confirmée ainsi par l'apparition des autres bandes à 722 cm^{-1} , 821 cm^{-1} caractéristiques de la liaison N-O dans les groupements NO_3^- [75]. Bien que le pic situé à 876 cm^{-1} est peut être attribué à l'incorporation de CO_3^{2-} dans les sites OH^- (site A) [78] ou de HPO_4 caractéristique de HA déficiente [79].

La figure IV.6 représente les résultats de l'analyse (IR) des produits préparés et traités à 700°C. Les quatre spectres d'absorption infrarouge révèlent la présence des bandes situées à 572 cm^{-1} , 603 cm^{-1} , 962 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} , caractéristiques de la liaison P-O dans HA. En plus, ces spectres révèlent la présence des bandes caractéristiques de la liaison OH^- dans HA ; situées à 630 cm^{-1} et 3570 cm^{-1} .

On peut conclure que l'hydroxyapatite était présente dans le gel traité à 300°C sous sa forme amorphe et elle s'est cristallisée avec l'augmentation de la température.

La faible bande à 3650 cm^{-1} correspond à la liaison OH^- de la phase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [80].

On observe aussi la diminution de l'intensité des bandes de nitrates/carbonates avec le temps de vieillissement jusqu'à disparaître complètement après 24 h. Les DRX des gels secs, traités à 700°C, ne révèlent pas la présence des nitrates. On peut dire que seulement les carbonates incorporés dans la matrice de HA qui se sont présentes à 700°C

Le tableau IV.2 englobe les positions et les attributions des bandes (ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4) des groupements PO_4 , et hydroxyle (ν_s et ν_l) dans HA.

Notant que la bande à environ 3730 cm^{-1} correspond à la liaison OH^- dans H_2O libre [81].

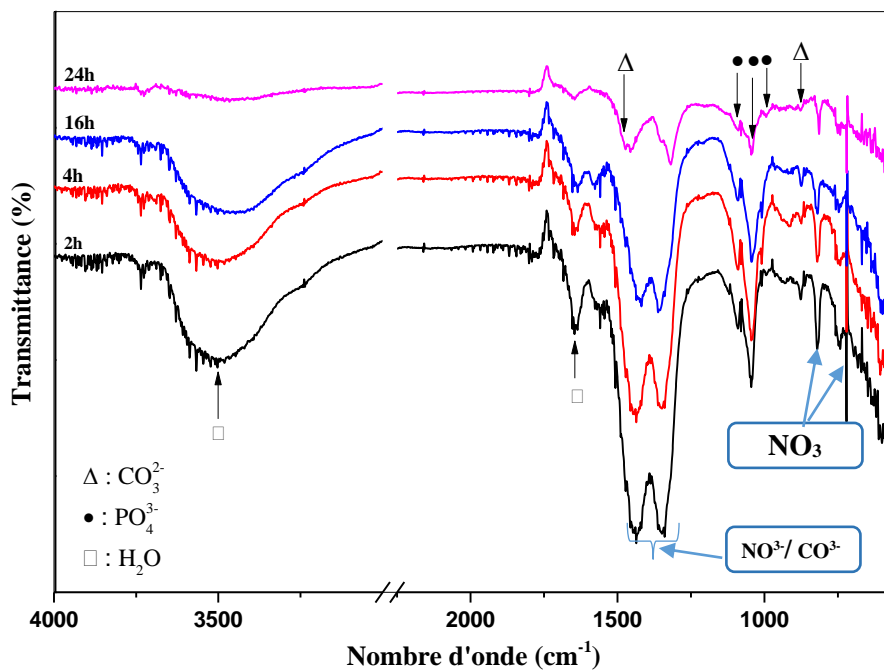


Figure IV.5 : Spectre de l'infrarouge des produits synthétisés et traités à 300°C, avec temps de vieillissement est 2, 4, 16 et 24 h.

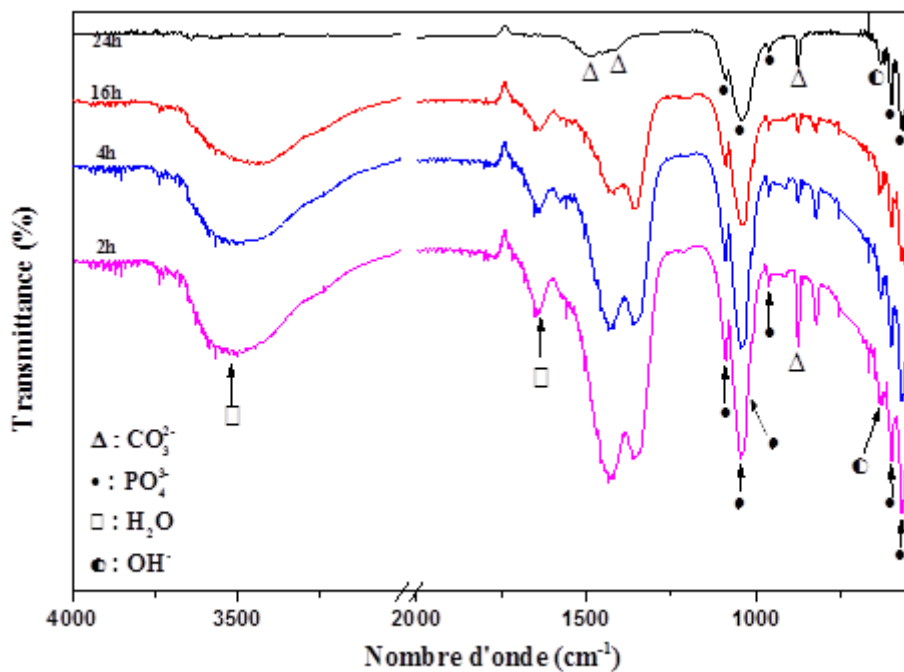


Figure IV.6 : Spectre de l'infrarouge des produits synthétisés et traités à 700°C, avec temps de vieillissement est 2, 4, 16 et 24 h.

Tableau IV.2: Bandes de l'infrarouge de produits synthétisés et traités à 300 puis 700°C et HA naturelle.

Fréquences (cm ⁻¹)	Produits synthétisés		N-HA [76]	Assignement
	À 300°C	À 700°C		
PO₄³⁻	/	572 603	571,2 603,2	Vibrations de déformation dégénérée triplée (v ₄) de la bande O-P-O
	993	962	962,2	Vibrations d'élongation symétrique non-dégénérée (v ₁) de bandes P-O de groupe de phosphate
	1048 1093	1048 1090	1057,7 1090,6	Vibrations d'élongation asymétrique dégénérée triplée (v ₃) de bandes P-O
OH⁻	/	631	632,6	Mode libérationnelle (v _L) de groupe hydroxyle, OH ⁻
	/	3639	3570,4	Vibration d'élongation (v _s) de groupe hydroxyle, OH ⁻
CO₃²⁻	876	875	873,7	Due à l'incorporation de CO ₃ ²⁻ dans les sites OH ⁻ (site A) ou de HPO caractéristique de HA déficiente
	1457	1414 1476	1415,6 1456,9	Due à la présence de CO ₃ ²⁻ dans les sites PO ₄ ³⁻ (site B)
H₂O	1633 3501	1627 3481	1630 3429,3	H ₂ O

IV.2.5. Analyse par spectrométrie Raman

La fig.IV.8 représente les spectres Raman des produits préparés et traités à 700°C en fonction de temps de vieillissement de 2 h jusqu'à 24 h. On distingue la présence d'un pic d'intensité très remarquable, à 961 cm^{-1} , caractéristique des groupements PO_4 dans HA [76]. L'intensité de ce pic augmente avec le temps de vieillissement.

