



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

MÉMOIRE DE MASTER

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

Réf. :

Présenté et soutenu par :
LABIDI Chams Edoha et LAACHER Lamia

Le : 26/06/2022

Détermination des paramètres qui influencent sur la synthèse d'hydroxyapatite

Jury :

Dr.	DJOUAMA Hanane	MCB	Université Mohamed Khider Biskra	Président
Dr.	KRIBAA Oum keltoum	MCA	Université Mohamed Khider Biskra	Encadreur
Pr.	BOUBEKRI Chrifa	Pr.	Université Mohamed Khider Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021-2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je dédie cet humble travail

À mon cher père, que Dieu ait pitié de lui, « **Bachir** », qui m'a donné la volonté, l'affection et le courage nécessaire pour persévérer dans le bon sens. Et que je souhaitais être avec moi dans cette joie.

À la source de la chère tendresse qui n'a cessé de me remarquer par ses prières, sa patience et son soutien : ma chère mère « **Fatiha** ».

À ma chère sœur « **Takoua** » et sa fille « **Farah** », A mes chers frères **Mohamed Tahar, Mourad, Abd El Halim et Abd Essalem.**

À tous mes amis et collègues, en particulier **Feryal, Zahra, Asma et Hanane.**

Pour mon partenaire dans ce mémoire **Laacher Lamia.**

À toutes promo « **Master 2** » chimie des matériaux 2021/2022.

À toutes les personnes qui Occupent une place dans mon cœur.

Chams Edoha

Dédicace

Au nom de Dieu le clément et le miséricordieux. Louange à dieu qui m'a aidé durant des années, éclairé et ouvert les portes du savoir.

C'est avec une profonde émotion que je dédie ce mémoire :

A ma chère maman « **Aicha** » à qui je dois tant et qui n'ont pas cessé de me témoigner affection, pour leur amour, soutien, et leur encouragement.

Tous Mes amis

A tous les membres de ma famille

Mes professeurs :

Du département de science de matière filière chimie des matières

En fin je dédie tous ceux connu moi de près ou de loin.

Lamia

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie, de la faculté des sciences de la matière de la faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie, Université de Biskra.

Nous voudrions tout d'abord remercier "**Allah**" Tout-Puissant de nous avoir donné la volonté, le courage et la capacité de mener à bien ce travail.

Remerciements très chaleureux vont à **Dr. Kribaa Oum Keltoum** et **Dr. DJOUAMA Hanane** ma promotrice, je les remercie vivement, pour leur disponibilités et compréhension, et surtout pour avoir orienté et enrichie par leurs conseils. Leurs soutiens moraux et leurs encouragements nous ont été d'un grand apport. Merci beaucoup.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : **Dr. DJOUAMA Hanane** et **Pr. BOUBEKRI Chrifa** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions.

Nos remerciements particuliers vont également à tout le personnel du laboratoire de chimie surtout **BENMACHICHE Hayet**, pour leur aide matériel et les moyens qu'ils nous ont fournis, leur disponibilité et leur encouragement.

Grand merci aux **Mr DJOUAMA Rabie**, doctorants **MAZOUZI Djamel Eddine** et **GHAMRI Nour Elhouda** pour leurs aide, leurs encouragements et conseils précieuses.

Je tiens à exprimer ma gratitude à nos merveilleux parents, qui ont toujours été soucieux de notre bien-être et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Enfin, mes profondes gratitude va à tous ceux qui ont contribué à faire de ce projet un succès, aussi modeste soit- il. Nous espérons n'avoir oublié personne.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite.	12
I.2	Projection structurale de la maille hexagonale de l'apatite selon le plan (001).	12
I.3	Environnement des atomes de calcium site Ca(I) (a) et site Ca(II) (b) dans la structure de l'HAP.	13
I.4	Projection de la structure d'hydroxyapatite selon l'axe c.	14
I.5	Localisation des ions OH ⁻ , F ⁻ et des lacunes au sein du réseau apatitique.	15
I.6	Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode hydrothermale.	18
I.7	Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode sol-gel.	19
I.8	Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode de précipitation.	20
I.9	Préparation de HAP via des sources biogéniques.	21
I.10	Principe de diffraction de rayons X (Condition de Bragg).	24
I.11	Diffractogramme de l'hydroxyapatite.	24
I.12	Les trois régions de domaine IR	26
I.13	Principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.	27
I.14	Spectre IR d'une Ca-HAP.	27
I.15	Schéma de principe du MEB.	29
I.16	Domaine spectral de spectroscopie UV-visible.	30
I.17	Principe de la spectrophotométrie UV-visible.	30
I.18	Implants dentaires.	35
I.19	Joint artificiel.	35
II.1	Organigramme regroupe les principales étapes de travail expérimental.	46
II.2	Préparation de la solution A.	48
II.3	Préparation de la solution B.	49
II.4	Etape de titrage.	49
II.5	Etape de filtration.	50
II.6	Etape de séchage et broyage.	50
II.7	Etape de calcination.	50
II.8	Etape de frittage.	51
II.9	Organigramme des étapes de préparation de HAP-s.	52
II.10	Les différentes étapes de préparation de Ca(OH) ₂ à partir des coquillages .	54

II.11	Les étapes de préparation des échantillons pour la caractérisation spectroscopique IR-TF.	56
II.12	L'appareil FTIR-8400S PC de mark SHIMADZU.	56
II.13	L'appareil de mark BRUKER D8 ADVANCE.	57
II.14	L'appareil de mark THERMO FISHER PRISMA E	57
II.15	Modèle de solvation explicite implicite	63
II.16	Modèle de solvation	63
II.17	Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.	66
II.18	Cycle de l'étude de molécule Hydroxyapatite par modélisation moléculaire.	67
III.1	Changement de dimensions des pastilles sous l'effet de frittage pour HAP synthétique fritté à 1200 °C.	74
III.2	Le spectre IR du ((Ca(OH) ₂ , N)et (Ca(OH) ₂ , S).	75
III.3	Spectres IR du hydroxyapatite naturelle (HAP, N) et synthétique (HAP, S) avant traitement thermique.	76
III.4	Spectres IR du hydroxyapatite naturelle (HAP, N) et synthétique (HAP, S) Après traitement thermique (900°C).	78
III.5	Spectre IR de Hydroxyapatite synthétique (HAP, S) et naturelle (HAP, N) fritté à 1000°C.	79
III.6	Spectre IR de Hydroxyapatite synthétique (HAP, S) et naturelle (HAP, N) fritté à 1100°C.	79
III.7	Spectre IR d'Hydroxyapatite naturelle (HAP, N) Traité à 900°C, 1000°C et 1100°C.	80
III.8	Spectre IR d'Hydroxyapatite synthétique (HAP, S) Traité à 900°C, 1000°C et 1100°C.	80
III.9	Diffractogramme d' HAP synthétique fritté à 1050°C.	81
III.10	Diffractogramme HAP naturel fritté à 1050°C.	82
III.11	Diffractogramme HAP naturel (HAP,N) et synthétique (HAP,S) fritté à 1050°C.	83
III.12	La micrographie de la poudre de HAP synthétique fritté à 1050°C.	83
IV.1	Structure du HAP.	86
IV.2	Structure optimisée du HAP / CAM-B3LYP.	87
IV.3	Spectre IR du HAP/CAM-B3LYP/ 6-311G	90
IV.4	Spectre IR du HAP/PBE/ 6-311G.	90
IV.5	Spectre IR-TF d'hydroxyapatite synthétique (HAP,S) avant calcination.	90

IV.6	Figure IV.6 : a) Spectres d'absorption électronique calculés pour HAP/ PBE- vide, PBE-HCl et CAM-B3LYP/6-311G. /b) Spectre d'absorption électronique expérimentale pour HAP.	92
-------------	--	-----------

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Les propriétés des différents phosphates de calcium.	7
I.2	Les minéraux appartenant au super-groupe de l'apatite.	11
I.3	Distances interréticulaires et intensités des principales raies DRX de l'hydroxyapatite.	25
I.4	Positions et intensités des bandes IR de HAP.	28
I.5	Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P.	33
II.1	Les matériels utilisés	47
II.2	Les matières utilisées	48
III.1	Valeurs de densité des pastilles avant et après calcination.	73
III.2	Valeurs de densité des pastilles avant et après frittage.	73
III.3	Indexation des bandes pour spectres IR de Ca(OH) ₂ .	75
III.4	Indexation des bandes pour spectres IR de HAP.	76
IV.1	Les principales distances, les angles, angles dièdres expérimentaux et calculées du HAP et dans : vide, HCl.	87
IV.2	Représentation des orbitale HOMO-LUMO dans le vide et solvant.	88
IV.3	Fréquences de vibration.	91
IV.4	Caractéristiques d'absorption du HAP.	93
IV.5	Les orbitales moléculaires du HAP /CAM-B3LYP.	94
IV.6	Les orbitales moléculaires du HAP /PBE-vide.	95

Liste des abréviations

HAP	Hydroxyapatite.
Ca/P	Calcium/ Phosphorus.
TCP	Tricalcium phosphates
β-TCP	Tricalcium phosphate beta.
MCPM	Monocalcium monohydrate phosphate
MCPA	Anhydrous mono calcium phosphate
DCPD	Mineral phosphate with dicalcium phosphate dihydrate
DCPA	Anhydrous dicalcium phosphate mineral monetite.
OCP	Octacalcium phosphate
TTCP	Tetracalcium phosphate
IR-TF	Infrared spectroscopy has transformed from Fourier.
IR	Infrared.
DRX	X-ray diffraction.
MEB (SEM)	Scanning Electron Microscopy
UV-VIS	UltraViolet-Visible
DFT	Density Functional Theory
CPCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
FAP	Fluorapatite
PBE	Functional mixes the Perdew–Burke–Ernzerhof
RS	Range Separated
LC	Longrange Correction.
6-311G	Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ).

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction Générale.....	1
Références bibliographiques	
Chapitre I : généralité sur les apatites	
I.1.Introduction.....	6
I.2. Les phosphate de calcium.....	6
I.2.1. Les orthophosphates de calcium.....	6
I.2.2. L'hydroxyapatite.....	8
I.2.3. Le phosphate tricalcique.....	8
I.2.3.1. Le phosphate tricalcique amorphe (TCPam).....	9
I.2.3.2. Le phosphate tricalcique apatitique (TCPa).....	9
I.2.3.3 Les phosphates tricalciques α et β (α et β -TCP).....	9
I.2.4. les pyrophosphates de calcium.....	10
I.3. Les apatites.....	10
I.3.1. Classification des apatites.....	10
I.3.2. Super-groupe de l'apatite.....	11
I.4.Structure cristallographique de l'hydroxyapatite.....	11
I.5. La substitution de l'hydroxyapatite.....	14
I.5.1. Substitution du calcium.....	14
I.5.2. Substitution du phosphore.....	15
I.5.3. Substitution du fluor.....	15
I.6. Origine des apatites.....	16
I.6.1. Source biologique.....	16
I.6.2. Source Naturelle.....	16
I.7. Méthodes de synthèses.....	17
I.7.1. Synthèse par voie aqueuse.....	17
I.7.1.1. Synthèse par voie hydrothermale.....	17

I.7.1.2. Synthèse par voie sol-gel.....	18
I.7.1.3. Synthèse par précipitation	19
I.7.2. Synthèse par voie sèche	20
I.7.3. Synthèse à partir de sources biogéniques	21
I.8. Caractérisation de l'hydroxyapatite	22
I.8.1. Analyse par diffraction des rayons X	22
I.8.2. Spectroscopie infrarouge IR	25
I.8.3. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	28
I.8.4. Spectroscopie ultraviolet-visible UV-VIS.....	29
I.9. Propriétés physico-chimiques de l'HAP.....	32
I.9.1. Solubilité de l'hydroxyapatite	32
I.9.1.1. La surface de l'hydroxyapatite	32
I.9.1.2. Surface Spécifique	33
I.9.3. Comportement thermique	34
I.10. Utilisation des apatites	34
I.10.1. Applications médicales	34
I.10.2. Applications en archéologie et climato-paléontologie	36
I.10.3. applications dans le domaine de traitement de l'eau	36
I.10.4. Autres applications chimiques.....	36
I.10.5. Domaine environnemental.....	37
Références Bibliographiques	

Chapitre II : Méthodologie

Partie I : Elaboration et caractérisation des poudres

II.1. Synthèse des apatites	47
II.1.1. Les matériels utilisés	47
II.1.2. Les matières utilisées.....	48
II.1.3. Synthèse de l'apatite synthétique (notée HAP-s).....	48
II.1.4. Synthèse de l'apatite naturelle notée (HAP-n).....	53
II.2. La caractérisation du hydroxyapatite	55
II.2.1. Caractérisation physique par mesure de densité	55
II.2.2. Spectroscopie IR-TF.....	55
II.2.3. Etude structurale par diffraction des rayons X (DRX)	57

II.2.4. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	57
--	----

Partie II : Méthode de calcul

II.1. Introduction	59
II.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	59
II.2.1. Les débuts de la DFT.....	59
II.2.2. Théorie de Hohenberg et Kohn	59
II.2.3. Approche de Kohn et Sham	60
II.3. Les fonctionnels hybrides.....	61
II.3.1. Fonctionnel PBE.....	61
II.3.2. Fonctionnel CAM- B3LYP	62
II.4. Les base	62
II.5. Modèle de solvation.....	62
II.5.1. La solvation explicite	63
II.5.2. La solvation implicite.....	63
II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)	64
II.7. Orbitales moléculaires frontières HOMO-LUMO	65
II.8. Les logiciels utilisés	66
II.8.1. Gaussian 09	66
II.8.2. Gauss view.....	67
II.8.3. ChemDraw.....	67
II.8.4. Logiciel Origin	68

Références bibliographiques

Chapitre III : Résultats expérimentale et interprétation

III.1. Caractérisation physique « mesure de la densité »	73
III.2. Eude spectroscopique par IR-TF.....	74
III.3. Etude structurale par diffraction des rayons X (DRX)	81
III.4. Etude morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). 83	
Références bibliographiques	

Chapitre IV : Analyse DFT/TDDFT des propriétés structurales et spectroscopiques de HAP

IV.1. Introduction.....	86
-------------------------	----

IV.2. Etude théorique du complexe HAP	86
IV.2.1. Etude structurale	86
IV.2.2. Etude orbitale.....	88
IV.3. Etude spectroscopique	89
IV.3.1. Spectroscopie infrarouge	89
IV.3.2. Spectroscopie UV-Visible	91
Références bibliographiques	
Conclusion générale	97
Résumé	
Abstract	

Introduction générale

Introduction Générale

Les biomatériaux suscitent un intérêt croissant en raison de leur applicabilité aux populations vieillissantes et au traitement des maladies. En raison des diverses propriétés mécaniques, physiques, chimiques et structurelles des biomatériaux, ils peuvent être utilisés dans une variété d'applications en fonction de leur biocompatibilité. Les biomatériaux sont couramment utilisés comme implants, tissus, greffes d'organes et systèmes d'administration de médicaments [1].

Il est bien connu que le système immunitaire du corps humain rejette exclusivement tout matériau étranger au corps. Les matériaux synthétiques ont besoin d'hydroxyapatite au moins sur leurs surfaces pour éviter d'être rejetés par l'os vivant. Les céramiques d'hydroxyapatite ont été connues avec une ostéo-conductivité [2, 3]. Ces matériaux sont capables de former une liaison chimique avec l'os dans le corps [4, 5]. Aujourd'hui, les céramiques d'hydroxyapatite sont largement appliquées pour recouvrir les articulations artificielles et les racines dentaires [6]. S'appuyant sur le revêtement d'hydroxyapatite, les implants sont fermement fixés dans l'os hôte afin que leurs fonctions attendues puissent être remplies [7, 8].

L'hydroxyapatite de calcium, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, communément appelée HAP, est un biomatériau qui présente une biocompatibilité et une bioactivité supérieures en raison de ses similitudes avec la phase minérale des os et des dents (bioapatite) et est considérée comme idéale pour les approches biomédicales [9]. Il est couramment utilisé comme biocéramique soit sous forme de pièces frittées denses soit de poudre [10,11]. De nombreux travaux ont été consacrés à la mise en forme et à la densification des pièces en HAP ou à l'élaboration de revêtements et à leurs caractérisations physico-chimiques et biologiques [12,13]. Une des caractéristiques structurales les plus importantes de l'HAP est son large gamme d'applications est sa capacité unique à accepter les distorsions de réseau. De plus, la nano-hydroxyapatite (nano-HAP) de meilleures propriétés mécaniques et une ostéoconductivité avancée par rapport à l'hydroxyapatite conventionnelle [15].

