

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° :...../2018.....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique des matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: Sassaoui Imane

Intitulé

**Effet de Sodium sur la Synthèse de  
l'Hydroxyapatite par Voie Sol-Gel**

**Soutenu le 27 /06 /2018 devant le jury composé de:**

Hraiz Menad	Université Med Boudiaf- M'sila	Président
Mezahi Fatima-Zohra	Université Med Boudiaf- M'sila	Rapporteur
Azzeddine Hiba	Université Med Boudiaf- M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2017/2018**

# *Dédicace*

---

*A ceux qui ne m'ont jamais cessé de m'encourager et me soutenir...*

*A ceux qui ne m'ont jamais cessé de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs...*

*A ceux qui m'ont permis de vivre ce jour...*

*A mes parents*

*A ceux qui ont donné un goût et un sens de ma vie ...*

*A ceux qui je les aime beaucoup...*

*A mes chers frères*

*A celle qui est semblable à une jolie fleur...*

*A ma copine Hayat*

*À toute ma famille*

*À tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à maintenant*

*A tous mes amis et groupe physique de solide MASTER 2 2018*

# *Remerciements*

*Je remercie tout d'abord Dr. Fatima Zohra Mezahi, maitre de conférences à l'université de M'sila d'avoir dirigée et suivie ce travail. Je suis honorée d'avoir pu travailler avec quelqu'un d'aussi assidue et brillante que vous. Merci pour votre présence, vos conseils et votre puissance de travail hors du commun.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur Hraiz Menad, maitre de conférences à l'université de M'sila, d'avoir aimablement accepté la présidence du jury de ce mémoire.*

*Je suis très honorée par la présence de Madame Azzeddine Hiba, maitre de conférences à l'université de M'sila, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.*

*Mes sincères remerciements vont à tous les amis qui m'ont soutenu le long de ce travail plus particulièrement Zafi, Djelel, Ismail, Kaidi et surtout Malika. Merci beaucoup pour tous les conseils qui m'ont permis d'avancer et surmonter les moments difficiles où tout me semblait sombre.*

*Je remercie vivement toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail.*

# Sommaire

## SOMMAIRE

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

### **PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **Chapitre I : Généralités sur l'hydroxyapatite**

I.1. Introduction.....	3
I.2. Hydroxyapatite (HA).....	4
I.3. Propriétés de l'hydroxyapatite .....	6
I.4. Applications d'hydroxyapatite.....	8
I.5. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite.....	9
I.5.1. Voie sèche : Synthèse par voie solide.....	9
I.5. 2. Voie humide.....	9
I.5.2. a. Synthèse par voie hydrothermale.....	9
I.5.2. b. Synthèse par voie précipitation.....	9
I.5.2. c. Synthèse par voie sol-gel.....	10

#### **Chapitre II : la synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel**

II.1. Introduction.....	11
II.2. Méthode sol-gel pour la synthèse de l'hydroxyapatite .....	11
II.2.1. Avantages du procédé sol-gel.....	11
II.2. 2. Principe du procédé sol-gel.....	12
II.2. 3. Synthèse d'hydroxyapatite par voie sol-gel.....	15
II.3. Effet des additions sur l'hydroxyapatite.....	16

## **PARTIE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE**

### **Chapitre III : Matériaux et méthodes d'analyse expérimentales**

III.1. But du travail.....	19
III.2. Les précurseurs utilisés.....	19
III.3. Méthode de synthèse d'hydroxyapatite par voie sol gel .....	20
III.4. Appareils et techniques de caractérisation.....	21
4.1. Appareils utilisés.....	21
4.2. Techniques de caractérisations utilisées.....	21
4.2.1. Diffraction des rayons X.....	21
4.2.2. Analyses thermiques ATG-ATD.....	22
4.2.3.. Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	23

### **Chapitre IV : Résultats et discussion**

IV .1. Introduction.....	25
IV .2. Variation de pH en fonction du taux de Na ajouté.....	25
IV .3. Analyse ATG-ATD de gel sec.....	26
IV .4. Caractérisation par diffraction RX.....	28
IV .5. Analyse par spectrométrie IR.....	31
IV .6. Paramètres de maille.....	34
IV .7. Bilan des résultats.....	37
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>39</b>
<b>Références.....</b>	<b>41</b>

# **INTRODUCT ON GENERALE**

## Introduction générale

L'os est un matériau composite naturel qui possède des propriétés d'autoréparation, grâce à une importante activité métabolique des cellules osseuses. Cependant, ces processus biologiques peuvent s'avérer trop longs ou ne pas être suffisants, notamment dans le cas d'importantes pertes osseuses d'origine traumatiques ou pathologiques. L'ostéoporose, par exemple, dont le nombre de malades augmente en raison de l'allongement de la durée de vie, nécessite le comblement de lésions osseuses parfois difficiles d'accès.

Parmi ces matériaux, certains phosphates de calcium, grâce à leur composition chimique proche des phases minérales de l'os, possèdent des propriétés biologiques fondamentales adaptées pour être utilisés comme matériaux de substitution osseuse.

L'hydroxyapatite (HA :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) et le phosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta$ -TCP :  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) sont les plus utilisés depuis de nombreuses années.

Le développement de ces phosphates de calcium requiert donc des modes de synthèse qui permettent la maîtrise et le contrôle de leur composition chimique. En outre, afin de rendre ces biomatériaux plus biofonctionnels, les solutions recherchées visent à augmenter les propriétés mécaniques des matériaux phosphocalciques et à améliorer leur bioactivité. Pour cela, les chercheurs se sont dirigés vers la synthèse de HA nanométrique en choisissant la voie sol-gel. Mais la synthèse de HA par voie sol-gel s'accompagne toujours par la présence de CaO comme phase secondaire. En plus HA n'est pas stable à haute température et possède des faibles propriétés mécaniques. Cela a incité les chercheurs à dopé HA pour résoudre ces problèmes.

Le travail de ce mémoire est consacré à la synthèse par la voie sol-gel de l'hydroxyapatite pure et dopée par différents pourcentages de l'élément Na (1, 5, 10,15 et 20% Na).

Cette mémoire se compose de deux parties distinctes : la partie théorique et la partie expérimentale.

La partie théorique englobe deux chapitres :

## Introduction générale

---

- ❖ Le premier chapitre englobe des généralités sur l'hydroxyapatite tels que sa composition et sa structure. Dans ce chapitre, On mentionne les propriétés, les applications de l'hydroxyapatite et ces différentes méthodes de synthèse.
- ❖ Le deuxième chapitre concerne la méthode sol-gel de la synthèse de l'hydroxyapatite et ces avantages, en plus, on rappelle l'effet des additions sur l'hydroxyapatite.

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

- ❖ Le troisième chapitre décrit la méthode de synthèse l'hydroxyapatite par voie sol-gel avec une description des différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux étudiés.
- ❖ Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'effet de Na sur la synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel.

Enfin, une conclusion générale dévoile les importants résultats de cette étude.

**PARTIE 1**  
**ETUDE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

**CHAPITRE I**  
**GENERALITES**  
**SUR**  
**L'HYDROXYAPA-**  
**TITE**

## I.1. Introduction

Les céramiques sont des matériaux solides, non métalliques et non organiques, obtenus par compression à chaud (frittage). Elles se caractérisent par une température de fusion élevée et un comportement fragile, qui déterminent leurs domaines d'application. Elles peuvent être cristallisées et/ou amorphes. A cause de leurs capacités de former une liaison chimique avec l'os, les phosphates de calcium sont utilisés en orthopédie soit comme revêtement d'autres matériaux, soit directement comme substituts osseux. Les céramiques en phosphate de calcium denses ou poreuses représentent une famille privilégiée de biomatériaux de substitution osseuse du fait de leur bonne biocompatibilité, leur possibilité de biodégradabilité, leur bioréactivité éventuelle et leurs propriétés mécaniques acceptables... [1]. En effet, les phosphates de calcium constituent la phase minérale majeure des tissus durs [2,3]. La dissolution de ces phosphates de calcium dépend de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, de la structure cristallographique, le pH et la surface spécifique [4]. Notant qu'en fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphate de calcium comme le montre le tableau suivant [5] :

*Tableau I.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)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Phosphate dicalcique dihydraté ou Brushite (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
Phosphate dicalcique anhydre ou Monérite (DCPA)	$\text{CaHPO}_4$	
Pyrophosphate de calcium (PPC)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
Phosphate octocalcique triclinique (OCPt)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,33
Phosphate octocalcique apatitique (OCPa)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{OH})_{0,5}$	
Phosphate octocalcique amorphe (OCPam)	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{HPO}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Phosphate tricalcique (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Phosphate tricalcique apatitique (TCP)	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$	
Phosphate tricalcique amorphe (TCPa)	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
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

Pour une utilisation comme un matériau de substitution osseuse, on utilise principalement les céramiques phosphocalciques suivantes :

- ❖ l'hydroxyapatite (HA), proche structurellement des apatites biologiques.
- ❖ le  $\beta$ - phosphate tricalcique ( $\beta$ -TCP).
- ❖ les phosphates de calcium biphasés (BCP : Biphasic Calcium Phosphates) composés d'un mélange d'HA et de  $\beta$ -TCP.

## I.2. Hydroxyapatite (HA)

L'hydroxyapatite (HA) est de la famille des apatites qui sont de formule générale  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ , dans laquelle :

M : est un cation bivalent ( $Ca^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  ...).

$XO_4$  : est un anion trivalent ( $PO_4^{-3}$ ,  $VO_4^{-3}$ ,  $AsO_4^{-3}$ , ...).

Y : est un anion monovalent ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ , ...).

Les apatites cristallisent généralement dans le système hexagonal. Une particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre des substituants. Par conséquent, l'hydroxyapatite stœchiométrique pure est de formule générale  $Ca_{10}(PO_4^{-3})_6(OH^-)_2$ , elle contient 39,68 % de Ca, 18,45 % de P (pourcentage massique) et de rapport molaire Ca/P = 1.67.

La structure cristallographique d'hydroxyapatite est en générale hexagonale ( $P63/m$ ), de paramètres de maille:  $a=b=9.432\text{Å}$  et  $c=6.881\text{Å}$ . Rarement, ou la structure cristallographique de HA est monoclinique ( $P21/b$ ) [6].

La maille contient 10 atomes de calcium, 6 tétraèdres  $PO_4$  et deux groupements hydroxyle (fig. I.1 et fig. I.2). Il y'a deux types différents de site de calcium non équivalents notés Ca(1) et Ca(2), un site de phosphore et quatre sites d'oxygène cristallographiquement différents (O(1), O(2), O(3) et O(4)).

HA est formée d'un empilement de tétraèdres d'ions phosphate qui constituent deux types de tunnels parallèles à l'axe c : le premier type de tunnel est occupé par les ions de calcium Ca(1) et son diamètre mesure environ  $2\text{Å}$ . Bien que, le second type de tunnel est bordé par les atomes de l'oxygène et les autres ions calcium Ca(2), et est occupé par les ions OH [8 -9]. La taille de ce tunnel est de  $3\text{Å}$ .

Les tunnels jouent un rôle très important dans les propriétés physico-chimiques des apatites. Du fait de l'existence des tunnels, les apatites peuvent se comporter soit comme des

échangeurs d'ions, soit comme des composés dans lesquels différents ions peuvent se substituer.

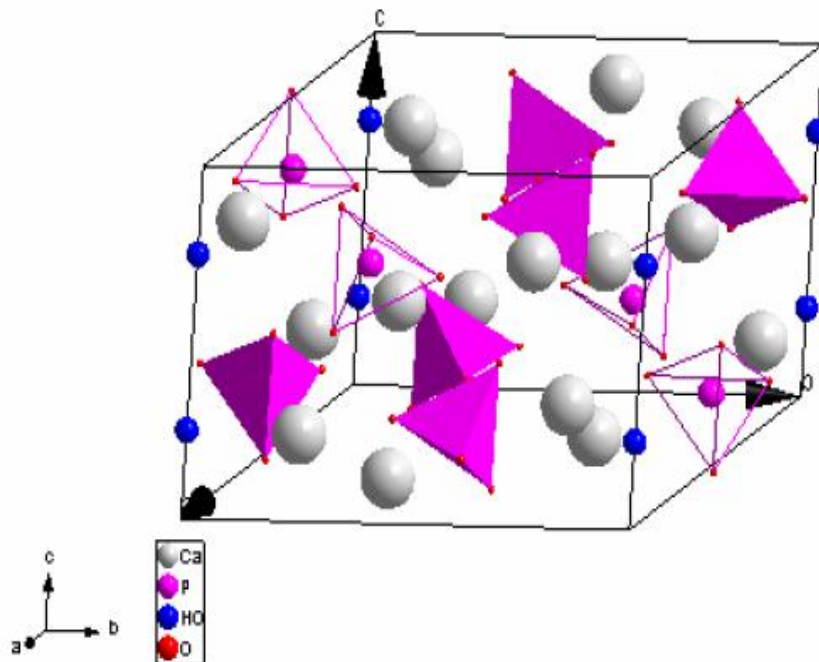


Figure I.1 : Représentation schématique de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite [7].