On observe aussi des pics avec moyen et faible intensité à 580 cm^{-1} , 591 cm^{-1} , 608 cm^{-1} et 617 cm^{-1} caractéristiques des groupements PO_4 (ν_4) et des autres pics situés à 1029 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} et 1076 cm^{-1} caractéristiques des groupements PO_4 (ν_3) [76].

Le tableau IV.3 récapitule les positions des pics notés.

Le pic situé à 3572 cm^{-1} est caractéristique des groupements OH^- dans HA [82]. Bien que le pic situé à 3618 cm^{-1} est caractéristique des groupements OH^- dans $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [83]. L'intensité de ce pic décroît avec le temps de vieillissement. A l'inverse, les pics caractéristiques de HA se renforcent avec le temps de vieillissement

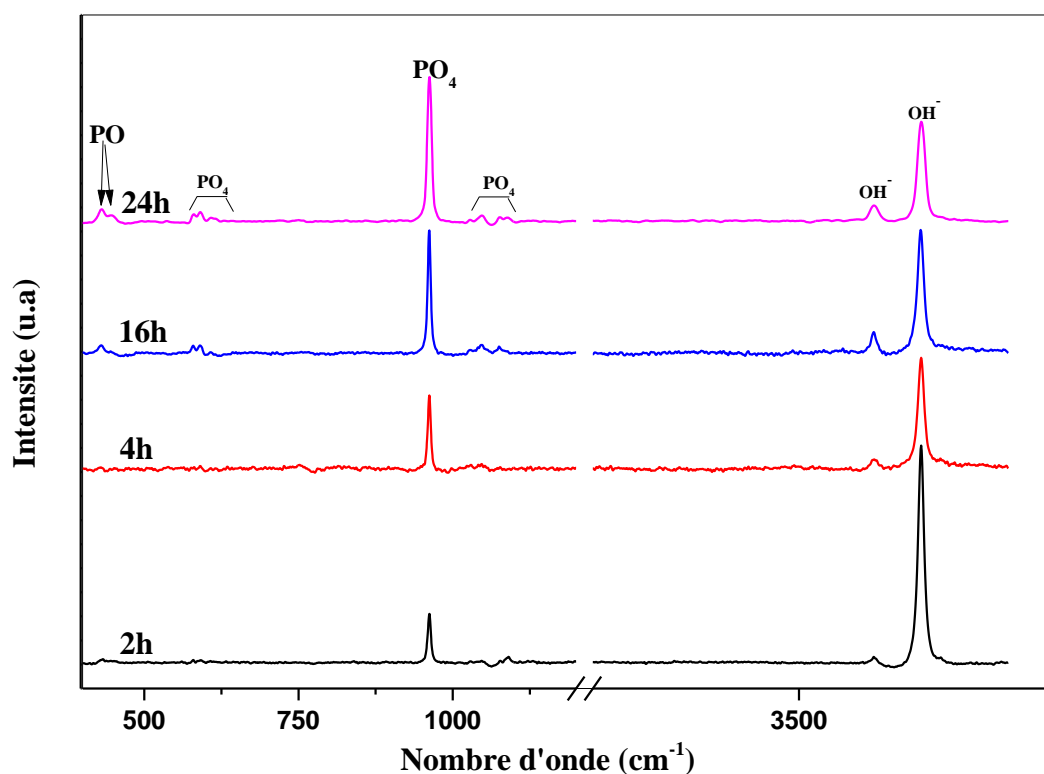


Figure IV.8 : Spectre de Raman des produits synthétisés et traités à 700°C, avec temps de vieillissement est 2, 4, 16 et 24 h.

Tableau IV.3 : les pics de Raman observés et leurs assignements pour HA.

Pic (cm ⁻¹)		Assignement
HA [76]	Produits synthétisés et traités à 700°C	
1076 (f), 1054 (f), 1046 (m), 1030 (f)	1029, 1046, 1076.	Groupe PO ₄ , de mode étirage asymétrique (v ₃), triplement dégénérée (liaison P-O)
961 (F)	961	Mode d'étirement totalement symétrique. Du groupe (v ₃) PO tétraédrique (liaison P-O)
582 (f) , 594 (m), 610 (f), 620 (f).	580, 590, 608, 617.	Le mode de cintrage déformant (v ₄) du groupe PO ₄ (liaison O-P-O)
447 (m), 433 (f)	446, 431.	Le mode de flexion doublement dégénéré (v ₂) du groupe PO ₄ (liaison O-P-O)

f : faible, F : Forte, m : moyen.

IV.3. Effet de catalyseur (acide nitrique)

Dans ce cas, on a utilisé l'acide nitrique (2N) comme catalyseur. On a suivi les mêmes étapes précédentes pour la synthèse de HA par voie sol-gel. Le pH de la solution après l'arrêt de l'agitation était égal à zéro (pH=0). On a comparé les résultats obtenus avec ceux de HA préparé sans catalyseur pour le temps de vieillissement 24 h « où le pH = 0 aussi ».

3.1. Caractérisation par diffraction RX, IR et Raman

Les résultats de DRX obtenus sont représentés sur la fig.IV.9, pour les produits traités à 300 ° C.

On observe qu'on a presque les mêmes phases : les nitrates de calcium déshydraté et hydraté ; avec l'absence de HA sur le spectre avec catalyseur. En plus ; la présence de nitrate de calcium est très importante dans le cas d'utilisation de l'acide nitrique.

La fig. IV.10 montre les diagrammes des RX des produits préparés et traités à 700°C sans et avec catalyseur. On observe qu'il n'y a pas de différence en termes de phases avec la formation de l'hydroxyapatite dans les deux cas. La différence entre les deux diagrammes réside dans l'intensité des pics caractéristiques de l'oxyde de calcium (CaO) et l'oxyde de calcium hydraté (Ca(OH)₂) où leurs intensités sont supérieures dans le cas d'utilisation du catalyseur.

Ces résultats des DRX ont été confirmés par les analyses IR et Raman. Ces résultats représentent dans les Figures IV.11, Figure IV.12 et Figure IV.13.

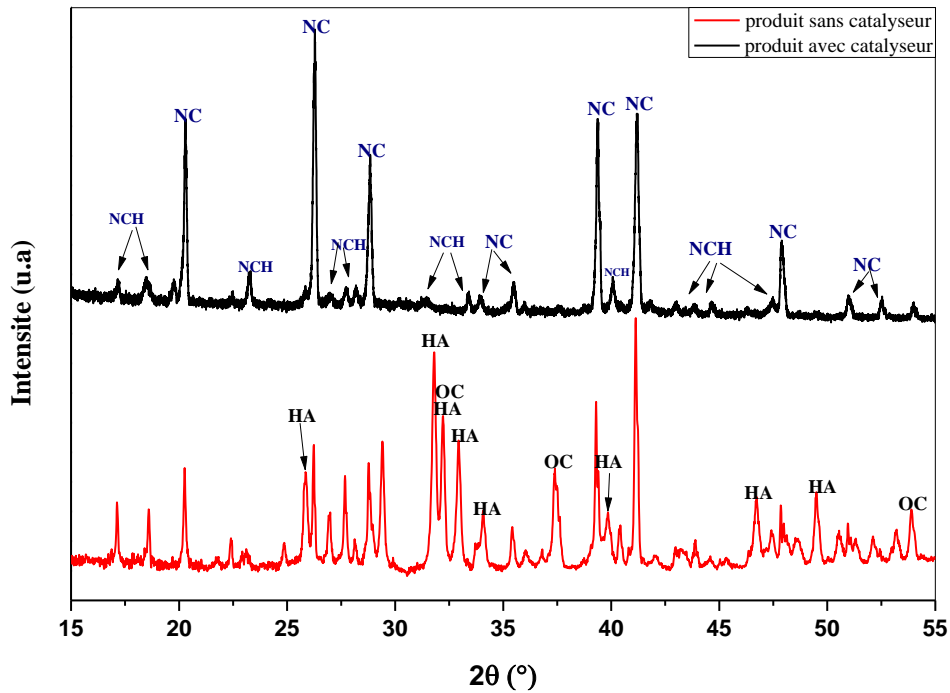


Figure IV.9 : Diagrammes de diffraction RX des produits synthétisés et traités à 300°C, avec et sans catalyseur. (HA) : hydroxyapatite, (NC) : nitrate de calcium, (NCH) : nitrate de calcium hydraté, (OC) : oxyde de calcium