De nos jours, la fabrication d'hydroxyapatite est devenue un sujet très important d'un point de vue médical et économique, car cette dernière est élaborée soit à partir des matériaux naturels tels que des coquillages comme source de calcium, soit à partir de produits chimiques. Il y a plusieurs méthodes pour la préparation de HAP comme : méthode sol-gel, la voie

hydrothermale, la voie sèche, synthèse par précipitation, etc. Dans notre travail on choisit la méthode de double décomposition pour la synthèse,

Le but principal de notre travail est l'élaboration d'hydroxyapatite à partir des sources naturelle et synthétique et comparé le comportement structural du HAP en utilisant les techniques de caractérisation (DRX, MEB, IR-FTIR...etc.) ensuite l'étude théorique des propriétés spectroscopiques à l'aide de différents outils de calcul. Donc, est-ce que l'hydroxyapatite synthétisé à partir de la source naturelle donne un bon résultat comme hydroxyapatite synthétique ?

Récemment, la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été largement utilisée pour déterminer les macromolécules à faible coût de calcul [16-19]. Afin de pouvoir combiner les calculs théoriques avec les données expérimentales, des calculs de chimie quantique ont été effectués. Dans ce mémoire, nous utilisons des approches de chimie quantique les plus précises pour la caractérisation structurale, énergétique d'HAP.

Ce travail est divisé en quatre chapitres :

- **Chapitre 1** : nous présentons une recherche bibliographique sur la structure des apatites, ses principales propriétés avec les différentes méthodes de synthèse, et se termine par quelques applications d'hydroxyapatite dans les différents domaines.
- **Chapitre 2** : divisé en deux parties ; La première partie décrit le processus utilisé pour synthétiser HAP synthétique et naturelle, et les techniques utilisées pour caractériser les matériaux : IRTF, MEB, et DRX. La méthode de chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais pour Density-Functional Theory) a été appliqué pour la caractérisation structurale et spectroscopique de l' HAP. Un bref rappel des méthodes de calculs de chimie quantique, que nous avons utilisées est donné en deuxième partie.
- **Chapitre 3** : expose l'interprétation des principaux résultats relatifs à l'étude expérimentale de la synthèse de l'hydroxyapatite synthétique (HAPs) et naturelle (HAPn).
- **Le quatrième Chapitre** : les propriétés structurales, énergétiques et spectroscopiques (les spectres théoriques UV-vis et IR caractérisant la structure étudiée) ont été calculées et comparées aux valeurs expérimentales.
- Finalement, on termine ce travail par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] Sadat-Shojai M., Khorasani M., Dinpanah-Khoshdargi E., Jamshidi A. journal Acta Biomaterialia. (2013). Vol 9, no. 8, P 7591-7621.
- [2] Hayasht K., Uenoyama K., Matsuguchi N., Nakagawa S., Sugioka Y. Journal Arthroplasty. (1989). Vol 4, P 257- 262.
- [3] Ohgushi H., Okumura M., Yoshikawa T., moue K., Senpuku N., Tamai S. Journal Biomed Mater Res. (1992). Vol 26, P 885-895.
- [4] Jarco M. journal Clm. Orthop. (1981). Vol 157, P 259-278.
- [5] De Groot K. Journal Biomateriaux. (1981). Vol 1, P 47-50.
- [6] De Groot K. Journal Ceram. Sot. Japan. (1991). Vol 99, P 943-953.
- [7] Geesmk R G T., De Groot K., Klein C P A T. journal Clin. Orthop. (1987). Vol 225, 147-170.
- [8] Cook S D., Thomas K A., Kay J F., Jacho M. journal Clm, Orthop. (1988). Vol 232, P 225-243.
- [9] Vallet-Regí M.; Gonzalez-Calbet J M. journal Prog. Solid State Chem. (2004). Vol 32, P1–31.
- [10] De Groot K. CRC Press, Boca Raton, FL. (1983). P 99–114.
- [11] Bonel G E. Brès and P Hardouin. Sauramps Medical, Montpellier. (1998). P 9–24.
- [12] Pontier C., Viana M., Champion E., Bernache-Assollant D. and Chulia D Eur. Journal Pharm. Biopharm. (2001). Vol 51, P 249–257.
- [13] Hott M., Noel B., Bernache-Assollant D., Rey C. and Marie P J. Journal Biomed. Mater. Res. (1997). Vol 37, P 508–516.
- [14] Gok C. Journal de chimie radioanalytique et nucléaire. (2014). Vol 301, P 641–651.
- [15] Hou R., Zhang G., Du G., Zhan D., Cong Y., Cheng Y., Fu. Journal Coll. Surf. B Biointerfaces. (2013). Vol 103, P 318.

[16] Karabacak M., Sahin E., Cinar M., Erol I., Kurt M. *Journal Mol. Struct.* (2008). Vol 886, P 148.

[17] Naga P B., Karabacak M., Periandy S. *Spectrochim. Acta A.* (2012). Vol 85, P 43.

[18] Kurt M., Sertbakan T.R., Ozduran M., Karabacak M. *Journal Mol. Struct.* (2009). Vol 921, P 178.

[19] Chermette H. *Journal Coordination Chemistry Reviews.* (1998). Vol 178–180, P 699-72.

Chapitre I

Généralités sur les apatites

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur l'hydroxyapatite, en partant de la présentation des propriétés cristallographiques et les origines des apatites. Nous citerons plus tard les différentes méthodes de synthèse de ces matériaux et ses domaines d'application.

I.1.Introduction

En tant que minéral phosphaté le plus abondant, l'apatite est importante pour la chimie industrielle en tant que composant principal. En fait, l'utilisation de composés tels que les dentifrices, les produits pharmaceutiques, les phosphores, les produits anticorrosion, les additifs pour carburants, les plastifiants, les septicités et autres poisons et les allumettes à friction est essentielle aux avancées technologiques modernes [1].

I.2. Les phosphate de calcium

La majorité des études sur les apatites sont concentrées sur les phosphates de calcium, en raison de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline, qui permet une variété de substitutions des cations et/ou d'anions. Lorsque les phosphates de calcium entrent en contact avec des solutions aqueuses, ils ont souvent une forte capacité à changer les ions [2].

Il s'agit d'un groupe de composés chimiques aux structures et compositions diverses que l'on peut trouver sous des formes hydratées, hydroxylées ou anhydres [3].

Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium sont déterminées par leurs propriétés physico-chimiques, notamment le rapport molaire Ca/P, la structure cristallographique et la surface spécifique. De ce fait, on peut classer plusieurs familles d'orthophosphates de calcium en fonction du rapport molaire Ca/P [4].

I.2.1. Les orthophosphates de calcium

Les minéraux couramment présents dans l'apatite sont les orthophosphates de calcium ou les phosphates de calcium. Ils forment une famille de sels blanchâtres d'acide orthophosphorique (H_3PO_4), avec diverses compositions chimiques et structures cristallines, et peuvent prendre différentes formes : hydratés, hydroxydes ou anhydres [5].

D'une part, les propriétés dissolvantes de ces phosphates calciques dépendent de leurs caractéristiques physicochimiques, notamment du rapport molaire Ca/P, la structure cristallographique. En conséquence, d'après le ratio molaire Ca/P, il est possible de définir 12 $CaHPO_4$ non substitués par des ions connus, avec un rapport molaire Ca/P compris entre 0,5 et 2, Les noms, abréviations types, formulations chimiques et valeurs de solubilité de ces substances figurent au tableau I.1 [6].

Tableau I.1 : Les propriétés des différents phosphates de calcium.

Ca/P Rapport molaire	Composé	Formule	Solubilité à 25°C, - log(Ks)	Solubilité à 25°C, g/l	Plage de stabilité solution aqueuse à 25°C
0.5	Phosphate mono calcique monohydrate (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.14	-18	0.0-2.0
0.5	Phosphate mono calcique anhydre (MCPA ou MCP)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1.14	-17	c
1.0	Phosphate minéral au phosphate dicalcique dihydrate (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.56	-0.088	2.0-6.0
1.0	Monetite minérale de phosphate dicalcique anhydre (DCPA ou DCP)	CaHPO_4	6.90	-0.048	c
1.33	Phosphate d'octacalcium (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$.5H ₂ O	96.6	-0.081	5.5-7.0
1.5	Phosphate tricalcique (α -TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25.5	-0.0025	a
1.5	Phosphate tricalcique (β -TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28.9	-0.0005	a
1.2-2.2	Phosphate de calcium amorphe (ACP)	$\text{Ca}(\text{H}_y\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, n=3-4.5; 15-20% H ₂ O	b	B	-5-12d
1.5-1.67	Hydroxyapatite à teneur de calcium (CDHA ou Ca-def HA) °	Ca_{10-x} $(\text{PO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}$ $x(\text{OH})_{2-x}$ (0<x<1)	-85	-0.0094	6.5-9.5
1.67	Hydroxyapatite (HA, HAp ou OHAP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	116.8	-0.0003	9.5-12
1.67	Fluorapatite (FA ou FAP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	120.0	-0.0002	7-12
1.67	Oxyapatite (OA, OAP ou HXA) f	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	-69	-0.087	a
2.0	Phosphate de tétra calcium (TTCP ou T et CP), hilgenstokite minéral	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	38-44	-0.0007	a

D'un autre côté, la stabilité de ces composés est affectée par la température, la pression et la proportion des constituants de la matrice phosphatée [7, 8].

I.2.2. L'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HAP) est un phosphate de calcium naturel biocéramique de formule chimique $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, mais il est communément écrit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ pour indiquer que la cellule cristalline est composée de deux unités de formule [9].

C'est un excellent matériau pour l'endiguement à long terme. Le rapport atomique Ca/P pour une hydroxyapatite stœchiométrique est utilisé pour déterminer la composition chimique du HAP. La formule HAP est fortement influencée par les substitutions ou les lacunes ; des défauts peuvent également exister, aboutissant à une hydroxyapatite déficiente. Cette possibilité de substitution, notamment par des lacunes, permet l'existence d'hydroxyapatite non stœchiométrique, qui se caractérise par la présence de lacunes dans le site cationique et OH^- [10].

Les tissus durs, tels que les os et les dents, sont des composites organo-céramiques avec une microstructure très compliquée. L'HAP est l'un des phosphates de calcium les plus couramment utilisés dans la fabrication d'implants car sa composition est la plus proche à la phase minérale de l'os, représentant 50 % de la masse et 70 % du volume [11, 12, 13]. Même si l'HAP possède de bonnes propriétés en tant que biomatériau, telles que la biocompatibilité, la bioactivité, l'ostéo-conductivité et le contact direct avec l'os, sa fragilité, sa faible résistance et sa résistance à la fatigue limitent considérablement son application en orthopédie [14, 15].

Les usages médicaux sont limités aux petits implants non chargés mécaniquement, aux poudres, revêtements et implants poreux non chargés mécaniquement [16]. Le HA maintient l'intégrité mécanique du dispositif métallique de la prothèse ou de l'implant sous forme de couches minces (films) ou de revêtements. En raison de sa haute bioactivité, le HA favorise la croissance du tissu osseux naturel sur les prothèses et contribue à l'adhésion et à la prolifération des cellules osseuses [17].

I.2.3. Le phosphate tricalcique

Le TCP a un rapport atomique Ca/P de 1,50. Il peut être trouvé sous une variété de formes, y compris amorphe, apatitique, cristallisé β ou α [17].

I.2.3.1. Le phosphate tricalcique amorphe (TCPam)

Le TCPam ($\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$) est une phase de transition qui se produit lors de la précipitation d'apatites déficientes. Il peut être réalisé de différentes manières, notamment en milieu aqueux avec hydrolyse de brushite (DCPD) [18], ou à double décomposition ou double décomposition en milieu hydroalcoolique. Le TCPam se distingue par la diffraction des rayons X par un large halo qui correspond à un produit amorphe [19, 20, 21].

I.2.3.2. Le phosphate tricalcique apatitique (TCPa)

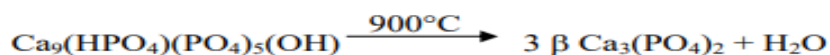
Le TCPa est la forme cristallisée du TCPam à basse température. Il a une structure différente puisqu'il produit une hydrolyse interne d'un groupement PO_4^{3-} lors de la cristallisation. Il se forme alors le composé de formule $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ [22].

Le TCPa se distingue par un spectre infrarouge qui correspond à un déficit en apatite. En effet, alors que les bandes de vibrations des groupements PO_4^{3-} trouvés en milieu apatitique sont présentes, une bande supplémentaire à le HA, est observée à 875 cm^{-1} , est caractéristique des groupements HPO_4^{2-} trouvés dans les apatites déficientes. Son diagramme DRX montre une apatite mal cristallisée [17].

I.2.3.3 Les phosphates tricalciques α et β (α et β -TCP)

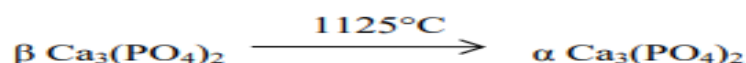
Les TCP α et β sont des phosphates tricalciques anhydres obtenus par calcination de PTCa. [23, 20]. Les formes α et β sont deux formes cristallines distinctes dont la stabilité est déterminée par la température de chauffage [17].

Le β -TCP est couramment utilisé dans la production de céramiques, qui sont actuellement un substitut privilégié aux matériaux osseux [17]. Il est obtenu par chauffage à 900°C :



Il présente une structure rhomboédrique (groupe spatial R3c) et les paramètres cristallins suivants (JCPDS n°9-169) : $a = 10,429 \text{ \AA}$; $c = 37,380 \text{ \AA}$ [24].

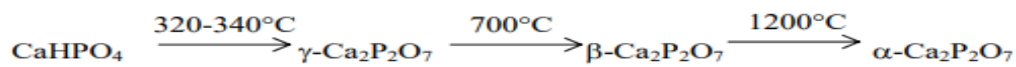
Le α -TCP est utilisé comme composant de minéraux orthopédiques. Il est obtenu par chauffage à 1125°C du β -TCP suivi d'une trempe dans l'azote liquide [17] :



Il est également possible de le fabriquer en chauffant le TCP amorphe à 600 °C. Le α -TCP cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace P21/a), avec des paramètres cristallins de $a = 15,22 \text{ \AA}$, $b = 20,71 \text{ \AA}$ et $c = 9,11 \text{ \AA}$ [25].

I.2.4. les pyrophosphates de calcium

Le pyrophosphate de calcium se caractérise par un rapport Ca/P de 1 et se présente sous trois formes allotropiques : α , β , γ , qui sont formées par la condensation d'orthophosphates, notamment la monétite (CaHPO_4). Le chauffage la monétite est la méthode la plus courante pour le synthétiser [17].



I.3. Les apatites

L'Apatite est une espèce minérale que le géologue allemand A.G.Werner a créée et nommée pour la première fois (1750-1817), dans 1786 de la Grèce antique (apatao) que signifie tromper ou duper [26]. Ces minéraux et leurs analogues synthétiques constituent une catégorie composite et la forme cristalline la plus commune de phosphates de calcium, qui intéressent une grande partie des branches industrielles et des disciplines scientifiques. Depuis, l'apatite (Fluor apatite) est le minerai de phosphate le plus abondant, les roches qui en contiennent étant une source importante de phosphore inorganique [27].

I.3.1. Classification des apatites

Selon la classification adoptée par l'International Mineralogy Association (IMA), les minéraux sont répartis en 10 classes de minéraux, l'apatite de la classe Phosphates, arséniate et vanadates [28]. Les minéraux phosphatés se distinguent par la présence de groupes anioniques encombrants $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$ ou $[\text{VO}_4]^{3-}$.