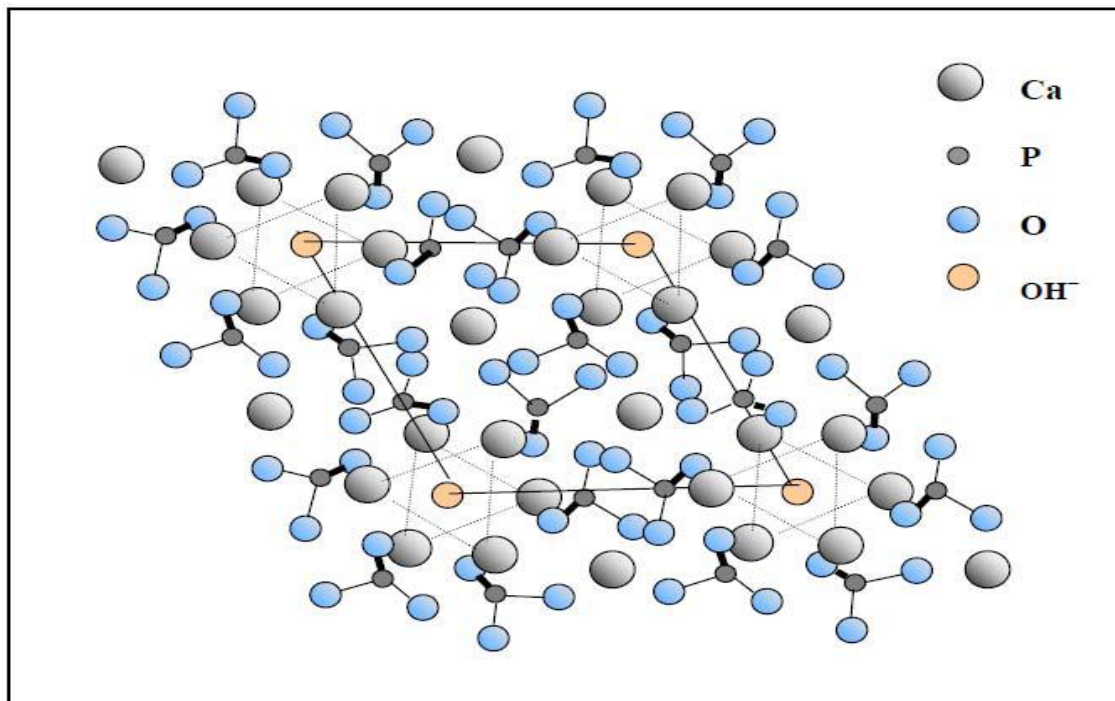


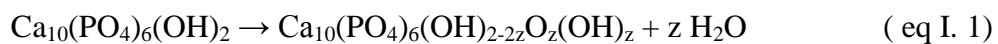
Figure I.2 : Projection dans le plan de base (001) de la structure de l'hydroxyapatite [7].

### I.3. Propriétés de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite est très largement utilisée dans beaucoup de domaines, elle possède des propriétés fondamentales et spécifiques pour diverses applications

**I.3.1. propriétés biologiques et physico-chimiques:** il y a beaucoup de propriétés de l'hydroxyapatite qui jouent un rôle important pour ces applications, parmi ces propriétés, on trouve :

- La biocompatibilité: capacité du matériau à être toléré par les tissus environnants. D'autre façon la biocompatibilité est définie par « la capacité d'un biomatériau à être utilisé avec une réponse appropriée de l'hôte dans une application spécifique » (ESB-Chester, 1986 et 1991).
- La bioactivité : capacité à promouvoir des échanges chimiques avec les tissus vivants ; et à terme, être substitué par un os néoformé.
- L'ostéoconduction : C'est-à-dire la capacité à recevoir la repousse osseuse par invasion vasculaire et cellulaire [10,11].
- Stabilité thermique : Par définition une céramique subit un traitement thermique de frittage au cours duquel sa stabilité doit être assurée. Outre la température de frittage ; une poudre d'HA stœchiométrique perd ses groupements hydroxyles par déshydratation sous air à partir de 900°C (850°C sous vide) formant une oxyhydroxyapatite (Eq. I.1). Une fois transformée en oxyapatite, elle se décompose à haute température (>1350°C sous air) en TCP et TTCP (Eq. I.2) :



- la composition chimique, la cristallinité et la morphologie de l'hydroxyapatite dépend fortement du processus de synthèse.
- Le diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite stœchiométrique est présenté sur la figure I.3.

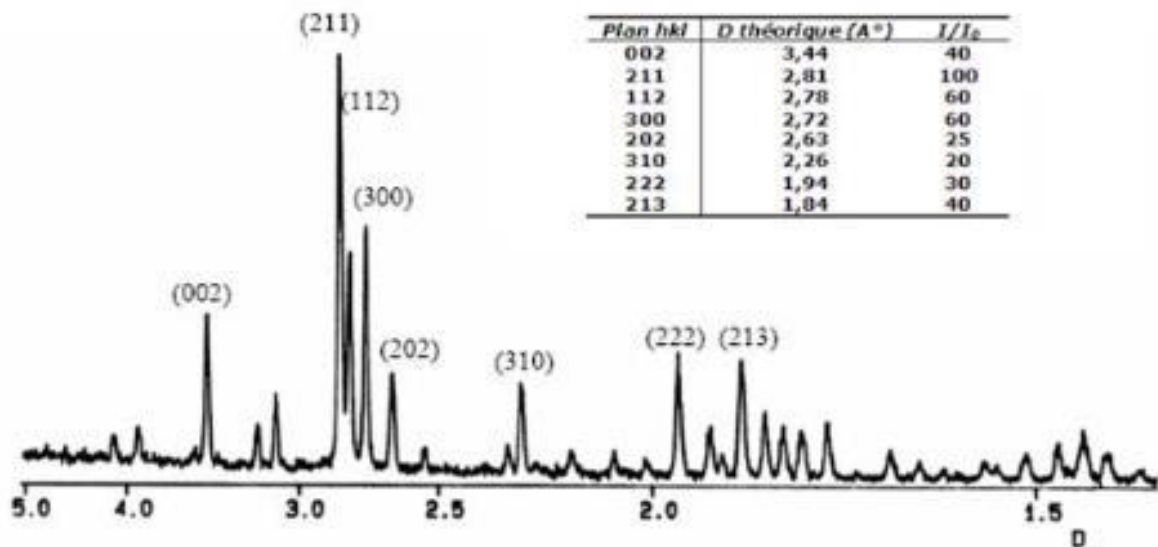


Figure I.3 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'hydroxyapatite [12].

- Le spectre IR de l'hydroxyapatite est caractérisé par deux pics pour OH<sup>-</sup> à 3570 cm<sup>-1</sup> et 631 cm<sup>-1</sup> et un groupe de pics pour PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> à 474, 570, 601, 954, 1030 et 1081 cm<sup>-1</sup> comme le montre la figure I.4 [12].

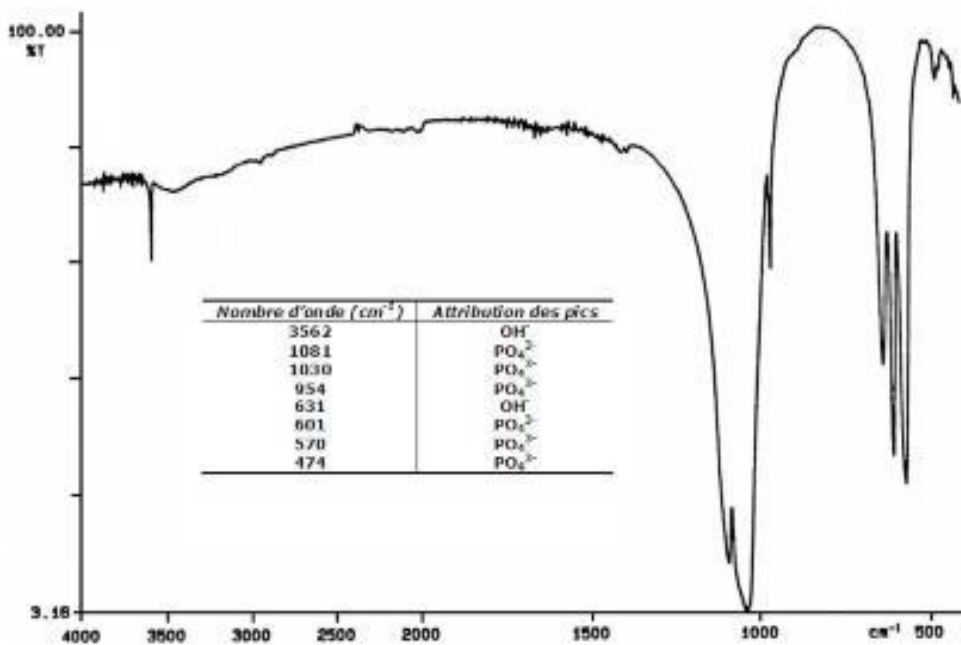


Figure I.4 : Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite [12].

### I.3.2. Propriétés mécaniques

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

*Tableau I.2 : Les propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite*

Matériau	Temperature (°C)	La dureté VH (GPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Ténacité à la rupture (MPa·m <sup>1/2</sup> )	Référence
HA	1350	0.90	—	2.29	13
HA	1200	6.4	98.6	—	14
HA	1200	—	100	1	15
HA	1150	—	100	0.7	16
HA	1200	—	137	1.2	17

### I.4. Applications d'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HA) est un matériau inorganique très important en biologie et en chimie [18], elle est utilisée en tant que biomatériau. Elle joue un rôle important dans beaucoup de domaines à cause de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité [19-24].

Elle est très utilisée pour l'élaboration de substituts osseux ou dentaires, sous formes de céramiques, de revêtements, de ciments ou de composites. Donc, elle est très utilisée depuis nombreuses années en chirurgie humaine comme matériaux de substitution osseuse [25], en effet, sa composition chimique est très proche des phases minérales osseuses.

Les applications de l'hydroxyapatite ayant diverses formes : poreuse, dense, granule, sous forme d'un revêtement des implants métalliques et aussi comme matière composée des matrices des polymères biocompatibles [26]. Elles possèdent de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou des protéines [27, 28]. Donc, Elles sont utilisées fréquemment dans le domaine de la médecine et de la pharmacie.

En plus, parmi les utilisations de l'hydroxyapatite on la trouve comme :

- Un support catalytique en synthèse organique [29-31] dans le domaine de la catalyse hétérogène.
- Un matériau de remblayage entrant dans la composition des barrières construites pour le confinement des déchets radioactifs [32].
- Un additif potentiel pour le traitement des sels pollués
- Une phase stationnaire dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules telles que la vitamine D3 et ses composés dérivés [33].

## I.5. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

La reproductibilité, la biocompatibilité et l'absence de toxicité sont des propriétés nécessaires pour le substitut osseux de synthèse.

Il ya plusieurs grandes voies de synthèse utilisées pour la synthèse de l'hydroxyapatite. On cite la synthèse par voie solide, par précipitation, par voie hydrothermale et par voie sol-gel.

### I.5.1. Voie sèche : Synthèse par voie solide

Cette méthode demande beaucoup d'énergie (très haute température), mais elle permet en revanche d'obtenir assez facilement des composés biphasiques type TCP/HA ou HA/CaO ce qui permet d'obtenir des ratios Ca/P > 1.67 [34]. Aussi, elle est simple et elle permet de produire de grandes quantités de matériaux ayant la structure et les propriétés désirées.

Généralement, le principe de cette méthode repose sur la calcination, généralement entre 900°C et 1100°C de réactifs solides en quantités stœchiométriques (les réactifs tels que  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  avec  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ ) [35].

### I.5.2. Voie humide

#### I.5.2.a. Synthèse par voie hydrothermale

Cette méthode a pour avantage d'être simple à mettre en place. En plus, elle permet l'obtention de poudres d'HA fines, homogènes et bien cristallisées. Son inconvénient réside dans le temps de synthèse assez long (plusieurs jours) pour obtenir des HA pures [36].

En général, la méthode hydrothermale repose sur le mélange direct des réactifs qui sont mis sous pression dans un autoclave à une température donnée (200 °C; 1.56 MPa; 48 h), elle permet de synthétiser des ciments phosphocalciques grâce à des réactions acido-basiques entre des phosphates de calcium à caractère acide et des phosphates de calcium à caractère basique.



#### I.5.2.b. Synthèse par voie précipitation

La synthèse par voie précipitations base sur l'ajout goutte à goutte d'un réactif en phase aqueuse (sel) à l'autre réactif en phase aqueuse (solution) avant de laisser le mélange, mis au pH voulu. La synthèse s'effectue sous agitation magnétique à une température inférieure à 100°C, pendant un temps variant de 5 h à 24 h.

Les sels les plus utilisés sont : les nitrates de calcium, l'hydroxyde de calcium et le chlorure de calcium ou l'acétate de calcium. Alors qu'il utilise l'hydrogénophosphate de diammonium ou l'acide phosphorique comme des solutions sources de phosphore.

Après maturation, le précipité est lavé plusieurs fois avec l'eau bi-distillée car l'apatite incorpore facilement des éléments étrangers dans la structure.

### I.5.2.c. Synthèse par voie sol-gel

La méthode sol-gel « solution-gélification » est développée dans le domaine des applications biologiques où elle propose une alternative à la projection thermique pour la fabrication de revêtements constitués de couches minces qui est un procédé difficile à contrôler et qui requiert des températures extrêmement hautes.

Cette méthode présente le double avantage de [37] :

- utiliser des températures très proches de l'ambiante et d'être donc économe en énergie.
- permettre un mélange des précurseurs de calcium et de phosphore au niveau moléculaire engendrant une augmentation de l'homogénéité de HA finale.

La figure I.5 résume les principales étapes de la synthèse du matériau par voie sol gel :

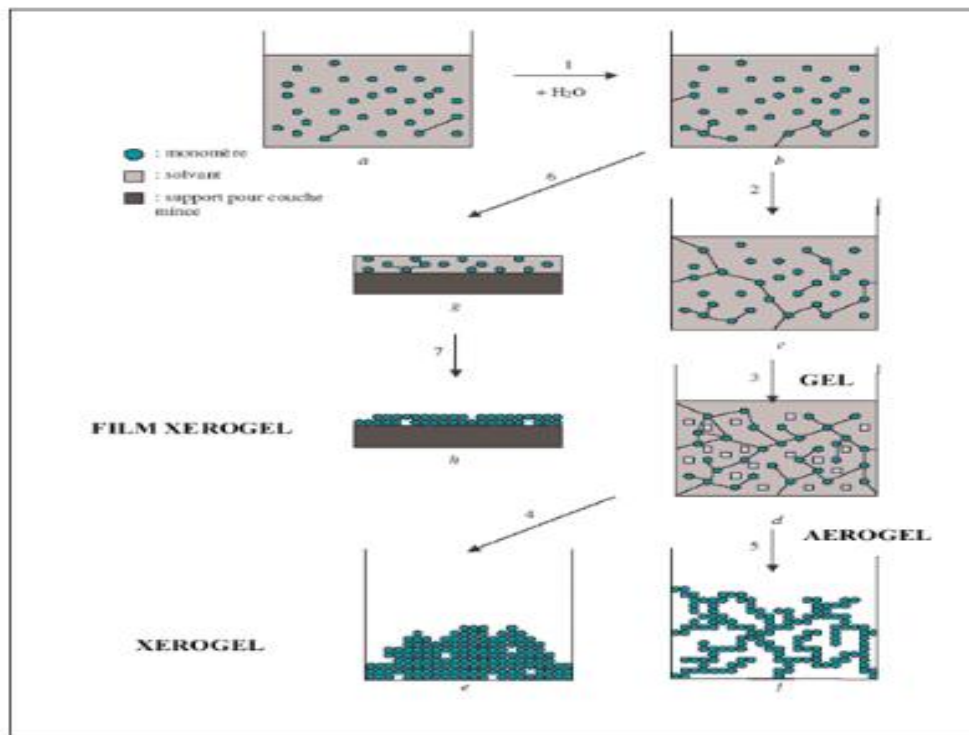


Figure I.5: Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.

