

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES.
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE.
N° : PhMat 21/2019



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : PHYSIQUE.
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Ibtissam ZOURIG

Intitulé

Effet de sodium sur la densité et la dureté
de l'hydroxyapatite

*Soutenu le 15/07/2019 devant le jury composé de :

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

Année universitaire: 2018 / 2019

REMERCIEMENTS

*Nous remercions dieu de nous avoir accordé, courage, santé
et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier toutes celles et tous ceux qui ont

Participé à sa réalisation.

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de mémoire, Madame Fatima Zohra
Mezahi. Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.*

*Les membres de jury trouvent ici l'expression de nos
sincères remerciement pour l'honneur qu'ils nous font de bien
vouloir jurer ce modeste travail.*

Un grand remerciement aussi à ma mère, ma famille.

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

*Nos sincères remerciements s'adressent également aux
personnes qui ont travaillé avec nous au laboratoire de physique de solide pour leur gentillesse.*

Zourig Zineb

DÉDICACES

Je tiens particulièrement à dédier ce mémoire aux êtres

les plus chers à mon cœur.

À ma très chère mère, source de tendresse,

qui m'a encouragé et sacrifié tout au long de mon

parcours scolaire juste pour me voir réussir et soutenir jusqu'à la fin.

À ma famille, mes frères et leurs épouses qui sont pour moi

comme des sœurs, pour leur affection, compréhension et patience.

À tous mes cousins et cousines.

À tous mes amis.

À tous mes professeurs.

Et à toute personne m'a aidé de près ou de loin et plus précisément aux groupes d'étudiants en doctorat.

Que dieu le tout puissant vous accorde le bonheur, la joie, la réussite et la santé.

Zourig Zineb

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur le tissu osseux et les biomatériaux.....	3
I.1. Introduction	3
I.2. Tissu osseux.....	3
I.2.1. Rôles de tissu osseux	3
I.2.2. Structure de l'os.....	3
I.2.2.1. Structure macroscopique	3
I.2.2.2. Structure microscopique	4
I.2.3. Composition de tissu osseux	5
I.2.3.1. La phase inorganique.....	5
I.2.3.2. La phase organique	5
I.2.3.3. Les cellules osseuses	6
I.2.4. Mécanisme de remodelage osseux	6
I.3. Matériaux de substitution osseuse	7
I.3.1. Caractéristiques d'un substitut osseux.....	8
I.3.1.1. Biocompatibilité.....	8
I.3.1.2. Bioactivité.....	8
I.3.1.3. Non toxicité	8
I.3.1.4. Résistance mécanique.....	8
I.3.1.5. Ostéoconduction.....	9
I.3.1.6. Ostéoinduction	9
I.3.1.7. Ostéoformation	9

I.3.1.8. Porosité	9
I.3.1.9. Résorbable	9
I.3.2. Les biomatériaux	9
I.3.3. Les différents types des biomatériaux	10
I.3.3.1. Les biomatériaux d'origine naturelle	10
I.3.3.2. Les métaux et alliages métalliques.....	12
I.3.3.3. Les polymères synthétiques	12
I.3.3.4. Les céramiques.....	13
Références	16
Chapitre II : Hydroxyapatite.....	20
II.1. Introduction	20
II.2. Hydroxyapatite	21
II.3. Structure cristallographique de l'hydroxyapatite	21
II.4. Propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite	23
II.5. Différentes méthodes de synthèses d'hydroxyapatite.....	23
II.5.1. Synthèse par voie sèche	23
II.5.2. Synthèse par voie hydrothermale	24
II.5.3. Synthèse par voie précipitation	24
II.5.3.1. Voie par double décomposition.....	24
II.5.3.2. Voie par neutralisation	25
II.5.4. Synthèse par voie sol-gel.....	25
Références	27

Chapitre III : Matériaux et méthodes d'analyse expérimentales.....	30
III.1. But du travail.....	30
III.2. Les procédures expérimentales	30
III.3. Les produits chimiques utilisés	30
III.4. Elaboration de l'hydroxyapatite par voie sol gel.....	31
III.5. Techniques de caractérisation utilisées.....	36
III.5.1. Analyses thermiques ATG-ATD	36
III.5.2. Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX)	37
III.5.3. Analyses par Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	38
III.5.4 La microscopie électronique à balayage (MEB)	39
Références	40
Chapitre IV : Résultats et Discussion.....	41
IV.1. Introduction	41
IV.2. Variation de pH en fonction du taux de Na ajouté	41
IV.3. Analyse ATG- DTG de gel sec	42
IV.4. Caractérisation par diffraction RX.....	43
IV.5. Analyse par spectrométrie IR	44
IV.6. La Densité des échantillons traités	48
IV.7. Micro-dureté Vickers	49
IV.8. Analyse par MEB	50
Références	53
Conclusion.....	55

Introduction

Générale

Introduction générale

Le chirurgien est souvent confronté au traitement de pertes de substances osseuses, qu'elles soient d'origine congénitale, traumatique, orthopédique, infectieuse ou tumorale. Ces pertes peuvent altérer les fonctions du tissu osseux. Le chirurgien tente de modérer à ces problèmes par une reconstruction ou un remplacement du site osseux endommagé.

Ces dernières années, d'importants progrès ont été réalisés concernant la conception et le développement de nouveaux biomatériaux de substitution osseuse. Les biomatériaux de nouvelle génération sont désormais capables de se lier au tissu osseux et de stimuler son processus de régénération. Chirurgiens, chimistes, biologistes et physiciens travaillent ainsi en étroite collaboration sur cette nouvelle génération de biomatériaux qui permettra à la médecine de continuer à progresser dans le domaine des substituts osseux. Les phosphates de calcium se sont imposés depuis une vingtaine d'années dans le domaine des biomatériaux à usage orthopédique. Parmi les phosphates de calcium, on trouve l'hydroxyapatite (HA) de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, qui possède une composition et une structure très similaire à la matrice minérale des os.

Le travail de ce mémoire est consacré à l'étude de l'effet de sodium (1, 5, 10, et 15% Na) sur la densité et la dureté de l'hydroxyapatite synthétisée par la voie sol-gel.

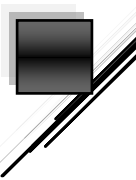
Le travail que nous présentons est composé de deux grandes parties :

La première partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude bibliographique, qui subdivise en deux chapitres :

- *Chapitre I* : il englobe des généralités concernant le tissu osseux et les biomatériaux d'origine naturelle et synthétique ainsi que la présentation du domaine des biomatériaux utilisés pour la reconstruction osseuse.
- *Chapitre II* : il concerne l'hydroxyapatite. Une définition, une description de leur structure, les différentes méthodes de synthèse de ce matériau et diverses propriétés de l'hydroxyapatite ont été décrites.

La deuxième partie de ce travail, constitue la partie expérimentale, qui est scindée en deux chapitres :

- *Chapitre III* : il donne une description de la méthode de synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel. Ainsi, on a décrit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons étudiés.

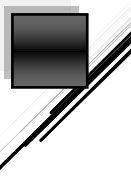


- *Chapitre IV* : il dévoile les résultats obtenus et leurs discussions de l'étude de l'effet de l'addition de sodium sur la densité et dureté de l'hydroxyapatite (HA) préparée par voie sol-gel.

Enfin, ce mémoire se termine par une conclusion générale résumant les plus importants résultats de cette recherche scientifique.

Chapitre I

Généralités sur le tissu osseux et les biomatériaux



Chapitre I : Généralités sur le tissu osseux et les biomatériaux

I.1. Introduction

Le tissu osseux possède une matrice rigide contenant une fraction minérale et une fraction organique. Il est lié à d'autres tissus : moelle, périoste, cartilage et fait agir un ensemble de protéines et de cellules pour former l'os. Notant que, le tissu osseux est bien vascularisé et qui se renouvelle d'une façon permanente. Cependant, il peut soumettre à des chocs ou des maladies responsables de pertes de substances osseuses qui peuvent changer une ou plusieurs fonctions du tissu osseux. Pour cela, les chirurgiens tentent de résoudre ces problèmes par une restauration ou un remplacement du site endommagé [1].

Avant de décrire les biomatériaux de comblement ou de substitution osseux, il est nécessaire de comprendre les rôles, l'organisation et la composition du tissu osseux.

I.2. Tissu osseux

I.2.1. Rôles de tissu osseux

Le tissu osseux est un tissu conjonctif, dur et dense mais aussi vascularisé et innervé [2]. La structuration de ce tissu et sa composition permettent d'accomplir plusieurs fonctions dans le corps humain [3] :

Fonction mécanique

- ✓ Il permet le maintien du corps.
- ✓ Il serve de support pour les muscles.
- ✓ Il protège les organes internes, comme la cage thoracique protégeant les poumons et les autres.

Fonction métabolique

- ✓ Il régule les concentrations ioniques, notamment en calcium, en magnésium et en phosphore.
- ✓ L'os est un réservoir métabolique de sels minéraux.

Ces fonctionnalités sont possibles grâce à sa structure multi-échelle et aux processus cellulaires complexes se déroulant au sein de celui-ci [4].

I.2.2. Structure de l'os

I.2.2.1. Structure macroscopique

Le corps humain est composé de 200 os qui sont divisés en quatre classes selon leur forme [2, 5]:

- Les os plats (ex : os du crâne, sternum, côtes).
- Les os courts (ex : carpes, torses, patella).

- Les os longs (radius, fémurs, phalanges).
- Les os irréguliers (ex : sacrum, coccyx, vertèbres).

Les os longs sont composés de trois zones distinctes (figure I.1) [2, 3]:

- La diaphyse (partie centrale de l'os, de forme cylindrique).
- L'épiphyse (partie articulaire située à chaque extrémité de l'os, de forme arrondie).
- La métaphyse (partie située entre l'épiphyse et la diaphyse, de forme conique).

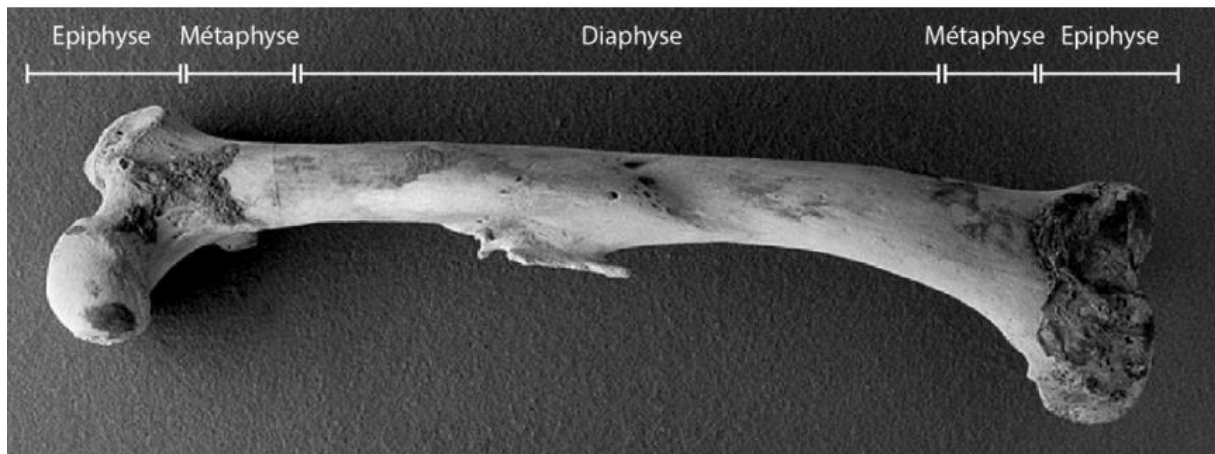


Figure I.1 : Structure générale d'un humérus humain [2, 3].

I.2.2.2. Structure microscopique

Au niveau de tous les os, on distingue deux formes de tissus osseux soit l'os trabéculaire (spongieux) ou l'os cortical (compact) ; la classification en os trabéculaire ou cortical dépend du degré de porosité. L'os spongieux est doté d'une porosité de 30 à 90 % comparativement de 5 à 30 % pour l'os cortical [6].

- L'os spongieux ne représente que 20 % du squelette adulte et constitue les épiphyses et les métaphyses des os longs et l'intérieur des os plats et courts. Celui-ci est formé de travées (trabécules) composées de plusieurs couches de lamelles aplaties disposées selon l'orientation des contraintes mécaniques. Sa structure poreuse tridimensionnelle offre une surface d'échange métabolique importante, alors que l'os cortical n'intervient pas dans ces échanges [7].
- L'os cortical représente 80 % du tissu osseux des os longs [3], il est un empilement lamellaire compact d'unités de construction appelées ostéons ou système de Havers. L'ostéon est un canal neurovasculaire dont la paroi est formée de plusieurs couches concentriques (3-7 μm) de fibres de collagène sur lesquelles se développent les cristaux d'apatite [7]. Ces cristaux s'orientent dans la direction des contraintes appliquées sur l'os [8].

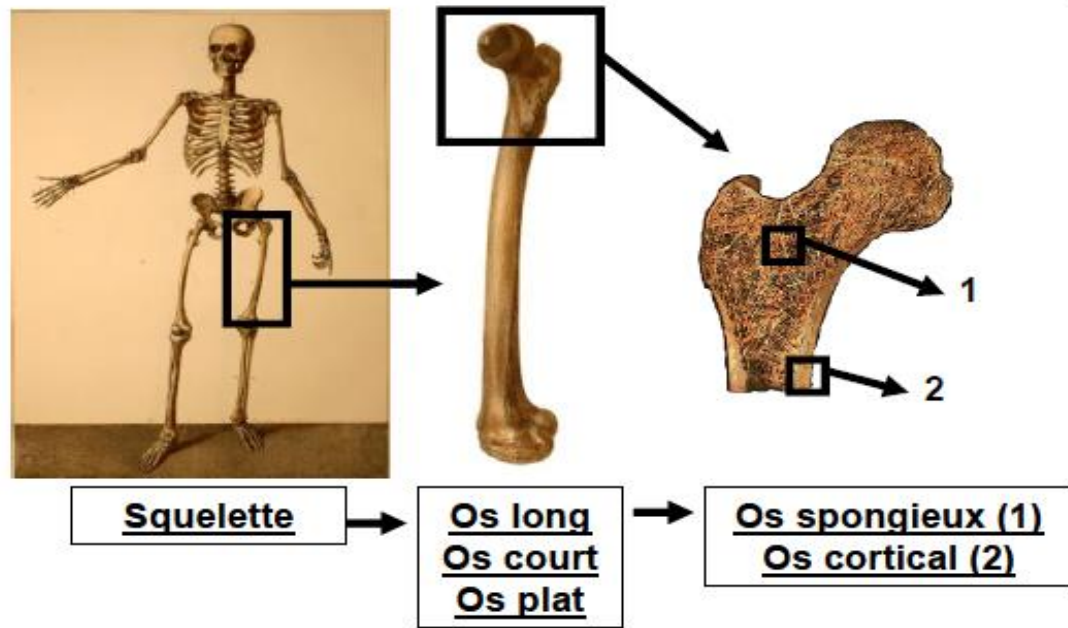


Figure I.2 : Représentation schématique de l'organisation du système osseux à différentes échelles [9].

I.2.3. Composition de tissu osseux

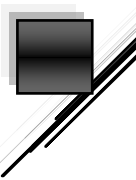
L'os est composé de deux parties : une matrice osseuse et des cellules osseuses. La matrice osseuse représente 90% du tissu osseux [3]. Elle contient une partie inorganique composée de minéraux et une partie organique riche en protéines [10].

I.2.3.1. La phase inorganique

Confère au tissu osseux sa rigidité. Elle est constituée de cristaux de phosphate de calcium ; l'hydroxyapatite (80 %), de carbonate de calcium (14 %), de phosphate de magnésium et de fluorure de calcium (6 %). Ces minéraux sont en liaison avec le collagène au niveau des espaces intercellulaires et c'est ce dernier qui donne à l'os sa résistance aux sollicitations mécaniques [11].