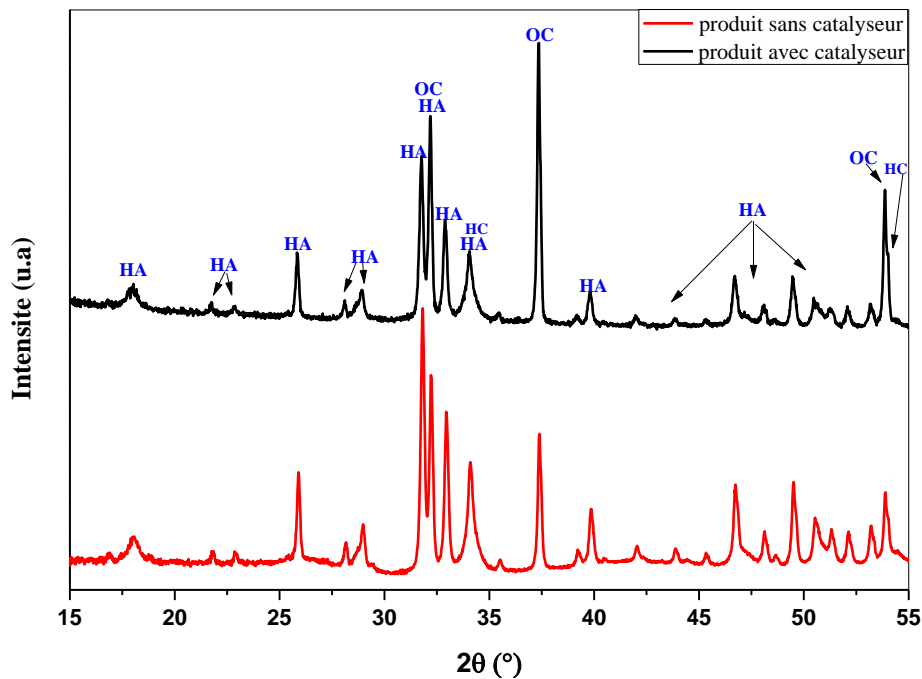


Figure IV.10 : Diagrammes de diffraction RX des produits synthétisés et traités à 700°C, avec et sans catalyseur. (HA) : hydroxyapatite, (NC) : nitrate de calcium, (HC) : hydroxyde de calcium, (OC) : oxyde de calcium

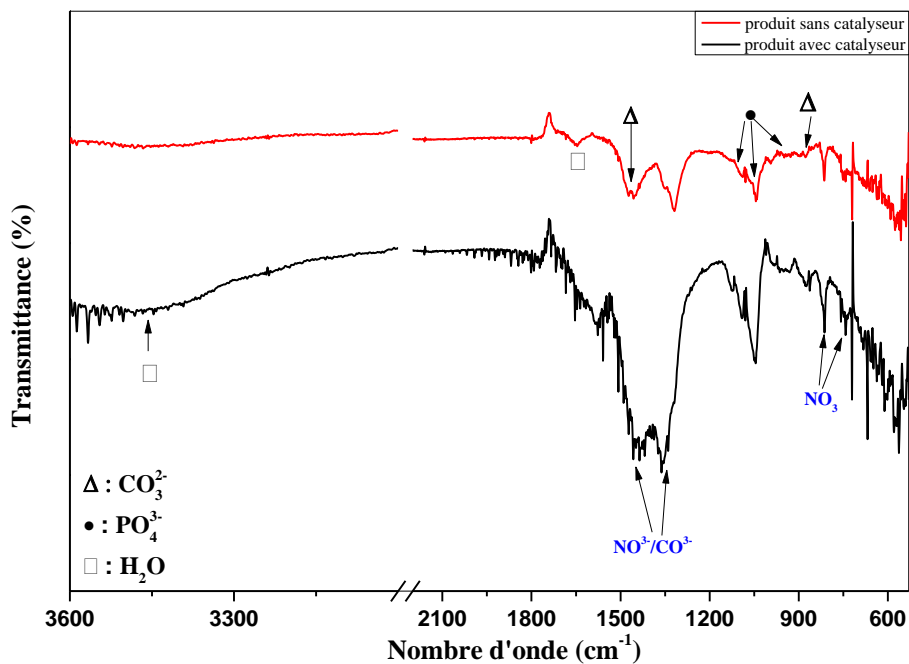


Figure IV.11 : Spectre de l'infrarouge des produits synthétisés et traités à 300°C, avec et sans catalyseur.

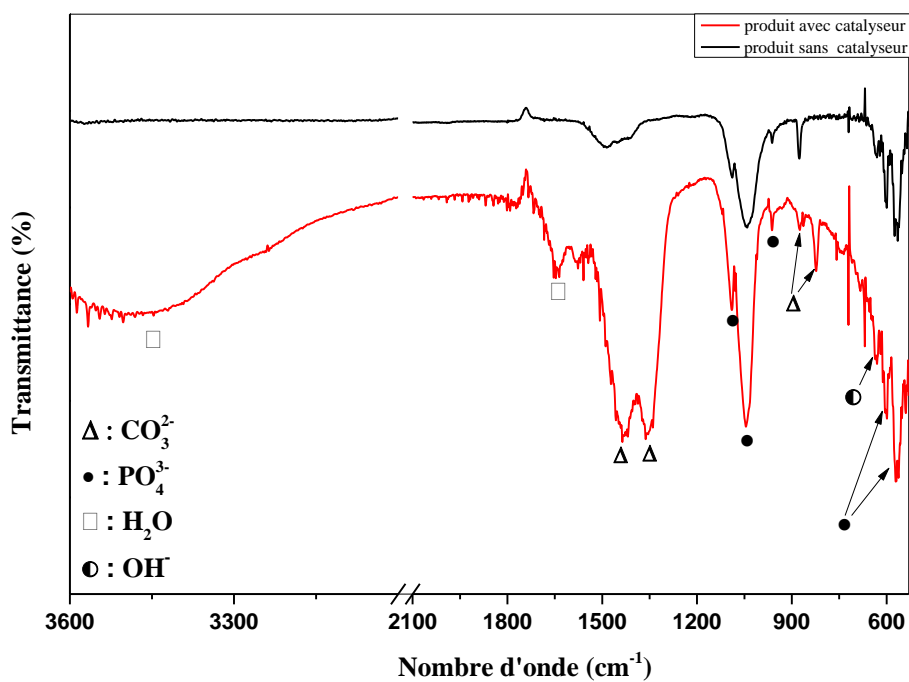


Figure IV.12 : Spectre de l'infrarouge des produits synthétisés et traités à 700°C, avec et sans catalyseur.