**CHAPITRE II**

**LA SYNTHÈSE DE**

**L'HYDROXYAPATITE**

**PAR VOIE**

**SOL-GEL**

## II.1. Introduction

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de différents matériaux tels que les céramiques, les verres et les composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions fournissent la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des nouvelles propriétés.

Ce procédé trouve sa principale application pour la réalisation de dépôts en couches minces. Ainsi, il est utilisé pour l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux.

En 1845, Ebelmen a réalisé la première polymérisation sol-gel [38, 39] : « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Mais, il fallut attendre près d'un siècle pour que le procédé sol-gel soit repris par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939. Bien qu'il était développé en 1989 par le chimiste français J. Livage [40, 41].

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [42]. Il s'agit d'un processus de conversion de solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, phosphore, zirconium, aluminium, titane, ...

## II.2. Méthode sol-gel pour la synthèse de l'hydroxyapatite

### II.2.1. Avantages du procédé sol-gel

Cette méthode a beaucoup des avantages [43], qui sont :

- Faible cout énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée pour la méthode conventionnelle.
- Une meilleure homogénéité chimique de produit qui est assuré généralement par intime réactivité des différents composants.

- Une grande pureté (due à la possibilité d'éviter l'étape de broyage commune à un grand nombre de procédés traditionnels).
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Une température de réaction moins élevée.
- La possibilité de produire de nouveaux matériaux (en raison d'un mélange plus efficace et des températures de réaction plus basses)
- La facilité de parvenir à des poudres ultrafines (de taille inférieure à 10 nm).
- La possibilité de préparer de nouveaux composites (en raison de la simplicité des procédés de mélange et imprégnation).

### II.2.2. Principe du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », il est basé sur la polymérisation de précurseurs organométalliques de type alcoxydes  $M(OR)_n$  dans lesquels l'atome métallique (par exemple Si ou P est entouré de groupements OR où R est un groupement alkyl simple ( $R = C_nH_{2n+1}$ ). Notant qu'il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [42] :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.
- **Voie métalo-organique ou polymérique** : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

La figure II.1 présente les voies de synthèse sol-gel :

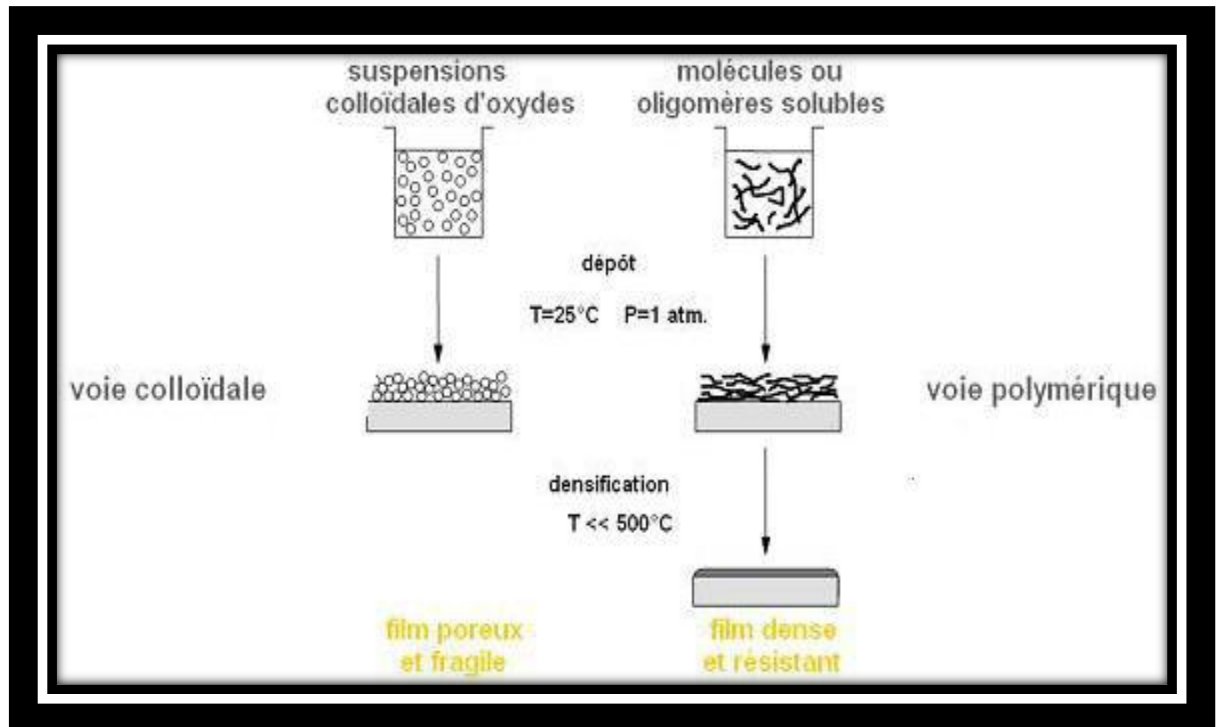


Figure II.1 : les voies de synthèse sol-gel.

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). Après une hydrolyse contrôlée des précurseurs en solution, la condensation des monomères conduit à des ponts oxo puis à un oxyde organique. La polymérisation progressive de ces précurseurs forme des oligomères puis des polymères en augmentant ainsi la viscosité. Ces solutions conduisent à des gels qui permettent une mise en forme aisée des matériaux (films denses et transparents, poudres ultra- fines, céramiques, ...) avec de nombreuses applications technologiques [44-46].

### 2.2.1. Synthèse de sol

Le sol : il est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales [42]. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est 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 :

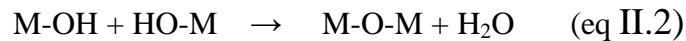


### 2.2.2. Formation de gel

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [42]. Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals.

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel).

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



### 2.2.3. Séchage

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

\* Xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

\* Aérogel : séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

Selon le mode de séchage, le matériau final peut prendre des formes très différentes (fig. II.2) [47] :

- Matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques),
- Poudres, aérogels (séchage supercritique),
- Fibres, composites,
- Gels poreux ou membranes, films ou couches minces.

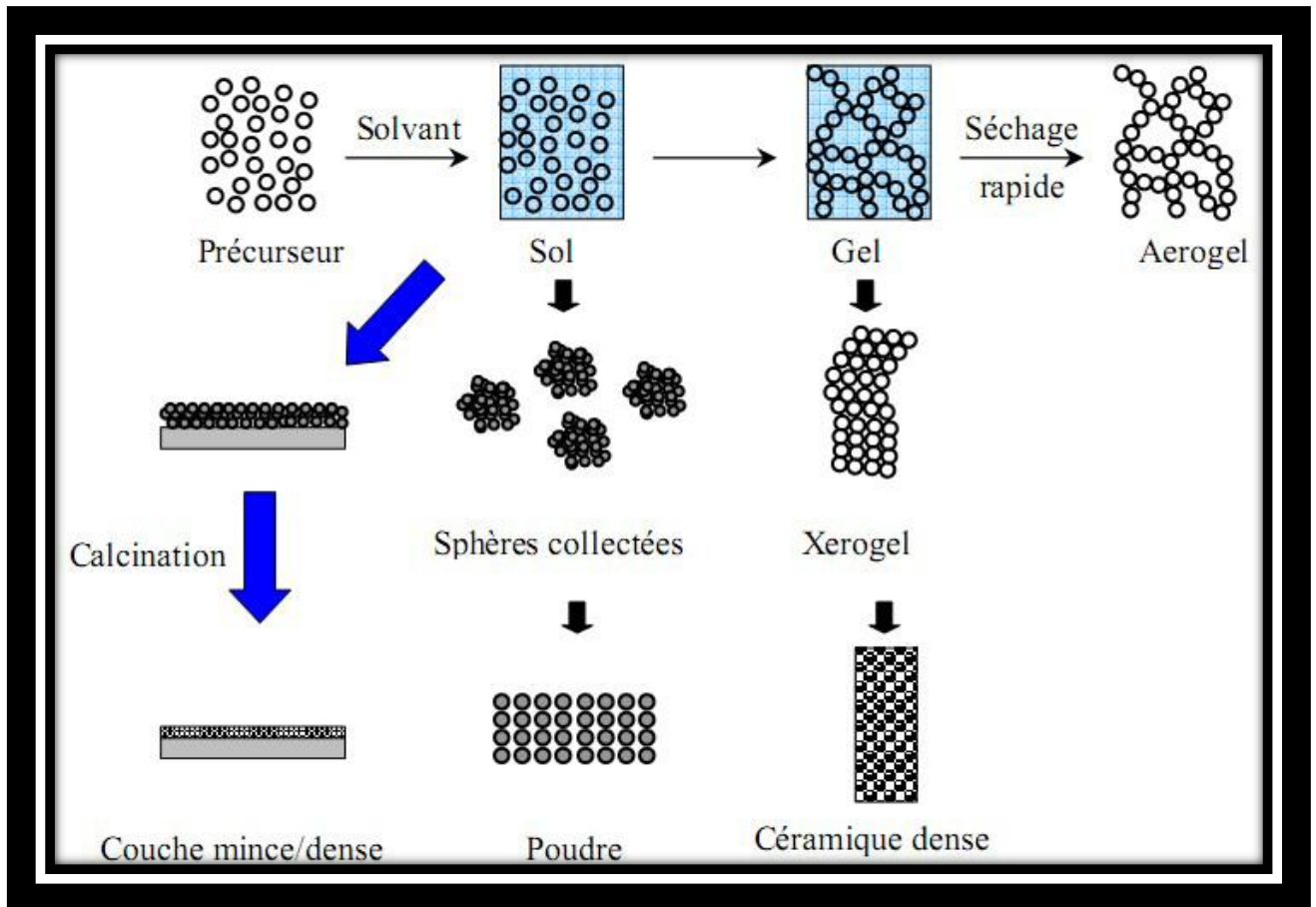


Figure II.2 : Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme [47]

### II.2.3. Synthèse d'hydroxyapatite par voie sol-gel

La méthode sol-gel requiert le contrôle de beaucoup de paramètres lors de la synthèse : nature des réactifs, concentration des réactifs, température et pH de la solution, vitesse d'addition des réactifs, temps de maturation et enfin nature du milieu.

A cause des avantages de la technique sol-gel, elle est choisie pour la préparation de poudre HA pure en permettant un mélange homogène de phosphore et de calcium et un contrôle strict des paramètres tels que le pH et la température de solution [48]. Cette technique a attirée beaucoup d'attention pour la synthèse de l'hydroxyapatite en raison de ses avantages inhérents. En plus, l'hydroxyapatite dérivée de cette méthode, a montré une bioactivité très élevée suite à l'état cristallin médiocre et à la présence des ions de carbonate dans le réseau [49].

De nombreux précurseurs de calcium et de phosphore ont été utilisés pour la synthèse d'HA, dont l'activité chimique varie (hydrolyse, polycondensation, etc.). Le plus souvent, ils utilisent le diéthoxyde de calcium, l'acétate de calcium et le nitrate de calcium, le phosphate de triéthyle, le phosphite de triéthyle et le dihydrogénophosphate d'ammonium

[49-52]. Il est reconnu que la température requise pour développer la structure apatitique stœchiométrique ( $\text{Ca} / \text{P} = 1,67$ ) dépend de l'activité chimique des précurseurs utilisés dans le sol ; des températures de calcination du gel de 300 - 1100 °C ont été utilisés [49-61]. Des écarts par rapport à la stœchiométrie dans le produit final peuvent souvent se produire par un titrage rapide de la solution de phosphate, et une HA déficiente en Ca peut souvent se former dans des solutions à pH bas ( $<9$ ) [50].

Les alcoxydes de phosphore sont des précurseurs répandus pour la préparation de HA par voie sol-gel, comme le triéthyle de phosphite ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{PO}_3$ ) [50, 56-60] et le triéthyle de phosphate ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{PO}_4$ ) [51, 58]. Le triéthyle de phosphite est souvent préféré par rapport au triéthyle de phosphate en raison de son activité d'hydrolyse plus élevée et d'un temps plus court nécessaire pour développer la phase de HA [58]. Bien que le triéthyle de phosphate est caractérisé par une réactivité relativement faible pour l'hydrolyse pour la formation de HA, et donc des temps de vieillissement longs et des températures de solution élevées sont nécessaires [53, 58, 63]. Mais, le triéthyle de phosphate reste relativement stable. Par exemple, le développement de la phase HA, en utilisant la méthode de synthèse sol-gel, est favorisé par le vieillissement de la solution pendant 24 h en utilisant le triéthyle de phosphite de et diéthoxyde de calcium comme précurseurs de départ [59].

Même pour le milieu d'hydrolyse, on trouve ceux qu'utilisent l'eau distillée et d'autres utilisent l'éthanol comme solvant [50, 64].

### II.3. Effet des additions sur l'hydroxyapatite

La structure apatitique peut accepter un grand nombre des substituants. Notant que le cation bivalent  $\text{Ca}^{2+}$  peut être remplacé par des cations monovalents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...). Les groupements ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) peuvent être substitué par des anions bivalents ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ...) ou tétravalents ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ). Même, les groupements  $\text{OH}^-$  peuvent être substitués par des ions bivalents ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , ...) et/ ou par des lacunes.