I.2.3.2. La phase organique

Est responsable de la forme et de la flexibilité de l'os, elle est composée majoritairement de collagène de type I et de protéines non collagéniques, les fibrilles de collagène de type I sont synthétisées par les ostéoblastes (Ob) et représentent environ 90 % de la matrice organique. Cette glycoprotéine forme un réseau fibreux avec les protéines non collagéniques appelé tissu ostéoïde, qui est minéralisé dans un second temps [6]. Cette matrice joue un rôle très important dans la régulation de la minéralisation et du remodelage osseux [12].



I.2.3.3. Les cellules osseuses

Le tissu osseux est composé de quatre différents types de cellules osseuses : les cellules bordantes, les ostéoblastes et les ostéocytes, qui sont les cellules ostéoformatrices, et les ostéoclastes, qui sont les cellules responsables de la dégradation du tissu osseux [2].

- **Les cellules bordantes** : sont des cellules inactives situées le long de l'os [13]. Elles jouent un rôle déterminant dans la préparation de l'activité de résorption ostéoclastique, elles seraient également une source de cellules ostéoblastiques de réserve car seraient capables de se différencier en cellules [14].
- **Les ostéoblastes** : sont des cellules de forme cubique. On les retrouve à la surface externe et interne du tissu osseux [2, 3], ces cellules sont responsables de la synthèse et l'excrétion de matrice osseuse organique non minéralisée appelée ostéoïde [15, 16].
- **Les ostéocytes** : représentent 90 % des cellules osseuses [2, 17], ils participent au maintien de la matrice osseuse et à l'homéostasie de la calcémie, alors que leurs capacités de synthèse et de résorption sont limitées [18].
- **Les ostéoclastes** : sont des cellules multinucléées volumineuses (presque 100 μm de diamètre) [19], ces cellules jouent un rôle primordial dans l'os en remodelage et en formation puisqu'elles sont responsables de la résorption osseuse [6].

I.2.4. Mécanisme de remodelage osseux

Le remodelage osseux accomplit trois principales fonctions. Il permet tout d'abord à l'organisme de contrôler l'homéostasie phosphocalcique. Il constitue ainsi un mécanisme d'adaptation du squelette à son environnement mécanique, réduisant ainsi le risque de fracture. En plus, il est un mécanisme pour renouveler le tissu osseux. Le remodelage osseux est la conséquence de travail de différentes équipes cellulaires appelées BMU (Basal Multi cellular Unit) [20].

Le processus de remodelage s'effectue en 5 étapes (figure I.3) [21, 22] :

- ✓ **Phase de quiescence** : au sein de cette phase l'os est à l'état inactif, sa surface est recouverte par des cellules bordantes, ces cellules sont longues et minces.
- ✓ **Phase d'activation** : les cellules mononuclées coupent les cellules bordantes et se forment des groupes sur la surface minéralisée de tissu.
- ✓ **Phase de résorption** : Quelques ostéoclastes se fixent sur la matrice osseuse, et libèrent des substances à pH basique pour résorber l'os ancien, et formant une cavité.
- ✓ **Phase intermédiaire** : les cellules mononuclées se placent à la surface de la cavité et forment de nouveau tissu jeune minéralisé.

- ✓ **Phase de production du tissu osseux** : le processus se continue jusqu'à comblement de la lacune par l'os jeune et les ostéoblastes synthétisent les fibres collagènes et les protéines nécessaires à la minéralisation. L'os est en repos jusqu'au cycle suivant.

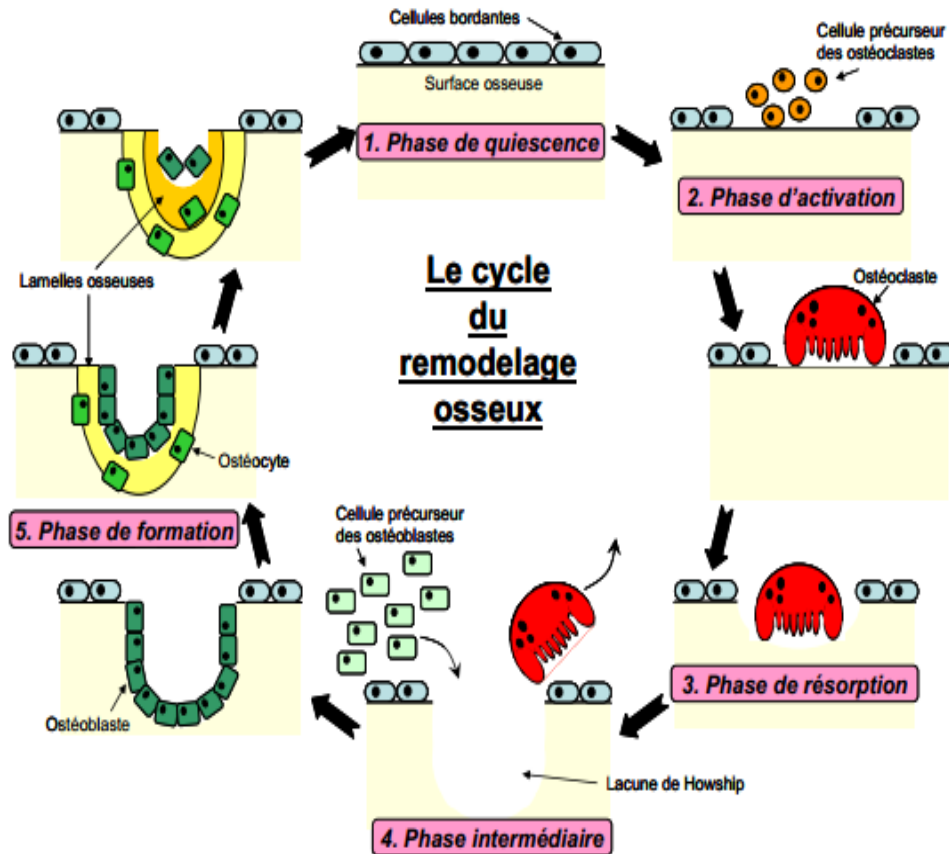
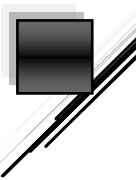


Figure I.3 : Représentation schématique des étapes du remodelage osseux [9].

I.3. Matériaux de substitution osseuse

Les chirurgiens sont confrontés depuis toujours à des pertes de substances osseuses qui posent des problèmes thérapeutiques majeurs. En effet, le traitement des maladies de l'appareil locomoteur, nécessite la « réparation » de l'os, et l'utilisation des greffes et des substituts osseux. Ces derniers peuvent provenir de diverses origines et les conséquences ne sont pas toujours les plus adéquates pour les patients [23].

Dans ces dernières années, l'amélioration des propriétés physico-chimiques des biomatériaux que se soient naturels ou artificiels, en particulier la biocompatibilité, la bioactivité et la biorésorbabilité, constitue l'une des préoccupations des équipes de recherche et des industriels. En effet, la réactivité des biomatériaux par rapport à l'organisme permet de les classer en biocompatibles, bio-tolérés, bio-inertes, bioactifs, biorésorbables, non-résorbables, ostéoconducteurs et ostéoinducteurs [24].



I.3.1. Caractéristiques d'un substitut osseux

Comme indiqué précédemment, les substituts osseux peuvent remplir différentes fonctions. En vue de leur utilisation en clinique, ils doivent répondre à certains critères. Ces caractéristiques définissent les qualités et l'efficacité du matériau de comblement [25].

I.3.1.1. Biocompatibilité

La biocompatibilité peut être considérée comme la capacité d'un matériau étranger à être accepté et/ou toléré par le corps. Un matériau biocompatible sera accepté par le système immunitaire de l'hôte tandis qu'un matériau non -biocompatible engendrera une réaction inflammatoire importante et sera mal toléré par le corps receveur. C'est donc un des premiers paramètres à rechercher pour le développement d'un biomatériau [9].

I.3.1.2. Bioactivité

La bioactivité d'un biomatériau comme substitut osseux est définie comme la capacité d'un biomatériau à créer des liens chimiques à son interface avec le tissu osseux, par opposition avec un biomatériau inerte [26-28] .

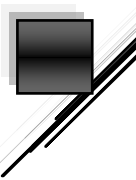
I.3.1.3. Non toxicité

Un matériau utilisé comme substitut osseux doit présenter une sécurité totale non seulement à court terme mais également à long terme dont la mesure où les processus de réparation osseuse peuvent s'étaler sur plusieurs mois voire plusieurs années. Il faut également porter une attention particulière aux sous-produits de dégradation puisque ces matériaux sont destinés à être progressivement résorbés au profit du tissu osseux néoformé. Si un matériau ne montre pas de toxicité sous sa forme initiale, il est possible que sa dégradation ou sa dissolution libère des éléments ou des facteurs plus ou moins nocifs à l'organisme tels que des ions (plomb, cobalt,...) [9].

I.3.1.4. Résistance mécanique

Selon le site d'implantation du substitut osseux, le matériau sera plus ou moins sous charge et doit répondre à des critères mécaniques variés permettant au squelette de continuer de jouer par exemple son rôle de charpente osseuse. Il est donc important que ces matériaux présentent des propriétés mécaniques adéquates afin d'éviter leur effritement lors de la mise en place durant l'opération chirurgicale, ou leur fracture au moment de la mise en charge (cas des substituts implantés en sites porteurs) [25] .

La résistance mécanique des substituts osseux dépend principalement de leur nature chimique, de leur mode de fabrication et de leur architecture (structure, microstructure) [25] .



I.3.1.5. Ostéoconduction

Propriété passive d'un biomatériau à recevoir la repousse osseuse, par invasion vasculaire et cellulaire à partir du tissu receveur au contact de ce matériau [26].

I.3.1.6. Ostéoinduction

Processus de stimulation par des protéines conduisant à la prolifération et/ou à la différenciation de cellules souches en matrice osseuse minéralisable [26].

I.3.1.7. Ostéoformation

Formation de matrice osseuse par des cellules ostéoformatrices sans indication de l'origine cellulaire (issue de la greffe ou de l'hôte) [26].

I.3.1.8. Porosité

L'architecture des substituts osseux est un paramètre majeur qui conditionne leur efficacité. La présence de pores interconnectés est en effet nécessaire afin de permettre la colonisation du matériau par les cellules et les fluides physiologiques, et ainsi favoriser la formation de nouveaux tissus osseux au sein du matériau [25].

I.3.1.9. Résorbable

Sont implantés dans le but d'être progressivement remplacés par le tissu vivant. Ce type de biomatériaux se dégrade grâce aux activités cellulaires et enzymatiques, et ne doivent engendrer aucune toxicité. Selon le site d'implantation, l'âge et le sexe du patient, la cinétique de dégradation du biomatériau doit être adaptée [29].

I.3.2. Biomatériaux

Les biomatériaux ont été développés pour préserver l'intégrité et le confort de vie des personnes souffrant des 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 [30].

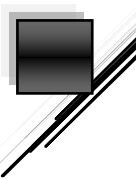
Définition de biomatériaux

« Biomatériaux : matériaux destinés à être en contact avec les tissus vivants et/ou les fluides Biologiques pour évaluer, traiter, modifier les formes ou remplacer tout tissu, organe ou Fonction du corps. »

Société Européenne des Biomatériaux

(Consensus de Chester ; Grande – Bretagne ; 1991)

Les biomatériaux sont utilisés pour soutenir ou remplacer les fonctions de cellules ou de tissus humains.



I.3.3. Différents types des biomatériaux

Il existe une grande diversité de biomatériaux, pouvant être classés en quatre grandes catégories, suivant leur nature chimique (Figure I.4) [31].

- Les biomatériaux d'origine naturelle.
- les biomatériaux métalliques.
- Les biomatériaux à base de polymères.
- les biomatériaux céramiques.

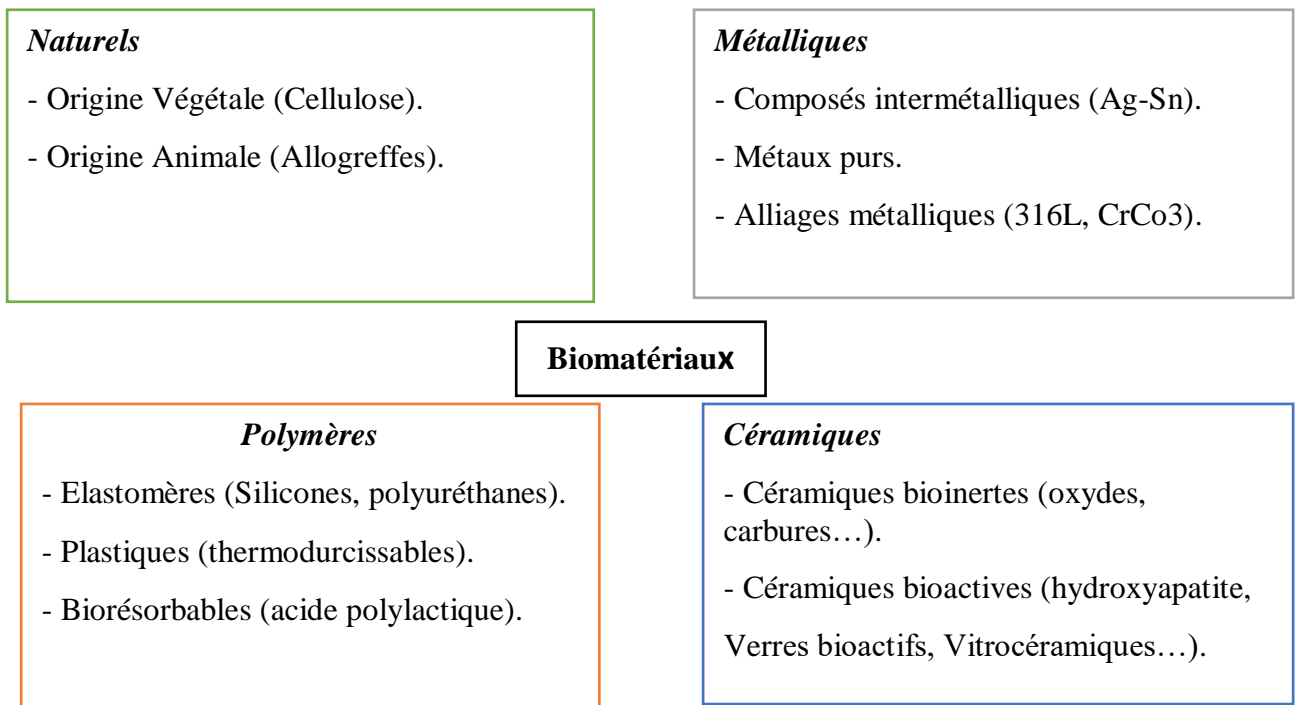


Figure I.4 : Classification des biomatériaux [31].

I.3.3.1. Biomatériaux d'origine naturelle

Nous distinguons les greffes osseuses et l'utilisation du corail ou encore des polymères naturels (chitosan, collagène).

a) Les autogreffes

Ils sont considérés comme les meilleurs greffons pour la restauration osseuse. Ils possèdent l'ensemble des caractéristiques nécessaires à la croissance osseuse. Mais la quantité d'os disponible peut être limitée et la morbidité sur le site donneur n'est pas négligeable (risques d'inflammation, d'infections, de douleurs) [29].

b) Les allogreffes

Les allogreffes, prélevées sur des donneurs ou des cadavres, sont une alternative intéressante aux autogreffes [32, 33]. Malgré leur stérilisation, le risque de transmission de maladies du donneur ne peut être complètement évité [29].

c) Les xénogreffes

Une xénogreffe est constituée de minéraux osseux d'origine animale, dont le composant organique a été éliminé pour éviter le risque d'immunogénicité ou la transmission de maladies [34]. Les xénogreffes sont issues de tissus d'origine animale non viables ou de dérivés rendus non viables [35].

d) Corail

Des substituts osseux sont issus de l'exosquelette de certains coraux marins, qui présentent une structure poreuse, constituée de carbonate de calcium sous forme d'aragonite, similaire à celle de l'os spongieux humain. Ce squelette de carbonate de calcium de corail peut être transformé en hydroxyapatite par frittage à haute température. La résistance à la compression du corail est élevée, mais il est friable. Son ostéoconduction serait moindre que celle d'autres substituts osseux. Le taux de résorption du corail varie en fonction de sa porosité, elle-même dépendant de l'espèce, du site d'implantation et du volume osseux [26].

e) Polymères naturels

Les polymères naturels peuvent être des composants de la structure native de la matrice extracellulaire des tissus (collagène), ou peuvent se trouver dans la nature, tels que les polysaccharides (alginate, chitosane, pullulane, dextrane). Ces biomatériaux offrent pour la plupart une bonne biocompatibilité et une dégradation rapide. Certains de ces polymères naturels sont dits « bioactifs » : ils ont la capacité de stimuler une réponse biologique entraînant une interaction entre le matériau et le tissu hôte [36, 37].