En réalité, dans la nature, l'apatite existe sous deux formes physiques qui diffèrent selon leur environnement d'entraînement. Les apatites des roches ignées et métamorphiques sont essentiellement des fluorapatites parfaitement cristallisées. D'un autre côté, les apatites des milieux sédimentaires sont microcristallines et significativement différentes des apatites des roches ignées, principalement parce qu'elles sont carbonées (dahllites et francolite) [1, 29].

I.3.2. Super-groupe de l'apatite

L'apatite minérale $(Ca(I)_4Ca(II)_6(PO_4)_6Y_2)$ est le chef d'un groupe de minéraux isostructuraux (Tableau I.2) de formule générale : $(Me(I)_4Me(II)_6(XO_4)_6Y_2)$, où Me(I) et Me(II) sont des grands cations divalents, X est un élément métallique ou métalloïde qui forme le groupement trivalent anionique fortement apparenté $(XO_4)_3$, et Y l'anion monovalent est une halogénure, un oxyanion, ou une petite molécule polaire (OH^- , F^- , Cl^- , ...). Dont où le calcium est remplacé par le strontium, le cérium, le manganèse, l'yttrium, le phosphore est remplacé par l'arsenic, le vanadium, le soufre, le silicium... pour produire (pyromorphite, vanadinite, mimétite, fluorellestadite, etc.) [30].

Tableau I.2 : Les minéraux appartenant au super-groupe de l'apatite [31].

Mineral name	Composition ²	Mineral name	Composition
Apatite group			
Fluorapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	Caracolite	$Na_4(Pb_4Na_2)(SO_4)_6Cl_2$
Chlorapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	Aiolusite	$Na_4(Na_4Bi_2)(SO_4)_6Cl_2$
Chlorapatite- M^3	$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	Belovite group	
Hydroxylapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Fluorcapthite	$Sr_7Ca_7Ca_6(PO_4)_6F_2$
Hydroxylapatite- M	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Fluorstrophite	$Sr_2Ca_2Sr_6(PO_4)_6F_2$
Svabite	$Ca_{10}(AsO_4)_6F_2$	Deloneite	$(Ca,Na,RE,Sr)_{10}(PO_4)_6F(OH)^1$
Turneaurevite	$Ca_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	Belovite-(Ce)	$(Na_2Ce_2)Sr_6(PO_4)_6F_2$
Johnbaumite	$Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$	Belovite-(La)	$(Na_2La_2)Sr_6(PO_4)_6F_2$
Johnbaumite- M	$Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$	Kuannersuite-(Ce)	$Na_2Ce_2Ba_6(PO_4)_6FCl$
Stronadelphite	$Sr_{10}(PO_4)_6F_2$	Britholite group	
Pyromorphite	$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$	Britholite-(Ce)	$(Ce,Ca)_{10}(SiO_4)_6(OH)_2$
Mimétite	$Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	Britholite-(Y)	$(Y,Ca)_{10}(SiO_4)_6(OH)_2$
Mimétite- M	$Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$	Fluorbritholite-(Ce)	$(Ce,Ca)_{10}(SiO_4)_6F_2$
Alforsite	$Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2$	Fluorbritholite-(Y)	$(Y,Ca)_{10}(SiO_4)_6F_2$
Vanadinite	$Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$	Fluorcalciobritholite-(Y)	$(Ca,RE)_{10}(SiO_4,PO_4)_6F_2$
Hedyphane group			
Hedyphane	$Ca_4Pb_6(AsO_4)_6Cl_2$	Tritomite-(Ce)	$Ce_{10}(SiO_4,BO_4)_6(O,OH)_2$
Phosphohedyphane	$Ca_4Pb_6(PO_4)_6Cl_2$	Tritomite-(Y)	$Y_{10}(SiO_4,BO_4)_6(O,OH,F)_2$
Fluorphosphohedyphane	$Ca_4Pb_6(PO_4)_6F_2$	Ellestadite group	
Morelandite	$Ca_4Ba_6(AsO_4)_6Cl_2$	Hydroxyllellstadite	$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_3)_3(OH)_2$
Cesanite	$Ca_4Na_6(SO_4)_6(OH)_2$	Fluorellestadite	$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_3)_3F_2$
		Mattheddleite	$Pb_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$

I.4. Structure cristallographique de l'hydroxyapatite

La fluorapatite de forme idéale $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ est la forme apatitique la plus connue ; lorsque les ions fluor de la fluorapatite sont remplacés par des ions OH^- , il se forme de l'hydroxyapatite, avec une maille cristalline contenant le motif $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [10].

L'hydroxyapatite fait partie de la famille des orthophosphates de calcium. Elle cristallise sous une forme hexagonale du groupe spatial $P6_3/m$ des paramètres cristallographiques sont $a_0=b_0=9,418 (\pm 0,003) \text{ \AA}$, $c=6,883 (\pm 0,003) \text{ \AA}$. tel qu'il représenté dans la (figure I.1) [9, 32].

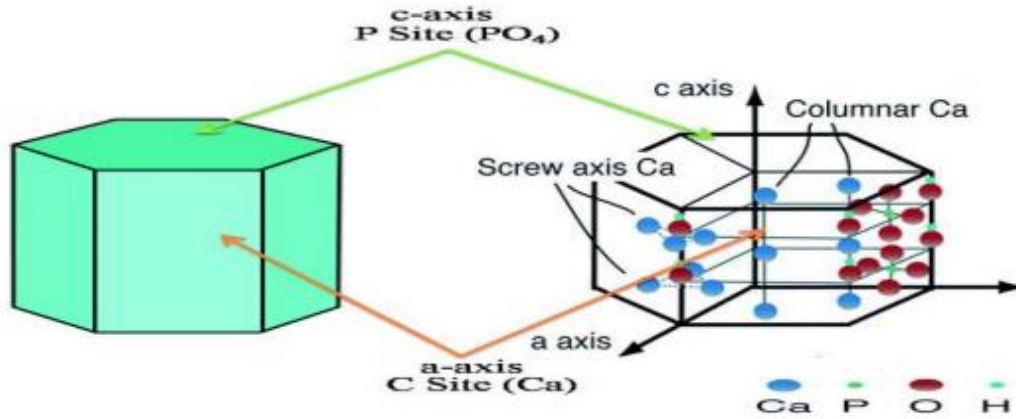


Figure I.1 : Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite.

La forme hexagonale existe depuis un certain temps [33]. Auparavant, une forme monoclinique a été décrite, dans laquelle le squelette de l'apatite (Figure I.2) est formé de deux couches horizontales de tétraèdres PO_4 , situées à $z=1/4$ et $z=3/4$, avec deux atomes d'oxygène dans le plan horizontal et les deux autres sur un axe parallèle à l'axe c . Perpendiculairement à ces 2 couches, deux types de tunnels apparaissent [34, 17]:

- ✓ La première forme correspond à l'axe ternaire de la structure ; ce type de tunnel noté Ca(I) se trouve sur chaque cellule élémentaire, et chaque tunnel contient deux atomes de calcium.
- ✓ Le deuxième type noté Ca(II) correspond à l'axe de symétrie hélicoïdal d'ordre 6 situé aux sommets de la maille élémentaire ; les parois du tunnel sont constituées d'atomes d'oxygène ou de calcium, et elles contiennent également les groupements OH^- .

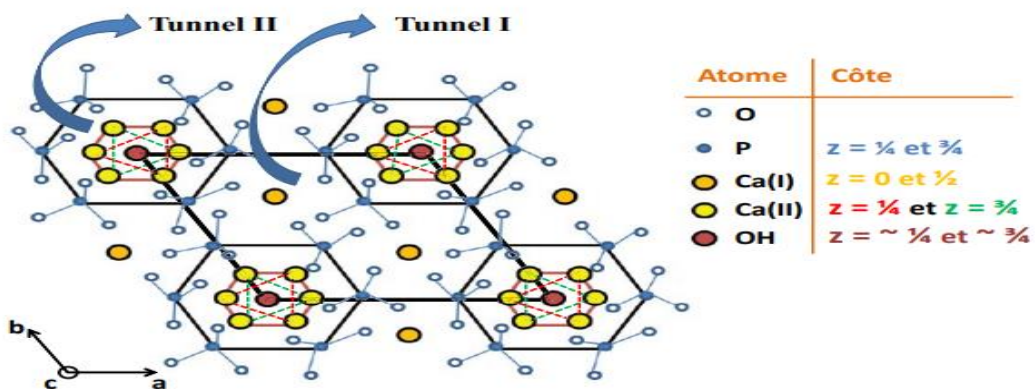


Figure I.2 : Projection structurale de la maille hexagonale de l'apatite selon le plan (001).

L'une des caractéristiques structurales de l' HAP est la présence de deux sites calciques distincts, désignés Ca(I) et Ca(II). Les sites Ca(I) sont hexacoordinés avec l'oxygène avec l'oxygène dérivé uniquement des groupements phosphate (3 PO₄ se rapprochent d'une arête (2 atomes d'oxygène) et 3 PO₄ se rapprochent d'un sommet (1 seul atome d'oxygène)). Par contre, les sites Ca(II) sont coordonnés avec 7 oxygènes (pseudo bipyramide à base pentagonale), dont un est un groupement hydroxyle (1 PO₄ se rapproche d'une arête, 4 PO₄ se rapprochent d'un sommet, et 1 hydroxyle (OH) est à proximité immédiat) [35, 36]. Cet environnement des atomes de calcium est représenté dans la figure suivant :

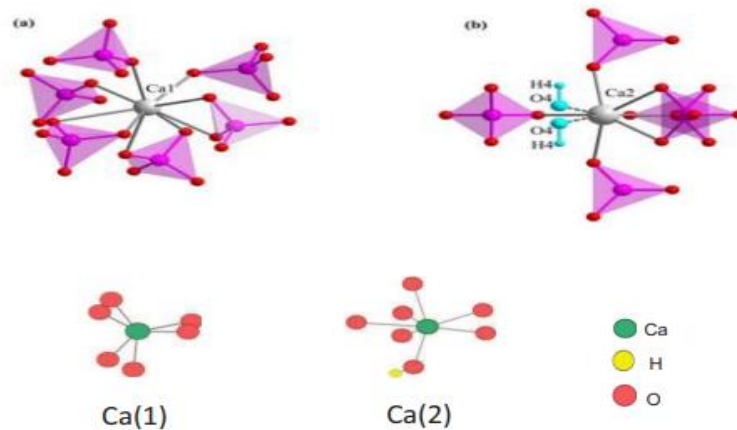


Figure I.3 : Environnement des atomes de calcium site Ca(I) (a) et site Ca(II) (b) dans la structure de l'HAP [37].

Les atomes de calcium créent des triangles équilatéraux avec leurs plans parallèles entre eux, formant le tunnel. La distance entre deux plans consécutifs est d'environ 6,5 nm. Les ions hydroxyles se trouvent au centre des triangles et sont orientés avec l'atome d'hydrogène dans la direction de l'axe c. Cette forme de tunnel a un diamètre beaucoup plus important que le premier et confère à l'apatite des propriétés d'échange ionique, notamment pour les ions OH⁻ et F⁻, ainsi que la capacité de stocker de petites molécules comme O₂ et H₂O, représenté dans la figure I.4 [38, 39, 40].

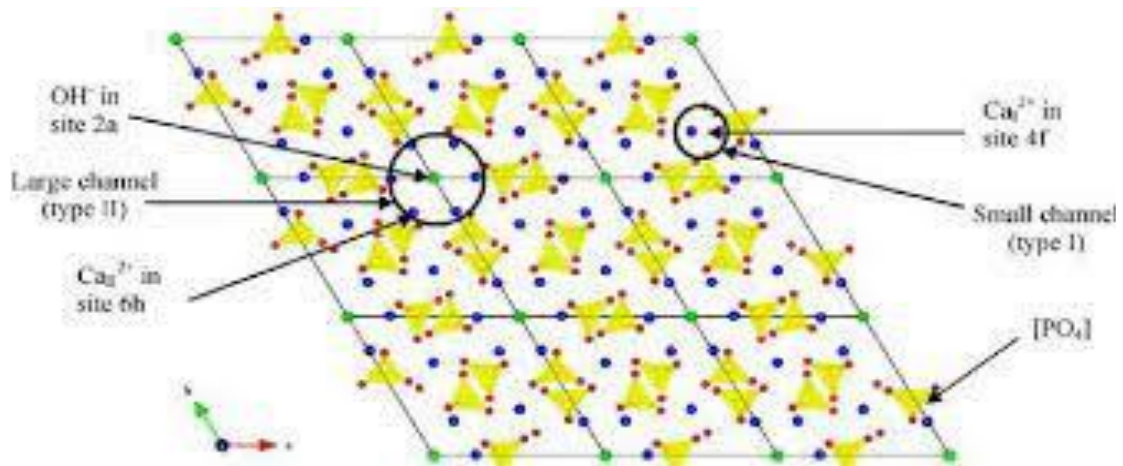


Figure I.4 : Projection de la structure d'hydroxyapatite selon l'axe c.

I.5. La substitution de l'hydroxyapatite

Du fait de leur structure unique, les apatites peuvent accueillir un grand nombre d'éléments de substitution dans leur réseau cristallin, avec des compositions très variées [41].

Les substitutions les plus courantes sont le carbonate, le fluorure et le chlorure, qui remplacent tous les groupes hydroxyle [42]. Le réseau apatitique est extrêmement adaptable, ce qui lui permet d'accepter à la fois des substitutions anioniques et cationiques [3].

En conséquence, l'une des principales caractéristiques de la structure apatitique est l'incorporation d'un grand nombre de substitutions qui laissent inchangée la structure cristallographique [43]. Au niveau atomique, les remplacements d'ions modifient les paramètres de la maille de la structure apatitique, que ce soit en créant des lacunes et/ou pour des raisons d'encombrement stériques. À plus grande échelle, les substitutions entraînent une diminution de la cristallinité, une diminution de la stabilité thermique et une augmentation de la solubilité [3].

I.5.1. Substitution du calcium

La présence de deux tunnels offre à l'apatite des possibilités de remplacement supplémentaires tout en conservant sa structure. L'ion M peut être facilement remplacé par d'autres cations dont la taille et la charge diffèrent de celles de M (monovalents, bivalents et trivalents). [44] Du fait que la distribution des emplacements des ions calcium (Ca I et Ca II) n'est pas équivalente, l'ion Ca^{2+} du rayonnement ionisé 0,99 Å peut être complètement remplacé ou les apatites 23 peuvent être partiellement remplacées. Ce remplacement des ions calcium nécessite de compensation de charges [9].

I.5.2. Substitution du phosphore

L'ion phosphore P^{5+} a un rayon ionique de 0,31 Å et peut être remplacé par des cations de rayon ionique allant de 0,26 Å à 0,53 Å. Les ions PO_4^{-3} peuvent être partiellement ou totalement remplacés par des groupements divalents, trivalents ou tétravalents [45].

Comme les ions de PO_4^{-3} constituent le squelette de la structure de base du réseau, le degré de charge en phosphore (+V) reste constant quelles que soient les substitutions [9]. Ceci nécessite une limitation du nombre de sites cristallographiques, ainsi que l'absence de lacunes dans les sites de ces groupements, contrairement aux autres sites de structure apatitique. Malgré la stœchiométrie engendrée par de nombreuses substitutions, les sites de PO_4^{-3} sont toujours saturés au nombre de six par maille [3].

I.5.3. Substitution du fluor

Le fluor peut être utilisé pour remplacer les ions halogénures, les groupes hydroxyle, les groupes bivalents et les lacunes [46]. Lorsqu'un substitut fluoré a un rayonnement plus élevé, il n'occupe pas toujours la même place (les anions Y^- sont répartis le long de l'axe de ces tunnels, et leur emplacement varie selon leur nature) [47].

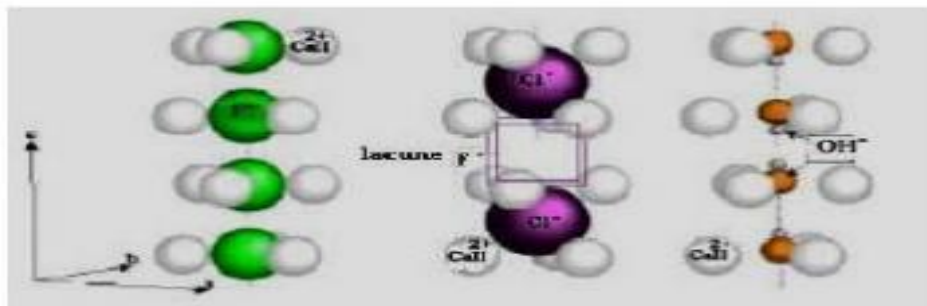


Figure I.5 : Localisation des ions OH^- , F^- et des lacunes au sein du réseau apatitique.