Des substitutions d'ions par des ions de charge différente peuvent avoir lieu, mais nécessitent une compensation de charge pour respecter l'électroneutralité du composé. Celle-ci peut traduire par la création de lacunes en ions de charge opposée. Les différentes possibilités de substitutions sont répertoriées ci-dessous:

Tableau II.1: Substitution possible dans la maille apatitique

Ca <sup>2+</sup>		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		OH <sup>-</sup>		
Sr <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
Pb <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub>
Cd <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>			I <sup>-</sup>	Lacune	
Ba <sup>2+</sup>	Lacune					

La bioactivité de hydroxyapatite peut être également modulée par la substitution des ions ou groupements Ca<sup>2+</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> par d'autres ions (l'incorporation d'ions au sein de sa structure). Ces substitutions peuvent influencer les propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite, mais également la réponse de la céramique en milieu biologique.

Aussi les substituants incorporées (lés éléments traces) dans la structure de l'hydroxyapatite peuvent renforcer sa stabilité thermique et influencer la formation des phases différentes (TCP ou TTCP...).

### Substitution de Ca<sup>2+</sup> :

Mg<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup> sont des ions très abondants dans les tissus biologiques. L'incorporation de Mg<sup>2+</sup> dans la structure apatitique est limitée mais elle peut diminuer le paramètre a dans la maille ainsi que le taux de cristallinité. En raison des similitudes de taille atomique entre Ca<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup>, l'incorporation de ce dernier ne change pas trop les paramètres cristallins. Par contre, la substitution par des carbonates diminue le paramètre a et augmente légèrement le paramètre c de l'apatite.

En outre, il est capable d'améliorer l'homogénéité chimique de la HA car il permet le mélange des précurseurs de calcium et de phosphore au niveau moléculaire [65]. L'ion sodium (Na<sup>+</sup>) a un rayon ionique proche de celui du calcium (Ca<sup>2+</sup>). Il est choisi comme dopant car l'incorporation d'ions monovalents dans les sites calciques de la structure HA peut augmenter le coefficient de diffusion de HA entraînant une densification accrue de HA [66]. Le sodium est capable de stabiliser la structure de HA [67]. En plus, une petite

quantité d'ions sodium ( $\text{Na}^+$ ) comme dopant améliore les propriétés mécaniques de HA [68].

Le magnésium, l'un des ions divalents les plus importants associés à l'apatite biologique, a sa propre signification dans le processus de calcification et la fragilité osseuse et a une influence indirecte sur le métabolisme minéral. L'incorporation de Mg dans les phosphates de calcium bi-phasiques a fait l'objet de recherches approfondies en raison de son potentiel pour le développement d'os artificiels et d'autres applications biomédicales [69].

La présence de  $\text{Mg}^{2+}$  dans le réseau HA affecte sensiblement la cristallisation de l'apatite en solution favorisant la formation de  $\beta$ -TCP et formant ainsi le phosphate de calcium bi-phasique [70].

Kannan et Ferreira [71] ont rapporté que les composites HA /  $\beta$ -TCP co-substitués de sodium, de magnésium et de fluor présentent une stabilité thermique plus élevée jusqu'à 1400 ° C.

Kanchana et Sekar ont dévoilé que le dopage au Mg conduit à l'enrichissement de la phase  $\beta$ -TCP et minimise le taux en HA dans les phosphates de calcium bi-phasiques. En plus, leurs résultats de nanoindentation ont montré une diminution significative de la dureté et des valeurs du module d'élasticité du phosphate de calcium bi-phasique due au dopage au Mg. Leurs résultats suggèrent que le dopage optimal au Mg favorise la bioactivité qui est nécessaire pour les applications biomédicales [72].

**PARTIE 1**  
**ETUDE**  
**EXPERIMENTALE**

**Chapitre III**

**Matériaux et**

**méthodes d'analyse**

**expérimentales**

## Chapitre III : Matériaux et méthodes d'analyse expérimentales

### III.1. But du travail

Dans ce travail, on va étudier l'effet de l'addition de sodium (Na) sur la synthèse d'hydroxyapatite par voie sol-gel. On va étudier la stabilité thermique, la densification et les paramètres de maile de HA en fonction du taux de sodium ajouté.

Le choix de précurseurs et les divers conditions de synthèse est très important pour l'obtention d'hydroxyapatite. Les conditions de synthèse sont choisies en se basant sur les résultats de D. Kherifi [73]. Plusieurs techniques ont été utilisées pour cette étude : DRX, IR pour l'étude des propriétés structurales ainsi que pour l'étude de formation de l'hydroxyapatite et ATG-ATD pour étudier les températures de décomposition des produits et température de cristallisation de HA.

### III.2. Précurseurs utilisés

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

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

Réactif « Formule »	Pureté (%)	Fournisseur
Triéthylphosphate(TEP) : « $OP(OC_2H_5)_3$ »	99	Biochem chemopharma
Nitrate de Calcium tetra Hydraté : « $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ »	98.5	Panreac
Nitrate de sodium « $NaNO_3$ »	99	Panreac

### III.3. Méthode de synthèse d'hydroxyapatite par voie sol gel

La synthèse de l'hydroxyapatite passe par les étapes suivantes :

- Dans un bécher pyrex, diluer 0.05 mole de (nitrate de calcium) dans 25 ml de l'eau distillée et on le laisse sous agitation magnétique pendant 30 min (solution 1).
- Dans un bécher en téflon, diluer 0,03 mole de TEP dans 5 ml l'eau distillé (la solution est opaque), On la laisse sous agitation magnétique (30 min) jusqu'à qu'elle devienne transparente (solution 2).
- Ajouter la solution de nitrate de calcium goutte à goutte à la solution de TEP (solution 2) en maintenant toujours l'agitation magnétique
- Laisser l'agitation 30 min en plus après l'ajout de tout le volume de nitrate de calcium (ou + nitrate de sodium).
- Mesurer le pH de la solution à la fin de synthèse.

Pour la synthèse de HA dopée par Na, on a suivi les mêmes étapes en respectant le rapport molaire  $(Ca+Na)/P= 1,67$ . On a ajouté 1, 5, 10, 15, 20 % (mole) de Na au HA (le taux de Na est calculé par rapport au taux de Ca dans HA).

#### - Gélification

- A la fin de synthèse. On a bien fermé le bécher en téflon et on l'a laissé dans une étuve à 70°C pendant 1j. Après le vieillissement de la solution, on a mesuré son pH de la solution.
- On a laissé la solution dans un bécher ouvert pendant 1j dans une étuve à 70°C pour former le gel. Le gel s'est formé qu'après la diminution du volume du solvant de  $\frac{3}{4}$ .

#### - Séchage

- Pour sécher le gel, on l'a laissé dans une étuve à 70°C pendant un 1 j en plus jusqu'à avoir une poudre sèche blanche.
- Le produit séché est broyé pour obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 63  $\mu m$ .

#### - Traitement thermique

Le produit séché, premièrement a été calciné à 700°C pendant 1 h avec une vitesse de chauffage de 5°C/ min pour décomposer les nitrates.

En suite il a été traité thermiquement à deux températures différentes (1000 °C et 1300°C) pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de 5°C/ min.

### III.4. Appareils et techniques de caractérisation

#### 4.1. Appareils utilisés

- Etuve de type ST-250X40L réglée à 70°C.
- Four de type XY-1200.
- pH-mètre de type HANNA.

#### 4.2. Techniques de caractérisation utilisées

On a utilisé les techniques suivantes :

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

##### 4.2.1. Diffraction des rayons X

Pour la matière cristallisée (possédant une périodicité dans les trois directions de l'espace), la structure cristallographique est importante car c'est un moyen de choix d'identifier un composé. La méthode présentée ci-dessous fait appel à la diffraction d'un rayonnement Electromagnétique par un réseau périodique.

Lorsqu'un faisceau de rayons X tombe, sous une incidence  $\theta$ , sur une famille de plans réticulaires d'une substance cristallisée, il résulte un phénomène de diffraction si la loi de Bragg est vérifiée (fig.III.1) :

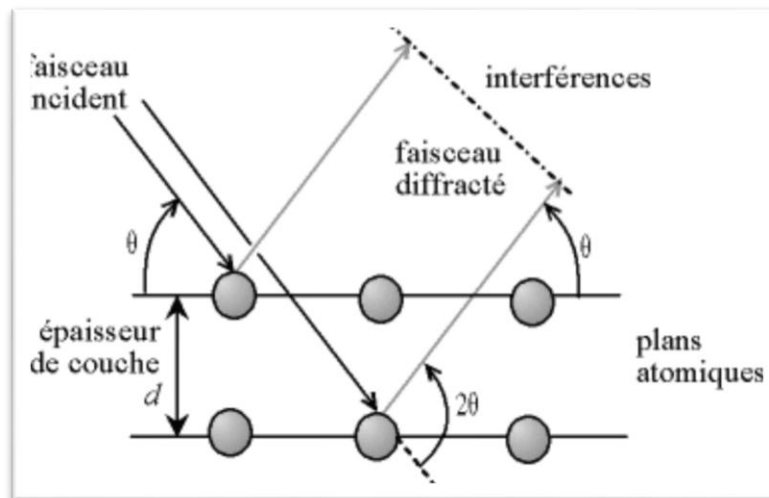
$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{eq III.1})$$

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$d_{hkl}$  : distance de deux plans réticulaires.

$\theta$ : angle d'incidence des rayons X.

Le but est de déterminer les distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) qui sont des paramètres intrinsèques à une structure donnée et même à une phase particulière. Deux possibilités sont envisageables. Soit  $\lambda$  varie à  $\theta$  constant, soit c'est l'inverse qui se produit. La première alternative est plus adaptée aux monocristaux.



*Figure III.1 : Conditions de Bragg*

Le diffractomètre de rayons utilisé pour ces résultats est de type panalytical x'pert pro.

#### 4.2.2. Analyses thermiques ATG-ATD

**ATG :** Le but de l'analyse thermogravimétrique consiste à déterminer les variations de masse d'un échantillon et/ou les transformations chimiques d'un matériau lors d'un traitement thermique.

L'ATG est une technique expérimentale qui permet la caractérisation d'un matériau par mesure en continu de la variation de sa masse lorsque celui-ci est soumis à un changement de température. Ainsi, la calibration porte sur la masse, la température et le temps.

La mesure des pertes de masse lors de la décomposition de l'échantillon en fonction de la température et de temps permet d'obtenir des informations utiles telles que la quantification de perte en solvant (déshydratation) ou en matière organique à partir d'un échantillon solide, ainsi que les coordonnées (température et temps) où les différentes décompositions ont lieu.

**ATD :** est une technique d'analyse thermique permet d'étudier les transformations endothermiques et exothermiques d'un matériau (fusion, solidification, déshydratation, transitions, oxydation, décomposition...). Le principe de cette méthode consiste à mesurer et enregistrer la différence de température ( $\Delta T$ ) entre un échantillon et un matériau de référence

(thermiquement inerte) sous atmosphères contrôlés et recevant la même quantité de chaleur par unité de temps.

Cette méthode 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.

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.

### 4.2.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge

L'absorption Infrarouge est un cas particulier de l'interaction onde électromagnétique-matière. Elle permet de prospecter des niveaux énergétiques de vibration et de rotation au sein d'un édifice moléculaire ou ionique.

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

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement.

La vibration d'une liaison dans un matériau présente un maximum d'absorption à une longueur d'onde d'après l'expression :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{u/f} \quad (\text{eq III.2})$$

Avec :

**c**: vitesse de la lumière dans le vide.

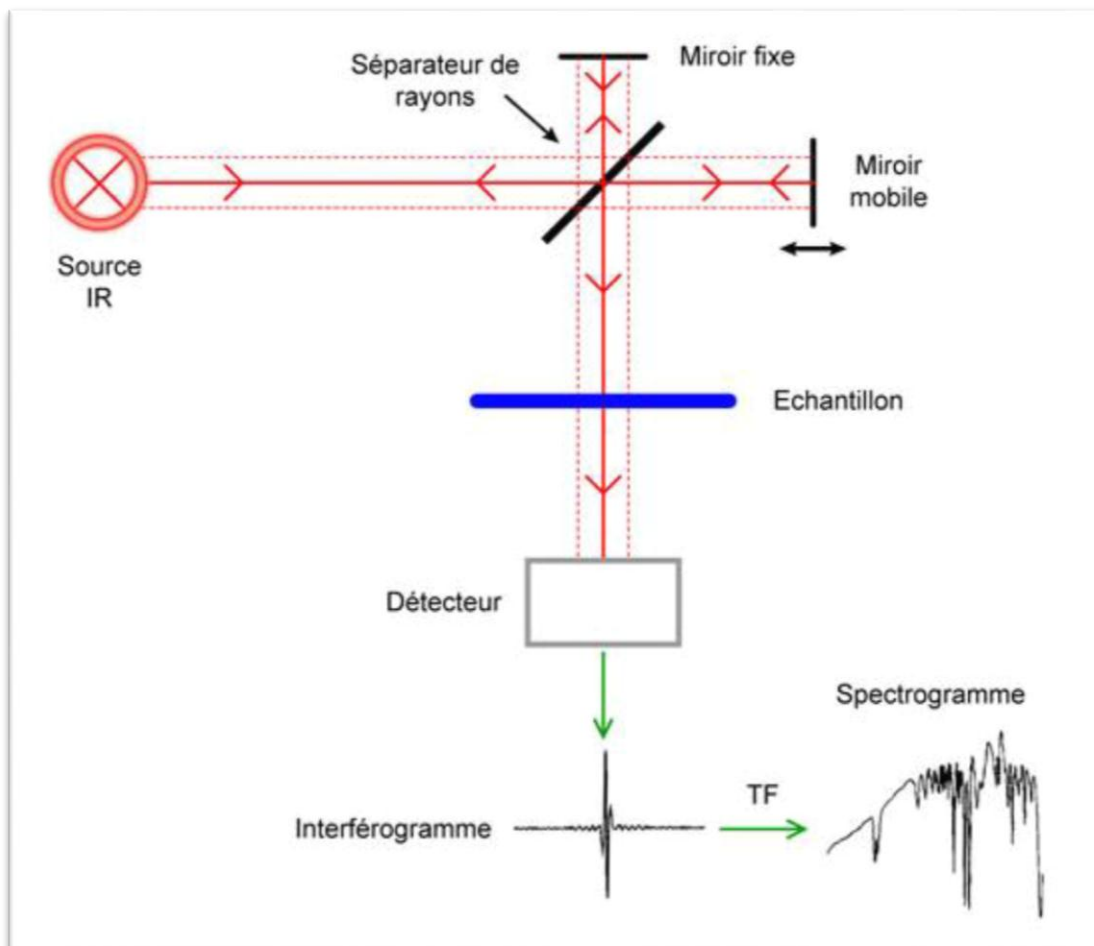
**u**: Masse réduite de vibrateurs.