Tableau I.1 : Quelques biomatériaux naturels et leurs applications [38, 39].

Matériaux	Applications médicales
Allogreffes	Dons d'organes, de moelle.
Xénogreffes	Greffes vasculaires, valves cardiaques, tendons, ligaments.
Cellulose	Système de libération (excipient), tampon hémostatique, Oblitération d'anévrisme.

Chitosane	Bio-gels (cicatrisation et délivrance contrôlée de principes actifs).
Collagène	Remplacement tissulaire (tissus durs et mous), cornée, cicatrisation.
Corail	Substituts osseux.

I.3.3.2. Métaux et alliages métalliques

Ce sont en quelque sorte « les ancêtres » des biomatériaux ; ils sont les premiers à avoir été utilisés pour faire des implants. Dans cette famille, le plus important est l'acier inoxydable, encore largement utilisé en chirurgie orthopédique. L'intérêt de l'acier inoxydable réside dans ses propriétés mécaniques. Signalons aussi particulièrement le titane, qui est utilisé principalement en chirurgie orthopédique et pour réaliser des implants dentaires. Ainsi, les alliages comme celle par exemple de cobalt, chrome, molybdène et tantale sont utilisés [40].

I.3.3.3. Polymères synthétiques

Les polymères synthétiques peuvent offrir de nombreux avantages pour l'ingénierie tissulaire. En effet, ces polymères sont disponibles de façon illimitée, produits de façon reproductible, sous différentes formes, possèdent également une certaine polyvalence en terme de porosité, de taille de pores, de vitesse de dégradation et des propriétés mécaniques contrôlables [41].

Le tableau I.2 résume les principales catégories de polymères en fonction de leurs différentes propriétés, leurs utilisations sont très variées.

Tableau I.2 : Principales catégories de polymères et Leurs propriétés [41].

Les types des polymères	Leurs propriétés
Elastomères	Capables de résister à d'importantes déformations et de retourner à leurs dimensions d'origines (silicones, polyuréthanes et plastiques ; plus rigides).
Thermodurcissables	(résines époxy, triazines,) qui ne peuvent être réutilisés (réactions chimiques irréversibles).
Thermoplastiques	Acryliques (PMMA, PHEMA, PVA), polyesters (PET...) et polyamides, polyéthylène (UHMWPE), fluorocarbonés (PTFE). Thermoplastiques à haute résistance (polysulfones, polyacétals, polycarbonates, PEEK...) qui peuvent être fondus, remis en forme ou préformé.

I.3.3.4. Céramiques

Les céramiques se caractérisent par une température de fusion élevée et un comportement fragile, qui déterminent leurs domaines d'application. Elles incluent des oxydes, des sulfures, des borures, des nitrures, des carbures et des composés inter métalliques [42].

Les bonnes propriétés physico-chimiques des céramiques à savoir leur variété de structures, de compositions, de propriétés de surface et de porosité font de ces biomatériaux une catégorie intéressante pour l'application médicale (Fig. I.5) illustre les trois types de biocéramiques selon la durée de contact biomatériau-tissu [43].

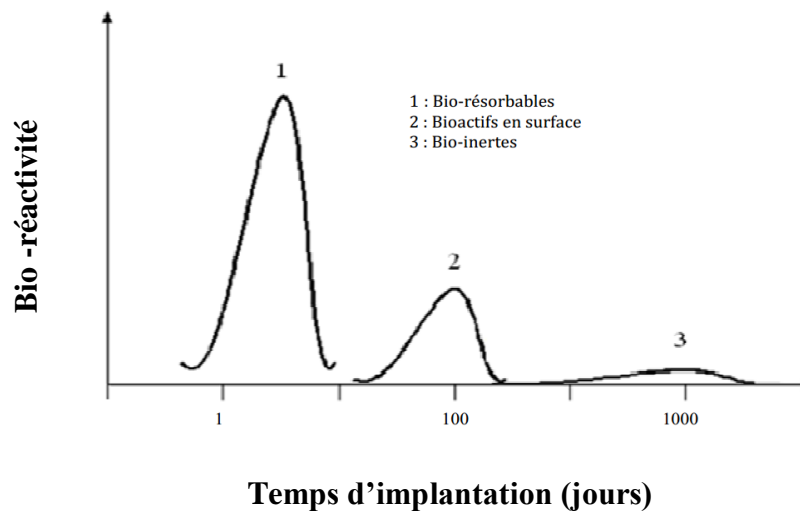


figure I.5 : Types de biocéramiques [43].

Il faut signaler tout particulièrement les utilisations et les développements de deux céramiques dite bioactives :

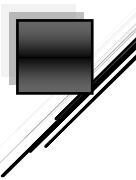
- L'hydroxyapatite (HA) ; La caractéristique de cette céramique est une composition chimique qui se rapproche le plus possible de celle de l'os naturel : le phosphate de calcium [42, 44].
- Les verres bioactifs les plus étudiés et utilisés sont composés principalement d'oxydes de silicium (SiO_2), de 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 [45, 46].

les biomatériaux synthétiques présentent une alternative aux biomatériaux naturels, sachant que le choix de la nature d'un implant se fait en fonction de ses propriétés chimiques, biologiques et mécaniques qui doivent répondre aux critères imposés par la demande [47]. Rappelons que les implants orthopédiques représentent une grande variété d'applications dans le domaine des biomatériaux. Les principales classes des biomatériaux synthétiques avec leurs applications médicales sont regroupées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Classification des biomatériaux synthétiques et leurs applications [38, 39].

Métaux	Alliage chrome-cobalt	Implants articulaires, implants dentaires, valves Cardiaques.
	Titane Ti-6Al-V4	Implants articulaires et dentaires, plaques et vis d'ostéosynthèse, pacemakers, éléments de chirurgie reconstructive.
	Acier inoxydable 316L	Pacemakers (électrodes), plaques et vis d'ostéosynthèse, agrafes diverses, implants articulaires.
	Alliage (nickel-chrome) et (Nickel- Titane)	Réparations dentaires
Polymères	Polyuréthane (PU)	Urologie, implants mammaires, valves cardiaques, Pacemakers (isolant).
	Polyéthylène (LDPE ; UHWPE)	Sutures, chirurgies faciale et dentaires, tendons, Prothèses de hanche et genoux.
	Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	Lentilles intraoculaires, ciments orthopédiques.
	Polypropylène (PP)	Sutures, ligaments.
	Polyamide	Sutures
	Silicone	Implants mammaires, urologie, implants testiculaires, pacemaker (isolant), chirurgies faciales, chirurgies des mains.
	Polyester	Sutures, implants vasculaires.

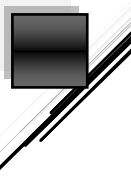
Verres et céramiques	Phosphate de calcium	Implants orthopédiques, ciments, support de médicaments implantables, chirurgies maxillo-faciales, comblements osseux.
	Alumine-Zircone ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$)	Prothèses articulaires, ongles, têtes et cotyles pour prothèses des hanches, osselets de l'oreille moyenne. Pacemakers (isolant), implants dentaires.
	Bioverre	Implants orthopédiques et dentaires, disques vertébraux, prothèses de genoux.

**Références**

- [1] L.L. Hench, J. Wilson, *Clinical performance of skeletal prostheses*, Springer, 1996.
- [2] J. Buckwalter, M. Glimcher, R. Cooper, R. Recker, *Bone biology. I: Structure, blood supply, cells, matrix, and mineralization*, Instructional course lectures, 45 (1996) 371.
- [3] E.F. Eriksen, D.W. Axelrod, F. Melsen, *Bone histomorphometry*, Raven Press, 1994.
- [4] T. Thomas, A. Martin, *Formation osseuse, facteurs de régulation*, *Journal de la Société de Biologie*, 202 (2008) 257-264.
- [5] F.F. Safadi, M.F. Barbe, S.M. Abdelmagid, M.C. Rico, R.A. Aswad, J. Litvin, S.N. Popoff, *Bone structure, development and bone biology*, in: *Bone pathology*, Springer, 2009, pp. 1-50.
- [6] V. Toppets, V. Pastoret, V. De Behr, N. Antoine, C. Dessy, A. Gabriel, *Morphologie, croissance et remaniement du tissu osseux*, *Ann Med Vet*, 148 (2004) 1-13.
- [7] J. Merry, *Preparation and characterisation of carbonate hydroxyapatite*, in, Queen Mary, University of London, 2000.
- [8] R.B. Martin, D.B. Burr, *Structure, function, and adaptation of compact bone*, Raven Pr, 1989.
- [9] N. Vandecandelaere, *Élaboration et caractérisation de biomatériaux osseux innovants à base d'apatites phospho-calciques dopées*, in, 2012.
- [10] M.J. Glimcher, *The nature of the mineral component of bone and the mechanism of calcification*, Instructional course lectures, 36 (1987) 49-69.
- [11] G. Hennen, *Endocrinologie*, De Boeck Supérieur, 2001.
- [12] S.H. Nguyen, R. Bourouina, *Manuel d'anatomie et de physiologie*, Wolters Kluwer France, 2008.
- [13] S.C. Miller, B. Bowman, W. Jee, *Bone lining cells: structure and function*, *Scanning microscopy*, 3 (1989) 953-960; discussion 960-951.
- [14] H. Dobnig, R.T. Turner, *Evidence that intermittent treatment with parathyroid hormone increases bone formation in adult rats by activation of bone lining cells*, *Endocrinology*, 136 (1995) 3632-3638.
- [15] M. Capulli, R. Paone, N. Rucci, *Osteoblast and osteocyte: games without frontiers*, *Archives of biochemistry and biophysics*, 561 (2014) 3-12.
- [16] B. Clarke, *Normal bone anatomy and physiology*, *Clinical journal of the American Society of Nephrology*, 3 (2008) S131-S139.
- [17] T.A. Franz-Odenaal, B.K. Hall, P.E. Witten, *Buried alive: how osteoblasts become osteocytes*, *Developmental dynamics: an official publication of the American Association of Anatomists*, 235 (2006) 176-190.

- [18] A. Nather, Bone Grafts and Bone Substitutes.
- [19] A.L. Kierszenbaum, Histologie et biologie cellulaire: Une introduction à l'anatomie pathologique, De Boeck Supérieur, 2006.
- [20] G. Chen, T. Ushida, T. Tateishi, Scaffold design for tissue engineering, *Macromolecular Bioscience*, 2 (2002) 67-77.
- [21] L. Teot, J. Vidal, J. Dossa, Le tissu osseux, Sauramps médical, 1989.
- [22] P.J. Marie, M. Hott, Short-term effects of fluoride and strontium on bone formation and resorption in the mouse, *Metabolism*, 35 (1986) 547-551.
- [23] S. Ciucă, I. Antoniac, C. Molagic, O. Trante, Biomateriaux–București, Editura Printech, (2001).
- [24] J. Osborn, Dynamic aspects of the implant-bone-interface, Heimke, G. Dental implants. Materials and systems, Carl Hanser Verlag, Munchen, (1980) 111-123.
- [25] S. Rollin-Martinet, Développement de nouvelles biocéramiques par consolidation à basse température d'apatites nanocristallines biomimétiques, in, Université de Limoges, 2011.
- [26] D. Mainard, F. Gouin, D. Chauveaux, P. Rosset, C. Schwartz, Les substituts de l'os, du cartilage et du ménisque en 2011–SOFROT, Paris: Romillat, (2011).
- [27] G. Daculsi, Bioactive ceramics, fundamental properties and clinical applications: the osseo-coalescence process, *Bioceramics*, 2 (1989) 3-10.
- [28] G. Daculsi, N. Passuti, S. Martin, C. Deudon, R. Legeros, S. Raheer, Macroporous calcium phosphate ceramic for long bone surgery in humans and dogs. Clinical and histological study, *Journal of biomedical materials research*, 24 (1990) 379-396.
- [29] É. Wers, Élaboration d'un biomatériau poreux à base d'une matrice vitreuse induisant un phénomène d'ostéoconduction, in, Université Rennes 1, 2014.
- [30] J.-L. Coatrieux, A. Moreau-Gaudry, P. Mabo, L. Bordenave, R. Logier, D. Annane, F. Patat, P.-J. Etievent, C. Pasquier, Les centres d'investigation clinique–innovation technologique: des instruments pour les technologies pour la santé, *Irbm*, 31 (2010) 3-11.
- [31] A. Bachar, Elaboration et caractérisations de bioverres Si-Ca-Na-O et Si-Ca-Na-OF dopés à l'azote, in, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2012.
- [32] R. Barbucci, S. Lamponi, A. Magnani, F.M. Piras, A. Rossi, E. Weber, Role of the Hyal–Cu (II) Complex on Bovine Aortic and Lymphatic Endothelial Cells Behavior on Microstructured Surfaces, *Biomacromolecules*, 6 (2005) 212-219.

- [33] A.M. El-Kady, A.F. Ali, R.A. Rizk, M.M. Ahmed, Synthesis, characterization and microbiological response of silver doped bioactive glass nanoparticles, *Ceramics International*, 38 (2012) 177-188.
- [34] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, 1996.
- [35] H. Fernandes, D. Tulyaganov, J. Ferreira, Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents, *Ceramics International*, 35 (2009) 229-235.
- [36] M. Swetha, K. Sahithi, A. Moorthi, N. Srinivasan, K. Ramasamy, N. Selvamurugan, Biocomposites containing natural polymers and hydroxyapatite for bone tissue engineering, *International journal of biological macromolecules*, 47 (2010) 1-4.
- [37] M.T. Vestermark, *Strontium in the Bone-implant Interface: PhD Dissertation*, Faculty of Health Sciences, Aarhus University, 2010.
- [38] X. Ranz, Développement et caractérisation de dépôts d'apatite obtenus par projection plasma sur prothèses orthopédiques, in, Toulouse, INPT, 1996.
- [39] C. Damia, Elaboration de poudres et de dépôts d'hydroxyapatite à haute et basse température pour applications biomédicales, in, Toulouse 3, 2005.
- [40] H. Mély, Modélisation de la transformation de biomatériaux par un modèle de percolation, in, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2011.
- [41] D. Mondal, M. Griffith, S.S. Venkatraman, Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 65 (2016) 255-265.
- [42] C. Piconi, G. Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*, 20 (1999) 1-25.
- [43] W. June, *An introduction to bioceramics*, World scientific, 1993.
- [44] J. Wang, P. Layrolle, M. Stigter, K. De Groot, Biomimetic and electrolytic calcium phosphate coatings on titanium alloy: physicochemical characteristics and cell attachment, *Biomaterials*, 25 (2004) 583-592.
- [45] L.L. Hench, Bioceramics: from concept to clinic, *Journal of the american ceramic society*, 74 (1991) 1487-1510.
- [46] O.P. Filho, G.P. La Torre, L.L. Hench, Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5, *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials*, 30 (1996) 509-514.



[47] L. Saïd, Étude comparative des caractéristiques physicochimiques et mécaniques des biomatériaux à base de phosphate de calcium, d'alumine et de zircone: Caractérisation et modélisation, (2013).

Chapitre II

L'Hydroxyapatite

Chapitre II : Hydroxyapatite

II.1. Introduction

Les phosphates de calcium se sont imposés depuis une vingtaine d'années dans le domaine des biomatériaux à usage orthopédique et ont montré des propriétés intéressantes de bioactivité et d'ostéoconduction [1]. Parmi les phosphates de calcium, on trouve l'hydroxyapatite (HA) de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et qui possède une composition et une structure très similaire à la matrice minérale des os [2].

Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico - chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, de la structure cristallographique et de la surface spécifique. Ainsi, en fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphate de calcium comme le montre le tableau II.1 [3].

Tableau II.1 : Différents phosphates de calcium [4].