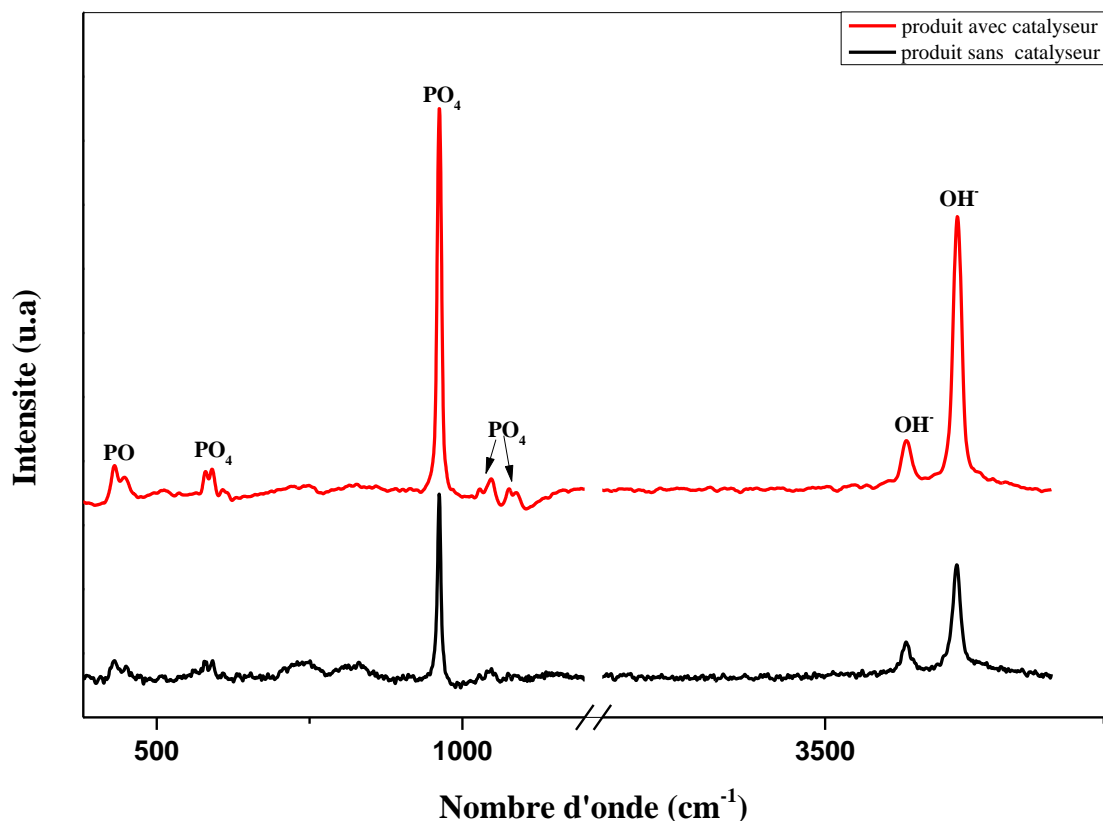


Figure IV.13 : Spectre de Raman des produits synthétisés et traités à 700°C, avec et sans catalyseur.

IV.4. Effet des précurseurs de départ (carbonate de calcium « CaCO_3 »)

Dans ce cas, on a utilisé carbonate de calcium comme précurseur de Ca et l'acide acétique (2N) comme catalyseur puisque la solubilité des carbonates est très limitée dans l'eau. Le pH de la solution à la fin de l'agitation était de l'ordre de 4.06. Après le séchage, on a obtenu une mousse blanche sèche.

4.1. Caractérisation par diffraction RX et Raman

Les fig.IV.14 et IV.15 montre les diagrammes de DRX des produits synthétiser et traités à 300°C et 700°C.

Ces DRX révèlent la formation des acétates de calcium et acétate de calcium hydraté à 300°C. Bien que ceux des produits traités à 700°C illustrent l'apparition des pics de diffraction caractéristiques des phases CaO, CaCO_3 , Ca(OH)_2 , et une faible quantité d'HA.

On peut conclure que des acétates se sont décomposés en CaO (décomposition totale) et CaCO_3 (décomposition partielle). Ca(OH)_2 est issue de la réactivité de CaO avec l'humidité de l'air.

Les résultats des DRX ont été confirmés par les analyses Raman, représentés dans la figure IV.15. Le spectre Raman des produits traités à 300°C prouve la présence des acétates de calcium hydratés et déshydratés par l'apparition des pics caractéristiques de ces deux phases comme il montre le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : les pics de RAMAN observée pour Produits synthétisés et traités à 300°C.

Pic (cm ⁻¹)		
Acétate de calcium hydraté [84].	Acétate de calcium [84].	Produits synthétisés et traités à 300°C
	3017	3015
	2932	2931
	2983	2979
1468	1475	1465, 1477, 1482.
1434	1437	1429, 1439
	1417	1420
1347		1347
1020	1020	1020
960		960
943	943	947, 934
668		667
	660	656

Bien que le spectre Raman des produits traités à 700°C révèlent l'apparition des nouveaux pics caractéristiques de CaCO₃, Ca(OH)₂, et HA :

- Les pics situés à 281 et 1087 cm⁻¹ sont caractéristiques de CaCO₃ [85].
- Les pics situés à 356 et 3620 cm⁻¹ sont caractéristiques de Ca(OH)₂ [85].
- Les pics situés à 962 et 1077 cm⁻¹ sont caractéristiques de HA [76].

D'après la littérature, CaO ne possède pas des modes Raman actifs [86, 87]. Cela explique l'absence de CaO dans le spectre Raman malgré que la DRX confirme sa présence.

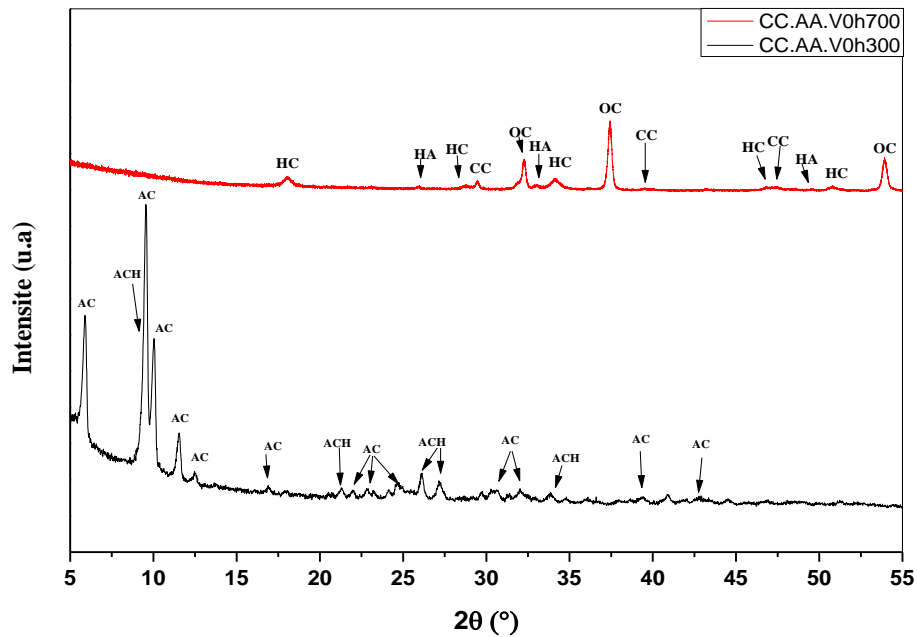


Figure IV.14 : Diagrammes de diffraction RX des produits synthétisés et traités à 300°C et 700°C avec : CC : carbonate de calcium, AA : acide acétique, V0 h : temps de vieillissement à 0 h. AC : acétate de calcium, ACH : acétate de calcium hydraté. HC : hydroxyde de calcium, HA : hydroxyapatite, OC : oxyde de calcium