**f**: constante de force de la liaison.

Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur/

La figure III. 2 résume le principe d'un spectromètre d'infrarouge.



*Figure III.2 : Schéma de principe d'un spectromètre d'infrarouge.*

Les spectres de transmission ont été effectués à l'aide d'un spectromètre de type Jasco FT/IR-6300 ( $4000-400\text{cm}^{-1}$ ). Les produits analysés sont sous forme de poudre.

**CHAPITRE IV**  
**RESULTATS ET**  
**DISCUSSION**

### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente les résultats obtenus de cette étude concernant l'effet de l'élément dopant sodium (Na) sur la synthèse de l'hydroxyapatite (HA) par voie sol-gel.

Les résultats de cette étude sont obtenus en utilisant les méthodes de caractérisations suivantes : l'analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG-ATD), la diffraction des rayons X (DRX) et l'infrarouge (IR) qui sont des analyses complémentaires.

Rappelant que pour la synthèse de HA pure et dopée, on a utilisé le triéthyle de phosphate (TEP), les nitrates de calcium tétra hydraté ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et les nitrates de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) comme précurseurs de P, Ca et Na. On a choisi l'eau distillée comme milieu solvant et 24 h comme temps de vieillissement. Ce temps est choisi en se basant sur les résultats d'un travail ultérieur [73].

### IV.2. Variation de pH en fonction du taux de Na ajouté

Le tableau IV.1 représente les résultats obtenus de la valeur de pH avant et après le vieillissement des solutions en fonction du taux de sodium.

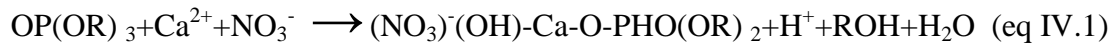
**Tableau IV.1 : Les valeurs de pH obtenues avant et après vieillissement**

Temps de vieillissement	pH avant le vieillissement	pH après le vieillissement
0% Na	5.72	0
1% Na	5.67	0
5% Na	5.53	0
10% Na	5.37	0
15% Na	5.28	0
20% Na	5.25	0

D'après ce tableau, on observe que le pH de la solution diminue quand le taux de sodium augmente. Bien qu'après le temps de vieillissement (24 h), le pH de toutes les solutions diminue à zéro.

A la fin de vieillissement (24 h), le pH des solutions décroît à cause de la libération de protons  $\text{H}^+$ . Lors du vieillissement, le sol de phosphore hydrolysé interagit avec le sol de

Ca, éventuellement sous la forme d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans l'eau, pour former des dérivés oligomères contenant des liaisons Ca-O-P comme suit [74] :



Un chauffage supplémentaire provoque l'élimination des solvants, accompagné d'une déshydratation 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 [74].

Notant que le sol se transforme en gel clair et visqueux qu'après environ 3/4 de volume de solvant a été éliminé pendant le chauffage à 70°C dans un bécher ouvert.

### IV.3. Analyse ATG-ATD de gel sec

La figure IV.1-a présente les résultats d'analyse ATG-ATD de gel sec de HA pure.

On observe qu'on peut segmenter ce spectre selon la perte de masse comme suit :

- De l'ambiante à 220°C : une perte de masse graduelle 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 220°C à 300°C : la perte de masse est remarquable et rapide dans ce domaine. 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 de D. Kherifi [73] qui marque la présence d'un mélange des nitrates de calcium et des nitrates de calcium hydratés à 300°C.

- De 300°C- 500°C : dans ce domaine la perte de masse est faible ; un pic exothermique à 392°C s'est apparu dans ce domaine qu'on peut l'attribué à la cristallisation de HA.

- De 500°C à 730°C : la perte de masse est très importante. 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 presque des pics caractéristiques de nitrates de calcium et l'apparition des pics caractéristiques de CaO.

- De 730 à 800°C : dans ce domaine, la masse devienne constante.

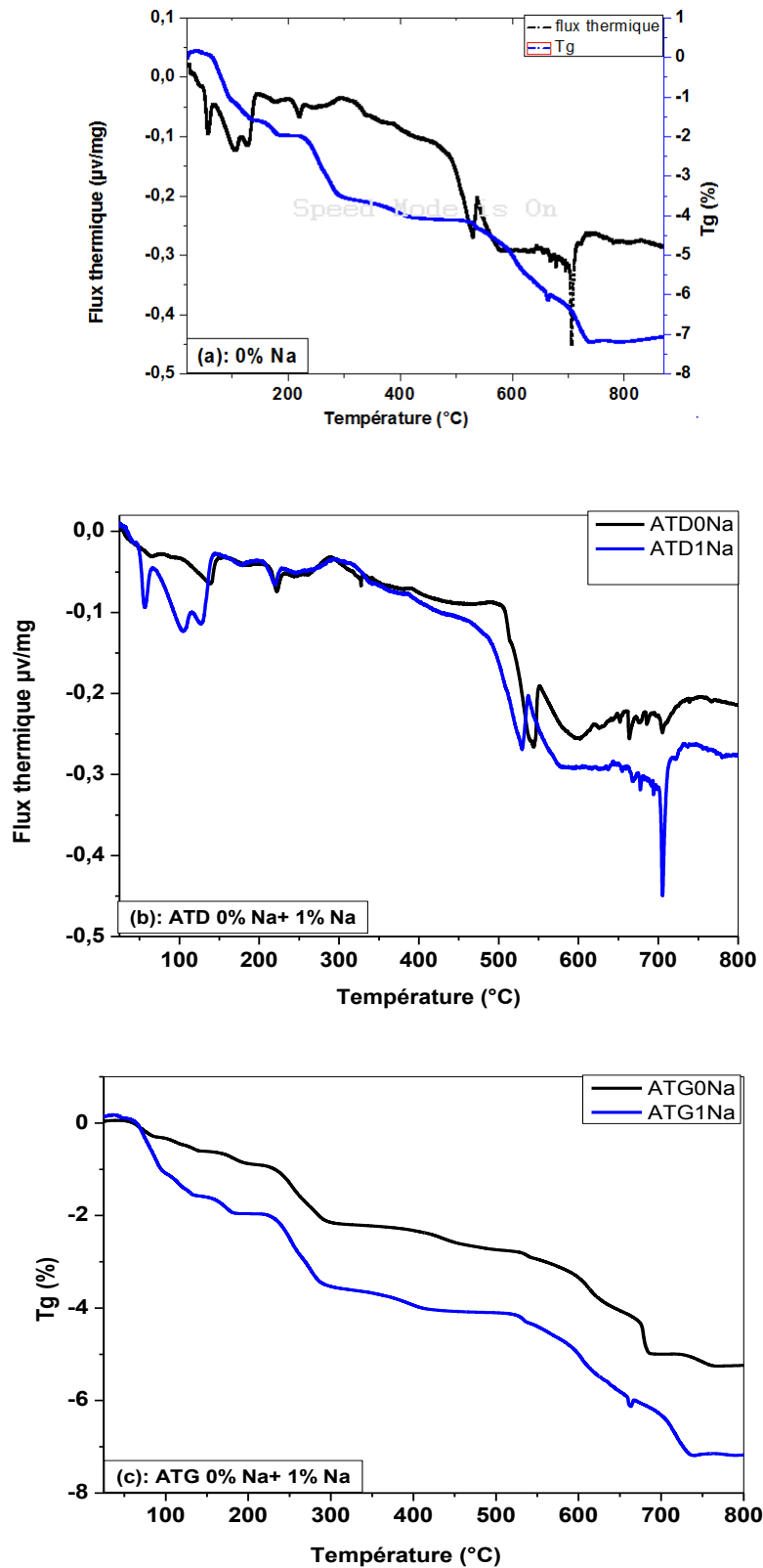


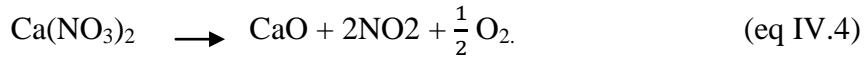
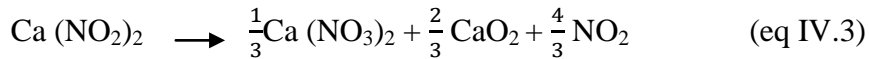
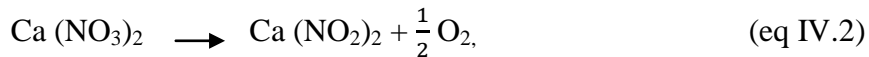
Figure IV.1 : Analyse ATG-ATD

(a) : Analyses ATG-ATD de HA+0%Na

(b) : Analyses ATD de HA+0%Na et HA+1%Na

(c) : Analyses ATG de HA+0%Na et HA+1%Na

Selon la bibliographie [75,76], les nitrates de calcium se décomposent selon les réactions suivantes dans le domaine des températures 500°C-650°C :



Rappelant que Liu a attribué le changement de poids rapide dans le domaine de température 520-580°C à la libération de  $\text{CO}_2$ , issue de la décomposition de l'apatite carbonatée et / ou d'autres réactions chimiques, où  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  peuvent être des sous-produits [77].

On remarque bien que les résultats de l'ATG-ATD de ce travail sont en bon accordance avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs [75, 76].

En comparant les résultats de DSC et l'ATD sans ajout de Na et avec l'ajout de 1% mole de Na (figure IV.1-(b-c)), on observe que les deux spectres de HA+1%Na sont décalés vers les basses températures par rapport à ceux de HA+0%Na. Cela explique la diminution des pics correspondant à la décomposition des nitrates de calcium avec la croissance du taux de sodium comme le montre les résultats ultérieurs de DRX. Notant que les nitrates fondus se décomposent en nitrites dans l'intervalle de 450 à 700 ° C [78]. La décomposition thermique du nitrate de sodium sous conditions isothermes est la réaction séquentielle, qui est  $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$ . La décomposition thermique du nitrate de sodium commence progressivement et la réaction  $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2$  se poursuit plus rapidement que  $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$  [79].

On remarque que les nitrates de calcium, les nitrates de sodium et les carbonates se décomposent dans le même domaine de 500°C à 700°C ; ce qui explique l'apparition des plusieurs pics endothermique dans ce domaine.

#### IV.4. Caractérisation par diffraction RX

La technique de diffraction des rayons X a été utilisée pour analyser l'effet de la température de calcination et le dopant Na sur l'évolution de la phase HA et pour l'identification des phases de synthèse.

**a- T=700°C**

La figure IV.2 montre les diagrammes RX de six échantillons préparés et traités à 700°C. Ces diagrammes dévoilent la formation de l'hydroxyapatite cristalline (pdf#00-009-0432). L'intensité de pics caractéristiques de HA augmente avec la croissance des concentrations de sodium (de 0% Na jusqu'à 20% Na). De plus, les pics de diffraction des plans des poudres HA dopées au Na (sauf celui de 15 % et 20% Na) se sont déplacés à des angles plus grands par rapport à HA sans Na.

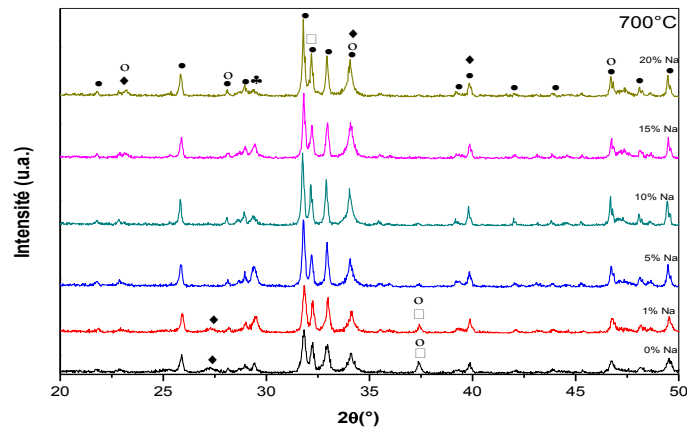
En plus, on observe l'apparition des pics caractéristiques de CaO (pdf#01-077-2376) et Ca(OH)<sub>2</sub> (pdf#01-084-1271). On remarque que l'intensité des pics de CaO décroît avec la croissance des concentrations de sodium ajouté. Même l'intensité des pics caractéristiques de Ca(OH)<sub>2</sub> décroît avec le taux de Na. La présence de ces pics est à cause de la décomposition de nitrates de calcium déshydraté et hydraté donnant CaO et par conséquent Ca(OH)<sub>2</sub>. Aussi, On observe l'apparition de pics de faible intensité caractéristiques de CaCO<sub>3</sub> (pdf#00-005-0586). L'oxyde de calcium est un matériau connu pour être instable aux conditions ambiantes et à haute température en raison de sa tendance à réagir avec l'humidité atmosphérique et le CO<sub>2</sub> pour former des composés plus stables: hydroxyde de calcium (Ca(OH)<sub>2</sub>) ou carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) [80-82]. On a ainsi remarqué la présence de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (pdf#96-100-1001) en quantité minimale pour seulement 0% Na et 1% Na.