Orthophosphate de calcium	Formule chimique	Abréviation	Ca/P
Phosphate monocalcique Anhydre Monohydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	1,00
	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	MPCM	1,00
Phosphate dicalcique Anhydre Dihydraté	CaHPO_4	DCPA	0,50
	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	0,50
Phosphate octocalcique Triclinique Apatitique Amorphe	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	OCPt	1,33
	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2,5(\text{PO}_4)_3,5(\text{OH})_{0,5}$	OCPa	1,33
	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$	OCPam	1,33
Phosphate tricalcique α ou β Apatitique Amorphe	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP (α, β)	1,50
	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4) (\text{OH})$	TCPa	1,50
	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$	ACP	1,50
Hydroxyapatite Stœchiométrique Non-stœchiométrique	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1,67
	$\text{Ca}_{10-x*x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x*x}$	PCA	
Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

Les phosphates de calcium font partie des apatites de formule générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ et qui cristallisent dans le système hexagonal (groupe spatial : $\text{P6}_3/\text{m}$), où [5] :

- (Me) représente un cation généralement bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ...) pouvant être remplacé par des cations monovalents (Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , K^+ ...); des cations trivalents (Re^{3+}) (terres rares), Al^{3+} , An^{3+} (actinides)... et des cations tétravalents (U^{4+} , Pu^{4+} , Th^{4+} , ...).
- (XO_4) est un tétraèdre anionique souvent trivalent tel que PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} pouvant être substitué par un groupement tétravalent (SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-} ...) voire bivalent (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} ...).
- (Y) est un site occupé par un anion souvent monovalent (F^- , OH^- , Cl^- ...) et parfois bivalent (O^{2-} , CO_3^{2-} ...). Des lacunes peuvent également être localisées sur ce site Y.

Les apatites naturelles les plus courantes sont les phosphates de calcium de stœchiométrie proche de la formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Y})_2$ où ($\text{Y} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$) [6].

II.2. Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite de formule $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ est un biomatériau important, utilisé dans la chirurgie des tissus durs, grâce à sa nature bioactive. Sous forme dense et agglomérée, l'hydroxyapatite est employée pour la réparation des défauts d'os dans les sites dentaires et orthopédiques, le remplacement immédiat de dent, le couvremment de pulpe et la reconstruction faciale. etc.... [7].

Au-delà de 1000°C , HA et β -TCP sont les deux seuls orthophosphate stables.

À haute température l'HA se décompose au phosphate tricalcique (β -TCP: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) et phosphate tétracalcique (α -TCP: $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) [8].

II.3. Structure cristallographique de l'hydroxyapatite

En 1930, Naray-Szabo [9] et Mehmel [10], ont montré que l'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$, et plus rarement en symétrie monoclinique ($\text{P2}_1/\text{b}$) [11].

Les paramètres de maille des cristaux d'hydroxyapatite dans le système hexagonal sont [11] :

$a=b= 9,432 \text{ \AA}$ et $c=6,881 \text{ \AA}$, avec $\beta =120^\circ$.

La formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ représente le contenu de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite synthétique [12]. La figure II.1 représente le diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de l'hydroxyapatite d'après Flower B. O. [13].

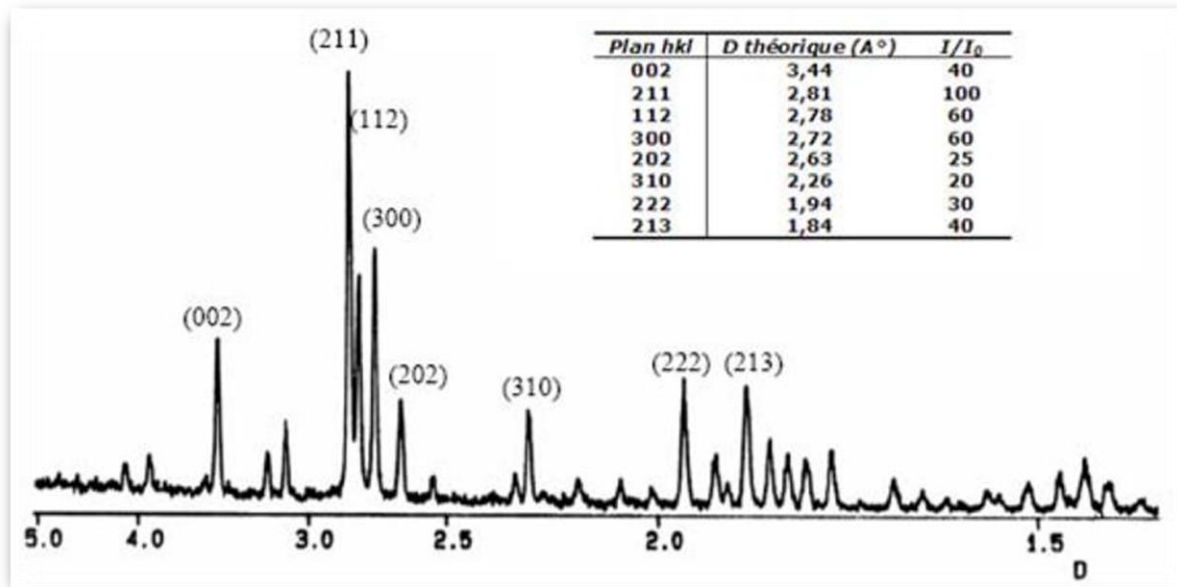


Figure II.1. Diagramme de diffraction des rayons X d'hydroxyapatite [13].

Les analyses par diffraction des rayons X et par diffraction de neutrons ont permis de préciser les positions atomiques dans la maille [14].

La maille contient 10Ca^{2+} , 6PO_4^{3-} et 2OH^- . Le rapport atomique Ca/P de l'hydroxyapatite stœchiométrique est 1,67. Les dix Ca^{2+} sont définis par $\text{Ca}_{(I)}$ ou $\text{Ca}_{(II)}$ dépendant de leur environnement. Quatre ions calcium occupent la position de $\text{Ca}_{(I)}$ en deux couches situées en côtes z égale à 0 et 1/2 de la maille. Les six ions restants occupent la position de $\text{Ca}_{(II)}$ en deux couches : trois situés en côte 1/4 et trois autres en côte 3/4. Les six ions tétraédriques PO_4^{3-} se trouvent en deux couches où ils sont situés en côtes aux niveaux 1/4 et 3/4 de la maille. Les deux ions OH^- se situent approximativement à la même côte que les plans contenant les atomes $\text{Ca}_{(II)}$ (1/4 et 3/4) [15].

La maille élémentaire de l'hydroxyapatite est représentée sur la figure II.2. La structure peut alors se décrire comme un arrangement d'anions $(\text{PO}_4)^{3-}$ stabilisé par des cations Ca^{2+} , parcourue par des tunnels qui contiennent des anions (OH^-) localisés sur l'axe cristallographique sénaire hélicoïdal (axe c).

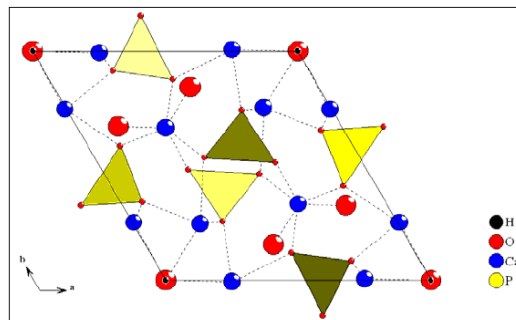


Figure II.2 : Maille élémentaire de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ suivant l'axe c [15].



II.4. Propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite

Le tableau II.2 représente chaque propriétés mécaniques et physiques de l'hydroxyapatite.

Tableau II.2 : Propriétés mécaniques et physiques de l' HA [16].

Propriétés	Valeur standard
Densité	3.16 g.cm ⁻¹
Résistance à la compression	100-200 MPa
Résistance en flexion	10 MPa max
Module de Yong	100 GPa max
Dureté	0.6 GPa [17]
Coefficient de dilatation	11.10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Température de fusion	1650°C

II.5. Différentes méthodes de synthèses d'hydroxyapatite

La littérature reporte différentes voies pour la synthèse des hydroxyapatites dont nous citons les plus importants :

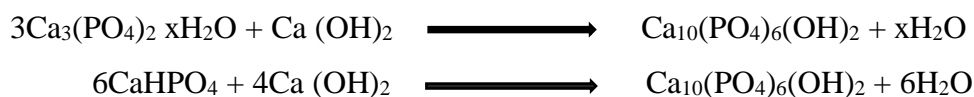
- Synthèse par voie sèche.
- Synthèse par voie hydrothermale.
- Synthèse par voie précipitation.
- Synthèse par voie sol-gel.

II.5.1. Synthèse par voie sèche

Classiquement, les apatites phosphatées sont obtenues par voie sèche à des températures comprises entre 700 et 1000°C. Par cette voie, les méthodes de préparation font généralement appel au chauffage [4].

La synthèse par réaction solide-solide consiste à chauffer un mélange réactionnel, constitué de divers sels de cations et d'anions dans un rapport Me/XO₄ égal à 1,67. Ce mélange doit être

parfaitement homogène pour permettre une réaction totale. Dans la littérature, il existe différents protocoles expérimentaux employant différents couples de réactifs. Les principaux protocoles des réactions mises en jeu sont [3] :



Ces méthodes permettent d'obtenir des produits de grande pureté [3].

II.5.2. Synthèse par voie hydrothermale

La méthode hydrothermale repose sur le mélange direct des réactifs qui sont mis sous pression dans un autoclave à une température donnée. La variété des précurseurs utilisés dans cette méthode est assez importante : pour les précurseurs calcium on retrouve ceux utilisés classiquement pour la méthode de co-précipitation $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [18, 19] et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [20, 21] mais également des précurseurs moins usuels tels que CaCO_3 [22] ou un mélange de précurseurs phosphate et calcium : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ou CaHPO_4 qui jouent le rôle de source de calcium et de phosphore. Il est aussi fait mention de Na_2HPO_4 [23] qui présente le désavantage d'avoir pour contre ion un cation possiblement insérable dans la structure apatite et qui peut avoir une influence intrinsèque sur les propriétés acido-basiques du matériau.

Cette méthode a pour avantage d'être simple à mettre en place mais nécessite des temps de synthèse assez longs (plusieurs jours) pour obtenir des HA pures [24]. Mais elle permet d'obtenir de manière assez reproductible des particules de formes relativement homogènes [18]. Néanmoins, si certains reportent pouvoir contrôler le rapport Ca/P via cette méthode [20].

II.5.3. Synthèse par voie précipitation

La précipitation est la technique de synthèse de l'HA la plus utilisée, certainement grâce aux faibles coûts engendrés. Il existe deux approches de synthèse : la précipitation par double décomposition et par neutralisation de l'acide orthophosphorique [25].

II.5.3.1. Voie par double décomposition

La méthode par double décomposition consiste à ajouter de façon contrôlée une solution d'un sel cationique des ions Ca^{2+} dans une solution des ions PO_4^{3-} à une température de 80°C . Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me_1/Me_2 .

Les sels des deux cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport atomique Me_1/Me_2 désiré. L'étude bibliographique révèle une variété de réactifs de sels de calcium et de phosphore employés par cette méthode. La préparation la plus courante est celle décrite par la réaction suivante [26] :



II.5.3.2. Voie par neutralisation

Elle consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique [4]. La réaction mise en jeu est la suivante [27] :



II.5.4. Synthèse par voie sol-gel

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 et des couches minces.

Cependant, 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 [28].

Le procédé sol-gel est une approche relativement récente de la chimie inorganique. Il est développé en 1989 par le chimiste français J. Livage [29, 30]. 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 $\text{M}(\text{OR})_n$ dans lesquels l'atome métallique est entouré de groupements OR où R est un groupement alkyl simple : $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

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 [31] :



La réaction de condensation conduit à la formation de pont oxo par élimination de molécules d'eau ou d'alcool [31] :



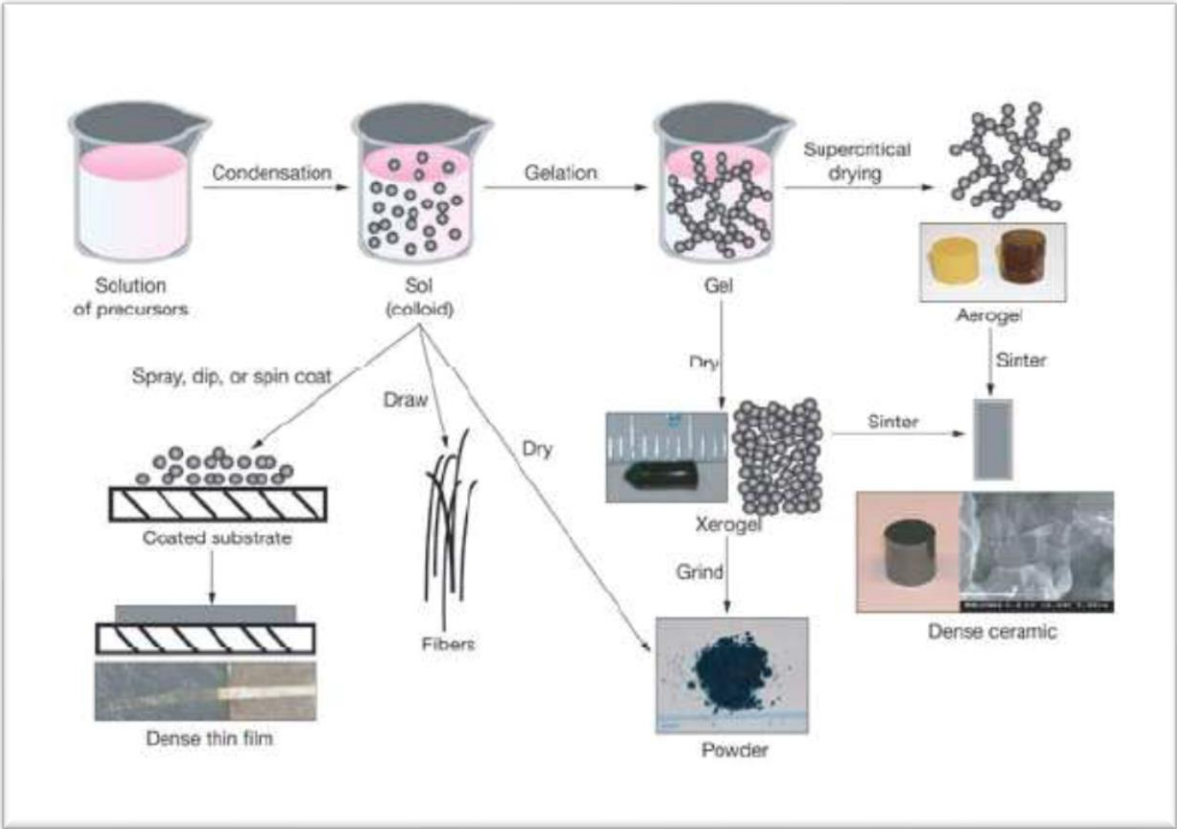


Figure II.3 : Diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel [32].