Les apatites lacunaires sont bien connues, en particulier celles dans lesquelles les défauts sont principalement en position fluor. La création de ces défauts peut être plus ou moins pertinente, notamment dans les propriétés électriques, catalytiques et d'adsorption. En général, il existe plusieurs types de substitutions qui peuvent être faites [9] :

- La substitution d'un ion par un autre de taille similaire mais avec une charge différente. Les paramètres cristallins ne sont pas modifiés par cette substitution.
- Le remplacement d'un ion par un autre de même charge mais de taille différente entraîne une distorsion du réseau cristallin et, par conséquent, une modification des paramètres de la maille.

- Substitution d'un ion par un autre de taille et de charge différentes. Une compensation de charge est nécessaire pour cette forme de substitution, qui peut être réalisée par une substitution couplée ou la création de lacunes.

La substitution d'ions de valence identiques aux ions M, XO et Y peut être complète, cependant l'intégration d'ions de valence différents est limitée et nécessite une compensation de charge pour maintenir l'électroneutralité de la structure. Ceci est accompli par une série de substitutions couplées ou la création de lacunes cationiques (sites M) et/ou anioniques (sites Y) [47, 48].

Ces différentes substitutions sont fréquemment couplées pour maintenir l'électroneutralité de la structure apatitique. Néanmoins, les ions substitués étant rarement de même taille, ils peuvent provoquer des variations des paramètres de maille [49]. Les propriétés physico-chimiques de l'apatite (cristallinité, stabilité thermique et solubilité) peuvent être considérablement modifiées par divers substituts de l'apatite [50].

I.6. Origine des apatites

Il existe deux types de sources d'apatite : l'une obtenue à partir de sources biologiques et l'autre obtenue à partir des dépôts minéraux

I.6.1. Source biologique

Les tissus osseux naturels peuvent être assimilés à un matériau « composite » constitué de fibres organiques noyées dans une matrice minérale identifiée comme un phosphate d'apatite de calcium poly - substitué [51].

La répartition en masse des deux phases dans le tissu varie selon la partie du corps étudiée, conduisant à distinguer deux types de tissus osseux : l'os et la dent [52] :

- ❖ L'os naturel : La composition massique moyenne d'un os naturel est de 60 % de phase minérale, 15 % de phase organique et 25 % d'eau.
- ❖ La dent : C'est le deuxième tissu le plus durable de l'organisme, composé en masse de 75% de phase minérale, 20% de phase organique et 5% d'eau.

I.6.2. Source Naturelle

L'apatite naturelle se trouve le plus souvent dans les dépôts secondaires et les roches métamorphiques (roches sédimentaires et magmatiques). Les apatites sont des minéraux

secondaires que l'on peut trouver à l'état naturel, mais leur concentration est insuffisante pour un usage industriel. Divers précurseurs, tels que les nitrates de calcium, les carbonates, la chaux et les produits à base de phosphore, ont été utilisés pour répondre au besoin industriel. Le coût élevé de ces produits a incité les chercheurs à rechercher des alternatives naturelles telles que les coquilles d'œufs, les coquillages et le corail comme source de calcium [51].

I.7. Méthodes de synthèses

La synthèse de l'hydroxyapatite se fait généralement par précipitation dans des conditions élémentaires, puis par frittage à une température supérieure à 1000 °C.

Plusieurs voies de synthèse majeures sont utilisées pour la préparation d'apatites, on peut en citer : La voie aqueuse (humide), la voie hydrothermale, la voie sol-gel, synthèse par précipitation, la voie sèche, la voie des ciments.

I.7.1. Synthèse par voie aqueuse

La synthèse des apatites par voie humide (aqueuse) est la méthode la plus utilisée ; Cette voie de synthèse regroupe plusieurs méthodes, nous citons les plus répandues : la méthode de l'hydrothermale, de la précipitation et du sol –gel [47].

I.7.1.1. Synthèse par voie hydrothermale

Les réactions hydrothermiques peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques en circuit fermé, en présence d'un solvant au-delà de sa température d'ébullition. [53] d'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition ...) [54].

La synthèse d'hydroxyapatite par la voie hydrothermale consiste des réactions acido-basiques entre des phosphates de calcium à caractère acide et des phosphates de calcium à caractère basique durant 45 heures à une température basse de 200°C cela conduit à une phase unique qui est l'hydroxyapatite [55].

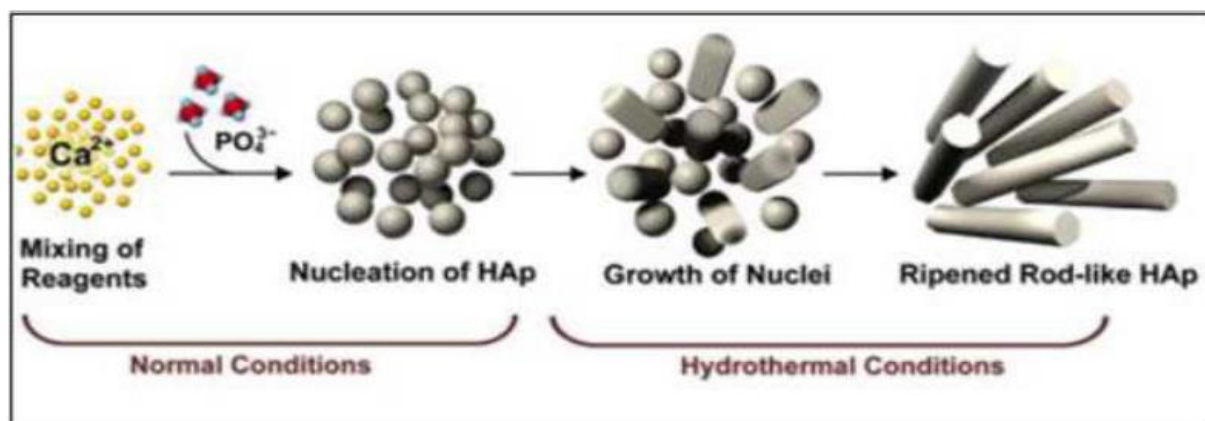


Figure I.6 : Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode hydrothermale [56].

I.7.1.2. Synthèse par voie sol-gel

Le processus sol-gel est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelmen, qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [57].

Le procédé sol-gel est un procédé dit de chimie douce, qui repose sur un mécanisme de réaction contrôlée en solution et généralement à température de chambre. Ces mécanismes reposent sur la conversion de solutions liquides (sols) en matériaux solides (gels secs appelés xérogels) par un processus de polymérisation inorganique. Ce processus a un grand potentiel car il peut produire une grande variété de formes de matériaux, des nanoparticules au verre en vrac et aux films minces [56].

La méthode sol-gel est une méthode efficace pour synthétiser HAP car elle a le potentiel de contrôler étroitement les paramètres du processus. Cette méthode fournit un mélange de calcium et de phosphore au niveau moléculaire qui peut améliorer les produits chimiques dans HAP. Les matériaux HAP synthétisés par le procédé sol-gel se sont avérés efficaces pour améliorer le contact et la stabilité à l'interface osseuse artificielle naturelle dans des environnements *in vitro* et *in vivo*. De nombreuses combinaisons de précurseurs de calcium et de phosphore ont été utilisées dans la synthèse de HAP sol-gel. Encore une fois, l'activité chimique et la température requise pour former la structure d'apatite dépendent en grande partie de la nature chimique des précurseurs [58].

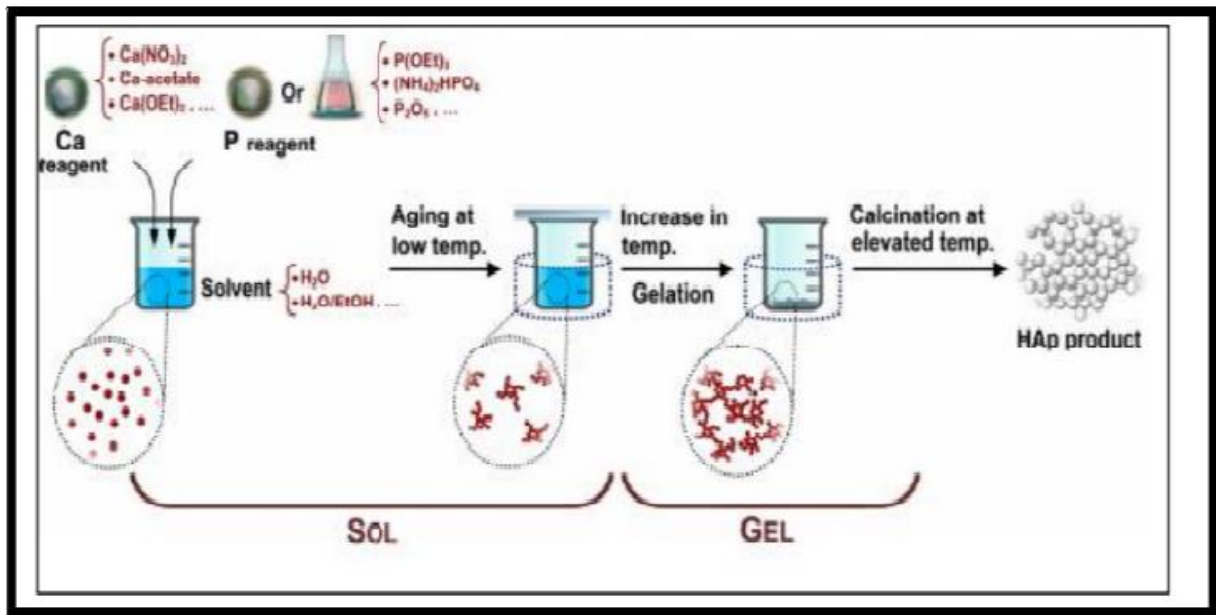


Figure I.7 : Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode sol-gel [58].

I.7.1.3. Synthèse par précipitation

La méthode de précipitation (précipitation chimique humide) [59, 58] est largement utilisée dans la méthode humide en raison de sa simplicité.

La technique de synthèse de HAP la plus courante et la plus étudiée est la technique de précipitation. Cette technique est également connue sous le nom de précipitation humide ou précipitation chimique. Contrairement à d'autres techniques, cette technique est souvent choisie pour la synthèse de HAP. En effet, la technologie de précipitation qui n'utilise pas de solvants organiques peut produire une quantité relativement importante de HAP à un coût raisonnable [60].

Il existe deux approches de synthèse : la précipitation par double décomposition et par neutralisation de l'acide orthophosphorique.

Dans le cas de l'hydroxyapatite synthétisée par précipitation chimique, de nombreux processus tels que la température de synthèse, la concentration initiale des réactifs impliqués dans la réaction de la réaction de synthèse, la température ambiante, etc., sont nécessaires pour obtenir un produit caractérisé par une pureté et une cristallinité élevée. Sur les paramètres. Le PH de la réaction, la vitesse d'ajout d'acide, la vitesse d'agitation du produit de réaction et les conditions de traitement thermique [61] appliquées sous forme de poudre d'hydroxyapatite sèche induisent une précipitation rapide des nanoparticules [62], selon les réactions suivantes :

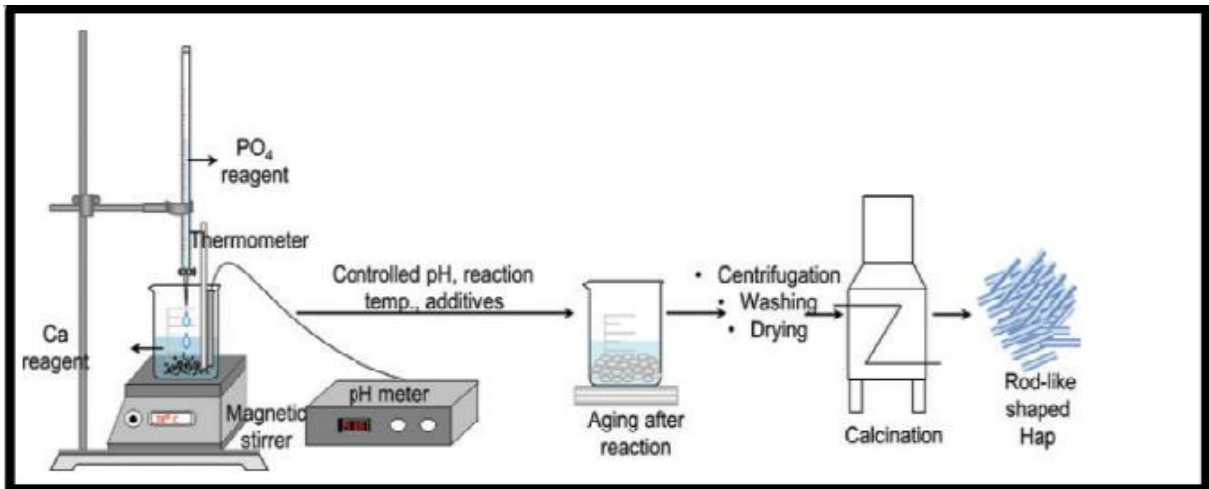
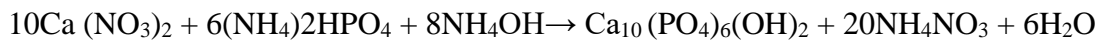
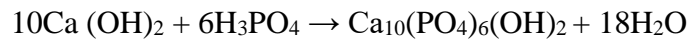


Figure I.8 : Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode de précipitation [58].

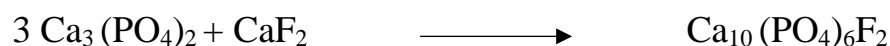
I.7.2. Synthèse par voie sèche

La voie sèche ne nécessite pas de solvant. Il convient de noter que les propriétés de la poudre du matériau ainsi synthétisé ne dépendent pas des facteurs de procédé. Cette méthode ne nécessite pas un contrôle précis des conditions opératoires adaptées à la production de poudre à grande échelle [63, 64].

Les procédés secs comprennent les procédés solide-solide. Ce dernier consiste à mélanger divers sels de calcium et de phosphate dans des rapports stœchiométriques. L'homogénéité des réactifs est nécessaire pour obtenir une réaction complète. L'inconvénient de ce procédé est qu'il en résulte une poudre non uniforme avec des formes irrégulières. Selon la littérature, la formation des HAP nécessite l'ajout de nombreux additifs tels que les dits «régulateurs » comme l'EDTA et les polymères pour leur conférer des propriétés structurales et morphologiques spécifiques [3].

Traditionnellement, l'apatite phosphatée est obtenue par voie sèche à des températures comprises entre 700 et 1000°C. Ainsi, le processus de fabrication implique généralement un chauffage.

Dans le cas de la fluorapatite phosphocalcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, la préparation est réalisée à partir d'un mélange de réactifs $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et CaF_2 en proportions stœchiométriques selon le schéma réactionnel suivant [3] :



Le traitement thermique s'effectue par paliers de 100°C à 900°C. La substitution du calcium par des ions monovalents est ainsi réalisée en douceur [3].

I.7.3. Synthèse à partir de sources biogéniques

L'HAP est produite partiellement ou par des organes biologiques en raison de sa similitude physico-chimique avec l'apatite osseuse humaine. Les biosources appartiennent généralement à des groupes comprenant l'extraction de minéraux à partir de déchets biologiques, la synthèse à partir de coquilles d'œufs, la synthèse à partir de l'exosquelette d'organismes marins, la synthèse à l'aide de biomolécules naturelles et la synthèse à l'aide de membranes biologiques.

L'extraction des déchets biologiques (principalement les os bovins, les écailles et les os de poissons) est la méthode la plus connue pour la préparation de l'HAP, ceci est un processus intéressant, non seulement en raison d'une caractéristique supérieure du matériau extraits ais aussi pour le rendement environnement et économique issu de la valorisation de ces déchets [65].

L'extraction de l'HAP à partir de bio-déchets nécessite un traitement thermique au préalable afin d'éliminer toute trace de matière organique. De par simple calcination [66].