**b- T= 1000°C**

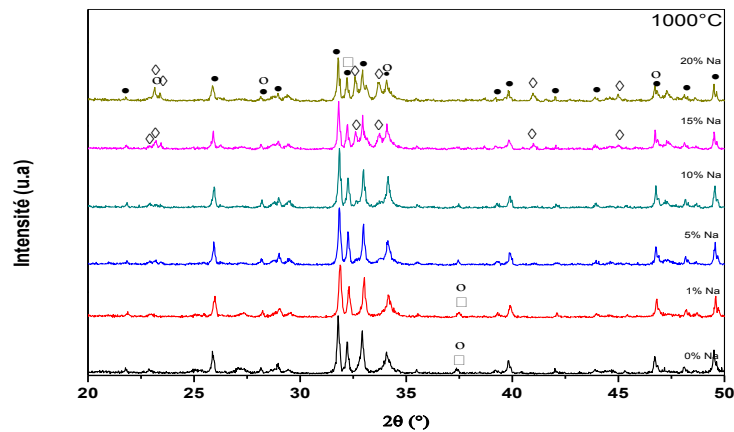
La figure IV.3 montre les diagrammes RX de six échantillons préparés et traités à 1000°C. On remarque grosso o modo la présence des mêmes phases dévoilées à T=1000°C. Sauf à partir de 15% Na; On remarque l'émergence de nouveaux pics caractéristiques de β-CaNaPO<sub>4</sub> (pdf #19-1193). Les pics caractéristiques de CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> et Ca(CO)<sub>3</sub> sont toujours présents avec une faible intensité et leurs intensités décroît avec la croissance du taux de sodium ajouté.

**c- T=1300°C**

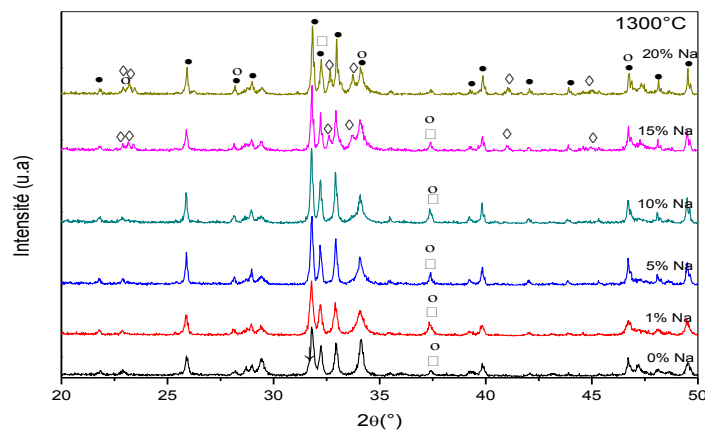
La figure IV.4 montre les diagrammes RX de six échantillons préparés et traités à 1300°C. Ces diagrammes révèlent clairement les pics caractéristiques de HA pure et dopée et ainsi celles de β-CaNaPO<sub>4</sub> (pdf #19-1193) pour HA dopée (15%Na et 20%Na).



**Figure IV.2 : DRX des produits synthétisés et traités à 700°C,**  
 (•) : HA, (♦) : Ca(NO<sub>3</sub>), (♣) : CaCO<sub>3</sub>, (○) : Ca(OH)<sub>2</sub> (□) : CaO



**Figure IV.3 : DRX des produits synthétisés et traités à 1000°C**  
 (•) : HA, (◇) : β-CaNaPO<sub>4</sub>, (○) : Ca(OH)<sub>2</sub>, (□) : CaO



**Figure IV.4 : DRX des produits synthétisés et traités à 1300°C**  
 (•) : HA, (◇) : β-CaNaPO<sub>4</sub>, (○) : Ca(OH)<sub>2</sub>, (□) : CaO, (↓) : β-TCP

Plus la température augmente, plus la cristallisation des phases HA et  $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub> est meilleure.

Par contre, la DRX de HA pure dévoile l'apparition d'un pic de faible intensité au voisinage de 31,6° caractéristique de  $\beta$ -TCP. Ce pic s'est disparu avec l'ajout de sodium. Cela confirme que l'ajout de sodium stabilise HA.

On remarque toujours la présence des pics caractéristiques des phases CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> et CaCO<sub>3</sub> avec la décroissance de leurs intensités avec l'augmentation du taux de sodium ajouté.

#### IV.5. Analyse par spectrométrie IR

Les figures (IV. 5) et (IV.6) présentent les spectres IR de six produits préparés et traités à 1000° C et 1300°C. On observe que tous les spectres possèdent les mêmes bandes. On observe l'apparition des bandes à 572 cm<sup>-1</sup>, 604 cm<sup>-1</sup>, 962 cm<sup>-1</sup>, 1023, 1049 cm<sup>-1</sup> et 1089 cm<sup>-1</sup> caractéristiques de la liaison P-O dans HA confirmant la formation de HA. Ainsi, on distingue l'apparition des bandes à 873 cm<sup>-1</sup>, 1419 cm<sup>-1</sup> et 1457 cm<sup>-1</sup> qui peuvent être attribuées aux groupements CO<sup>3-</sup> [83,84] : soit présentes dans les carbonates de calcium ou dans HA carbonatée. Les résultats de DRX ont montré la présence de CaCO<sub>3</sub> en faible quantité pour tous les produits préparés.

Ces spectres révèlent la présence des bandes caractéristiques de la liaison OH<sup>-</sup> dans HA ; situées à 633 cm<sup>-1</sup> et 3567 cm<sup>-1</sup>.

La faible bande à 3650 cm<sup>-1</sup> correspond à la liaison OH<sup>-</sup> de la phase Ca(OH)<sub>2</sub> [85]. Ainsi, les spectres IR montrent la présence des bandes caractéristiques de la liaison OH<sup>-</sup> dans H<sub>2</sub>O situées à 3730 cm<sup>-1</sup>.

Notant que les bandes situées à 604 cm<sup>-1</sup>, 962 cm<sup>-1</sup>, 1023 cm<sup>-1</sup>, et 1089 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées aux deux phases cristallines HA et  $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub> [84,86]. Cela explique la similarité des spectres IR pour les différents taux de sodium ajoutés soit pour T= 1000°C ou T=1300°C.

Le tableau IV.2 englobe les positions et les attributions des bandes ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$ ) des groupements PO<sub>4</sub>, et hydroxyle ( $\nu_s$  et  $\nu_L$ ) dans HA.

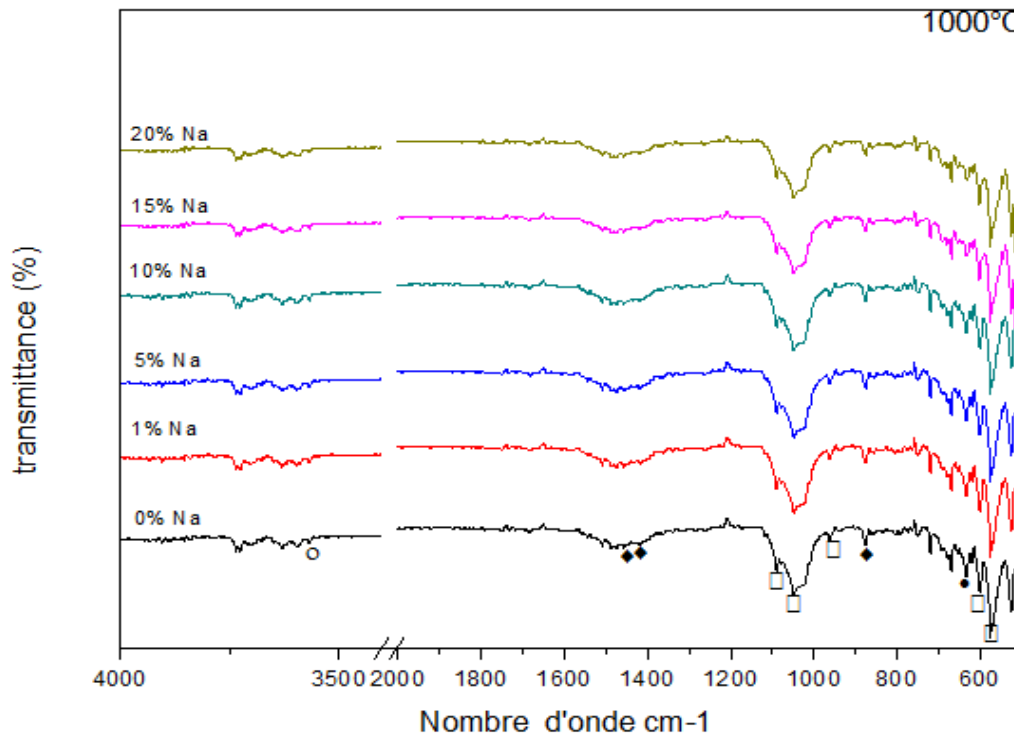


Figure IV.5 : Spectre de l'infrarouge des produits synthétisés et traités à 1000°C. (•) : OH<sup>-</sup>, (□) : PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, (◆) : CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, (○) : H<sub>2</sub>O

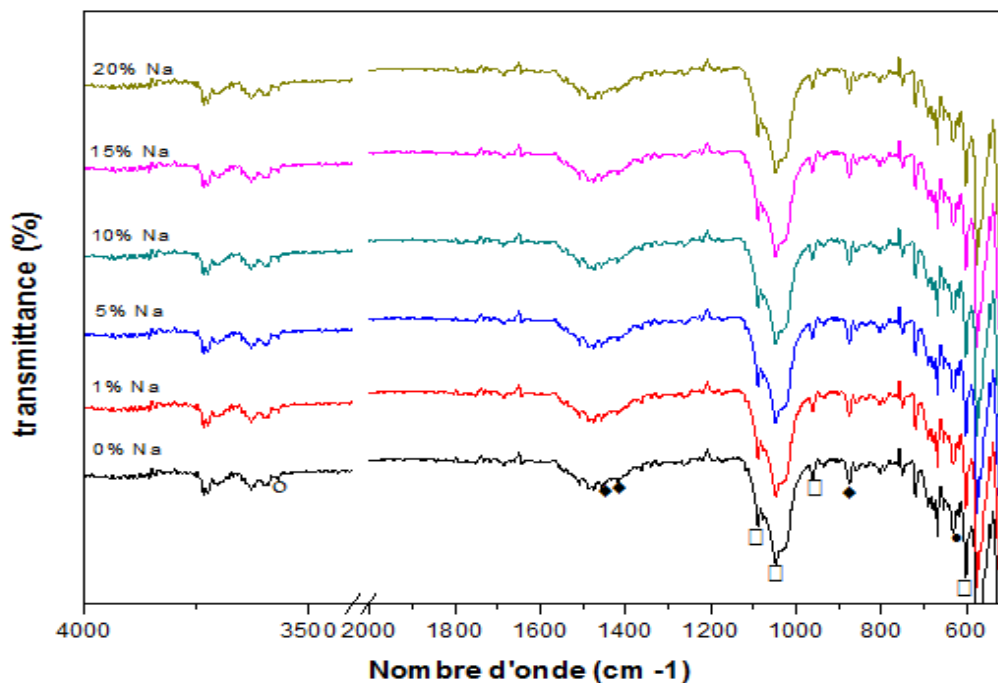


Figure IV3.b : Spectre de l'infrarouge des produits synthétisés et traités à 1300°C. (•) : OH<sup>-</sup>, (□) : PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, (◆) : CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, (○) : H<sub>2</sub>O

**Tableau IV.2: Bandes de l'infrarouge de produits synthétisés et traités à 1000° C et 1300° C**

Fréquences (cm-1)	Produits synthétisés		HA	Assignement
	1000°C	1300°C		
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	575	/	571,2	Vibrations de déformation dégénérée triplée ( $\nu_4$ ) de la bande O-P-O [88].
	604	602	603,2	
	962	962	962,2	Vibrations d'élongation symétrique non-dégénérée ( $\nu_1$ ) de bandes P-O de groupe de phosphate [88].
	1023	1023	1020	Vibrations d'élongation asymétrique dégénérée triplée ( $\nu_3$ ) de bandes P-O [87,88].
	1049	1048	1057,7	
1089	1089	1090,6		
<b>OH<sup>-</sup></b>	633	631	632,6	Mode libérationnelle ( $\nu_L$ ) de groupe [88]. hydroxyle, OH-
		3567	3570,4	Vibration d'élongation ( $\nu_s$ ) de groupe hydroxyle, OH
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	873	874	873,7	Due à l'incorporation de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> dans les sites OH- (site A) ou de HPO caractéristique de HA déficiente
	1419	1417	1415,6	Due à la présence de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> dans les sites PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (site B)
	1457	1456	1456,9	
<b>H<sub>2</sub>O</b>	/	/	1630	H <sub>2</sub> O
	3567	3567	3429,3	

### IV.6. Paramètres de maille

L'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal. Les paramètres de maille sont :  $a=b$  et  $c$ . ils sont calculés en utilisant la formule suivante :

$$1/d^2 = 4/3((h^2+hk+k^2)/a^2) + l^2/c^2 \quad (\text{eq IV.5})$$

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{eq IV.6})$$

$\theta$  : l'angle de diffraction.

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incidente ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ).

$h, k$  et  $l$  : les indices de Miller.