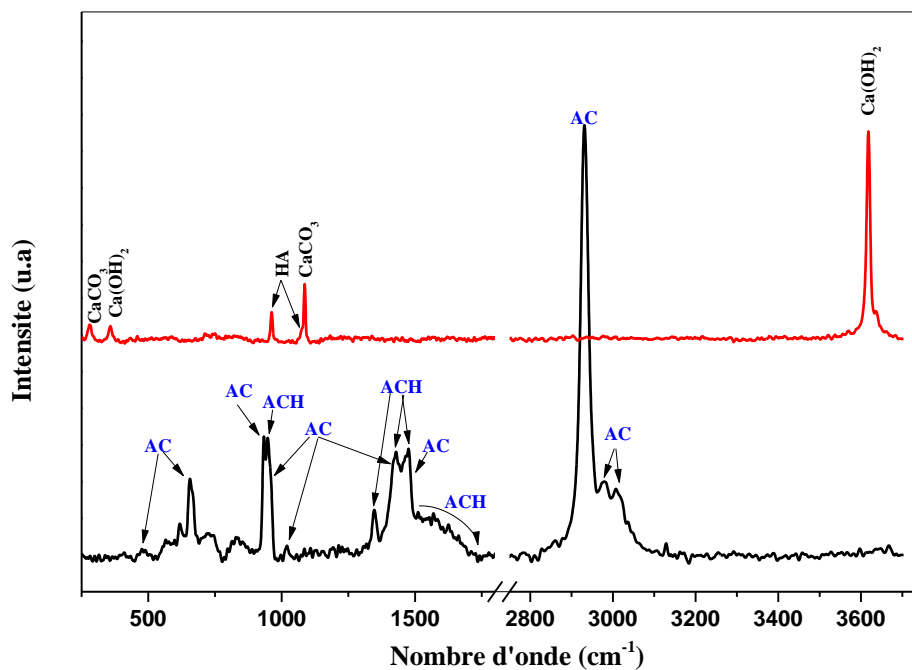


Figure IV.15 : Spectres de Raman des produits synthétisés et traités à 300°C et 700°C, avec catalyseur.

Bilan des résultats

L'hydroxyapatite peut être produite par la méthode sol-gel largement utilisée et par laquelle des réactions chimiques ont lieu entre les ions calcium et phosphore à une température et pH de la solution bien contrôlés [88]. De nombreux précurseurs de calcium et de phosphore ont été utilisés pour la synthèse de HA, tous ceux qui varient en activité chimique (hydrolyse, polycondensation, etc.). Le plus souvent, ce sont le diéthoxyde de calcium, l'acétate de calcium et le nitrate de calcium, et le triéthyle de phosphate, le triéthyle de phosphite et le dihydrogénophosphate d'ammonium [88]. Il est reconnu que la température requise pour développer la structure apatitique dépend de l'activité chimique des précurseurs utilisés dans le sol, avec des rapports d'une gamme typique de température de calcination du gel de 300 à 1100°C pour produire une stœchiométrie cristalline ($\text{Ca} / \text{P} = 1,67$) de la structure apatitique, selon les précurseurs utilisés [88, 89]. Les écarts par rapport à la stœchiométrie dans le produit final peuvent souvent se produire grâce au titrage rapide de la solution de phosphate, et HA déficiente en Ca peut souvent se former dans des solutions à pH faible (<9) [88]. Un vieillissement insuffisant peut entraîner une perte de poids pendant la pyrolyse, en raison de la perte de phosphate n'ayant pas réagi et par conséquent la formation de phases indésirables telles que CaO [88, 90].

Il est rapporté que le triéthyle de phosphate a une réactivité d'hydrolyse relativement faible pour former HA. Donc, des temps de vieillissement et des températures élevées sont nécessaires [88].

D'après les résultats obtenus, plus le temps de vieillissement croît, plus on a moins de nitrate de calcium ou CaO (selon la température de traitement). Donc, plus HA est mieux formé.

Quand on augmente le temps de vieillissement, on permet l'hydrolyse des produits et la condensation de ses produits pour former les liaisons Ca-O-P et par conséquent la formation de HA cristalline comme dans le cas de vieillissement pendant 24 h. La présence de nitrate de calcium/CaO dans le produit final traité est peut-être justifiée par l'absence de la stœchiométrie entre les précurseurs de départ. On a utilisé un temps long (45 min) pour l'hydrolyse de TEP par rapport à la littérature ; cela peut entraîner l'évaporation du TEP surtout que le bécher n'était pas bien fermé pendant l'hydrolyse. Mais cela n'interdit pas que nos résultats soient satisfaisants par rapport aux autres travaux [88, 90] ou ils ont choisi la température ambiante comme température de vieillissement et le séchage était dans un bain d'huile. Même dans ces travaux, la synthèse de HA était accompagnée par la présence de CaO. Donc, notre choix de 70°C comme température de vieillissement dans un bécher fermé a donné un bon résultat ; il a permis d'avoir une HA cristalline à basse température (300°C). La température 70°C a accéléré l'hydrolyse et en même temps la formation des liaisons Ca-O-P et par conséquent a optimisé les conditions de formation de HA.

Pour l'utilisation d'acide nitrique, on la trouve inutile. Puisque, elle n'a pas donnée de meilleurs résultats par rapport au ceux sans catalyseur. D'après les résultats obtenus, l'hydrolyse était dominante dans le cas d'utilisation de l'acide nitrique. Alors que dans le cas de synthèse de HA sans catalyseur l'hydrolyse et la polycondensation se sont produites en même temps. En plus, les nitrates de calcium sont très solubles dans l'eau.

Pour les précurseurs de Ca, on a trouvé que les carbonates de calcium a conduit à la formation de HA cristalline avec une faible quantité et seulement à 700°C. Peut-être, on a besoin d'une température plus élevée que 700°C pour mieux cristalliser HA et cela a un effet négatif sur la stabilité de HA. En plus, on a utilisé plus de volume de solvant dans ce cas et cela peut influencer la polymérisation pour former les liaisons Ca-O-P. On peut conclure que les carbonates de calcium est un mauvais précurseur de Ca pour avoir une HA cristalline.

Donc, on peut conclure que l'utilisation des nitrates de calcium et TEP comme précurseurs de Ca et P et ainsi l'eau distillée comme solvant est le meilleur choix pour la synthèse de HA dans ce travail. En plus, le choix de 70°C comme température de vieillissement qui a été effectuée dans un béccher fermé a permis d'avoir des bons résultats surtout pour 24 h de vieillissement. Ainsi, un temps de vieillissement prolongé progresse la formation de HA en permettant la formation des liaisons Ca-O-P.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Hydroxyapatite (HA) est l'une de trois majors composant de l'organisme humain, (après l'eau et les protéines) où elle constitue 60 % de l'os, 97 % de l'émail dentaire et 70 % de la dentine.

HA est un membre le plus appréciable de la famille de phosphate de calcium (orthophosphate), avec ses caractéristiques, notamment la biocompatibilité, la bioactivité, l'ostéoconduction et l'ostéoinduction, ce qui ouvrent un large domaine d'application tel que la biomédecine et la dentisterie.

Dans ce travail, on a synthétisé HA par voie sol-gel, dans le but de la mise en évidence l'influence de chacun de paramètres suivants :

- Le temps de vieillissement des solutions (2 h, 4 h, 16 h et 24 h).
- L'effet des catalyseurs (acide nitrique)
- L'effet des précurseurs de départ.

Pour réaliser notre travail, on a utilisé différents produits (nitrate ou carbonate de calcium et TEP) comme précurseurs de Ca et P respectivement. Rappelons qu'on a choisi 300°C et 700°C comme températures de traitement thermique pour inspecter la formation de HA.