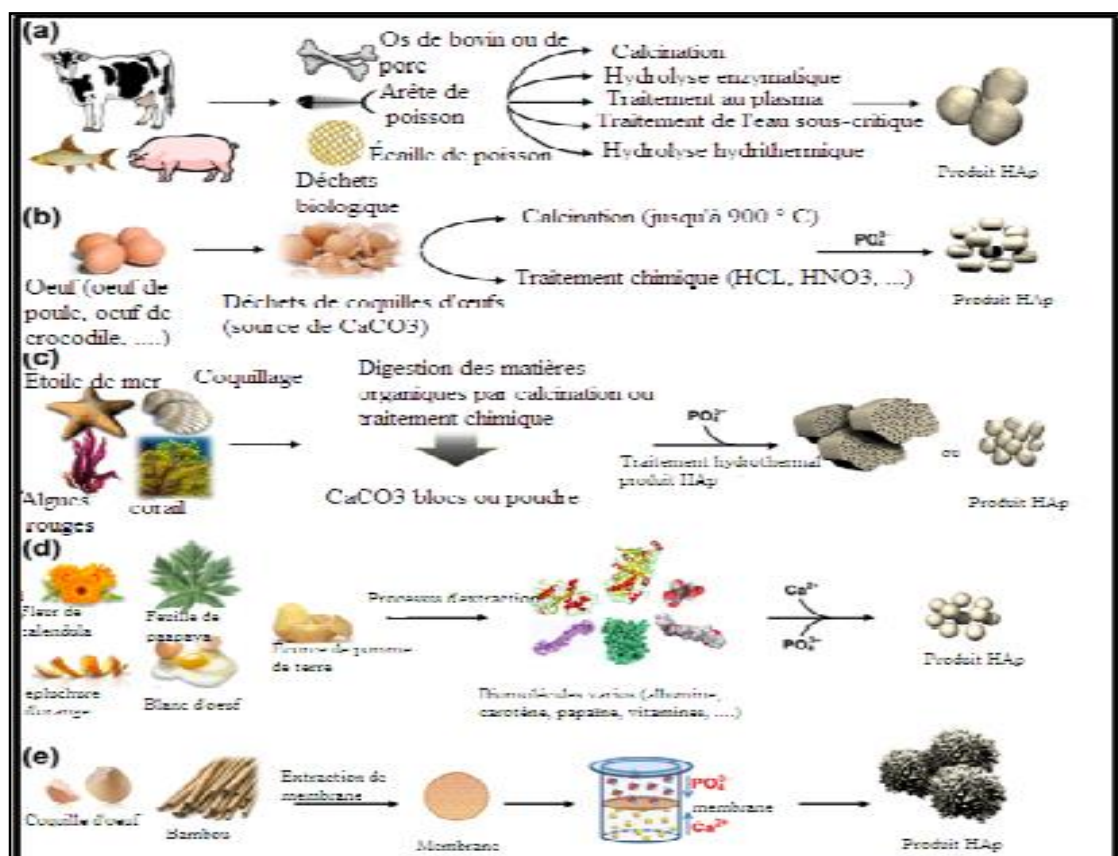


Figure I.9 : Préparation de HAP via des sources biogéniques [58].

- (a) extraction de minéraux issus de bio déchets.
- (b) synthèse à partir de coquilles.
- (c) synthèse à partir d'exosquelette d'organismes marins.
- (d) synthèse avec l'aide de biomolécules d'origine naturelle.
- (e) synthèse à l'aide de biomembranes.

I.8. Caractérisation de l'hydroxyapatite

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour caractériser l'hydroxyapatite, notamment [50] :

- Le dosage des ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^- par absorption (flamme et four), spectroscopie UV-visible,...
- L'analyse thermogravimétrique (qui peut être couplée à la mesure du flux de chaleur, c'est-à-dire la calorimétrie) permet de déterminer la stabilité thermique des poudres, ainsi que la quantité et la nature des sous-produits contenues dans les poudres.
- La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton ^1H et, en particulier, ^31P .
- La morphologie des cristaux peut être visualisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).
- Mesure de la surface spécifique et les isothermes par le biais du BET.

Les deux méthodes les plus courantes pour valider la présence d'hydroxyapatite sont : la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) [67]. Il existe également un test supplémentaire pour détecter la relation moléculaire, qui est la fluorescence X (FX) [9].

I.8.1. Analyse par diffraction des rayons X

La première représentation de la diffraction des rayons X par un cristal, obtenue par Max Vonlaue et ses collaborateurs Friedrich et Knippng Munich en 1912, était la preuve directe de la structure périodique des milieux cristallisés [68].

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive pour déterminer les structures cristallines des métaux et alliages, des minéraux, des composés inorganiques, des liquides, des semi-conducteurs, des céramiques, des polymères et des matériaux organiques. Elle peut également obtenir des informations telles que la taille des cristaux, la composition chimique et l'orientation des cristaux [79, 70]. Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [71] :

- **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) à un échantillon argileux orienté ou non orienté. Le cristal reflète la lumière [72].

➤ Principe

Ces techniques reposent sur un ensemble de contrôle de l'intensité des rayons X tombant sur l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence et de diffusion, ainsi que de la polarisation et de la longueur d'onde ou de la puissance. L'état cristallin est défini par une distribution tri-périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette distribution ordonnée est constituée de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires $\{h, k, l\}$. Les distances interarticulaires sont comprises entre 0.15 \AA - 15 \AA et sont déterminées par la position et le diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Ce sont des constantes, caractéristiques du cristal, et peuvent être calculées par diffraction des rayons X [73].

Lorsqu'un X-faisceau rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde) interagit avec un solide (cristal) Chacune des familles d'atomes de plans circulaires diffracte une partie du faisceau incident sous la forme d'un rayon X de même longueur d'onde. Si les rayons diffusés sont en phase, l'intensité du rayon X sera visible et formera un faisceau diffracté [74, 75]. L'exigence de diffraction est satisfaite si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau de rayons X incident éclaire un jeu de plans $(h k l)$ sous un angle d'incidence satisfaisant à l'équation de Bragg, ce qui se traduit par une réflexion de Bragg [76].

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

Avec :

d_{hkl} : la distance interréticulaire.

n : l'ordre de la diffraction.

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

θ : angle d'incidence des rayons X sur la famille de plan.

(hkl) : famille de plans réticulaires.

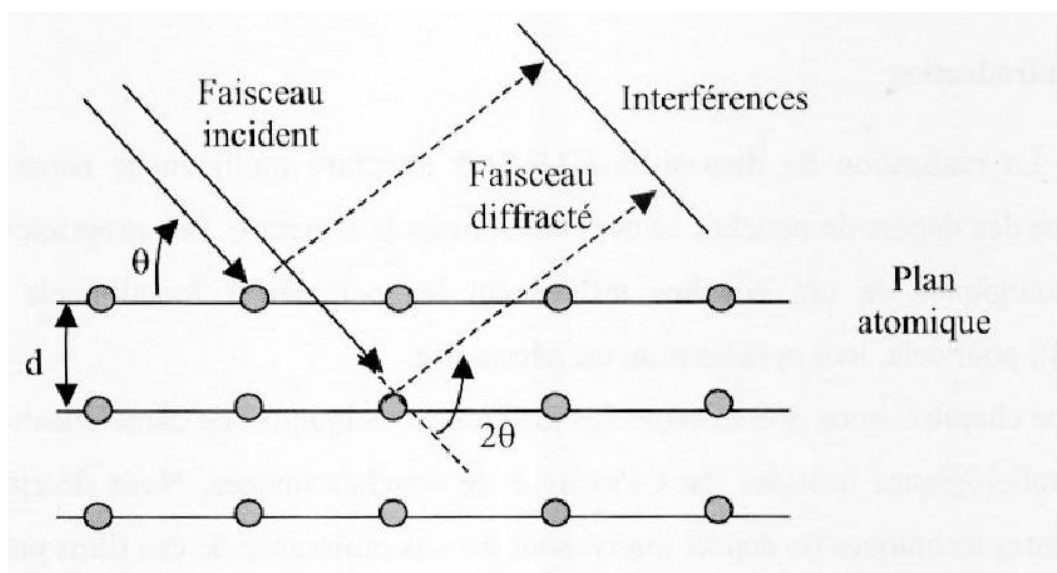


Figure I.10 : Principe de diffraction de rayons X (Condition de Bragg).

➤ L'analyse DRX d'hydroxyapatite

Le diffractogramme DRX d'une hydroxyapatite préparée commercialement par précipitation en solution aqueuse est représenté sur la figure I.11 (unités d'intensité arbitraires).

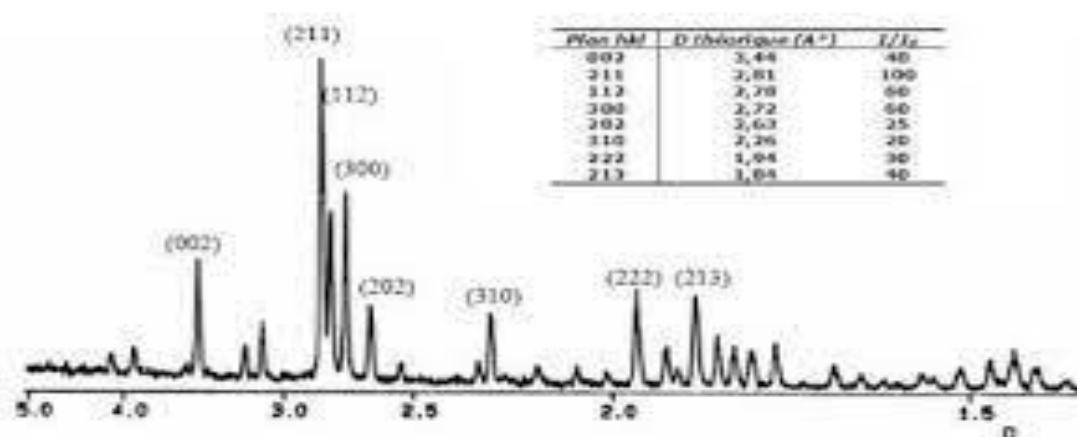


Figure I.11 : Diffractogramme de l'hydroxyapatite [67].

Tableau I.3 : Distances interréticulaires et intensités des principales raies DRX de l'hydroxyapatite [67].

d Théorique (Å)	I/I₀	Les plans (hkl)
3,44	40	002
2,81	100	211
2,78	60	112
2,72	60	300
2,63	25	202
2,26	20	310
1,94	30	222
1,84	40	213

I.8.2. Spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. L'idée de base de cette méthode est de calculer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de sa longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique [77].

Dans cette technique, L'énergie émise dans l'infrarouge fait vibrer les liaisons covalentes entre les atomes et les molécules. Car les forces de couplage entre les atomes de masses différentes sont différentes. Selon le terme, la vibration d'une liaison dans un matériau a un maximum d'absorption à une longueur d'onde [73] :

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

Avec :

c : vitesse de la lumière dans le vide.

μ : Masse réduite des vibrateurs.

f: constante de force de la liaison

Le domaine infrarouge est défini par des rayonnements avec un nombre d'ondes allant de 10 à 12500 cm⁻¹. Il peut être divisé en trois régions [55] :

- ❖ Proche infrarouge : 12500 cm⁻¹- 4000 cm⁻¹
- ❖ Infrarouge moyen : 4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹

❖ Infrarouge lointain : 10 cm^{-1} - 400 cm^{-1}

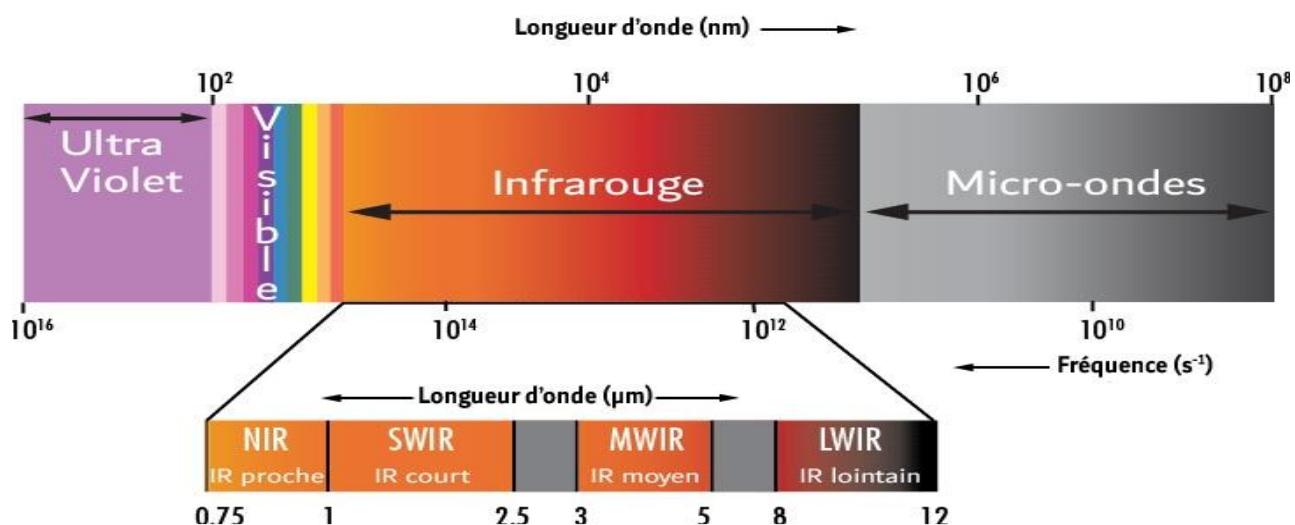


Figure I.12 : Les trois régions de domaine IR.

Cette technique peut être utilisée pour évaluer les caractéristiques quantitatives et qualitatives d'une substance. Elle peut également fournir des informations sur la symétrie moléculaire et les positions relatives des groupements actifs, ainsi que déterminer certaines caractéristiques à grande échelle telles que la constante de force et la longueur des liaisons atomiques, etc.... [78].

L'échantillon à examiner se présente sous forme de poudre. Celui-ci sera broyé en présence de KBr sec dans un mortier en agate pour produire un mélange, qui sera ensuite compressé pour faire une pastille transparente [79]. La pastille obtenue est délicatement fixée sur un support placé le long du trajet du faisceau infrarouge, dont le contact avec la substance entraîne une excitabilité vibrationnelle de la molécule, comme en témoigne l'apparition de bandes d'absorption [80].

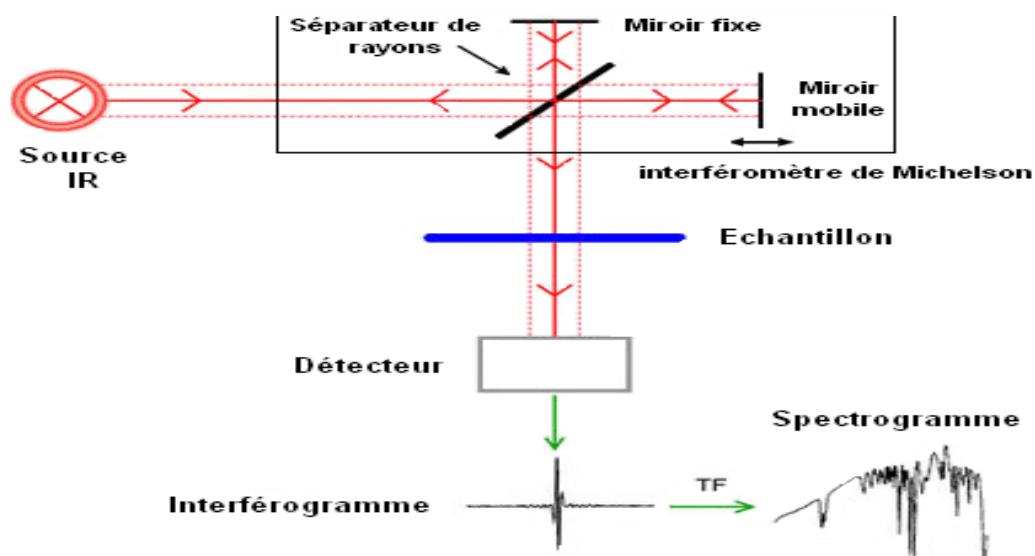


Figure I.13 : Principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

➤ Spectroscopie IR-TF d'hydroxyapatite

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié, et elle permet l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau grâce à la détection de vibrations caractérisées par des liaisons chimiques [81].