On peut déterminer les deux paramètres en prenant les positions de deux pics (300) et (002), on trouve :

$$a=b = \lambda\sqrt{3} / \sin \theta_{300} \quad (\text{eq IV.7})$$

$$c = \lambda / \sin \theta_{002} \quad (\text{eq IV.8})$$

Aussi, on peut prendre les positions de deux pics (410) et (004)

$$a=b = \sqrt{7} \lambda / \sin \theta_{410} \quad (\text{eq IV.9})$$

$$c = 2 \lambda / \sin \theta_{004} \quad (\text{eq IV.10})$$

Avec un calcul basé sur les diagrammes de DRX de six échantillons préparés et traités à  $700^\circ\text{C}$ . On trouve les valeurs des paramètres de maille suivants (tableau 3 et 4) :

Tableau IV.3 : paramètres de maille de produits synthétisés et traités à 700°C,

Matériau	2θ	H	K	L	a=b(A <sup>0</sup> )	c(A <sup>0</sup> )
0% Na	25.898	0	0	2		6.874
	32.938	3	0	0	9.405	
	51.294	4	1	0	9.413	
	53.145	0	0	4		6.888
					a <sub>moy</sub> =b <sub>moy</sub> = 9.409	c <sub>moy</sub> = 6.881
Matériau	2θ	H	k	L	a=b(A <sup>0</sup> )	c(A <sup>0</sup> )
1% Na	25.906	0	0	2		6.877
	32.970	3	0	0	9.410	
	51.389	4	1	0	9.430	
	53.145	0	0	4		6.888
					a <sub>moy</sub> =b <sub>moy</sub> = 9.425	c <sub>moy</sub> = 6.883
Matériau	2θ	H	k	L	a=b(A <sup>0</sup> )	c(A <sup>0</sup> )
5% Na	25.850	0	0	2		6.889
	32.940	3	0	0	9.411	
	51.301	4	1	0	9.429	
	53.162	0	0	4		6.885
					a <sub>moy</sub> =b <sub>moy</sub> = 9.420	c <sub>moy</sub> = 6.886
Matériau	2θ	h	k	L	a=b(A <sup>0</sup> )	c(A <sup>0</sup> )
10% Na	25.835	0	0	2		6.893
	32.905	3	0	0	9.421	
	51.254	4	1	0	9.424	
	53.127	0	0	4		6.891
					a <sub>moy</sub> =b <sub>moy</sub> = 9.423	c <sub>moy</sub> = 6.888
Matériau	2θ	h	k	L	a=b(A <sup>0</sup> )	c(A <sup>0</sup> )
15% Na	25.884	0	0	2		6.880
	32.956	3	0	0	9.408	
	51.322	4	1	0	9.413	
	53.145	0	0	4		6.888
					a <sub>moy</sub> =b <sub>moy</sub> = 9.411	c <sub>moy</sub> = 6.882
Matériau	2θ	h	k	L	a=b(A <sup>0</sup> )	c(A <sup>0</sup> )
20% Na	25.843	0	0	2		6.889
	32.944	3	0	0	9.411	
	51.655	4	1	0	9.415	
	53.158	0	0	4		6.886
					a <sub>moy</sub> =b <sub>moy</sub> = 9.413	c <sub>moy</sub> = 6.888

**Tableau IV.4. Recapulatif des résultats de calcul des paramètres de maille de produits synthétisés et traités à 700°C.**

Paramètres de la maille	a=b (Å)	c(Å)
Matériaux		
HA	9.418	6.884
0% Na	9.409	6.881
1% Na	9.420	6.883
5% Na	9.423	6.886
10% Na	9.423	6.888
15% Na	9.411	6.882
20% Na	9.413	6.888

D'après ce tableau, les paramètres de maille de HA synthétisée est proche des valeurs théoriques. Bien qu'en ajoutant le Na, ces paramètres augmentent avec les taux de Na ajouté de 1% à 10%. Alors que pour 15% et 20% Na, les paramètres de maille se sont diminués par rapport aux celles des autres HA dopées ; mais toujours supérieures de celles de HA pure. D'après la littérature, la substitution ionique affecte en générale les paramètres de maille tout dépend de rayon atomique de l'ion ajouté. Notant que l'ion Na possède un rayon de 1.02Å un peu supérieur à celui de Ca (0.99Å) [88]. Donc, on peut attribuer la croissance des paramètres de maille de HA dopées à la substitution des ions Na dans le site Ca. Des études ont montrés que les ions ayant un rayon ionique proche de celui de Ca peuvent facilement se substitués à sa place [89]. Donc, cela nous permet de confirmer la substitution des sites Ca par les ions Na dans HA synthétisée dans cette étude.

Bien qu'un taux de Na supérieure à 10% (mole) a conduit à la formation d'une phase secondaire  $\text{CaNaPO}_4$ . Un certain nombre des ions de Na ont réagis avec les ions de Ca et P pour former. Bien qu'une partie des ions Na s'est substituée dans les sites Ca. Les calculs de paramètres de maille sont en bon accord avec les résultats de DRX.

#### IV.6. Bilan des résultats

HA nanocristalline est maintenant préférable d'être utilisée dans le domaine médical puisque elle permet une meilleure bioactivité ainsi qu'une meilleure aptitude au frittage et à la densification. Cela est à cause de sa plus grande surface qui résulte en une plus grande ténacité à la rupture et d'autres propriétés mécaniques [90]. De plus, la nanopoudre d'hydroxyapatite a une résorbabilité très élevée similaire à celle de l'apatite biologique [91]. Cependant, la mauvaise propriété mécanique de l'hydroxyapatite est toujours en cause. Par conséquent, les chercheurs en biocéramique se concentrent sur surmonter ces limites. Dans cette recherche, on a ajouté une petite quantité d'ions sodium ( $\text{Na}^+$ ) comme dopant par la méthode sol-gel. Cette nouvelle méthode de dopage HA avec ions de sodium est avantageuse pour former des dimensions nanométriques des particules, bonne homogénéité de la poudre et haute réactivité par rapport à la méthode conventionnelle. En outre, il est capable d'améliorer l'homogénéité chimique de la HA car il permet le mélange des précurseurs de calcium et de phosphore au niveau moléculaire [66]. L'ion sodium ( $\text{Na}^+$ ) a un rayon ionique proche de celui du calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Il est choisi comme dopant car l'incorporation d'ions monovalents dans les sites calciques de la structure HA peut augmenter le coefficient de diffusion de HA entraînant une densification accrue de HA [67]. Le sodium est capable de stabiliser la structure de HA [68]. En plus, une petite quantité d'ions sodium ( $\text{Na}^+$ ) comme dopant améliore les propriétés mécaniques de HA [69].

Le diagramme RX de la poudre HA sans dopant est thermiquement stable jusqu'à 1300°C où HA s'est décomposée partiellement en  $\beta$ -TCP. Cette phase était présente en faible quantité dans HA pure. Mais, en ajoutant le Na, cette phase a disparu. Cela confirme que la substitution des sites Ca par les ions Na stabilise la structure de HA.

La température de traitement thermique joue un rôle important sur la formation de HA ; plus la température augmente plus l'HA deviennent plus distincts et aussi la largeur des pics devient plus étroite ce qui suggère une augmentation du degré de cristallinité. Les DRX montrent que HA est la phase dominante, avec la présence des phases mineures telle que le CaO issues de la décomposition du nitrate de calcium non réagi pour former HA. Hosseini et.al [92] a montré que HA préparée par la voie sol-gel est toujours accompagné d'une phase secondaire (CaO). La volatilisation du phosphore peut provoquer la dérivation du rapport molaire Ca/P [92].

Nos résultats obtenus dans ce travail ont montré que l'ajout de Na améliore la formation de HA. Plus le taux de sodium augmente, plus l'intensité des pics caractéristiques de HA augmentent et les pics sont plus étroits et plus nets. Par contre celle de CaO ou Ca(OH)<sub>2</sub> diminuent. En plus, on a observé l'absence des nitrates quand le taux de sodium augmente ce qui confirme que l'ajout de Na<sup>+</sup> peut stabiliser la structure de HA et améliorer la réactivité des précurseurs. Mais en dépassant 10% mole Na, une deuxième phase s'est formée ( $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub>) comme l'a montré les résultats DRX. Peut être cela est à cause de la différence de rayon ionique entre Ca et Na et que HA accepte un nombre limité des ions de substitution. Rappelant que les mécanismes de compensation de charges sont mis en jeu lorsque des ions de valence différente coexistent sur le même site. Cela implique des modifications structurales et la création de lacunes cationiques (sites Ca) et/ ou anioniques (sites OH) [93].

Notant que  $\beta$ -NaCaPO<sub>4</sub> est un orthophosphate de calcium alcalin, qui a été récemment montré pour soutenir la prolifération cellulaire avec l'expression des marqueurs ostéogéniques à un niveau supérieur à  $\beta$ -TCP et NaCaPO<sub>4</sub> était, par conséquent, suggéré de posséder une plus grande puissance pour améliorer l'ostéogénèse que  $\beta$ -TCP [88].

# **CONCLUSION GENERALE**

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale

L'hydroxyapatite (HA)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  est un matériau inorganique très important ; premier constituant minéral des os, de l'émail dentaire et de la dentine. Il est très modulable en termes de composition et morphologie.

HA est connu comme biocéramique non résorbable et active en surface et est principalement utilisée pour beaucoup des applications médicales grâce à sa biocompatibilité et sa bioactivité.

Les approches de la méthode sol-gel ont attiré beaucoup d'attention en raison des avantages inhérents de cette technique qui incluent le mélange moléculaire homogène, la basse température de synthèse, la grande pureté du produit et la capacité de produire des nanoparticules.

Dans ce travail, on a synthétisé HA par voie sol-gel et on a étudié l'effet de l'élément (Na) sur la synthèse de HA avec des différents pourcentages (0,1, 5, 10, 15 et 20% Na) dont le but d'améliorer la stabilité et les propriétés de l'hydroxyapatite.

Pour réaliser notre travail, on a utilisé différents produits :

- ❖ Nitrates de calcium comme précurseur de Ca
- ❖ Nitrates de sodium comme précurseur de Na
- ❖ TEP comme précurseur de P

On a choisi les températures (700°C, 1000°C et 1300°C) comme températures de traitement thermique et pour la compréhension de l'influence de Na. L'étude de produits de synthèse a été réalisée par différentes méthodes d'analyses telles que :

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

D'après les résultats obtenus de DRX, on confirme la formation de l'hydroxyapatite cristalline à 700°C, en plus l'apparition de nouvelle phase ( $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_4$ ) à 1000°C et 1300°C pour les grandes concentrations (15 % Na et 20 %Na).

## Conclusion générale

---

Ces résultats sont complétés par les résultats de FTIR qui ont permis d'identifier les différents groupements existants et par conséquent les phases formées aux cours de traitement thermique.

Les résultats obtenus ont montré que l'addition de Na améliore la stabilité et la synthèse de HA. L'addition de Na a inhibé la décomposition de HA en  $\beta$ -TCP. Ainsi, plus le taux de Na croît, plus l'intensité des pics de HA augmente et les pics deviennent plus étroites. Même, le taux de CaO diminue avec le taux de Na ce qui confirme que l'ajout de Na améliore la réactivité des précurseurs de synthèse. Mais en dépassant 10% mole Na, une nouvelle phase  $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub> s'est formée. Les paramètres de maille augmentent avec le taux de Na ajouté à cause de rayon ionique de Na supérieure légèrement à celui de Ca confirmant la substitution des sites de Ca par les ions de Na.

Les résultats obtenus confirment l'effet favorable de Na sur la synthèse de HA.

### Références

- [1] R. Z. Legeros, *Clinical Materials*, Vol. 14, pp. 65-68 (1993).
- [2] G. B. Ribeiro, R. M. Trommer, L. A. dos Santos, C. P. Bergmann, *Mater. Lett.*, Vol. 65, pp. 275–277 (2011).
- [3] P. Ducheyne, S. Radin, L. King, *J. Biomed. Mater. Res. A*, Vol. 27(A), pp. 25 -34 (1993).
- [4] S. H. Kwon, Y. K. Jun, S. H. Hong, H. E. Kim, *J. Eur Ceram. Soc.* Vol. 23, pp. 1039-1045 (2003).
- [5] M. Ezzat, M. B. S. Soliman, A. Salwa Ahmed, *Talanta*, Vol. 69, pp. 55-60 (2006).
- [6] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant and P. Thomas, *Biomaterials*, Vol. 23, pp. 1065-1072 (2002).
- [7] G. Montel, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, Vol. 94, pp. 300-313, (1971).
- [8] G. Montel, G.B. J.-C. Trombe, *Pure & Appl. Chem*, Vol. 52, pp. 973-987 (1980).
- [9] M. I. Kay R.A.Y, and A. S. Posner, *Nature*, Vol. 204, pp. 1050-1052 (1964).
- [10] H. Petite, *Medecine/ sciences*, Vol. 18, pp. 995- 1002 (2002).
- [11] L. L. Hench, J. Wilson, " An introduction to bioceramics", pp. 1-24, Edition J. Wilson, Singapore: World Scientific (1993).
- [12] B. O. Fowler, *Inorganic chemistry*, Vol. 13, pp. 194-207 (1974).
- [13] W. I. Abdel Fattah and H. H. Beherei, *British Ceramic Proceedings (UK)*, Vol. 60, pp. 545–546 (1999).
- [14] A. Rapacz-Kmita A. Slosarczyk, and Z. Paszkiewicz, *Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 26, pp. 1481-1488 (2006).
- [15] Y. M. Kong.S. Kim and H. E. Kim, *Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, pp. 2963-2968 (1999).
- [16] J. W. Choi, Y.-M. Kong, and H. Ee Kim, *Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, pp. 1743–1748 (1998).
- [17] E. Champion, S. Gautier, and D. Bernache-Assollant, *Mater. Sci- Mater. Med*, Vol. 7, pp.125–130 (1996).
- [18] M. Markovic and J. Res. Natl, *Inst. Stand. Technol*, Vol. 109, pp. 553 (2004).
- [19] Y. Shikunami and M. Okuno, *Biomaterials*, Vol. 20, pp. 859-877 (1999).
- [20] W. Dietmar Hutmacher, *Biomaterials*, Vol. 21, pp. 2529-2543 (2000).