L'étude de produits de synthèse a été réalisée par différentes méthodes d'analyses telles que ATG-ATD, DRX, FTIR ET Raman. Ces dernières permettent de confirmer la formation et la cristallisation de HA.

D'après les résultats obtenus, on a réussi à aboutir aux conditions optimales pour préparer HA à partir de nitrate de calcium et TEP dilués dans l'eau distillée. La DRX a montré que le vieillissement à 70°C pendant 24 h permet d'avoir une HA cristalline à 300°C. Cette dernière était bien cristallisée à 700°C, où cette phase a été accompagné par l'apparition de CaO.

Les résultats DRX ont été confirmés par FTIR et Raman qui ont permis d'identifier les différents groupements existants et par conséquent les phases formées aux cours de traitement thermique. En plus de ces analyses, le traitement thermique ATG-ATD a permis de déterminer la température de décomposition des nitrates.

Dans le cas d'utilisation d'acide nitrique, le processus d'hydrolyse était dominant par rapport au processus de condensation et polymérisation. Bien que dans le cas d'utilisation de l'eau distillée, l'hydrolyse et la condensation pour former les liaison Ca-O-P étaient en même temps.

Concernant l'utilisation des carbonates de calcium comme précurseur de Ca, la formation de HA cristalline était infime et seulement à 700°C. Peut-être, on a besoin d'une température plus élevée que 700°C pour mieux cristalliser HA et cela a un effet négatif sur la stabilité de HA.

D'après les résultats obtenus, la synthèse de HA est très sensible au choix des précurseurs de départ, au type et volume de solvant utilisé ; ainsi que les conditions de vieillissement et le séchage. En plus, l'augmentation de la température de traitement permet de bien cristalliser HA.

Références

- [1] D. F. Williams, Proc of a Consensus Conf. of the Eur. Soc. for Biomater. Elsevier, New York 4 (1986).
- [2] D. F. Williams, J. Black, P. J. Doherty, Biomater -Tissue Interfaces. Advances in Biomaterials. Elsevier, Amsterdam, pp. 10, (1992).
- [3] K. A. Hing, P.T.R.S., Bone repair in the twenty-first century: biology, chemistry or engineering Lond. A, Vol. 362, pp. 2821–2850. (2004) .
- [4] B. J. V. Introduction to Engineering Materials. 2nd Ed. MacMillan Co. Simon&Schuster, New York, (1983).
- [5] I.J. Levinson, Statics and strength of materials. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1971).
- [6] M. Spector, H.P Hsu., S. Taylor-Zapatka, N. Lane, C. B. Sledge, T. S. Thornhill, Synovium-like tissue from loose joint replacement prostheses : comparaison of human material with a canine model. Semin. Arthr. Rheum., 21, pp. 335-344. (1992).
- [7] M. Spector, C.C. T. L. Xia, The local tissue response to biomaterials. CRCCrit. Rev. Biocompat, 5, pp. 269-295, (1989).
- [8] P. G. Laing, F.A.B., E. S. Hodge, Tissue reactions in rabbit muscle exposed to metallic implants. J. Biomed. Mater. Res. 1, pp. 135-149, (1967).
- [9] D. L. Coleman K.R.N, J. D. Andrade, The foreign body reaction : a chronic inflammatory response. J. Biomed. Mater. Res. 8, pp. 199-211, (1974).
- [10] J. M. Anderson, M.K.M., Biomaterials biocompatibility and the macrophage. Biomaterials, 5, pp. 5-10, (1984).
- [11] T. K. Hunt, H.W. Hopf A. S.I. The physiology of wound healing. Wound Healing and Wound Infection., ed Appleton-century-Crofts, New York. pp. 11, (1984).
- [12] N. D.J. Passuti, F. Gouin, D. Heymann Substituts osseux. Encycl. Méd. Chir., (Elsevier, Paris), Appareil locomoteur, 14-015-B-10, pp. 1-6, (1999).
- [13] H.J. Breme, V.B., J.A. Hielsen, , Metals and Implants. Metals as Biomaterials, éd. Wiley and Sons, pp. 36-71, (1998).

- [14] E. Chabault, Nanofriction of UHMWPE on Gold and Cobalt- Chromium Alloys. Rapport de PFE INSA Clemson University, (2000).
- [15] A. Michiardi, C.A. F.J. Gil, Surface coating and technology, J.A. Planell, pp. 6484-6488, (2007).
- [16] C. Kuphasuk, Y.O. C. J. Andres, S. T. Hovijitra, M. T. Barco, D. T. Brown. Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys J. Prosthet Dent, 85, pp. 195-202, (2001).
- [17] L.G. Griffith, Polymeric biomaterials, J.A., mater, 48, pp. 263-277, (2000).
- [18] C. Piconi, G.M., Zirconia as a ceramic biomaterial, J. , Biomater, 20, pp. 1-25, (1999).
- [19] J. Wang, P.L., M. Stigter, K. de Groot, Biomimetic and electrolytic calcium phosphate coatings on titanium alloy: physicochemical characteristics and cell attachment pp. J. , Biomater, 25, 583-592, (2004).
- [20] L.L. Hench, Bioceramics: From Concept to Clinic, J. Am. Cer., Soc., 74, pp. 1487–1510, (1991).
- [21] O.P. Filho, G.P.L.T.L.L.H., Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45%, J. Biomed. Mater. Res., 30, pp. 509-514, (1996).
- [22] A.S. Posner, Crystal chemistry of bone mineral. *Physiol Rev*; 49(4), pp. 760–92, (1969).
- [23] E.E. Berry, The structure and composition of some calcium deficient apatite. *J. Inorg Nucl Chem.*, 29, pp. 317–27, (1967).
- [24] J.E. Eastoe. The chemical composition of bone. In: Long C, editor. *Biochemists handbook*. Princeton, NJ: Van Nostrand, pp. 715–20, (1961).
- [25] M.J. Glimsher. Recent studies of the mineral phase in bone and its possible linkage to the organic matrix by protein-bound phosphate bonds. *Trans R Soc London B*:304, pp. 479–508, (1984).
- [26] P. Ducheyne, J.M. Cuckler, Bioactive ceramic prosthetic coatings. *Clin Orthop Relat Res* ; (1992).
- [27] P. Ducheyne, H. Lench., A. Kagan, M. Martens, A. Bursens, J.C. Mulier, Effect of hydroxyapatite impregnation on skeletal bonding of porous coated implants. *J. Biomed Mater Res*; 14, pp. 225, 237, (1980).
- [28] L. Hench, Bioceramics: from concept to clinic. *J. Am Ceram Soc* ;74, pp. 1487–510, (1991).
- [29] M., J. Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics. *Clin Orthop*, 15, pp. 259–78, (1981).