La vibration des groupements phosphate et des ions hydroxyde amène l'hydroxyapatite à absorber le rayonnement infrarouge. Le spectre IR d'une poudre de Ca-HA montre des bandes caractéristiques des groupements (OH^-) et (PO_4^{3-}) [82]. Ce spectre est représenté sur la (figure I.14).

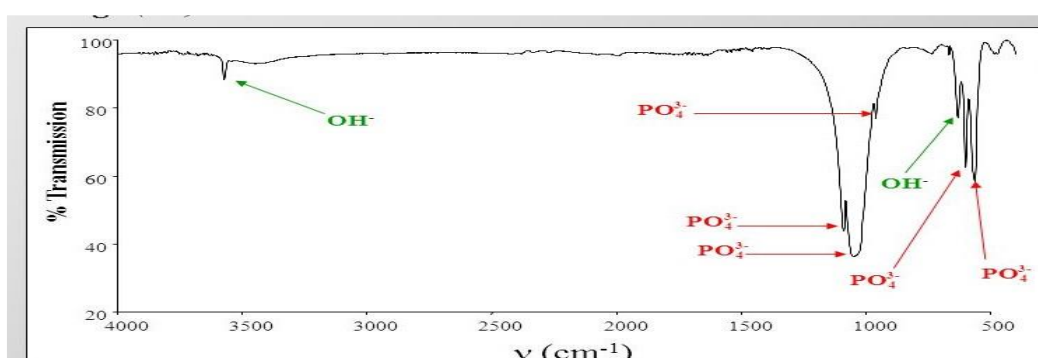


Figure I.14 : Spectre IR d'une Ca-HAP [33].

Le (tableau I.4) Suivant répertorie les positions des bandes caractéristiques des modes de vibration des groupements d'hydroxyapatite, ainsi que leurs intensités et attribution.

Tableau I.4 : Positions et intensités des bandes IR de HAP [83].

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

I.8.3. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Électron Microscopy (SEM, en anglais) est une technique d'observation capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon [84]. C'est l'une des techniques les plus puissantes pour examiner la microstructure des matériaux à base de ciment. De nombreux progrès ont été réalisés depuis la publication de la première surface de fracture imagée par microscopie électronique à balayage (MEB), notamment l'imagerie des sections polies par des électrons rétrodiffusés [85].

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse ; il peut fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un solide. Son grossissement peut varier de quelques unités à 50 000 ou 100 000 [86].

➤ Principe

Le concept de base du balayage est d'explorer la surface de l'échantillon [87]. Il consiste en un faisceau d'électrons primaires émis par un canon à électrons qui frappe la surface de l'échantillon à analyser, produisant en réponse un spectre de particules ou de radiations. Utilisant le principe des interactions électron-matière, l'analyse de ces particules par différents détecteurs permet de reconstruire une représentation (image) tridimensionnelle de la surface [88].

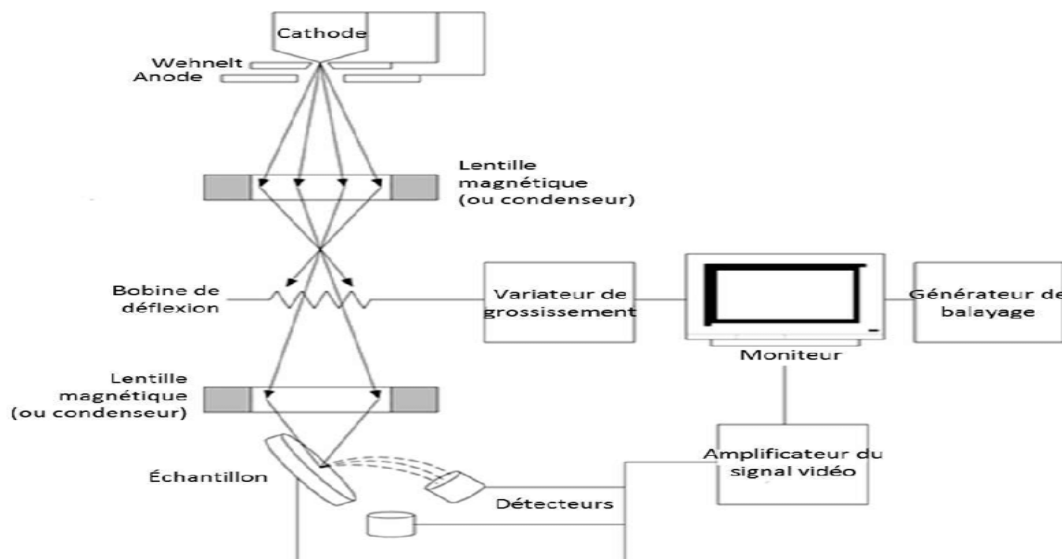


Figure I.15 : Principe du MEB.

I.8.4. Spectroscopie ultraviolet-visible UV-VIS

Dans les laboratoires, la spectroscopie d'absorption dans UV et visible est une technique courante. Elle est basée sur la capacité des molécules à absorber la lumière avec une longueur d'onde prédéterminée [89]. Le résultat est un ensemble de spectres d'émission ou d'absorption [90], qui ressemblent à des courbes d'absorption qui varient avec la longueur d'onde. Ces spectres sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à source lumineuse monochromatique, où le chromophore est l'endroit où la structure de l'élément étudié a la capacité d'absorber les photons UV ou visibles. Il se distingue par la longueur d'onde maximale absorbable (λ_{max}) et la plus grande capacité à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{max}) [91].

Le spectre UV visible va de 800 à 10 nm. Il est divisé en trois parties [92] :

- ✓ le visible : 800 nm - 400 nm.
- ✓ l'UV-proche : 400 nm - 200 nm.
- ✓ l'UV-lointain : 200 nm - 10 nm

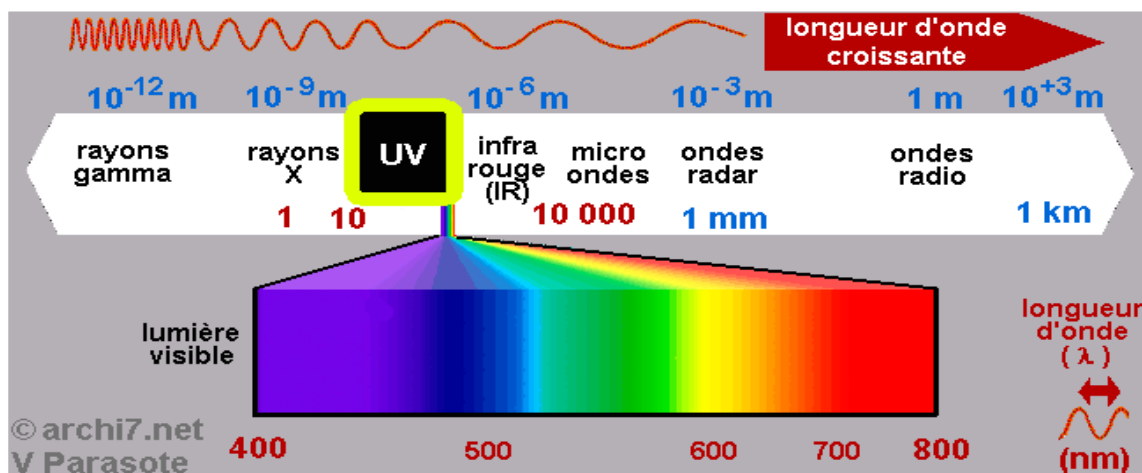


Figure I.16 : Domaine spectral de spectroscopie UV-visible.

➤ Principe

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des molécules d'ion ou d'atome dans les domaines énergétiques de l'ultraviolet (200- 400 nm) et du visible (400- 800 nm) se traduit par des transitions entre différents niveaux électroniques. Les énergies chimiques les plus pertinentes (environ 13000 à 50000 cm^{-1} , soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont libérées par des transitions électroniques UV-visible dans une molécule. L'ordre de grandeur des énergies appliquées est celui des énergies de liaison des molécules, et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaison [89].

Les transitions des électrons de valence d'un état fondamental (σ , p ou π) vers un état excitable (anti liante σ^* ou π^*) sont étudiées par spectroscopie UV-visible. Des changements de niveaux rotationnels et vibratoires accompagnent ces changements [93].

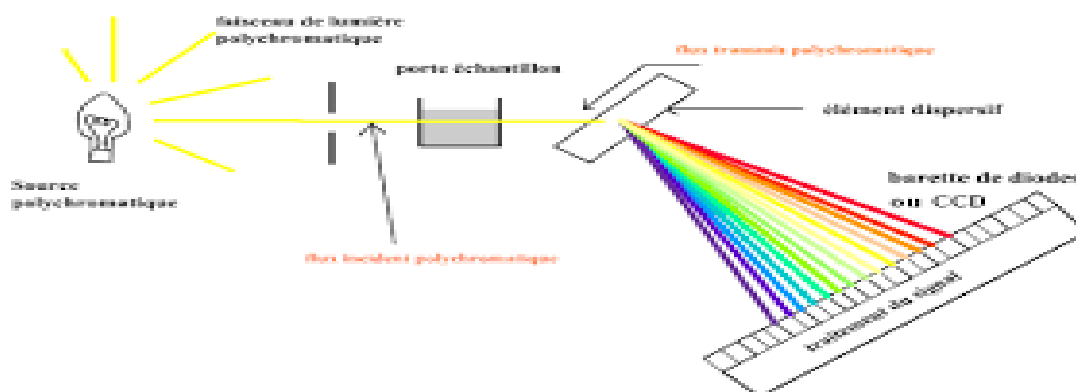


Figure I.17 : Principe de la spectrophotométrie UV-visible.

En fait, la quantité d'énergie absorbée lors d'une transition électronique est déterminée par la différence d'énergie entre les deux états, et donc par la longueur d'onde de la transition, selon la relation de Bohr [94] :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h \nu$$

Où : ΔE : différence d'énergie (J).

h : constante de Planck $6,62 \times 10^{-34}$ J s.

c : vitesse de la lumière 3.108 m/s.

λ : longueur d'onde (m).

ν : fréquence (s^{-1}).

➤ La loi de Beer-Lambert

En analyse quantitative, le domaine spectral de l'UV-Visible est largement utilisé. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique à différentes molécules en solution ou aux différentes formes que peut prendre une même molécule [2]. Qu'une lumière monochromatique traverse une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur I , la loi de Beer-Lambert stipule que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du chemin optique (l'épaisseur de la solution traversée par la lumière) pour une longueur d'onde λ donnée. Ce statut se lit comme suit :

$$A = \varepsilon I C$$

A : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ε : Coefficient d'extinction, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$).

C : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

I : Epaisseur de la cuve (cm).

La loi de Beer-Lambert ne peut être vérifiée que si les critères suivants sont respectés : lumière monochromatique, solutions très diluées et absence de réflexion, de diffusion ou de fluorescence du faisceau incident [95].

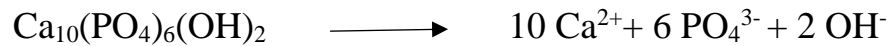
I.9. Propriétés physico-chimiques de l'HAP

I.9.1. Solubilité de l'hydroxyapatite

Les apatites peuvent participer préparées à haute instant : à eux base, du moins à instant inférieure à 1200°C, est connue. Cette base est obstinément dépendante de l'alliance de l'apatite [96].

La plupart des apatites naturelles sont des composés sédimentaires et sont donc relativement peu solubles. Le produit de solubilité est compris entre 10^{-117} et 10^{-115} pour l'hydroxyapatite et voisin de 10^{-121} pour la fluorapatite [97].

La solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation, appelée produit de solubilité, défini comme suit [9] :

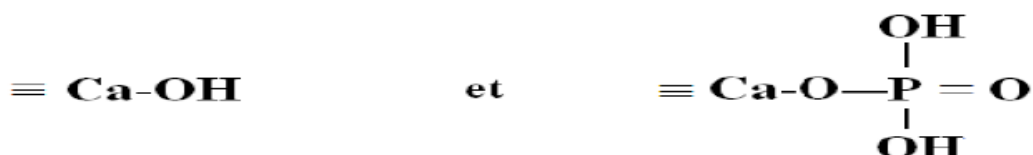
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^{10} [\text{PO}_4^{3-}]^6 [\text{OH}^-]^2 = 6,62 \cdot 10^{-126}.$$

La solubilité est contrôlée par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation, mais aussi par la balance acide/base des ions phosphate et calcium et le processus d'interface adsorption-désorption. En effet, l'hydroxyapatite au contact d'une solution aqueuse peut libérer ou immobiliser des quantités importantes d'ions calcium et phosphate avant d'atteindre un équilibre dissolution-précipitation [98, 99]. Ces ions contrôlent partiellement l'équilibre de la lyse et se sont révélés responsables de la lyse incohérente observée par certains auteurs [100,101]. La solubilité des HAP dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solution, cristallinité, etc.).

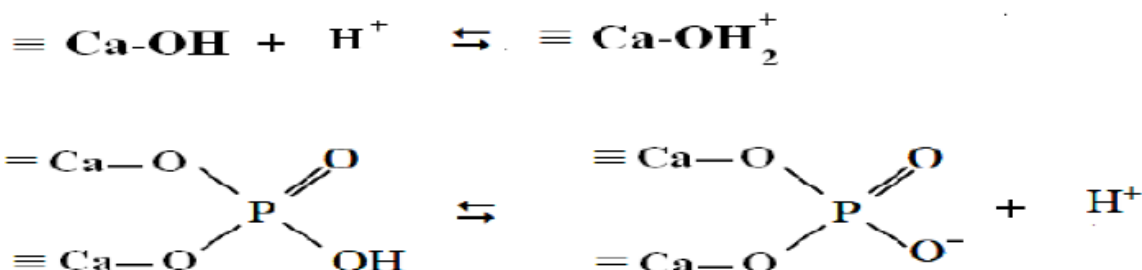
I.9.1.1. La surface de l'hydroxyapatite

L'étude de la surface d'une substance est très importante pour prédire sa réaction, sa capacité à interagir avec l'environnement et les propriétés atomiques (propriétés chimiques) de la surface. De plus, la taille des particules joue un rôle important dans l'obtention d'une bonne porosité.

Ce dernier, comme démontré par des mesures de potentiel zêta, par exemple, l'apatite a bien une charge de surface. Mais quelle est l'origine de cette charge de surface ? Sur la base de considérations cristallographiques utilisant des radiotraceurs ^{45}Ca et ^{32}P , des évaluations de la solubilité de l'hydroxyapatite et de la concentration en surface, plusieurs auteurs [102] suggèrent la présence des sites suivants :



Ces groupements peuvent adsorber ou libérer des ions H^+ selon les réactions suivantes :



I.9.1.2. Surface Spécifique

Dans la littérature, vous trouverez des surfaces spécifiques très différentes. Étant donné que le HAP est couramment utilisé sous forme cristalline, les poudres synthétiques sont calcinées à différentes températures pour augmenter la cristallinité et éliminer les impuretés. Cette calcination entraîne une diminution de la surface spécifique [103]. Les particules du matériau grossissent, limitant la présence de pores à la surface du solide et favorisant le phénomène de croissance particulaire par rapport à la nucléation [3].

Raynaud et al (2001) ont synthétisé des HAP par précipitation à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ avec des rapports atomiques Ca/P différents. On peut voir que plus le rapport Ca/P et la température de synthèse de la poudre augmentent, plus la surface spécifique diminue. Cette évolution est liée à la température de synthèse. Les données obtenues sont consignées dans le (tableau I.5) [104].

Tableau I.5 : Surfaces spécifiques en fonction de Ca/P [105].