- [21] K. Balani Rebecca Anderson, T. Laha, M. Andara and J. Tercero, *Biomaterials*, Vol. 28, pp. 618–624 (2007).
- [22] R. Joseph. Woodard, J. Amanda. Hilldore, K. Sheeny Lan, C.J. Park, Abby W. Morgan, Jo Ann C. Eurell, Sherrie G. Clark, Matthew B. Wheel, Russell D. Jamison and Amy J. Wagoner Johnson, *Biomaterials*, Vol. 28, pp. 45–54 (2007).
- [23] H. Qiu, J. Yang, P. Kodali, J. Koh and A Guillermo Ameer, *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 5845–5854 (2006).
- [24] S. Devilleet, E. Saiz and P A. i. Tomsia, *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 5480–5489 (2006).
- [25] G. Daculsi., O. Laboux., O Malard and P. Weiss, *Mater Sci: Mat in Med*, Vol. 14, pp. 195-200 (2003).
- [26] G. S. Sailaja P. Ramesh, T. V. Kumary and H. K. Varma, *Acta Biomaterialia*, Vol. 2, pp. 651-657 (2006).
- [27] W.F. Zambuzzi, C.V. Ferreira, J.M. Granjeiro and H. Aoyama, *Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 97, pp. 193-200 (2011).
- [28] M. Tagaya, T. Ikoma and N. Hanagata and T. Yoshioka and Junzo, *Science and technology of advanced materials*, Vol. 12, pp. 03441 (2011).
- [29] R. Tahir, K. Banert, A. Solhy and S. Sebti, *Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 246, pp. 39 -4 (2006).
- [30] M. Zahouily, Y. Abrouki, B. Bahlaouan, A. Rayadh and S. Sebti, *Catalysis Communications*, Vol. 4, pp. 521– 524 (2003).
- [31] A. Smahi, A. Solhy, H. El Badaoui, A. Amoukal, A. Tikad, M. Maizi and S. Sebti, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 250, pp. 151–159 (2003).
- [32] F. Monteil-Rivera, M. Fedoroff, J. Jeanjean, L. Minel, M. G. Barthes and J. Dumonceau, *Colloid and Interface Science*, Vol. 221, pp. 291–300 (2000).
- [33] A. Benmoussa, C. Delaurent, J.L. Lacout, P.R. Loiseaud and M. Mikou, *Chromatography A*, Vol. 731, pp. 153-160 (1996).
- [34] R.R. Rao, H.N. Roopa and T.S. Kannan, *materials science letters M*, Vol. 8, pp. 511 (1996).
- [35] C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 60, pp. 63-73 (2014).

- [36] J.A. Rivera I G. Fetter I and P. Bosch II, *Revista Matéria*, Vol. 15, pp. 506-515 (2011).
- [37] D.-M. Liu T. Troczynski and W.J. Tseng, *Biomaterials*, Vol. 22, pp. 1721-1730 (2001).
- [38] D. D. Kuhn S.A.S., G.D. Boardman, M.W. Angier, L. Marsh and G.J. Flick, Vol. 309, pp. 109-11 (2010).
- [39] H. F. Hildebrand, I.F. A. Lefevre and C. Veron, *Risk and Safety in Medicine*, Vol. 8, pp. 149-167 (1996).
- [40] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry and S. M Doeuff, *Solid State Ionics*, Vol. 32, pp. 633-638 (1989).
- [41] J. A. C. Q. U. E. S. Livage M. Henry and C. Sanchez, *Progress In Solid State Chemistry*, Vol. 18, pp. 259-341 (1988).
- [42] C. Sar, B.M. B. Pen, K. Takaura, R. Morikawa, A. Tsujimoto, N. Isogai, Y and I.S. Asakura, Y. Toride, J. Takahashi, *International Congress Series*, Vol. 1293, pp. 193-196 (2006).
- [43] D. W. Johnson, *Amer. Ceram. Soc. Bull*, Vol. 64, pp. 1597-160 (1985).
- [44] S. Livage, *non-crystalline solides*, Vol. 145, pp. 11-19 (1992).
- [45] K. Cheng, S. Zhang and W. Weng, *Surface and Coatings Technology*, vol. 198, pp. 237-241 (2005).
- [46] M. D. G. A Korn,., D. S. S.dos Santos, B.Welz, , M. G. R Vale,., A. P Teixeira,., D. de Castro Lima, and S. L. C. Ferreira, *Eclat. Quím*, Vol. 30, pp. 29-35 (2005).
- [47] He. Li-Hong, O.C. Standard, T.T. Huang, B.A. Latella and M.V. Swain, *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, pp. 577-586 (2008).
- [48] G. Bezzi, G.C. E. Landi, T.M.G. La Torretta, I. Sopyan and A. Tampieri, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, pp. 816-824 (2003).
- [49] H. Eshtiagh-Hosseini, M. R. Housaindokht and M. Chahkandi, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 106, pp. 310-316 (2007).
- [50] D. M. Liu, T. Troczynski, and W.J. Tseng, *Biomaterials*, Vol. 22, pp. 1721-1730 (2001).
- [51] Y. Masuda, K. Matubara and S. Sakka, *the Ceramic Society of Japan*, Vol. 98, pp. 1266-1277 (1990).
- [52] T. Brendel, A. Engel and C. Russel *Materials in Medicine*, Vol. 3, pp. 175-179 (1992).

- [53] Q. Qiu., P Vincent, B. Lowenberg, M. Sayer, and J. E. Davies, , Cells and Materials, Vol. 3, pp. 2 (1993).
- [54] H. Takahashi, Solid State and Inorganic Chemistry, Vol. 32, pp. 829-835 (1995).
- [55] C.M. Lopatin, V. Pizziconi, T.L. Alford and T. Laursen, Thin Solid Films, Vol. 326, pp. 227-232 (1998).
- [56] C Chai, Materials and Manufacturing Processes, Vol. 10, pp. 205-216 (1995).
- [57] D. B. Haddow P.F. James and R. Noort , Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 7, pp. 255-260 (1996).
- [58] A. Jillavenkatesa and R.A . Condrate Sr, Materials Science, Vol. 3, pp. 4111-4119 (1998).
- [59] K. A. Gross Materials in Medicine, Vol. 9, pp. 839-843 (1998).
- [60] S.J. Kalita and H.A. Bhatt, Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, Vol. 27, pp. 837-848 (2007).
- [61] W. Weng and J.L. Baptista, Materials in Medicine, Vol. 9, pp. 159-163 (1998).
- [62] T.F Stoica, C. Morosanu, A. E. A. Slav, T. Stoica, P. Osiceanu, C. Anastasescu and M.I. Zaharescu, Thin Solid Films, 516, 8112-8116 (2008).
- [63] D. Alvarez and J.C. Abanades, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 44, pp. 5608-5615 (2005).
- [64] A. Balamurugan, J. Michel, J. Fauré, H. Benhayoune., L. Wortha., G. Sockalingum, V. Banchet, S. Bouthors, D. Laurent-Maquin and G. Balossier, Ceramics – Silikáty, Vol. 50, pp. 27-31 (2006).
- [65] S.J. Kalita and H.A. Bhatt, Materials Science and Engineering C, Vol. 27, pp. 837-848 (2007).
- [66] W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura, Biomaterials, Vol. 18, pp. 923-933 (1997).
- [67] S. M. Barinov, I.V. Fadeeva, D. Ferro, J. V. Rau, S. Nunziante Cesaro, V. S. Komlev and A. S. Fomin, Inorganic Chemistry, Vol. 53, pp. 164-168 (2008).
- [68] E. Puspariniet, I. Sopyan, M. Hamdi and R. Singhet, Materials Science Forum, Vol. 694, pp. 128-132 (2011).
- [69] F. Ren, Y. Leng, R. Xin and X. Ge, Acta Biomater, Vol. 6, pp. 2787-2796 (2010).
- [70] I. Cacciotti, A. Bianco, M. Lombardi and L. Montanaro, the European Ceramic Society, Vol. 9, pp. 2969-2978 (2009).
- [71] S. Kannan and J. M. F. Ferreira, Chemistry of Materials, Vol. 18, pp. 198-203 (2006).

- [72] P. Kanchana and C. Sekar, *Minerals and Materials Characterization and Engineering*, Vol 11, pp. 982-988 (2012).
- [73] D. Kherifi, *Synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel*, mémoire de master, universite de m'sila (2017).
- [74] D.M. Liu, Q. Yang, T. Troczynski and W. J. Tseng, *Biomaterials*, Vol. 23, pp. 1679–1687 (2002).
- [75] J.E. Macintyre, *Dictionary of inorganic compounds*. Edition: Chapman & Hall, London (1992).
- [76] J. Baginska and K. Szczukowski, *Chem*, Vol. 818, pp. 14-19 (1986).
- [77] D.M. Liu, Q. Yang, T. Troczynski and W. J. Tseng, *Biomaterials*, Vol. 23, pp. 1679–1687 (2002).
- [78] D. Nissen and A. tinorganic chemistry, Vol. 22, pp. 716-721(1983).
- [79] K. Kawai, T. Fukuda, Y. Nakano, and K. Takeshita, *EPJ Nuclear Sci. Technol*, Vol. 2, pp. 44 (2016).
- [80] A. Jillavenkatesa and RA. Condrate, *Materials Science*, Vol. 33, pp. 4111-9 (1998)
- [81] R. Legros, N. Balmain, and G. Bonel, *Calcified Tissue International*, Vol. 41, pp. 137-144 (1987).
- [82] W Suchanek and M. Yoshimura, *Materials Research*, Vol. 13 pp. 94-117 (1998).
- [83] P.N. de Aza, F. Guitian, C. Santos, S. de Aza, R. Cusco and L. Artus, *Chem. Mater*, Vol. 9, pp. 916–922 (1997).
- [84] M. Vignoles, G. Bonel, D. W. Holcomb and R. A. young, *Tissue Int*, Vol. 43, pp. 33-40 (1988).
- [85] Y. Sargin, M. Kizilyalli, C. Telli, H. Güler, *A New Method for the Solid-State Synthesis of Tetracalcium Phosphate, A Dental*
- [86] S Jalota, B Sarit. Bhaduri, A and Cuneyt Tas, *Biomedical Materials Research Part B*, Vol. 80 .pp. 304–316 ( 2007)
- [87] P.N. de Aza, F. Guitian, C. Santos, S. de Aza, R. Cusco and L. Artus, *Chem. Mater*, Vol. 9, pp. 916–922 (1997).
- [88] S.Adsila, I. Sobyhan, R. Singh, E. Pusparini and M. Hamdi, *chemistry*, Vol. 25, pp. 739-743 (2013).
- [89] B. Basar, A. Tezcaner, d. keskin and z. evis, *ceram int*, vol. 36, pp. 1633 (2010)
- [90] S.J. Kalita, A. Bhardwa, and H.A. Bhatt, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 27, pp. 441–449 (2007).

- [91] M.H.Fathi, A. Hanifi, V. Mortazavi, *Processing Technology*, Vol. 202, pp. 536-542 (2008).
- [92] H.E. Hosseini, M.R. Housaindokht and M. Chahkandi, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 106, pp. 310-316 (2007).
- [93] J. P. Lafon, Thèse : « synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées », Limoges (2004).

## تأثير الصوديوم على تحضير الهيدروكسي اباتيت بطريقة هلام-سائل

### ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير إضافة عنصر الصوديوم بنسب مولية مختلفة ( 0%، 1%، 5%، 10%، 15%، 20% ) على تحضير الهيدروكسي اباتيت بطريقة سائل-هلام .

وفقاً للنتائج المتحصل عليها، تمكنا من الحصول على هيدروكسي اباتيت متبلورة بشكل جيد بعد المعالجة الحرارية عند 700 درجة مئوية وهذا لاستعمال نترات الكالسيوم . وثلاثي ايثيل الفوسفات. استعمالنا نترات الصوديوم كمصدر للصوديوم. تم تحضير المساحيق خلال 3 أيام، يوم لتعتيق المحاليل ويوم للحصول على هلام و يوم من أجل تجفيف الهلام.

بينت النتائج التحصل عليها أنّ إضافة الصوديوم تحسن عملية تحضير الهيدروكسي اباتيت بطريقة سائل-هلام، إذ كلما زادت نسبة الصوديوم المضافة كلما زادت شدة خطوط انعراج الأشعة السينية للهيدروكسي اباتيت وتقصت شدة خطوط انعراج الأشعة السينية لأكسيد الكالسيوم. كما أظهرت ايضاً تحاليل الأشعة السينية ظهور طور جديد ( $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub>) بعد المعالجة الحرارية عند 1000 درجة مئوية و 1300 درجة مئوية عند التراكيز المرتفعة للصوديوم (Na 15% et 20%).

الكلمات المفتاحية: الهيدروكسي اباتيت، طريقة سائل-هلام، الصوديوم.

## Effet de sodium sur la synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel

### Résumé

Le but de ce travail est l'étude de l'effet de l'addition (Na) avec différents pourcentages molaires (0, 1, 5, 10, 15 et 20 %) sur la synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel.

D'après les résultats obtenus, on a pu obtenir une hydroxyapatite bien cristallisée à 700°C ; à partir des précurseurs nitrate de calcium et le tri-éthyle de phosphate. On a utilisé les nitrates de sodium comme source de Na. La synthèse a été réalisée pendant 3 j ; un jour pour le vieillissement des solutions préparées ; un jour pour avoir un gel, un jour pour sécher le gel.

Les résultats obtenus ont montrés que l'addition du sodium améliore la synthèse du l'hydroxyapatite par voie sol-gel. Plus le taux de Na augmente, plus l'intensité des pics RX de HA augmente et celle de CaO diminue. Ainsi, la DRX a montrée l'émergence d'une nouvelle phase ( $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub>) à 1000°C et 1300°C pour les grandes concentrations de Na (15% et 20%).

**Mots clés** : Hydroxyapatite, Voie sol-gel, Sodium.

## Sodium effect on the hydroxyapatite synthesis by the sol-gel route

### Abstract

The aim of this work is devoted to study of the effect of the sodium addition (Na) with different molar ratio (0, 1, 5, 10, 15 and 20%) on the synthesis of hydroxyapatite by the sol-gel route.

From the obtained results, it was possible to obtain well crystallized hydroxyapatite at 700 ° C; synthesized from the precursors the calcium nitrate and tri-ethyl phosphate. Sodium nitrates were used as a source of Na. The synthesis was carried out for 3 days; one day for aging the prepared solutions; one day to obtain a gel, one day to dry the gel. The obtained results showed that the addition of sodium stabilize the synthesis of hydroxyapatite by the sol-gel route. As ratio of Na increases, the intensity of the RX peaks of HA increases and that of CaO decreases. Thus, DRX has shown the apparition of a new phase ( $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub>) at 1000 ° C and 1300 ° C for the large concentrations of Na (15 % and 20 %).

**Key words:** Hydroxyapatite, Sol-gel route, Sodium.