- [30] M. Ezzat, M.B.S. Soliman, A. Salwa Ahmed, Alumina modified by dimethyl sulfoxide as a new selective solid phase extractor for separation and preconcentrating of inorganic mercury (II), *Talanta*, 69, pp. 55-60, (2006).
- [31] In Wook Nah, K.-Y.H., Choong Jeon, Hong Bok Choi, Removal of Pb ion from water by magnetically modified Zeolite, *Minerals Engineering* 19, pp. 1452-1455, (2006).
- [32] A. Cimeyt Tas, Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders, *J. of the European Ceramic Society*, 20, pp. 2389-2394, (2000).
- [33] F. Zhang, Z.-H.Z. S.-P. Yang, L.-H. Mao, H.-M. Chen, X.-B. Yu, Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanorods in the presence of anionic starburst dendrimer, *Materials Letters*, 59, pp. 1422-1425, (2005).
- [34] H. S. Liu, T.S.C., L. S. Lai, S. Y. Chiu, K. H. Chung, C. S. Chang & M. T. Lui, Hydroxyapatite Synthesized by a Simplified Hydrothermal Method, *Ceramics International*, 23, pp. 19-25, (1997).
- [35] M. Yoshimura, P.S., F. Koh, T. Fujiwara, D. Pongkao, A. Ahniyaz, Hydrothermal conversion of calcite crystals to hydroxyapatite, *Materials Science and Engineering, C* 24, pp. 521-525, (2004).
- [36] E. Richard, W.L.S. Riman, K. Byrappa, C.-W. Chen, P. Shuk, C.S. Oakes, Solution synthesis of hydroxyapatite designer particulates, *Solid State Ionics*, 151, pp. 393-402, (2002).
- [37] B.-H. Kim, J.-H.J., Y.-S. Jeon, K.-O. Jeon, K.-S. Hwang, Hydroxyapatite layers prepared by sol-gel assisted electrostatic spray deposition, *Ceramics International*, 33, pp. 119-122, (2007).
- [38] G. Bezzi, G.C., E. Landi, T.M.G. La Torretta, I. Sopyan, A. Tampieri, A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation, *Materials Chemistry and Physics*, 78, pp. 816-824, (2003).
- [39] L. Yang, X.N., K. Chen, H. Zhou, Preparation and properties of hydroxyapatite filters for microbial filtration, *Ceramics International*, 33, pp. 483-489, (2007).
- [40] T. Anee Kuriakose, S.N.K., M. Palanichamy, D. Arivuoli, Karsten Dierks, G. Bocelli, C. Betzel, Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol-based sol-gel technique at low temperature, *J. of Crystal Growth*, 263, pp. 517-523, (2004).

- [41] S. Kannan, J.M.G.V., J.M.F. Ferreira, , Synthesis and thermal stability of potassium substituted hydroxyapatites and hydroxyapatite/~tricalciumphosphate mixtures, *Ceramics International*, 33, pp. 1489-1494, (2007).
- [42] S. Kannan, J.M.G.V., A.F. Lemos, A. Barba, J.M.F. Ferreira, , Effect of sodium addition on the preparation of hydroxyapatites, and biphasic ceramics, *Ceramics International*, 34, pp. 7-13, (2008).
- [43] S. Mollazadeh, J.J. A. Khavandi, In situ synthesis and characterization of nano-size hydroxyapatite in poly (vinyl alcohol) matrix, *Ceramics International*, 33, pp. 1579-1583, (2007).
- [44] S. Raynaud, E.C., D. Bernache-Assollant, P. Thomas, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders, *Biomaterials*, 23, pp. 1065-1072, (2002).
- [45] C. Liu, Y.H., W. Shen, J. Cui, Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11, *Biomaterials*, 22, pp. 301-306, (2001).
- [46] D. D. Kuhn, S.A.S., G.D. Boardman, M.W. Angier, L. Marsh, G.J. Flick,, Chronic toxicity of nitrate to Pacific white shrimp, *Litopenaeus vannamei*: Impacts on survival, growth, antennae length, and pathology, *Aquaculture*, 309 (1- 4), pp. 109-114, (2010).
- [47] H. F. Hildebrand, I.F. A. Lefevre, C. Veron, Biological and hepatotoxic effects of palladium. An over view on experimental investigations and personal studies, *The International Journal of Risk and Safety in Medicine*, 8, pp. 149-167, (1996).
- [48] C. Sar, B.M., B. Pen, K. Takaura, R. Morikawa, A. Tsujimoto, N. Isogai, Y. and I.S. Asakura, Y. Toride, J. Takahashi, Effect of wild type *Escherichia coli* W3110 or *Escherichia coli* nir-Ptac on methane emission and nitrate toxicity in nitrate-treated sheep, *International Congress Series*, vol. 1293, pp. 193-196, (2006).
- [49] O. Prokopiev, I.S. Materials Science and Engineering A, Dependence of the mechanical properties of sintered hydroxyapatite on the sintering temperature, 431, pp. 218–227, (2006).
- [50] S. Ramesh, C.Y.T. S.B. Bhaduri, W.D. Teng, I. Sopyan. Tech., Densification behaviour of nanocrystalline hydroxyapatite bioceramics, *J. Mater. Process*, 206, pp. 221–230, (2008).
- [51] L.-H. He, O.C.S. Tiffany T.Y. Huang, B.A. Latella, M. V. Swain, *Acta Biomaterialia*, Mechanical behaviour of porous hydroxyapatite, 4, pp. 577–586, (2008).

- [52] D.-M. Liu, T.T. Wenjea J. Tseng, Aging effect on the phase evolution of water-based sol-gel hydroxyapatite, *Biomaterials*, 23, pp. 1227-1236, (2002).
- [53] M. Omori, T.O. Toshiyuki Rashida, A. Okubo, Y. Murakami, Low temperature synthesis of hydroxyapatite from CaHP04.2H20 and Ca(OH)2 based on effect of the spark plasma system (SPS), *Ceramics International*, 32, pp. 617-62, (2006)
- [54] E. Rodnguez-Reyna, A.F.F. M. Maczka, J. Hanuza, K. Boulahya, U. Amador, Structural, microstructural and vibrational characterization of apatite-type lanthanum silicates prepared by mechanical milling, *J. Sol. Stat. Chem.*, 179, pp. 495-504, (2006).
- [55] W. kim, F. Saito, Mechanochemical Sythesis of Hydroxyapatite from Constituent Powder Mixtures by Dry Grinding, *J. Chem. Eng. of Japan*, 33, pp. 768- 772, (2000).
- [56] N. Y. Mostafa, Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes, *Materials Chemistry and Physics*, 94, 333-341, (2005).
- [57] G. Montel, G.B. J.-C. Trombe, J-Claude Heughebaert, C. Rey, *Pure & Appl. Chem.*, 52 , pp. 973-987, (1980).
- [58] M. I. Kay, R.A.Y, and A. S. Posner, *Nature*, Crystal structure of hydroxyapatite, 204, pp. 1050-1052, (1964).
- [59] J. C. Elliot, P.E.M, and R. A. Young, *Science*, Monoclinic Hydroxyapatite, 180, pp. 1055-1057, (1973).
- [60] R. G. V. Hancock., M.D.G.a.B.A. Chem., An International Journal Dealing with All Aspects and Applications of Nuclear Chemistry., *J. Radioanal. Nucl*, 110, pp. 283-291, (1987).
- [61] L. Calderin, M.J.S. A. Rubio, *Phys. Rev. B*, Electronic and crystallographic structure of apatites, 67, pp.134106-134112, (2003).
- [62] F. Cabanes, dephosphatation des effluents : precipitation et valorisation du phosphore, thèse de doctorat, Toulouse, (2006).
- [63] S. Lazic, J. K.-P. S. Zee, N. Miljevic, Properties of hydroxyapatite crystallized from high temperature alkaline solutions, *J. of Crystal Growth*, 165, pp. 124-128, (1996).
- [64] F.N. Oktar, Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite, *Ceramics International*, 33, pp.1309-1314, (2007)