Références

- [1] M.B. Sylia, H. KHIREDDINE, M.A. Soraya, M.L. TAKORABET, Thème.
- [2] S. Yala, H. Khireddine, Modification de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de polymère (polypyrrole), in, Université de bejaia, 2010.
- [3] O. Britel, Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse: De l'hydroxyapatite phosphocalcique, du phosphate tricalcique apatitique, du phosphate de calcium apatitique carbonate, (2007).
- [4] S. Hamida, Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium, in, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri.
- [5] A. Mechay, Elaboration des biomatériaux apatitiques nanostructurés en milieux polyols: caractérisations physico-chimiques et études mécaniques après compaction par spark plasma sintering, in, Paris 13, 2014.
- [6] R. Tisserand, M. Rebetez, M. Grivet, S. Bouffard, A. Benyagoub, F. Levesque, J. Carpena, Comparative amorphization quantification of two apatitic materials irradiated with heavy ions using XRD and RBS results, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 215 (2004) 129-136.
- [7] T.A. Kuriakose, S.N. Kalkura, M. Palanichamy, D. Arivuoli, K. Dierks, G. Bocelli, C. Betzel, Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol-based sol-gel technique at low temperature, Journal of Crystal Growth, 263 (2004) 517-523.
- [8] L. Obadia, Synthèse et caractérisation de phosphates de calcium d'intérêt biologique: structure et propriétés de phosphates tricalciques β dopés au sodium: formation d'apatites non stoechiométriques par hydrolyse de phosphate dicalcique dihydraté, in, Nantes, 2004.
- [9] N.-S. St, The structure of apatite (CaF) $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$, Z für Kristallographie, 75 (1930) 387-398.
- [10] M. Mehmel, On the structure of apatite, Z. Kristallogr, 75 (1930) 323-331.
- [11] F. Nagata, M. Toriyama, K. Teraoka, Y. Yokogawa, Influence of ethylamine on the crystal growth of hydroxyapatite crystals, Chemistry Letters, 30 (2001) 780-781.
- [12] A. Posner, A. Perloff, A. Diorio, Inorganic crystal structure database (ICSD), Acta Crystallogr, 11 (1958) 308-309.
- [13] B. Fowler, Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatite utilizing isotopic substitution, Inorg Chem, 13 (1974) 194-207.
- [14] M. Kay, R. Young, A. Posner, Crystal structure of hydroxyapatite, Nature, 204 (1964) 1050.

- [15] G. Montel, Sur les structures de quelques apatites d'intérêt biologique et leurs imperfections, *Bulletin de Minéralogie*, 94 (1971) 300-313.
- [16] G. Willmann, Material properties of hydroxylapatite ceramics, *Interceram*, 42 (1993) 206-208.
- [17] F.-Z. Mezahi, Thèse de doctorat: Caractérisations physico-chimiques et cinétique de bioactivité des biomateriaux: Hydroxyapatite et Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel. Univ. Constantine (2009).
- [18] J. Earl, D. Wood, S. Milne, Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite, in: *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2006, pp. 268.
- [19] M. Andres-Verges, C. Fernandez-Gonzalez, M. Martínez-Gallego, Hydrothermal synthesis of calcium deficient hydroxyapatites with controlled size and homogeneous morphology, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998) 1245-1250.
- [20] H. Liu, T. Chin, L. Lai, S. Chiu, K. Chung, C. Chang, M. Lui, Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method, *Ceramics International*, 23 (1997) 19-25.
- [21] J. Dugas, B. Bejjaji, D. Sayah, J. Trombe, Etude par RPE de l'ion NO_2^- dans une apatite nitrée, *Journal of Solid State Chemistry*, 24 (1978) 143-151.
- [22] N.H. de Leeuw, J.R. Bowe, J.A. Rabone, A computational investigation of stoichiometric and calcium-deficient oxy-and hydroxy-apatites, *Faraday discussions*, 134 (2007) 195-214.
- [23] D. Liu, K. Savino, M.Z. Yates, Microstructural engineering of hydroxyapatite membranes to enhance proton conductivity, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 3941-3947.
- [24] S. Nakamura, H. Takeda, K. Yamashita, Proton transport polarization and depolarization of hydroxyapatite ceramics, *Journal of Applied Physics*, 89 (2001) 5386-5392.
- [25] C. Verwilghen, Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères, in, *Toulouse 3*, 2006.
- [26] S. El Asri, Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, (2009).
- [27] Z. Balla, N. Kadim, Elaboration d'Hydroxyapatite à partir de phosphate noir (Tébessa), *Mémoire de fin de cycle*, Université A. Mira, Bejaia, Algérie, (2011).
- [28] H. Eshtiagh-Hosseini, M.R. Housaindokht, M. Chahkandi, Effects of parameters of sol-gel process on the phase evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2007) 310-316.
- [29] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, S. Doeuff, The chemistry of the sol-gel process, *Solid state ionics*, 32 (1989) 633-638.

- [30] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, Progress in solid state chemistry, 18 (1988) 259-341.
- [31] C. Brinker, G. Scherer, Sol-gel Science: the physics and chemistry of Sol-Gel processing Academic Press, New York, 1990 (1990).
- [32] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂, in, Limoges, 2009.

Chapitre III

Matériaux et méthodes d'analyse expérimentales

Chapitre III : Matériaux et méthodes d'analyse expérimentales

III.1. But du travail

Le but de ce travail est l'étude de l'effet du sodium sur la densité et la dureté de l'hydroxyapatite synthétisée par voie sol gel.

Le choix des précurseurs utilisés et les conditions expérimentales jouent un rôle important dans la production d'hydroxyapatite. Nous avons choisi les conditions de préparation en se basant sur les résultats obtenus par D. Kherifi [1]. L'effet du sodium sur la stabilité thermique de l'hydroxyapatite, synthétisée par voie sol gel, a été étudié par I. Sassaoui [2].

Les matériaux obtenus sont caractérisés par différentes méthodes de caractérisation à savoir : diffraction de rayons X (DRX), l'analyse spectroscopique IR, Microscope électronique à balayage (MEB) et ATG-DTG pour étudier les températures de décomposition des produits et température de cristallisation de HA.

III.2. Les procédures expérimentales

Pour éviter toute contamination de nos échantillons, le nettoyage des récipients est nécessaire. En effet, on a éliminé toutes les impuretés qui peuvent être existées dans les récipients. Le nettoyage s'est fait par un lavage au détergent, un nettoyage avec l'eau distillé et l'éthanol, un séchage à l'abri de la poussière et enfin, les récipients sont conservés à l'abri de toutes sortes d'impuretés ou de poussières.

III.3. Les produits chimiques utilisés

- **Nitrate de Calcium tétra Hydraté** : utilisées comme source de calcium (Figure III.1).

Propriétés physiques de Nitrate de Calcium tetra Hydraté

- État physique : **solide**.
- La formule moléculaire : **$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** .
- Pureté (%) : **98,5%**.
- Masse moléculaire : **236,15 g/mol**.
- Fournisseur : **Panreac**.



Figure III.1: Nitrate de Calcium Tétrahydraté.

- **Triéthylphosphate (TEP)** : TEP utilisé comme précurseur de phosphate (Figure III.2).

Propriétés physiques de Triéthylphosphate (TEP)

- État physique : **liquide**.
- La formule moléculaire : **$OP(OC_2H_5)_3$** .
- Pureté (%) : **99,9%**
- Masse moléculaire : **182,15 g/mol**.
- Fournisseur : **Biochem chemopharma**.

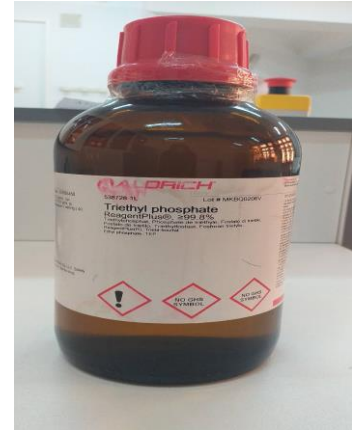


Figure III.2 : Triéthylphosphate (TEP).

- **Nitrate de sodium** : utilisées comme source de sodium (Figure III.3).

Propriétés physiques de Nitrate de sodium

- État physique : **solide**.
- La formule moléculaire : **$NaNO_3$** .
- Pureté (%) : **99%**
- Masse moléculaire : **84,99 g/mol**.
- Fournisseur : **Panreac**.



Figure III.3 : Nitrate de sodium.

- **L'eau distillée** : utilisé comme solvant.

III.4. Elaboration de l'hydroxyapatite par voie sol gel

Étapes de synthèse

- ✚ Dans un bécher en téflon, On a dilué 0.03 mole de TEP dans 5 ml de l'eau distillée à température ambiante sous agitation magnétique durant 30 minutes (solution 1 (figure III.4)).
- ✚ Dans un bécher pyrex, on a dilué 0.05 mole de nitrate de calcium dans 25 ml de l'eau distillée à température ambiante sous agitation magnétique durant 10 minutes, on a recouvert

le bécher contenant TEP pour éviter son évaporation avec le temps (Solution 2, (Figure III.5)).



Figure III.4 : Solution 01.



Figure III.5 : Solution 02.

- ✚ Ensuite, on a ajouté la solution de nitrate de calcium (Solution 2) goutte à goutte à la solution de TEP (solution 1) « toujours sous agitation magnétique ».
- ✚ On a laissé l'agitation 30 min en plus après l'ajout de tout le volume de nitrate de calcium. Pour la préparation de l'HA dopée par Na, l'ajout de la solution contenant Na se faisait à la fin l'ajout de la solution contenant Ca. Notant que dans ce cas, on a dilué le nitrate de calcium dans 20 ml de l'eau distillée et nitrate de sodium dans 5 ml de l'eau distillée à température ambiante.
- ✚ On a mesuré le pH de la solution finale à la fin de synthèse (Figure III.6).



Figure III.6 : Mesure de pH de la solution final.

- ✚ Pour la synthèse de HA dopée par Na, on a ajouté 1%, 5%, 10% et 15% (mole) de Na au l'HA en respectant le rapport molaire : $(Ca+Na) / P = 1,67$.

Après la préparation de la solution, on a passé à l'étape de vieillissement du sol ; on a fermé bien le bécher de téflon et on l'a placé dans une étuve à 70°C pendant 24 h. On a mesuré le pH de la solution à la fin de vieillissement de solution avec pH-mètre de type HANNA pH.

- ✚ Ensuite, on a placé la solution dans un bécher ouvert dans une étuve à 70°C, pendant 1 jour pour que le gel se forme.

✚ Séchage

- Pour le séchage de gel, on l'a laissé à 70°C pendant 1 jour dans une étuve type (UNB 400). Si la poudre n'est pas bien sèche, on la place dans une étuve réglée à 120°C (Figure III.7) jusqu'à avoir une poudre sèche blanche.
- Le produit séché est broyé à main pour obtenir une poudre de granulométrie plus petite.



Figure III.7 : Etuve de type UNB 400.

✚ Calcination

Le gel séché a été calciné à 800°C dans un four de type XY-1200 (Figure III.8) durant 1 h avec une vitesse de chauffage 5°C/min. Pour éliminer les impuretés, le produit broyé à main et tamisé dans un tamiseur inférieur à 100 μm pour obtenir une poudre homogène.



Figure III.8 : Four de type XY-1200.

✚ Compactage des poudres

Après avoir obtenu la poudre finale, nous avons préparé les échantillons sous forme des pastilles d'environ 13 mm de diamètre à l'aide d'un dispositif de pression hydrostatique uni axial en appliquant une force de 4 tonnes, (Figure III.9).



Figure III.9 : Presse hydrostatique uni axial.

✚ Frittage des échantillons

Les échantillons formés sont traités pendant deux heures à une vitesse de 5°C/min en utilisant un four électrique, comme illustré sur la (figure III.10) Programmeur, où nous sommes autorisés à contrôler à la fois la température et le temps de frittage, ainsi que la vitesse de chauffage et de refroidissement.



Figure III.10 : Four de type XY-1200.

✚ Polissage des échantillons

L'objectif du processus de polissage est de rendre la surface des pastilles lisse microscopique et macroscopique, pour qu'on puisse mesurer la dureté. Nous avons effectué le processus de polissage mécanique dans le polisseur à meuleuse MP-2B. Nous avons utilisé des papiers abrasifs au carbure de silicium de 600, 800, 1200 et 2000, le passage d'un papier abrasif à un autre lors du nettoyage des rainures du papier précédent et lorsque l'échantillon doit pivoter de 90° autour du centre du papier abrasif, l'eau est utilisée dans le processus comme réfrigérant (Figure.III.11).



Figure III.11 : Polisseuse mécanique.

✚ Mesure de la dureté microscopique

Afin de mesurer la dureté Vickers des échantillons, nous avons utilisé la méthode de Vickers en utilisant un microduromètre Zwick 3210 Zwick (figure III.12). Nous avons appliqué un bloc de 300 g pendant 10 secondes et avons déduit la valeur de la dureté Vickers selon la relation suivante :

$$H_v \text{ (MPa)} = 1,8544 P / d^2.$$

Où :

P : Poids appliqué en grammes.

d : Le diamètre de Vickers est mesuré au micromètre, où: $d = (d_1 + d_2) / 2$.



Figure III.12 : Microduromètre Zwick 3210 Zwick.

III.5. Techniques de caractérisation utilisées

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

- Analyses thermiques ATG-DTG.
- Diffraction des rayons X.
- Spectroscopie d'absorption infrarouge.
- Microscope électronique à balayage (MEB).

III.5.1. Analyses thermiques ATG-DTG

Nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle de type (Labsys evo) (Figure III.13).

ATG : mesure la variation en masse de toute décomposition ou évaporation survenant dans le matériau.

DTG : est le dérivé de ATG qui exprime les intervalles de transformations.



Figure III.13 : Analyseur Thermogravimétrique.

III.5.2. Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse par rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'analyse des matériaux, qui permet de déterminer les phases formées après le traitement thermique résultant de la réaction des matières premières à l'état solide ainsi que dans la connaissance de l'analyse minérale des matières premières. Nous avons utilisé un appareil Panalytical X'PETR Pro avec cuivre Cu ($K\alpha$) à rayons X qui représente dans la (Figure III.14), basé sur l'extrusion d'échantillons avec un paquet de rayons X monochromatique : $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$

n : rang de diffraction, θ : angle de diffraction.

λ : longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} : la dimension entre les niveaux cristallins.



Figure III.14 : Appareil à diffraction des rayons X (XRD).

III.5.3. Analyses par 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 présents dans un matériau.

La figure III.15 résume le principe d'un spectromètre d'infrarouge :

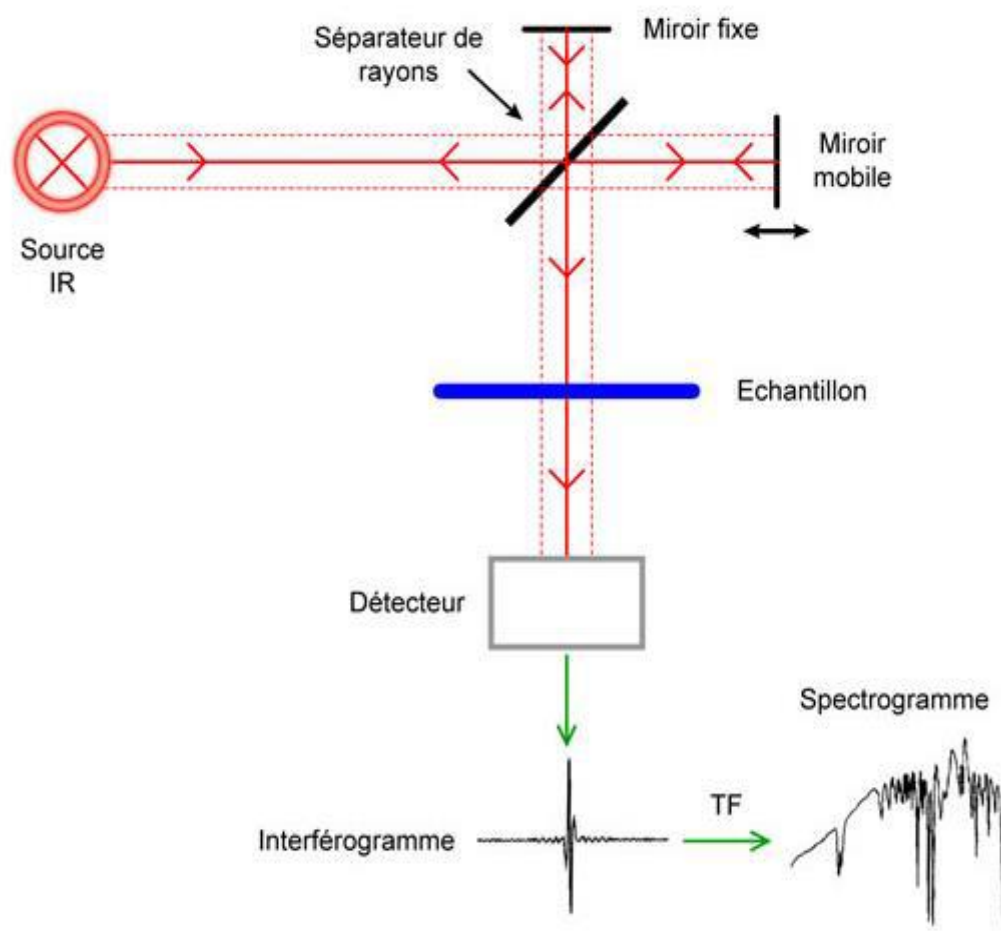


Figure III.15 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

III.5.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy en anglais (SEM) est une technique de microscopie électronique permettant de caractériser la morphologie d'un échantillon, en produisant des images en haute résolution de la surface de celle-ci en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

De plus, le MEB se trouve généralement associée à d'autres équipements, entre autres, la microanalyse X (EDX), analyse élémentaire locale. Le principe de MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

En effet, l'appareil MEB présente un fil de tungstène qui va chauffer et émettre ainsi des électrons. Ces électrons vont être accélérés de par l'application d'une différence de potentiel. Ensuite, une bobine constituée de fils de cuivre va condenser le faisceau. Enfin, une seconde bobine de balayage va permettre de défléchir le faisceau et de voir une image plus grande que la surface éclairée par le seul faisceau car celui-ci balaye la surface de l'échantillon. La Figure III.16 illustre le schéma de principe de fonctionnement de MEB.