Ca/P (rapport atomique)	Surface spécifique (m^2/g)	Composition à 1000°C (pourcentage massique)
$1,511 \pm 0,001$	60 ± 1	93% β -TCP + 7% Ca-HA
$1,535 \pm 0,004$	$47 \pm 0,5$	78% β -TCP + 22% Ca-HA
$1,631 \pm 0,004$	$68 \pm 1,5$	80% Ca-HA + 20% β -TCP
$1,643 \pm 0,003$	$62 \pm 1,5$	87% Ca-HA + 13% β -TCP
$1,655 \pm 0,002$	$62 \pm 1,5$	93,5% Ca-HA + 6,5% β -TCP
$1,663 \pm 0,001$	$59 \pm 1,5$	TCP
$1,667 (+0,005 ; -0,001)$	$58 \pm 1,5$	98% Ca-HA + 2% β -TCP
$1,71 \pm 0,01$	55 ± 1	> 99,5% Ca-HA 98,5 % Ca-HA + 1,5% CaO

I.9.3. Comportement thermique

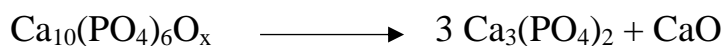
La stabilité à haute température de l'hydroxyapatite dépend du rapport atomique Ca/P initial ou plus généralement de sa composition mais également de la pression partielle de vapeur d'eau qui influence les réactions de décomposition à haute température [105].

Le cas $x=0$ correspond à la préparation de l'hydroxyapatite phosphocalcique. Les résultats, établis par de très nombreux auteurs sont bien connus. En fait quels que soient les produits de départ on sait que l'on obtient une hydroxyapatite à une température comprise entre 1000°C et 1200°C lorsque le mélange initial a pour rapport atomique $\text{Ca/P} = 1.67$. Pour obtenir une HA stœchiométrique et totalement hydroxylée, il est nécessaire de travailler sous pression de vapeur d'eau [17].

Au-dessus de 1200°C, même en présence de vapeur d'eau, on observe l'élimination d'eau formée par condensation des ions hydroxyle et formation de l'oxyhydroxyapatite, selon la réaction [17] :



Cette transformation est réversible et la cinétique de réaction est variable. Au-dessus de 1250°C la quantité d'ions OH^- diminue et l'on devrait obtenir l'oxyapatite pure $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$. A 1320°C intervient la décomposition thermique partielle de l'oxyapatite, avec la formation de α -TCP et de CaO :



Ces réactions sont réversibles et l'apatite décomposée à haute température peut être recomposée lors du refroidissement, pour autant que la vitesse de refroidissement soit assez lente [17].

I.10. Utilisation des apatites

L'hydroxyapatite a fait l'objet de nombreuses études en raison de ses propriétés physico-chimiques qui lui permettent d'être utilisée dans un large éventail d'applications [106].

I.10.1. Applications médicales

L'hydroxyapatite est largement utilisée dans les domaines médical et dentaire pour la reconstruction osseuse en raison de ses propriétés de bioactivité et de biocompatibilité [107, 108].

Elle est utilisée pour recouvrir les parties métalliques des prothèses d'écheveaux ou de genoux. Elle peut être utilisée comme substitut osseux, système de libération de principes actifs,

céramiques, ciments, et elle peut être utilisée comme granulés ou pièces macroporeuses pour le comblement en chirurgie réparatrice [109].

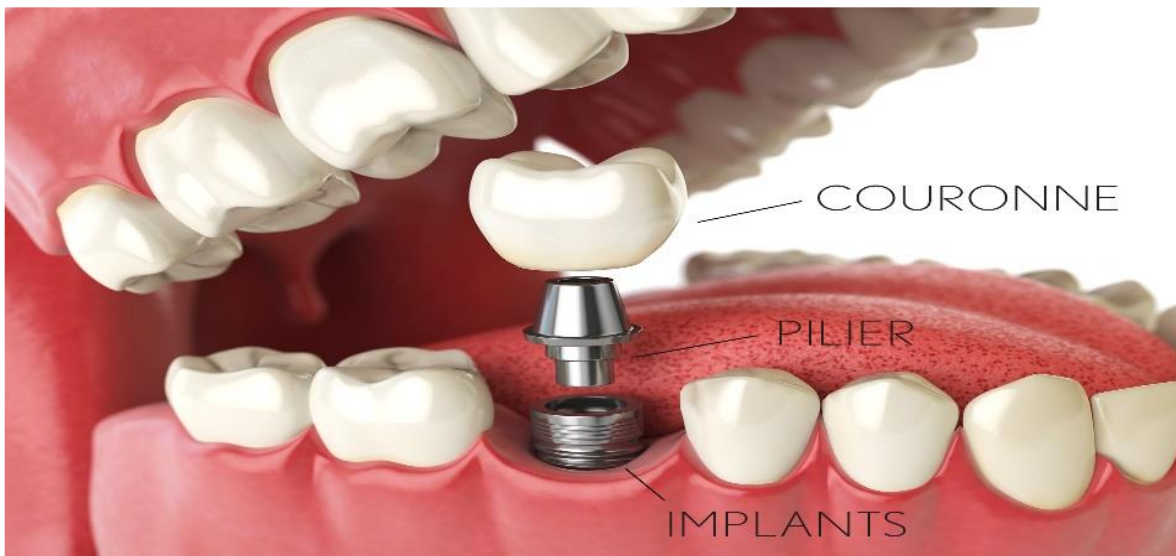


Figure I.18 : Implants dentaires.

Les remplacements osseux sont indiqués Si la prothèse est manquante, ou si une perte osseuse importante (ostéolyse) est constatée autour de l'implant d'origine (auquel cas il est utilisé directement comme blocs de comblement), ou si le tibia est cassé (auquel cas il est utilisé pour restaurer là l'inclinaison de l'articulation du genou). Enfin, il peut être indiqué dans une tumeur osseuse lorsqu'une partie de l'orifice doit être enlevée, comme le remplissage d'articulations artificielles avec une couche d'hydroxyapatite à utiliser comme remplacement d'articulation artificielle [41, 110].

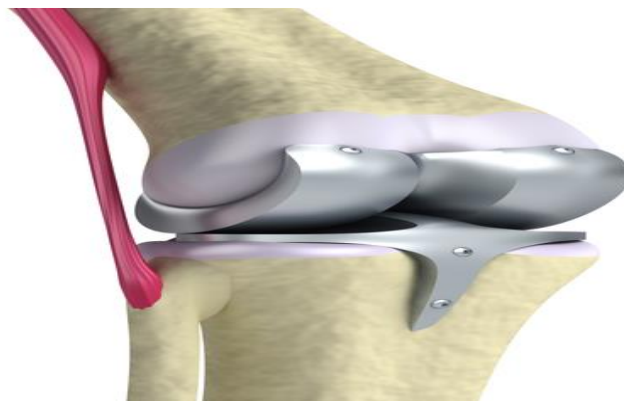


Figure I.19 : Joint artificiel [41].

I.10.2. Applications en archéologie et climato-paléontologie

Les HAP sont des matériaux également étudiés en archéologie et en paléontologie. Il a été établi que le rapport du strontium au calcium (Sr/Ca) peut être utilisé pour identifier le type de régime alimentaire de l'animal et même distinguer les herbivores des omnivores en analysant l' HAP à partir de restes humains ou animaux (dents, os) [111].

De même, il permet d'identifier les espèces végétales consommées par les animaux, et donc d'extraire des données climatologiques de l'époque et du lieu où ils ont vécu [112].

I.10.3. applications dans le domaine de traitement de l'eau

La ressource naturelle la plus importante que les êtres humains aient utilisée est l'eau. Sur Terre, la quantité d'eau utilisable est extrêmement limitée, et malgré le fait que l'eau est continuellement purifiée par l'évaporation et les précipitations, la pollution est considérée comme l'un des problèmes environnementaux les plus graves. La pollution de l'eau est causée par un certain nombre de facteurs, y compris des facteurs physiques et chimiques [113].

Pour résoudre ce problème, diverses méthodes d'élimination des polluants existent, notamment l'utilisation de matériaux alternatifs tels que L'Hydroxyapatite (HAP), qui est synthétisée à partir de diverses sources biologiques (os d'animaux, coquilles d'œufs, etc.) et est considéré comme un déchet précieux pour l'élimination de certains polluants. La majorité des cas ont montré que l'utilisation de grandes quantités de ces déchets pour traiter les eaux polluées est une solution séduisante et prometteuse avec un double bénéfice environnemental. En raison de sa grande capacité d'absorption (en particulier les anions lourds et les métaux : Nitrates, Plombs, etc.) et sa faible solubilité dans l'eau, la production commerciale de HAP reste coûteuse et des recherches sont en cours pour trouver des méthodes de préparation plus rentables [114].

I.10.4. Autres applications chimiques

D'autres caractéristiques, telles que la biocompatibilité du HAP, peuvent être utilisées, comme sa capacité de substitution, qui lui permet d'éliminer les cations métalliques de l'eau contaminée en agissant comme un échangeur de cations inorganiques. Elles sont également couramment utilisées en chromatographie pour séparer les protéines et autres biomolécules. Les HAP fonctionnent grâce aux effets combinés des groupes calcium et phosphate exposés à la surface du cristal, qui confèrent au matériau une sélectivité pointue qui lui permet de séparer les complexes mélanges [112].

I.10.5. Domaine environnemental

Les apatites sont utilisées comme additifs dans le traitement des sols contaminés et comme matériaux de remblayage dans la construction des barrières de confinement des déchets radioactifs. Les ions Ca^{2+} peuvent être échangés avec d'autres cations en solution grâce à la structure cristalline de l'hydroxyapatite. Plusieurs études ont été menées sur la fixation des ions de métaux lourds sur les HAP dans des solutions aqueuses ou des sols contaminés. Le HAP est utilisé pour éliminer les métaux lourds (Pb, Cd, Sr, Zn, Cr, Ni, etc.) et permet des capacités de sorption extrêmement élevées [108].

Références Bibliographiques

- [1] Mc Connell. D. B. S., M. S., Ph. D. Applied mineralogy, technische mineralogie 5. Springer-verlag wien. (1973)
- [2] Yahiaoui N. Mémoire magistrale, université de mouloud mammeri Tizi Ouzou. (2012)
- [3] El Hammari L. Thèse de doctorat, Université Mohammed V- Agdal. (2007)
- [4] Britel O. Université Mohammed V - Agdal, Faculté des Sciences, Rabat. (2007)
- [5] Epinette J., Manley T. Fifteen Years of Clinical Experience with Hydroxyapatite Coatings in Joint Arthroplasty. Springer-Verlag France. (2004)
- [6] Dorozhkin V. journal Biomatter. (2010). Vol 1 Issue 2, P 121-164.
- [7] Pasteris J., Mineralogical A. American Mineralogist. (2016). Vol 101. P 2594–2610.
- [8] Wencil Brown P. Journal of the American Ceramic Society. (1992).Vol 75. Issue 1.
- [9] Elliott J C. Studies in Inorganic Chemistry : Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. New York, Elsevier Science B.V. (1994)
- [10] Yataghene F. Ferguene N. Mémoire d'ingénieur, Université de Bejaia. (2009)
- [11] Hench L L. Biomaterials. (1998). Vol 19, Issue 16, P 1419-1423.
- [12] Hench L L. Journal Ceram. Am. Soc. (1998). Vol 81, P 1705-1728.
- [13] Daculsi G. LeGeros R Z. Mitre D. Calcified Tissue International. (1989). Vol 45, P 95-103.
- [14] Vallet-Regi M J. journal Chemical Society, Dalton Trans. (2001). Vol 2, P 97-108.
- [15] Kato K., Eika Y., Ikada Y. Journal Biomedical Materials Research. (1996). Vol 32, P687-691.
- [16] Aoki H., Hisashi K., Masaru A. Biomaterials. (1986). Vol 7 issue 2, P 132-136.
- [17] Borşa R N. Thèse doctorat, université de toulouse. (2008).
- [18] Montel G. Bulletin de la Societé de Chimie Francaise. (1953). Vol 8-9, P 2923-2924.
- [19] Walleys R. Annales de Chimie, 12ième série. (1952). Vol 7, P 808- 848.

- [20] Heughebaert J C. Contribution à l'étude de l'évolution des orthophosphates de calcium précipités amorphes en orthophosphates apatitiques. (1977)
- [21] Zahidi E. Thèse d'état INP, université de Toulouse. (1984)
- [22] Heughebaert J C., Montel .G. Calcified Tissue International. (1982). Vol 34, P 103-108.
- [23] Macarovici D. Revue Roumaine de Chimie. (1966). Vol 11, P 725-731.
- [24] Dickens B., Brown W E. Journal of Solid State Chemistry. (1974). Vol 10, P 232-248.
- [25] Mathew M., Schroeder L W., Brown W E. Acta Crystals. (1977). Vol B33, P 1325-1333.
- [26] Dorozhkin V. Calcium Orthophosphates: Applications in Nature, Biology, and Medicine. Pan Stanford publishing . (2012)
- [27] Ptacek P. Apatites and their Synthetic Analogues Synthesis, Structure, Properties and Applications. Published by ExLi4EvA Copyright ©. (2016)
- [28] Strunz H. Mineralogical tables : Chemical-structural mineral classification system. 9th ed Schweizerbart. (2001)
- [29] Engvik K., Schindler U., Berndt J., Austrheim H., Putnis A. Lithos. (2009). Vol 112, P236–246.
- [30] Fleet M. Carbonated Hydroxyapatite Materials, Synthesis, and Applications. Pan Stanford publishing. (2015)
- [31] Kreidler R., Hummel FA. Inorganic Chemistry. (1967). Vol 6, issue 5.
- [32] Weast R C. Handbook of Chemistry and Physics. (Ed.) CRC Press, Cleveland, OH. (1974-1975)
- [33] Kay M I., Young R A., Posner A S. Nature. (1964). Vol 204, P 1050-1052.
- [34] Elliot J C., Mackie P E., Young R A. Science. (1973). Vol 180, P 1055.
- [35] Diallo Garcia S. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci], Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. (2012)
- [36] El Yacoubi A. Thèse du Doctorat, Université Ibn Tofail de Kénitra. (2018)
- [37] Gomes S., Nedelec J-M., Jallot E., Bonhomme C., Babonneau F., Filinchuk Y., Sheptyakov D. et Renaudin G. Nantes, France. (2010)

- [38] Montrejaud M., Rey C, Trombe J C., Montel G. Colloque International CNRS, Physico-Chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique. (1973)
- [39] Rey C. Etude des relations entre apatites et composés moléculaires. Thèse d'état INP, Toulouse. (1984)
- [40] Rey C., Trombe J C., Montel G. Journal of Chemical Research. (1978). P 2401-2416.
- [41] Boussaria S., Djebabri H. Mémoire, université Mohamed khider de Biskra. (2019)
- [42] Sima F N. Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace. (2011)
- [43] Ben Abdelkadera S., Khattecha I., Reyb C., Jemala M. Thermochemica Acta . (2001). Vol 376, Issue 1, P 25-36.
- [44] Benmoussa H., Mikou M., Lacout J L. Materials Research Bulletin. (1999). Vol 34, Issue 9.
- [45] Bonel G. Annali di Chimica. (1972). Vol 7, P 65-88.
- [46] Kreidler E R., Hummel F A. American Mineralogist. (1970). Vol 55, P 171.
- [47] El asri S. Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal. (2009)
- [48] Lacout J L. Thèse de doctorat, INP Toulouse. (1983)
- [49] Koriko M. Int Journal Biol. Chem. Sci. (2010). Vol 5(3), P 1019-1028.
- [50] Neggaz F. Mémoire de fin d'études Master En hydrobiologie marine et continentale, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem. (2020)
- [51] Meski S. Thèse de Doctorat, université de Bejaia. (2012)
- [52] Balla Z., Kadim N. Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia. (2012)
- [53] Demazeau G. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry (1999). Vol 2, Issue 14, P 685-692.
- [54] Riman R E., Suchanek W L., Lencka M M. Ann. Chim. Sci. Mat. (2002). Vol 27 (6), P 15-36
- [55] Hadioui M. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse. (2007)
- [56] Shojai M S., Khorasani M T., Khoshdargi E D., Jamshidi. Acta biomaterialia. (2013). Vol 9, issue 8, P 7591-7621.