- [65] F. Monteil-Rivera, Sorption of Inorganic Species on Apatites from Aqueous solutions. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, pp. 5700 - 5725, (2002).
- [66] B. O. Fowler, J. Arendes, a calcium hydroxyapatite precipitated from an aqueous solution, journal of crystal growth, vol 84, pp. 515-532 (1987).
- [67] Koch, C.F. et al., Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films. Materials Science and Engineering: C, 27(3), pp. 484-494, (2007).
- [68] W.A.M.Y Suchanek., Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. J. Mater Res, 13(1), pp. 94-117, (1998).
- [69] A. Balamurugan, G. Balossier, D. Laurent-Maquin, S.Pina, A.H.S. Rebelo, J. Faure, J.M.F. Ferreira, An in vitro biological and anti-bacterial study on a sol-gel derived, Dent. Mater., 24, pp. 1343 (2008).
- [70] H. M. Manasevit, W. I. Simpson, The Use of Metal-Organics in the Preparation of Semiconductor Materials, J. Electrochem. Soc., 118(4), pp. 644-651, (1971).
- [71] J.E. Macintyre, Dictionary of inorganic compounds. Edition: Chapman & Hall, London (1992).
- [72] J. Baginska, K. Szczukowski, Studies of the decomposition of calcium nitrate and nitrite in nitrogen and nitrogen dioxide atmosphere, Chem, 818, pp. 14-19, (1986).
- [73] D.M. Liu, Q. Yang, T. Troczynski, W. J. Tseng, Structural evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite, Biomaterials, 23, pp. 1679-1687, (2002).
- [74] M.F. Hsieh, L.H. Perng, T.-S. Chin, H.G. Perng, Biomaterials 22, pp. 2601-2607, (2001).
- [75] F.Z. Mezahi, Thèse de doctorat : Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des Biomatériaux : Hydroxyapatite et Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel. Univ. Constantine (2009).
- [76] P.N. de Aza, F. Guitian, C. Santos, S. de Aza, R. Cusco, L. Artus, Vibrational investigation of calcium phosphate compound: Comparison between hydroxyapatite and tricalcium phosphate, Chem.Mater.,9, pp. 916-922, (1997).
- [77] M. Vignoles, G. Bonel, D. W. Holcomb, R. A. young, Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonate hydroxyapatites and on the localization of carbonate ions, Calcif. Tissue Int., 43, pp. 33-40, (1988).
- [78] A. Almirall, M.P. Ginebra, G. Larrecq, J.A. Delgado, S. Martinez and J. A. Planell, Fabrication of low temperature macroporous hydroxyapatite scaffolds by foaming and hydrolysis of α -TCP paste, Biomaterials, 25, pp. 3671-3680, (2004).

- [79] S. Raynaud, E. Champion, D. B. Assollant and P. Thomas, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I, *Biomaterials*, 23, pp. 1065-1072, (2002).
- [80] Y. Sargin, M. Kizilyalli, C. Telli, H. Güler, A New Method for the Solid-State Synthesis of Tetra calcium Phosphate, A DentalCement: X-ray Powder Diffraction and IR Studies, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 17, pp. 963-970, (1997).
- [81] K. R. Frost, C. F. Hagemester, C. A. Arrington, D. Schleppenbach, T. S. Zwier, K. D. Jordan, Fluorescence- dip infrared spectroscopy of the tropolone- H₂O complex, *J. chem. phys.*, 105(7), pp. 2605-2617, (1996).
- [82] C. J. Grauw, J. D. Bruijn Otto, J. Greve, Investigation of Bone and Calcium Phosphate Coating and Crystallinity Determination Using Raman Spectroscopy, *Cells and Materials*, 6 (1-3), pp. 57-62, (1996).
- [83] Z. Padanyi, The Raman Spectroscopy of Ca(OH)₂, *Solid State Commun.*, 8 (7), pp. 541-543, (1970).
- [84] Croatica chemica actaccacaa, Vibrational Behavior of Calcium Hydrogen Triacetate Monohydrate, CaH(CH₃COO)₃ H₂O Violeta Koleva, 78 (4), 581-591 (2005).
- [85] T. Schmid, P. Dariz, Shedding light onto the spectra of lime: Raman and luminescence bands of CaO, Ca(OH)₂ and CaCO₃, *J. Raman Spectrosc.*, 46 (1), pp. 141-146, (2015).
- [86] M. Voisin, Spectre Raman de l'oxyde de calcium, *J. Mon. Phys. Stat. Sol. B*, 48, K185, (1971).
- [87] M. Galtier, Spectre Raman de l'oxyde de calcium, A. Montaner, *Phys. Stat. Sol. B*, 70, 163, (1975).
- [88] D.M. Liu, T. Troczynski, W.J. Tseng, Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development, *Biomaterials*, 22(13), p. 1721-1730, (2001).
- [89] Y. Masuda, K. Matubara, S. Sakka, Synthesis of hydroxyapatite from metal alkoxides through sol-gel technique, *J. Ceram. Soc. Japan*, 98(11), p. 1266-1277, (1990).
- [90] C.S. Chai, K.A. Gross, a B. Ben-Nissan, Critical ageing of hydroxyapatite sol-gel solutions, *Biomaterials*, 19(24): pp. 2291-2296, (1998).

تحضير الهيدروكسي أباتيت بطريقة سائل-هلام.

الملخص

الهدف من هذا البحث هو تحضير الهيدروكسي أباتيت بطريقة سائل-هلام، ودراسة تأثير عدة عوامل على تشكيلها وهي:

- تأثير زمن تعتيق المحاليل: 2 سا، 4 سا، 16 سا، 24 سا.

- تأثير المحفزات: حمض النيتريك.

- تأثير مصادر العناصر: نترات او كربونات الكالسيوم.

وفقا للنتائج المتحصل عليها، تمكنا من تحقيق الظروف المثالية لتحضير الهيدروكسي أباتيت، انطلاقا من نترات الكالسيوم وثلاثي ايثيل الفوسفات المنحل في الماء المقطر. حيث برهنت نتائج تحاليل الاشعة السينية ان وقت التعتيق لمدة 24 ساعة في 70 درجة مئوية، يسمح بالحصول على الهيدروكسي أباتيت المتبلورة بعد المعالجة الحرارية عند 300 درجة مئوية، حيث تزداد نسبة التبلور بعد المعالجة الحرارية عند 700 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: الهيدروكسي أباتيت، سائل-هلام، زمن التعتيق، المعالجة الحرارية.

Synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel.

Résumé

Le but de ce travail est la synthèse de l'hydroxyapatite (HA) par voie sol-gel en étudiant l'effet de plusieurs facteurs sur sa formation. Ces facteurs sont :

- L'effet Le temps de vieillissement des solutions : 2 h, 4 h, 16 h et 24 h.
- L'effet de catalyseur : acide nitrique.
- L'effet des précurseurs de départ : nitrate ou carbonate de calcium.

D'après les résultats obtenus, on a réussi à aboutir aux conditions optimales pour préparer HA à partir de nitrate de calcium et TEP dilués dans l'eau distillée. La DRX a montré que le vieillissement à 70°C pendant 24 h permet d'avoir une HA cristalline à 300°C. Cette dernière était bien cristallisée à 700°C.

Mots-clés : hydroxyapatite, liquide-gel, le temps de vieillissement, le traitement thermique.

Sol-gel Synthesis of Hydroxyapatite.

Abstract

The aim of this work is the synthesis of hydroxyapatite (HA) by sol-gel route and study the effect of several factors on its formation. These factors are:

- The effect the aging time of the solutions: 2 h, 4 h, 16 h and 24 h.
- The effect of catalyst: nitric acid.
- The effect of the starting precursors: nitrate or calcium carbonate.

From the obtained results, the optimum conditions for preparing HA were obtained from calcium nitrate and TEP diluted in distilled water. The DRX showed that the aging at 70 ° C for 24 h makes it possible to have a crystalline HA at 300 ° C. The HA was well crystallized at 700°C.

Keywords: hydroxyapatite, sol-gel, aging time, heat treatment.