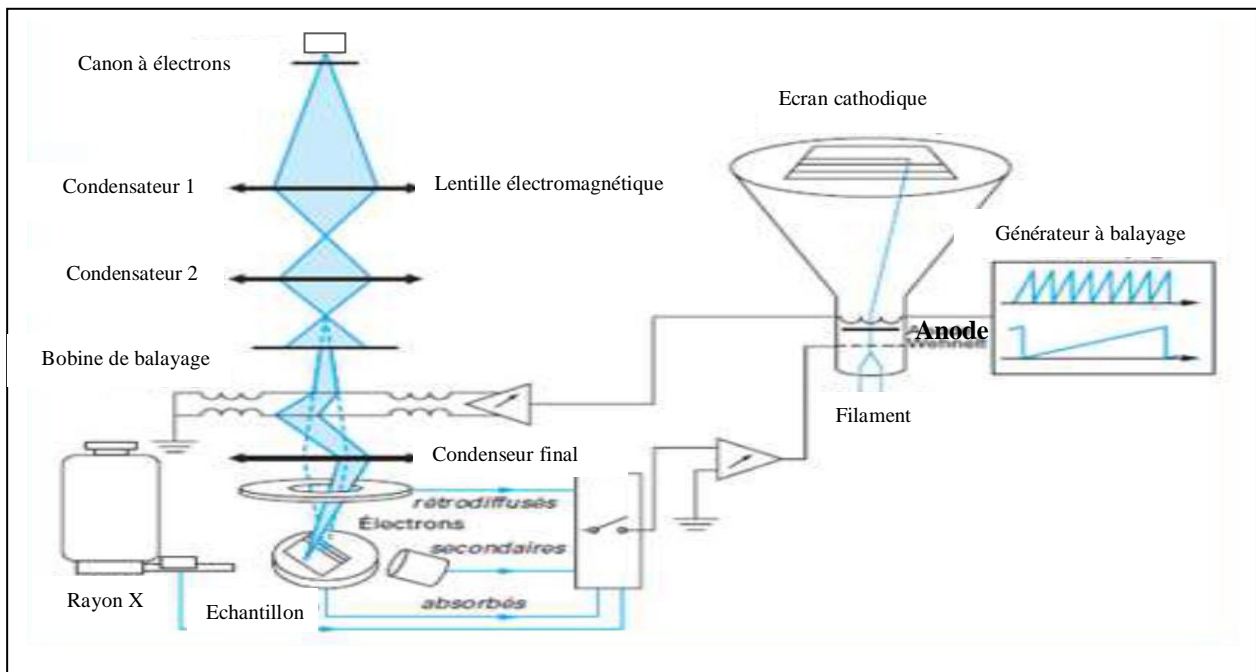
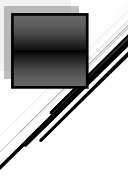


Figure III.16 : Schéma de principe d'un microscope électronique balayage.



Références

- [1] D. Kherifi, Synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel, mémoire de master, universite de m'sila (2017) 59.
- [2] I. Sassaoui, Effet de Sodium sur la Synthèse de l'Hydroxyapatite par Voie Sol-Gel, mémoire de master, universite de m'sila (2018) 46.

Chapitre IV

Résultats et Discussion



Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, on dévoile les résultats obtenus de cette étude concernant l'effet de l'addition de sodium sur la densité et la dureté de HA synthétisée par voie sol gel.

Dans ce travail, on a utilisé les méthodes de caractérisations suivantes :

- L'analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATG-DTG) pour déterminer la température de décomposition des nitrates.
- La diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les phases cristallines dans les produits préparés et traités.
- La spectroscopie Infrarouge (IR) pour identifier les groupements existants dans chaque phase soit cristalline ou amorphe.
- La micro-dureté Vickers.

Rappelons que pour la synthèse de HA pure et dopée par sodium, on a choisi le triéthyle de phosphate (TEP), les nitrates de calcium tétra hydraté ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) comme précurseurs de P, Ca et nitrate de sodium comme précurseur de Na. On a utilisé l'eau distillée comme milieu solvant et (24 h, 70°C) comme temps et température de vieillissement. Ce temps a été choisi en fonction des résultats des travaux ultérieurs [1].

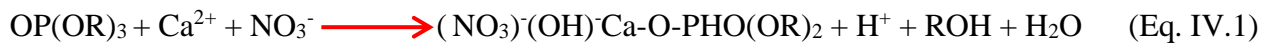
IV.2. Variation de pH en fonction du taux de Na ajouté

Le tableau IV.1 présente les résultats obtenus des valeurs de pH avant et après le vieillissement des solutions en fonction du pourcentage de sodium.

Tableau IV.1 : Valeurs de pH en fonction du taux de sodium ajouté.

	pH avant vieillissement	pH après vieillissement
0% Na	5.52	0
1% Na	5.45	0.26
5% Na	5.25	0.12
10% Na	5.23	0
15% Na	5.11	0

On observe que les valeurs de pH des solutions préparées diminuent en fonction du taux de sodium ajouté avant le vieillissement des solutions. Bien qu'après 24 h, on remarque la diminution du pH du sol et qui tend vers zéro pour tous les taux de sodium ajouté. Cela indique l'hydrolyse de TEP et les produits résultants vont former avec les ions de calcium (Ca^{2+}) ; dissouts dans le sol ; des composés complexes sous forme des dérivés oligomères contenant les chaînes Ca-O-P. Le pH des solutions décroît à cause de la libération de protons H^+ qui se produit selon l'équation suivante [2]:



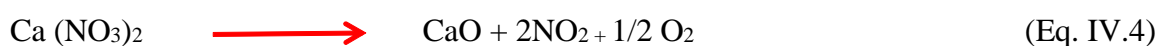
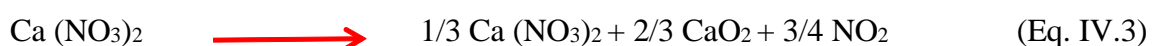
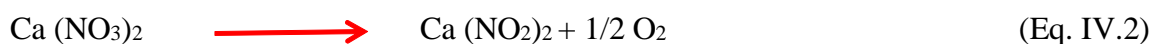
IV.3. Analyse ATG- DTG de gel sec

La figure IV.1 montre les résultats d'analyse ATG- DTG de gel sec. Ce spectre peut être segmenté selon la perte de masse comme suit :

- De 60°C à 195°C : une petite perte de masse (2.25 %) est distinguée 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 195°C à 311°C : la perte de masse est remarquable dans ce domaine (22.5 %). 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 [1] présentés ultérieurement qui marque la présence d'un mélange des nitrates de calcium et des nitrates de calcium hydratés à 300°C .

- De 450°C à 740°C : la perte de masse est très importante (28.35%), cette perte correspond à la décomposition des nitrates. Les résultats de DRX du gel traité à 800°C ; présentés ultérieurement ; montrent la disparition des pics caractéristiques de nitrates de calcium et l'apparition des pics caractéristiques de CaO. On observe l'apparition de trois pics à 576 , 623 et 677°C correspondant aux différentes décompositions successives des nitrates de calcium. Selon la bibliographie [3], les nitrates de calcium se décomposent selon les réactions suivantes dans le domaine des températures 500°C - 650°C :



- De 740°C à 1000°C : dans ce domaine, la masse devienne constante.

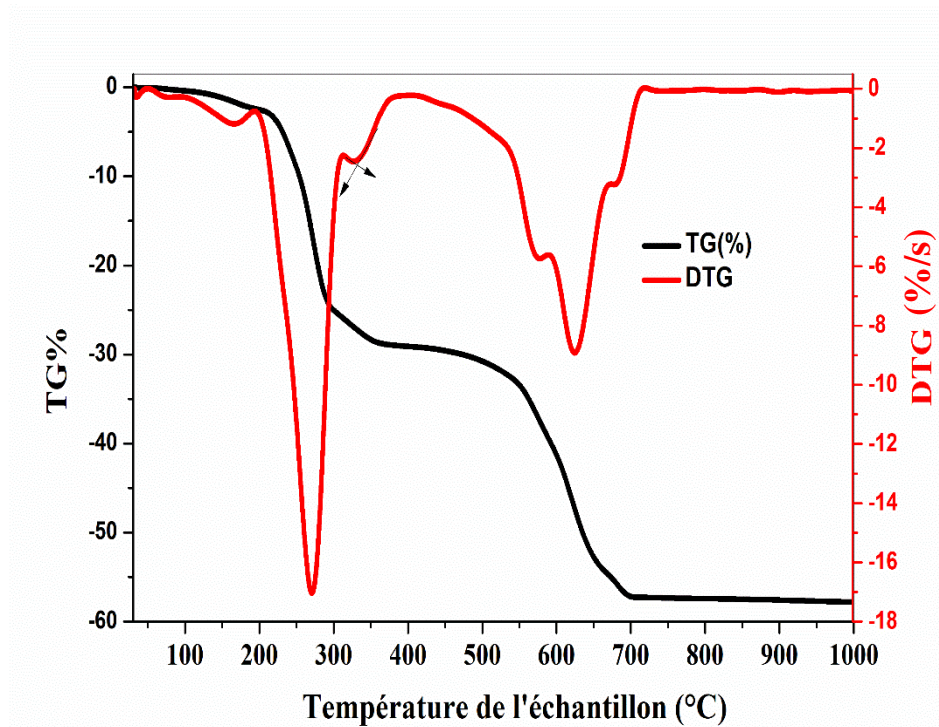


Figure IV.1 : Diagrammes d'analyses ATG et DTG.

IV.4. Caractérisation par diffraction RX

Nous avons déterminé les phases cristallines formées à la température de calcination 800°C et la température de frittage 1300°C de l'hydroxyapatite synthétisée et dopée par le sodium en utilisant la technique de diffraction des rayons X.

T = 800°C

La figure (IV.2) montre le diagramme RX des cinq échantillons préparés et calciné à 800°C. On distingue la formation d'une phase majoritaire correspondant à l'hydroxyapatite cristalline ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$, #Pdf : 00-009-0432). En plus, on observe l'apparition des pics caractéristiques d'oxyde de calcium (CaO , #Pdf : 01-077-2376) et l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, #Pdf : 01-084-1271).

Avec l'augmentation de concentration de taux de sodium de 1% à 5% (mole), on observe l'augmentation de l'intensité des pics caractéristiques de HA. Ensuite pour 10 et 15 % (mole), l'intensité de ces pics diminue légèrement par rapport à celles de 5% (mole) Na. Le même résultat a été trouvé par S. Adzila[4]. Il a justifié la croissance de l'intensité des pics correspondant à la phase HA par la substitution de Na^+ dans HA. Bien que, la formation d'une hydroxyapatite déficiente en Ca^+ conduit à la diminution de l'intensité des pics caractéristiques de HA. Rappelant

que le Na se trouve comme élément trace après le Ca et le P dans les os et les dents [5]. Généralement, Na ne dépasse pas 1% (masse) dans HA biologique. En plus, on observe que la formation de HA est accompagné par la présence de CaO et Ca(OH)₂ pour tous les taux de sodium ajoutés. La présence de ces phases est le résultat de la décomposition de nitrates de calcium déshydraté et hydraté donnant CaO et par conséquent Ca(OH)₂. L'oxyde de calcium est un matériau instable aux conditions ambiantes et à haute température en raison de sa tendance à réagir avec l'humidité atmosphérique pour former des composés plus stables comme l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) [6-8]. Ainsi, on a observé l'apparition des pics de faible intensité correspondant à oxide sodium (Na₂O, #Pdf : 00-003-1074) sur les diagrammes RX de HA⁺ 10 ou 15 % (mole) Na.

T= 1300°C

La figure (IV.3) montre le diagramme RX des cinq échantillons préparés et frittés à 1300°C. Ces diagrammes révèlent clairement la présence des pics caractéristiques de HA cristalline pour tous les taux de sodium ajoutés. HA pure est restée stable même après le traitement thermique à 1300°C. Les deux phases CaO et Ca(OH)₂ sont toujours présents soit dans HA pure ou dopée. L'intensité des pics caractéristiques de HA augmente avec la température sauf pour HA dopée par 10 et 15% (mole) Na. Cette diminution est à cause de la formation d'une nouvelle phase rhenanite (β-CaNaPO₄, #Pdf : 0029-1193).

IV.5. Analyse par spectrométrie IR

Les figures (IV. 4) et (IV.5) montre les spectres IR des cinq produits préparés et traités à 800° C et 1300°C.

T= 800°C

On observe la similarité des spectres IR (Fig. IV. 4) pour les différents taux de sodium ajoutés ; mêmes bandes sont apparues sur tous les spectres. On observe l'apparition des bandes caractéristiques de la phase HA qui sont situées à :

- 570 et 602 cm⁻¹ caractéristiques des vibrations de déformation dégénérée triplée (ν₄) de la bande O-P-O [4].
- 959 cm⁻¹ caractéristique des vibrations d'élongation symétrique non-dégénérée (ν₁) de bandes P-O de groupe de phosphate [4].
- 1046 et 1091 cm⁻¹ caractéristiques des vibrations d'élongation asymétrique dégénérée triplée (ν₃) de bandes P-O [4, 9].

- 631 et 3571 cm^{-1} caractéristiques du mode libérationle (ν_L) et vibration d'élongation (ν_s) de groupe hydroxyle (OH^-) [4].
- 1634 et 3433 cm^{-1} correspond à la liaison H_2O [9].

Ainsi, on distingue l'apparition des bandes à 873, 1419 et 1457 cm^{-1} qui peuvent attribuées aux groupements carbonates (CO_3^{2-}) [9, 10] ce qui nous permet de conclure que HA formée est une HA carbonatée. Le carbone peut s'incorporer facilement dans la matrice HA pour former HA carbonatée (sites A et B). Notant 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) [11] ou de HPO_4 caractéristique de HA déficiente [12].

La faible bande à 3640 cm^{-1} correspond à la liaison OH^- de la phase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [13]. Ainsi, les spectres IR montrent la présence des bandes caractéristiques de la liaison OH^- dans H_2O situées à 3570 cm^{-1} .

T=1300°C

Les spectres IR des pastilles traitées à 1300°C (Fig. IV.5) révèlent la présence des mêmes bandes caractéristiques de la liaison P-O, situés à 569, 604, 957, 1042 et 1089 cm^{-1} confirmant la formation de HA pour HA pure et dopée. Bien qu'on observe l'apparition des nouvelles bandes sur les spectres de HA dopée par 10 et 15 % (mole) Na, situées à 1022, 1054 et 1075 cm^{-1} et qui se sont bien distinguées sur le spectre de HA dopée par 15 % (mole) Na (Fig. IV.6). Ces bandes sont caractéristiques des groupes phosphates dans la phase rhenanite ($\beta\text{-CaNaPO}_4$) [14]. Rappelons que les bandes situées à 569, 604, 957 et 1089 cm^{-1} peuvent être attribués aux deux phases cristallines HA et $\beta\text{-CaNaPO}_4$ [10, 15].

Les bandes caractéristiques des groupement carbonates et de groupement OH^- dans $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et H_2O révélées sur les spectres IR des pastilles traitées à 800°C sont toujours présentes sur les spectres des pastilles traitées à 1300°C.

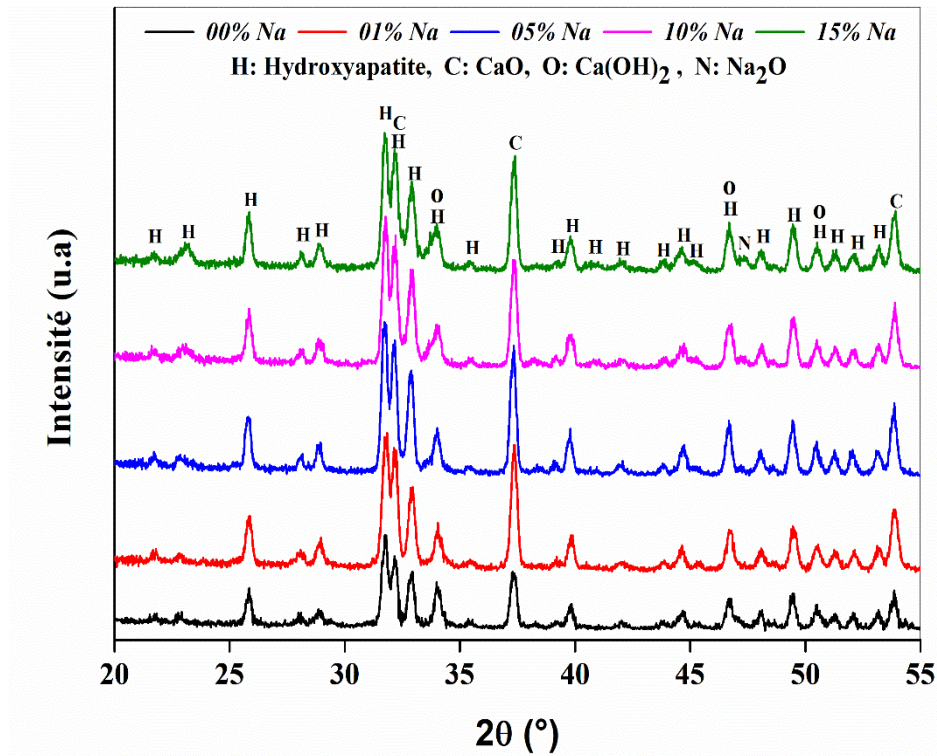


Figure IV.2 : Diagrammes de diffraction RX des produits synthétisés et traités à 800°C.

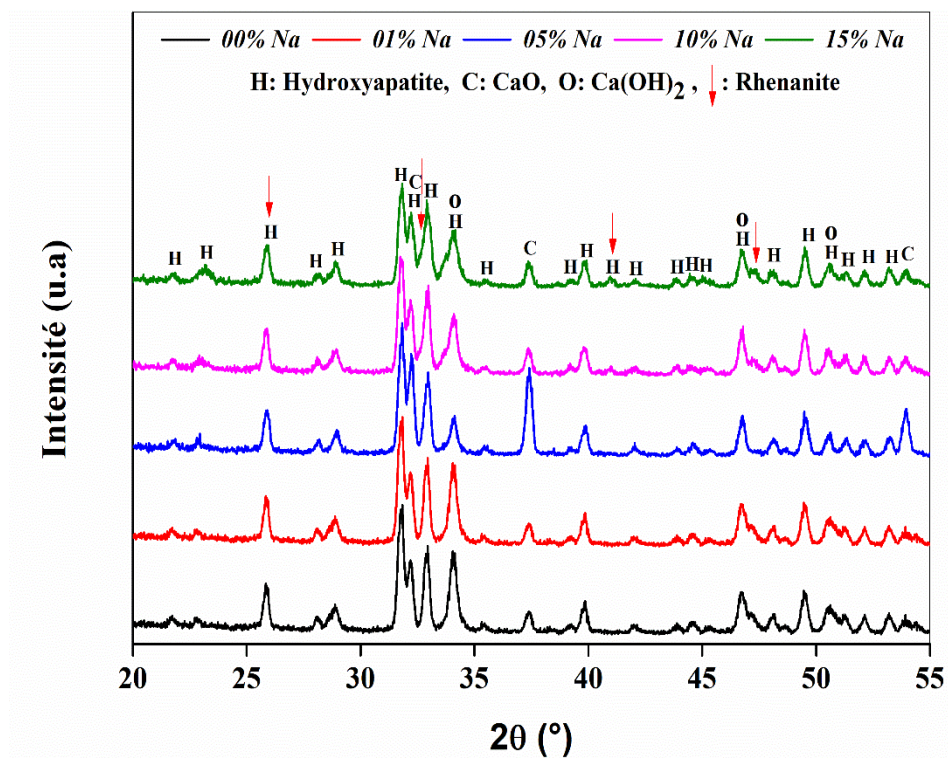


Figure IV.3 : Diagrammes de diffraction RX des produits synthétisés et traités à 1300°C.

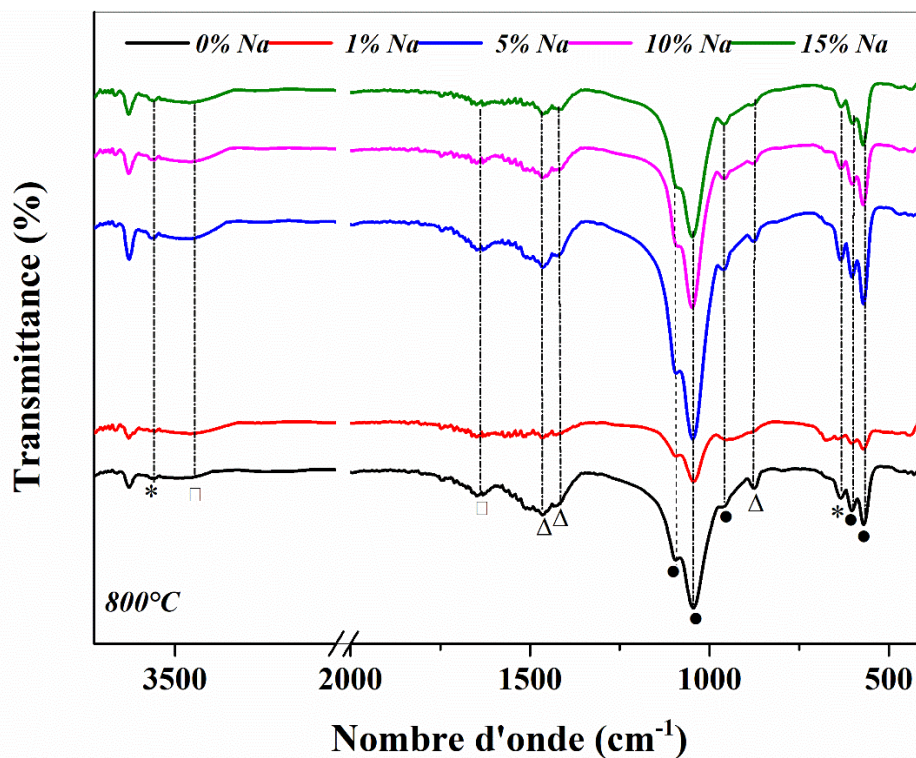


Figure IV.4: Spectre de l'infrarouge des produits synthétisés et calcinés à 800°C (□): H₂O, (*): OH⁻, (Δ): CO₃²⁻, (●): PO₄.

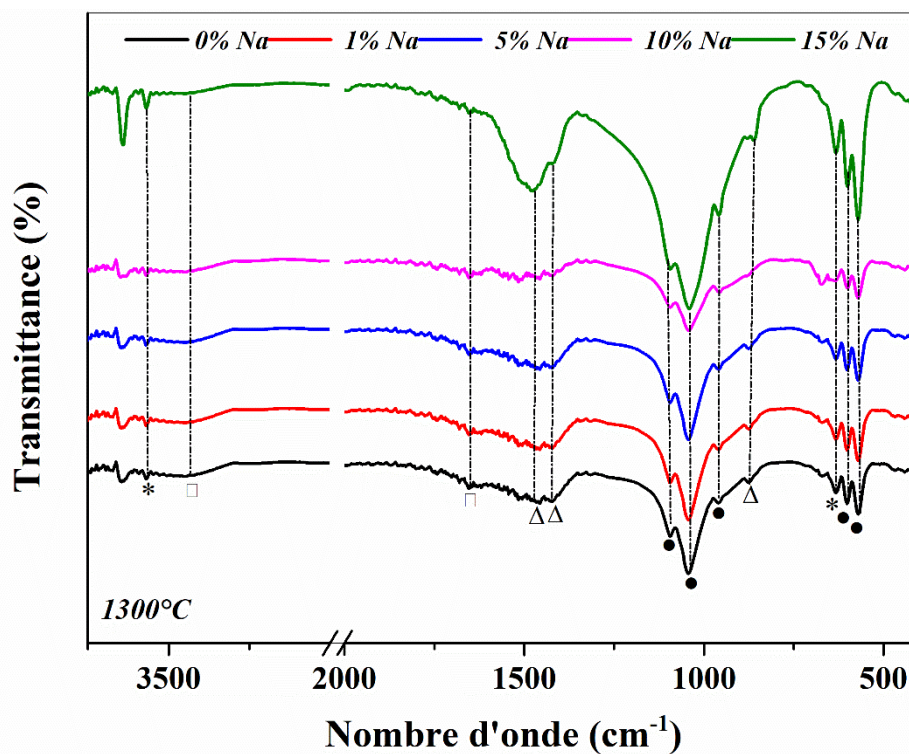


Figure IV.5 : Spectre de l'infrarouge des produits synthétisés et traités à 1300°C (□): H₂O, (*): OH⁻, (Δ): CO₃²⁻, (●): PO₄.

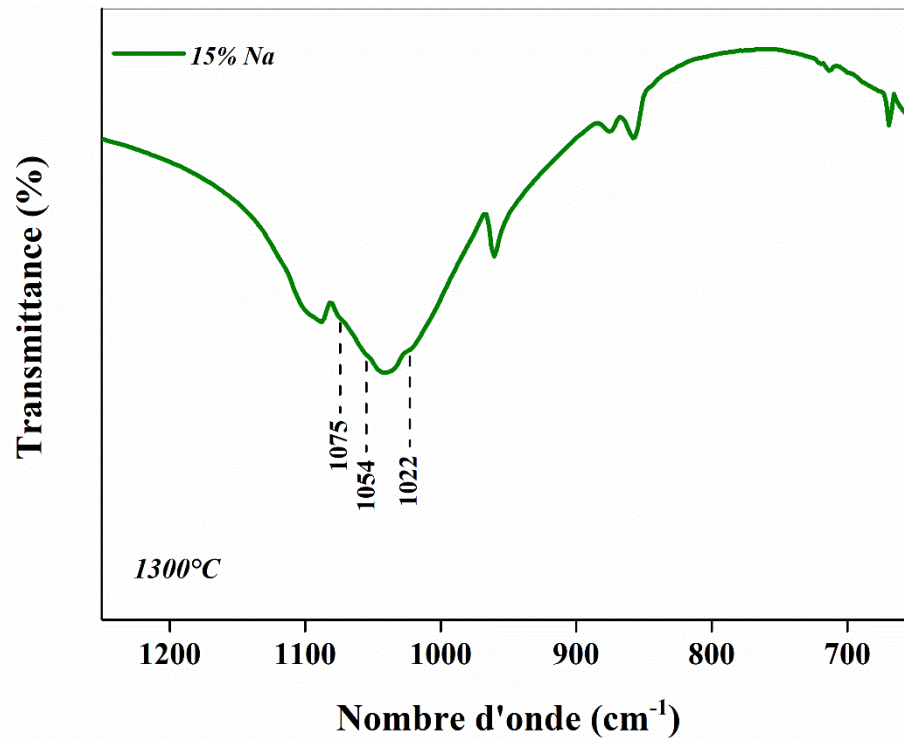


Fig. IV.6 : Spectre de l'infrarouge de HA dopée par 15 % (mole) Na.

IV.6. Densité des échantillons traités

La figure IV.7 présente la variation de la densité en fonction de taux de sodium. On remarque que la densité augmente après le frittage pour les échantillons dopés par 1% et 5% de sodium ou elle atteint la valeur maximale 2.55 g/cm³. Bien que, pour 10% et 15% de sodium, on remarque une diminution de densité jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur minimale (1.8 g/cm³).

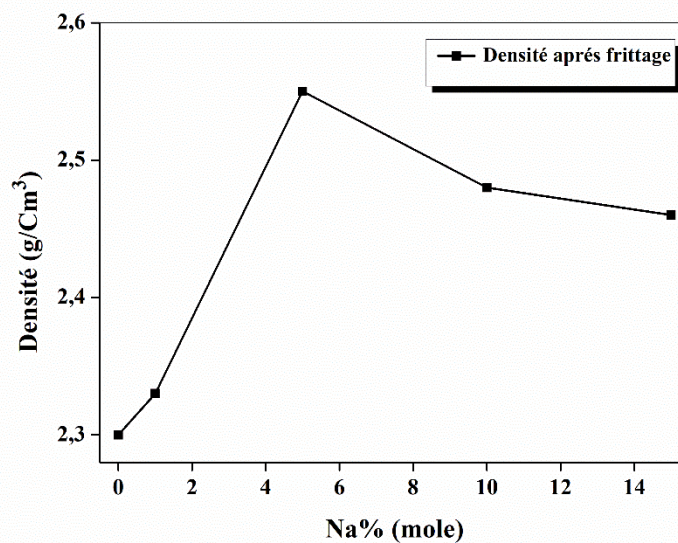


Figure IV.7 : Densité en fonction de taux de sodium.

IV.7. Micro-dureté Vickers

La figure IV.8 montre la variation de la micro-dureté Vickers en fonction de taux de sodium. On remarque une croissance de la valeur de la dureté Vickers avec l'augmentation du taux de sodium jusqu'à 5% où elle atteint une valeur maximale de 1.53 GPa. Ensuite, elle diminue pour HA dopée par 10% et 15% Na où elle atteint une valeur minimale de 0.84 GPa. En reliant les valeurs de la densité apparente avec les résultats de la dureté, on observe qu'elles varient de la même façon. Plus la densité est élevée ; plus la dureté est meilleure. Donc, l'ajout de Na comme dopant en faible taux ; ne dépassant pas 5% mole ; perfectionne les propriétés mécaniques de HA. Si on compare la valeur de la dureté de HA pure de cette étude avec celle d'autres études [16-20], on la trouve meilleure. Une valeur de la micro dureté de l'hydroxyapatite pure mentionnée par Hench et Mezahi [16, 21] est 0,6 GPa. Alors que dans une autre étude [20], la valeur de la micro-dureté de HA monolithique frittée jusqu'à 1350°C était de l'ordre de 0,9 GPa. Cette différence est due au fait que les échantillons n'étaient pas frittés dans les mêmes conditions. Plus la température augmente, plus la densité et les propriétés mécaniques s'améliorent du produit. Ainsi, la différence de mode et conditions de synthèse affecte la taille des particules des poudres obtenues et par conséquent les propriétés mécaniques. D'après la littérature, la voie sol-gel permet d'obtenir une hydroxyapatite nanométrique ce qui conduit d'avoir une grande surface spécifique. Par conséquent, cela perfectionne la bioactivité et les propriétés mécaniques de HA mieux que pour HA préparée par les méthodes conventionnelles [22].

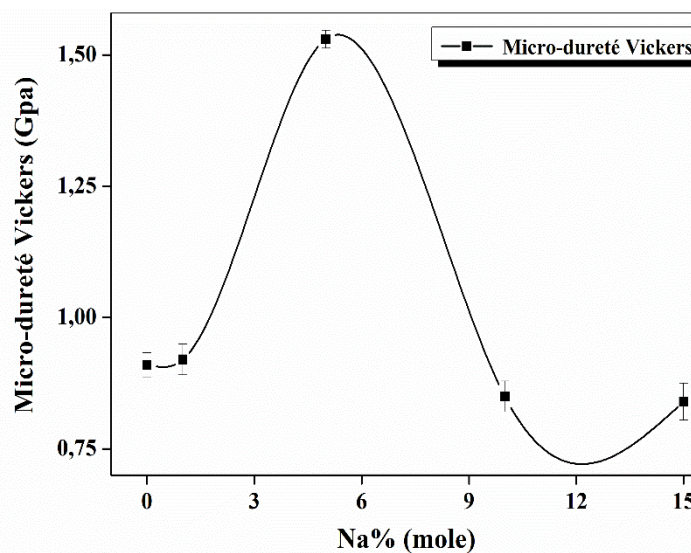


Figure IV.8 : Micro-dureté en fonction de taux de sodium.

IV.8. Analyse par MEB

Les images obtenues par MEB de la surface de HA ; dopée par 10% Na et traitée à 1300°C (Figure IV.9) ; révèlent la présence de deux aspects différents : des grains bien soudés ou il est impossible de distinguer les joints de grains et des petits grains bien distingués de taille de l'ordre de 1 µm. Peut-être cela est à cause d'existence de deux phases différentes HA et rhenanite. Ainsi, on observe la présence des pores allongés de longueur de 10 µm. Notant que le microscope optique a révélé la présence des pores et des fissures sur les deux HA dopée par 10 et 15 % Na. Surtout la dernière où la pastille était très fragile après le traitement thermique à 1300°C. Cela explique la diminution de la densité et par conséquent de la dureté de deux pastilles (HA+10% Na et HA+15% Na). S. Jalota [15] a observé un grand nombre de fissures inter et intra-granulaires dans des échantillons biphasés NaCaPO₄ – HA traités à 1000°C et refroidis avec une vitesse de 5°C/min. Cependant, le refroidissent avec une vitesse de 1°C/ min réduit ces fissures. La différence entre les coefficients dilatation thermique des phases NaCaPO₄ et HA pourrait être responsable de la formation de ces fissures [23].

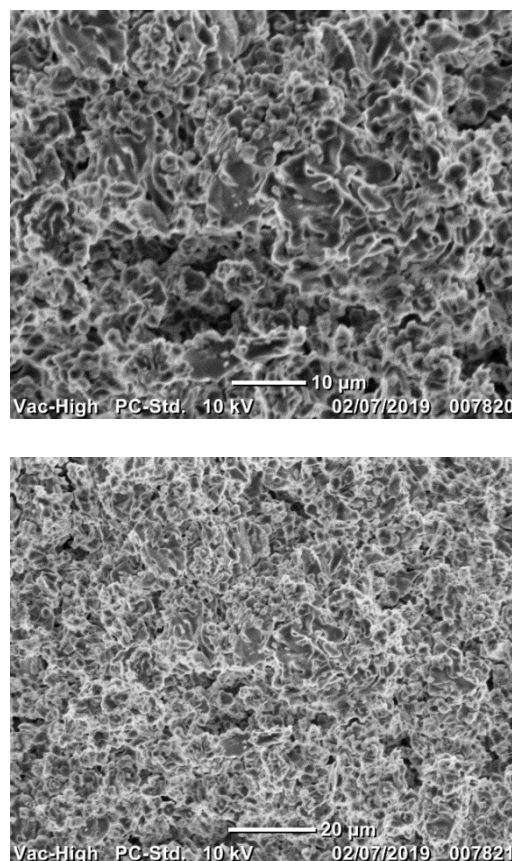


Figure IV.9 : Images MEB de la surface de HA dopée par 10% mole NA traités à 1300°C.



Bilan des résultats

L'utilisation de HA dans des sites impliquant des charges mécaniques importantes est limitée à cause de sa fragilité. Beaucoup des efforts ont été fait pour améliorer ses propriétés physico-chimiques et mécaniques. L'une des solutions pour résoudre ce problème est le dopage de HA par des ions métalliques tels que Mg, Mn, Sr et Na. L'addition de ces éléments en faible ratio affecte les paramètres de maille, la cristallinité, la cinétique de dissolution et d'autres propriétés physiques des apatites.

Dans ce travail, on a choisi le sodium (Na) comme dopant parce qu'il est très connu pour son effet important sur les apatites biologiques. Il joue un rôle important sur l'adhésion des cellules, le métabolisme des os et le processus de résorption. En plus, il a un rayon atomique proche de celui de Ca, ce qui facilite son substitution dans les sites Ca^{2+} [4].

D'après les résultats obtenus, l'addition de sodium a perfectionné la cristallinité, la densité et la dureté de HA dopée par Na en faible pourcentage (de 1 à 5%). D'après la bibliographie, le dopage de HA par les ions Na a un effet avantageux pour former des particules nanométriques, perfectionner l'homogénéité chimique et la réactivité des poudres obtenus par voie sol-gel par rapport à celles obtenues par la voie conventionnelle [24]. Le sodium est un ion monovalent et son incorporation dans les sites Ca dans HA permet d'augmenter le coefficient de diffusion de HA et par conséquent l'amélioration de la densité de HA. En plus, il stabilise HA [25].

La formation de rhenanite a été observée seulement dans (HA+10% Na et HA+15% Na). Cela permet de conclure que seulement un faible taux de sodium peut incorporer dans la structure HA ; bien que le reste a conduit à la formation d'une nouvelle phase rhenanite. W. Suchanek [25] a proposé un modèle décrivent les différents étapes de formation de rhenanite à l'interface HA- verre bioactif (traité à 1000°C pendant 30 min sous pression de compactage à chaud de 30 MPa) comme suit:

- Diffusion des atomes Na du verre vers la couche HA.
- Diffusion des atomes Ca de la couche HA vers le verre bioactif.
- Transformation des grains HA déficiente en Ca et riche en Na en rhenanite et la formation d'un interface entre HA et verre bioactif en consommant HA.

En se basant sur ce modèle, on peut suggérer que le Na, sous forme d'oxyde de sodium libre, s'est diffusé dans la phase HA en occupant les sites Ca^{2+} sous l'effet de la température. Cela a conduit à la formation d'une HA déficiente en Ca et riche en Na et qui s'est transformée en rhenanite. La

formation de fissures a été observée seulement dans les échantillons biphasiques HA-rhenanite à cause de la différence de coefficient de dilatation de ces deux phases. Ce problème peut être résolu en diminuant la vitesse de refroidissement.

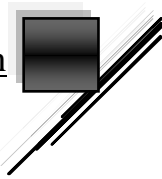


Références

- [1] D. Kherifi, Synthèse de l'hydroxyapatite par voie sol-gel, mémoire de master, université de m'sila (2017) 59.
- [2] D.-M. Liu, Q. Yang, T. Troczynski, W.J. Tseng, Structural evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite, *Biomaterials*, 23 (2002) 1679-1687.
- [3] J.E. Macintyre, *Dictionary of Inorganic Compounds, Supplement 2*, CRC Press, 1994.
- [4] S. Adzila, I. Sopyan, R. Singh, E. Pusparini, M. Hamdi, Mechanochemical synthesis of sodium doped hydroxyapatite powder, (2013).
- [5] J.E. Macintyre, *Dictionary of organometallic compounds*, CRC Press, 1994.
- [6] A. Jillavenkatesa, R. Condrate Sr, Sol-gel processing of hydroxyapatite, *Journal of Materials Science*, 33 (1998) 4111-4119.
- [7] R. Legros, N. Balmain, G. Bonel, Age-related changes in mineral of rat and bovine cortical bone, *Calcified tissue international*, 41 (1987) 137-144.
- [8] W. Suchanek, M. Yoshimura, Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, *Journal of Materials Research*, 13 (1998) 94-117.
- [9] P. De Aza, F. Guitian, C. Santos, S. De Aza, R. Cusco, L. Artus, Vibrational properties of calcium phosphate compounds. 2. Comparison between hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate, *Chemistry of Materials*, 9 (1997) 916-922.
- [10] M. Vignoles, G. Bonel, D. Holcomb, R. Young, Influence of preparation conditions on the composition of type B carbonated hydroxyapatite and on the localization of the carbonate ions, *Calcified Tissue International*, 43 (1988) 33-40.
- [11] A. Almirall, G. Larrecq, J. Delgado, S. Martinez, J. Planell, M. Ginebra, Fabrication of low temperature macroporous hydroxyapatite scaffolds by foaming and hydrolysis of an α -TCP paste, *Biomaterials*, 25 (2004) 3671-3680.
- [12] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders, *Biomaterials*, 23 (2002) 1065-1072.
- [13] Y. Sargin, M. Kizilyalli, C. Telli, H. Güler, A new method for the solid-state synthesis of tetracalcium phosphate, a dental cement: X-ray powder diffraction and IR studies, *Journal of the European Ceramic Society*, 17 (1997) 963-970.
- [14] H.J.P. Gómez, Engineering bioceramic microstructure for customized drug delivery, The University of North Carolina, (2013).

- [15] S. Jalota, S.B. Bhaduri, A.C. Tas, A new rhenanite (β -NaCaPO₄) and hydroxyapatite biphasic biomaterial for skeletal repair, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 80 (2007) 304-316.
- [16] 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).
- [17] R.R. Rao, T. Kannan, Synthesis and sintering of hydroxyapatite–zirconia composites, *Materials Science and Engineering: C*, 20 (2002) 187-193.
- [18] V.V. Silva, R.Z. Domingues, F.S. Lameiras, Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications, *Composites Science and Technology*, 61 (2001) 301-310.
- [19] E. Champion, S. Gautier, D. Bernache-Assollant, Characterization of hot pressed Al₂O₃-platelet reinforced hydroxyapatite composites, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 7 (1996) 125-130.
- [20] W.I.A. Fattah, H.B. Hanan, The Sixth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, (1999).
- [21] L.L. Hench, Bioactive materials: the potential for tissue regeneration, *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials*, 41 (1998) 511-518.
- [22] E. Pusparini, I. Sopyan, M. Hamdi, S. Ramesh, Sodium-doped Hydroxyapatite Nanopowder through Sol-gel Method: Synthesis and Characterization, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 2011, pp. 128-132.
- [23] S. Jalota, S.B. Bhaduri, A.C. Tas, A New Rhenanite (β -NaCaPO₄) and Hydroxyapatite Biphasic Biomaterial for Skeletal Repair, (2006).
- [24] S.J. Kalita, H.A. Bhatt, Nanocrystalline hydroxyapatite doped with magnesium and zinc: Synthesis and characterization, *Materials Science and Engineering: C*, 27 (2007) 837-848.
- [25] W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, Hydroxyapatite ceramics with selected sintering additives, *Biomaterials*, 18 (1997) 923-933.

Conclusion



Conclusion

L'utilisation de HA dans des sites impliquant des charges mécaniques importantes est limitée à cause de sa fragilité. Beaucoup des efforts ont été fait pour améliorer ses propriétés physico-chimiques et mécaniques. L'une des solutions pour résoudre ce problème est le dopage de HA par des ions métalliques tels que Mg, Mn, Sr et Na.

Dans ce travail, on a choisi Na comme dopant parce qu'il est très connu pour son effet important sur les apatites biologiques. On a étudié l'effet de l'addition de sodium sur le frittage d'hydroxyapatite préparée par voie sol-gel et sa capacité à améliorer sa densité.

Nous avons déterminé les phases formées après calcination à 800°C et frittage à 1300°C de HA pure et dopée, en utilisant la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge. La morphologie des échantillons traités a été étudiée en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB). Ainsi, on a utilisé l'essai Vickers pour la mesure de la dureté.

Les résultats DRX des poudres calcinées à 800°C ont montrés que la phase majoritaire présente est l'hydroxyapatite cristalline soit pour HA pure ou dopée. CaO et Ca(OH)₂ étaient aussi présents sur les DRX. On a remarqué que l'addition de Na en faible ratio (1 et 5% mole) a amélioré la cristallinité de HA. Mais pour HA+10% ou 15% mole Na, l'intensité des pics RX de HA se sont diminués à cause de la formation d'une HA déficiente en Ca. Bien que pour les échantillons traités à 1300°C, la DRX a montré la formation d'une nouvelle phase (β -CaNaPO₄) pour les grandes concentrations de Na (15% et 20%).

Les résultats DRX ont été confirmés par FTIR, qui a permet d'identifier les différents groupements existants et par conséquence les phases formées aux cours de traitement thermique.

D'après les mesures effectuées, on a remarqué que la densité et la dureté Vickers varient de la même façon. Elles se sont améliorés en ajoutant un faible taux de sodium, notamment pour les échantillons contenant 5% Na et traité à 1300°C, où la valeur de la densité atteindre la valeur 2.55 g/cm³ et la dureté la valeur 1.53 GPa. Pour les taux élevés de sodium, la densité et la dureté de HA dopée s'est diminuée à cause de formation de pores et la création des fissures au cours de traitement thermique. Ces défauts se sont créés à cause de formation de (β -CaNaPO₄) qui a un module de dilatation différent que HA.

En conclusion, le dopage de l'hydroxyapatite par le sodium en faible taux améliore sa cristallinité, sa densité et ses propriétés mécaniques.

تأثير الصوديوم على كثافة وصلادة الهيدروكسي أباتيت

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير إضافة الصوديوم (0, 1, 5, 10, 15% mole) على كثافة وصلادة الهيدروكسي أباتيت (HA) المحضرة بواسطة طريقة سائل-هلام. أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية (XRD) للمساحيق المكلسنة عند 800°C أن الطور الغالب هو الهيدروكسي أباتيت البلوري سواء في العينات HA النقية أو المطعمة. إلى جانب ذلك، لاحظنا وجود كل من الطورين CaO و Ca(OH)₂. لقد لوحظ أن إضافة Na بنسبة منخفضة (1 و 5% mole) يحسن من بلورة HA. أما بالنسبة للعينات (HA+10% Na) و (HA+15% Na)، انخفضت شدة قمم XRD الموافقة للطور HA بسبب تكون HA الناقص الكالسيوم. غير أن العينات التي تمت معالجتها عند 1300 درجة مئوية، فقد أظهرت نتائج XRD تشكل طور جديد (β-CaNaPO₄) لتركيزات Na الكبيرة (10% و 15%). إضافة إلى ذلك، أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن إضافة Na تحسن كثافة وصلادة HA خصيصا للعينات (HA + 5% Na).
الكلمات المفتاحية: هيدروكسي أباتيت ، طريقة سائل-هلام، الصوديوم.

Effet de sodium sur la densité et dureté de l'hydroxyapatite

Résumé

Le but de ce travail est l'étude de l'effet de l'addition de sodium (%Na= 0, 1, 5, 10, 15 % mole) sur la densité et dureté de l'hydroxyapatite (HA) préparée par voie sol-gel. Les résultats DRX des poudres calcinées à 800°C ont montrés que la phase majoritaire présente est l'hydroxyapatite cristalline soit pour HA pure ou dopée. CaO et Ca(OH)₂ étaient aussi présents sur les DRX. On a remarqué que l'addition de Na en faible ratio (1 et 5% mole) a amélioré la cristallinité de HA. Mais pour HA+10% ou 15% mole Na, l'intensité des pics RX de HA se sont diminués à cause de la formation d'une HA déficiente en Ca. Bien que pour les échantillons traités à 1300°C, la DRX a montrée la formation d'une nouvelle phase (β-CaNaPO₄) pour les grandes concentrations de Na (15% et 20%). Les résultats obtenus ont montré que l'ajout de Na a amélioré la densité et la dureté de HA spécifiquement pour HA+5% mole Na.

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

Sodium effect on the density and hardness of hydroxyapatite

Abstract

This work is devoted to study the effect of the sodium addition (% Na = 0, 1, 5, 10, 15% mole) on the density and hardness of hydroxyapatite (HA) prepared by sol-gel route. XRD results of the powders calcined at 800°C showed that the majority phase present is crystalline hydroxyapatite for either pure or doped HA. CaO and Ca(OH)₂ were also present on XRD. It has been observed that Na addition in low ratio (1 and 5 mol%) has improved the HA crystallinity. But for HA + 10% or 15% Na mole, the intensity of the RX peaks of HA decreased due to the Ca-deficient HA formation. Although for samples treated at 1300°C, the XRD showed the formation of a new phase (β-CaNaPO₄) for large Na concentrations (15% and 20%). The obtained results showed that Na improved the density and hardness of HA specifically for HA + 5% Na mole.

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