- [57] Hamd W. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France. (2009)
- [58] Dorozhkin S V. Acta Biomater. (2010). Vol 6, P 715-734.
- [59] Ferraz M P, Monteiro F J, Manuel C M. Appl Biomater Biomech. (2004). Vol 2.P 74-80.
- [60] Nayak A K. International Journal of ChemTech Research. (2010). Vol 2, P 903-907.
- [61] Angelescu N., Ungureanu D., Anghelina F. Sci Bull Valahia Univ Mater Mech. (2011). Vol 6, P 15-18.
- [62] Pramanik S., Agarwal A K., Rai K N., Garg A. Ceramics International. (2007). Vol 33, issue 3, P 419-426.
- [63] Cüneyt Taş A. Journal of the American Ceramic Society. (2001). Vol 84, issue 2, P 295-300.
- [64] Seok Seo D., Lee J K. Journal of crystal growth. (2008). Vol 310, issue (7-9), P 2162-2167.
- [65] Mondal S., Mahata S., Kundu S., Mondal B. Advances in Applied Ceramics. (2010). Vol 109, P 234-239.
- [66] Barakat N A., Khil M S, Omran A., Sheikh F A., Kim H Y. Journal of materials processing technology. (2009). Vol 209, P 3408-3415.
- [67] Marchat D. Thèse de Doctorat ,Université de limoges. (2005)
- [68] Kim S., Lee G S., ShROUT T R., et al. Journal Mater. Science. (1991). Vol 26, P 4411-4415.
- [69] Klug H P., Alexander L E. X-ray diffraction procedures. 2 nd edition, Wiley and Sons, New-York. (1974)
- [70] Jenkins R., Snyder R L. Introduction to X-ray Powder Diffractometry. Wiley and Sons, New York (1996)
- [71] Abd ennouche H. Mémoire de master, Université de Bejaïa. (2014)
- [72] Jeffry J W. Method In X-R Cristallography et Radiographie. (2000)
- [73] Kherifi Dj. Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de Master Académique, universite mohamed boudiaf – msila. (2017)
- [74] Grine A. E. Université Frères Mentouri. (2015)
- [75] Mahroug H. Thèse LMD, Université de Tlemcen. (2019)

- [76] Eberhart J P. Structural and Chemical Analysis of Materials. John Wiley and Sons. (1991)
- [77] Skoog D. Analisis Instrumental, Mc Graw Hill. México. (1989)
- [78] Mechay A. Thèse de doctorat, Université de paris. (2014)
- [79] Chassot E. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II. (2011)
- [80] Rida K. Thèse de doctorat, Université de Constantine. (2008)
- [81] Yinian Z., Huang B., Zongqiang Z., Huili L., Yanhua H., Zhao X. et al. *Geochem Trans* . (2016). Vol 423, P 34- 48.
- [82] Boudia S. Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou. (2011)
- [83] Yingkai L. Dedong H. Guanghou W. *Materials Chemistry and Physics*. (2004). Vol 86, P 69-73.
- [84] Lemaignan C. La rupture des matériaux, EDP sciences. (2012)
- [85] Scrivener K., Snellings R., Lothenbach B. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. Taylor & Francis Group. (2016)
- [86] Gammouda Z. mémoire magister, université. K.M. Ouargla. (2010)
- [87] Lamine Z. Mémoire du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Electronique, universite mouloud mammeri, tizi-ouzou. (2009)
- [88] Goldstein J. et al. Springer. (2003). P 271–296.
- [89] Burt R J., Pickett Leigh et C J. *Journal Chem. Soc. Chem. Comm*. (1996). 940.
- [90] Ramdani S., Soltana F. Mémoire ingénieur, Université A. M Bejaia, Algérie. (2003)
- [91] Meyer et Denier. *Bull. Un. Phys*. (1996). Vol 784, P 895 – 908.
- [92] Hendrix W P., Orr C. *Journal Graves and SL*. Wyatt-Sargent Eds. London. (1972)
- [93] Bourguet E., Aucre C. les techniques de laboratoire, purification et analyse des composés organique. Technosup, ELLIPSES. (2008)
- [94] Ben Ibrahim M., Nouioua N E. Mémoire De Master, Université Mohamed Khider de Biskra. (2020)
- [95] Benaissa A. Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie. (2011)
- [96] Bailliez S. *Journal process and Environmental Protection*. (2003). Vol 82, P 175-180.

- [97] Monteil-Rivera F., Fedoroff M., Jeanjean J., Minel L., Barthes M., Dumonceau M G., Jacques. *Journal of Colloid and Interface Science*. (2000). P 291-300.
- [98] Smiciklas I D., Milonjic S K., Pfindt P., Raicevic S. *Separation and Purification Technology*. (2000). Vol 18, P 185-194.
- [99] Avnimelech Y., Moreno E C., Brown W E. *Research of the National Bureau of Standards - A. Journal Phys. Chem.* (1972). Vol 77, P 149-153.
- [100] Smith A N., Posner A M., Quirk J P. *Journal Colloid. Interface. Sci.* (1974). Vol 48, P 442-449.
- [101] Achelhi K. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. (2012)
- [102] Mahapatra PP., Mishra H., Chickerur N S. *Journal Thermochemica. Acta.* (1982). Vol54, P 1-8.
- [103] Bradl H. *Heavy metals in the environment : origin, interaction, and remediation . Elsevier.* (2005)
- [104] Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Laval J P. *Journal of the American Ceramic Society.* (2001). Vol 84, issue 2, P 359-66.
- [105] Sebe H. *Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices Phosphocalciques.* Université de Toulouse. (2013)
- [106] Deville S., Saiz E., Tomsia A P. *Biomaterials.* (2006). Vol 27.
- [107] Khetal F., Kheli S. *Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia.* (2008)
- [108] Lemlikchi W. *Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.* (2012)
- [109] Banu M. *Thèse de Doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse.* (2005)
- [110] Guigui P., Plais P., Flautre B. *Bulletin de l'Académie Vétérinaire de France* (1994). Vol 69, P 2798-2803.
- [111] Pollard A M., Heron C. *Archaeological Chemistry: Second Edition. The Royal Society of Chemistry.* (2008)
- [112] Kahina A., Hamida B. *Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia.* (2013/2014)
- [113] Goel P. *Water pollution : causes, effects and control. Ed, New Age International.* (2006)
- [114] Boudjenoun M. *Université Djilali.* (2017)

Chapitre II

Méthodologie

Ce chapitre est divisée en deux parties : la première partie porte sur l'élaboration et la caractérisation des poudres, présente les nombreuses étapes de la préparation des poudres d'apatite à partir de source naturelle et synthétique. Les poudres ont été caractérisées par : mesure de densité, diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), et enfin microscopie électronique à balayage (MEB). La deuxième partie est la méthode de calcul, qui contient le concept théorique de la méthode DFT.

Partie I

Elaboration et caractérisation des poudres

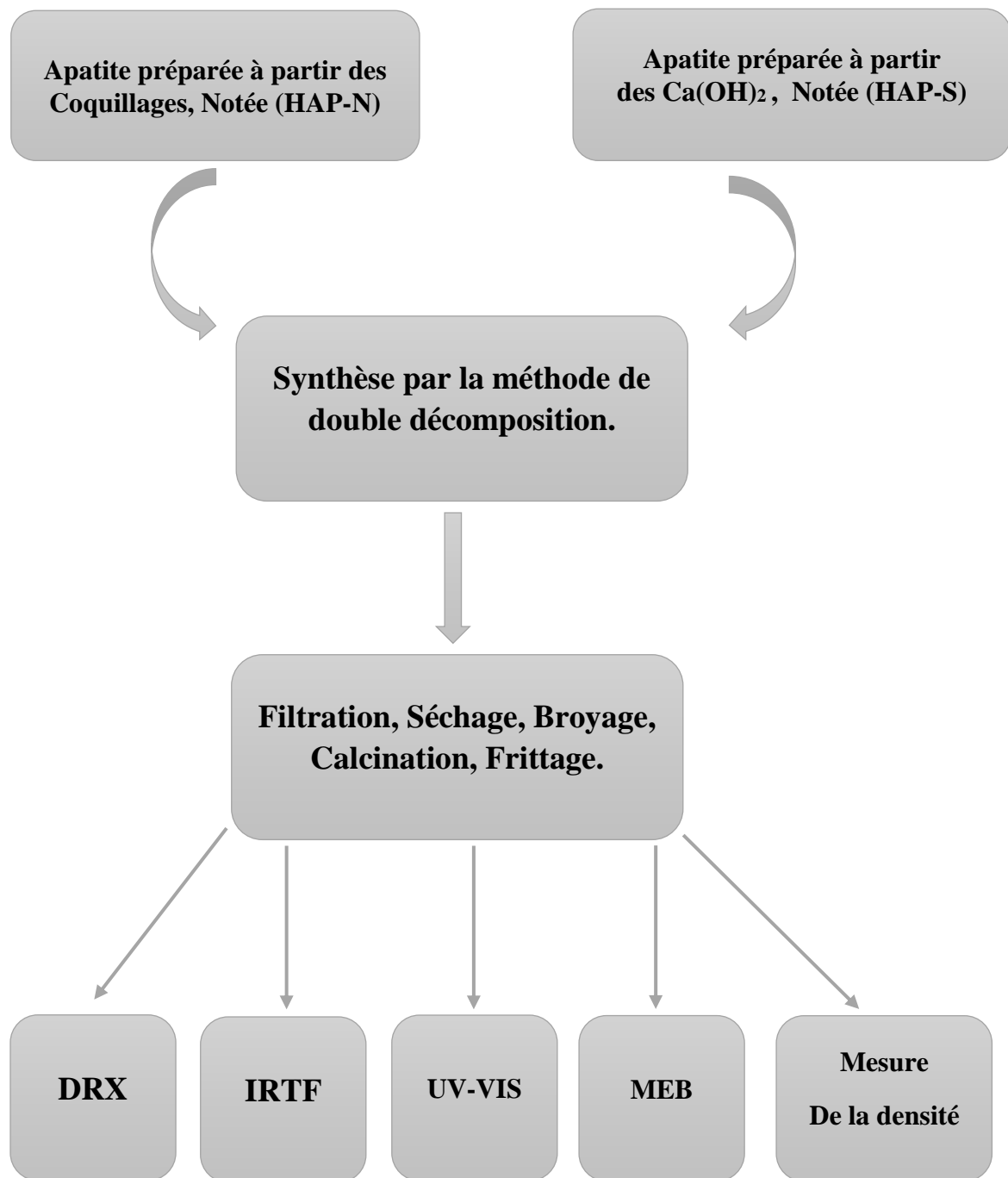


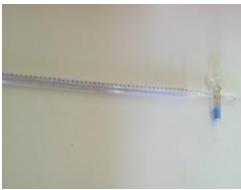
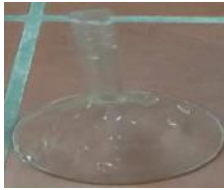


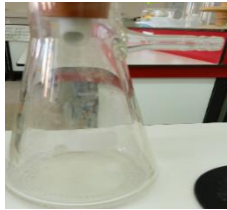



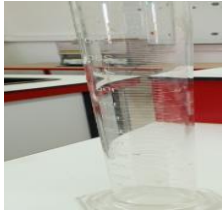











Figure II.1 : Organigramme regroupe les principales étapes de travail expérimental.

II.1. Synthèse des apatites




II.1.1. Les matériels utilisés

Tableau II.1 : Les matériels utilisé.

Bécher 500ml + 250ml	Agitateur magnétique	Burette	Entonnoir	Creuset
				
Entonnoir Buchner	Fiolle à vide	Mortier	Creuset en porcelaine avec couvercle	L'eau distillée
				
Eprouvette graduée	Four	Thermomètre	Electrode + PH mètre	Barreau
				
Balance électrique	Pieds à coulisse	Creuset en alumine	Spatule	Etuve
				

II.1.2. Les matières utilisées

Tableau II.2 : Les matières utilisées.

Hydroxyde de calcium Ca(OH)_2	Phosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Ethanol	Acétone
			

II.1.3. Synthèse de l'apatite synthétique (notée HAP-s)

La méthode choisie pour élaborer cette hydroxyapatite est la méthode de double décomposition, avec les étapes suivantes :

• Préparation de solution A

- ✓ Peser l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 .
- ✓ 200 ml d'eau distillé et éthanol.
- ✓ Mélangeage d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 avec l'eau distillée et l'éthanol (solution A), Agitation de SA pendant 1 h à température ambiante.



Figure II.2 : Préparation de la solution A.

• Préparation de solution B

- ✓ Peser l'hydrogénophosphate diammonique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.
- ✓ 150 ml d'eau distillé avec l'éthanol.

- ✓ Mélange d'hydrogénophosphate diammonique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ avec l'eau distillé et l'éthanol, agitation de la solution B pendant 1h à température ambiante.



Figure II.3 : Préparation de la solution B.

- **Le titrage**

- ✓ La solution de phosphate (SB) est ajoutée goûte à goûte à la solution de calcium (SA).
- ✓ Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 h à la température ambiante.
- ✓ Mesurer le mélange obtenu à partir le PH métrique.
- ✓ Formulation un précipité blanc. La réaction mise en jeu entre les deux solutions et la suivante :

(H₂O, éthanol)



Figure II.4 : Etape de titrage.

- **La filtration**

- ✓ Le mélange réactionnel est filtré afin de récupérer le précipité blanc.
- ✓ Le solide est ensuite lavé avec un mélange (100ml eau + 100ml éthanol) puis l'acétone.

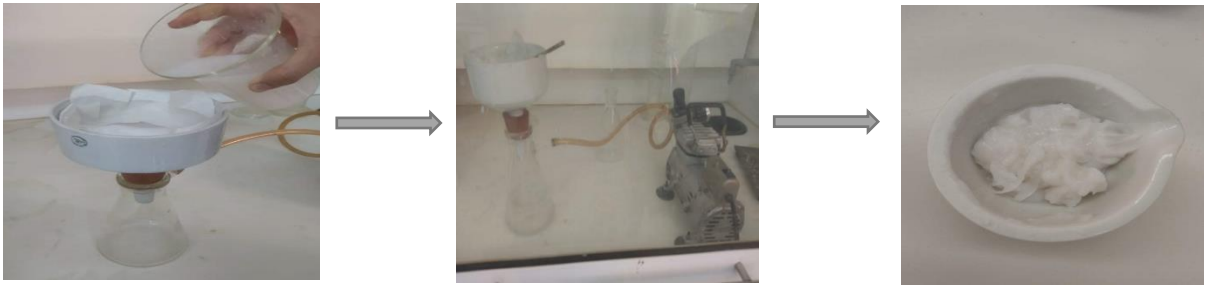


Figure II.5 : Etape de filtration.

- **Le séchage et broyage**

- ✓ Sécher à l'étuve à 100°C pendant 24h.
- ✓ Le précipité obtenu est broyé dans un mortier pendant 1h.

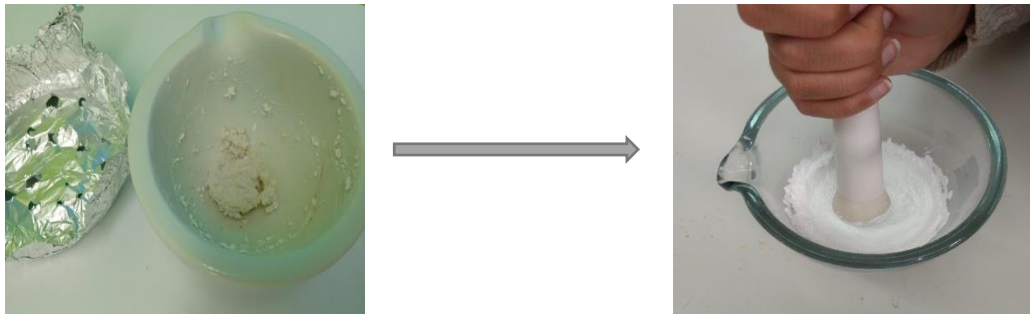


Figure II.6 : Etape de séchage et broyage.

- **La calcination de la poudre**

- ✓ Préparer des pastilles à partir la poudre obtenue avec une presse hydraulique grâce à un moule ou pastilleuse sous pression de 1 tonne.
- ✓ Calciné les pastilles à 900°C pendant 2h avec vitesse de 5°C/min.
- ✓ Après la calcination, les pastilles ont été broyées très finement pendant 2h.



Figure II.7 : Etape de calcination.

- **Le frittage**

- ✓ On pèse des échantillons environ 1g de matériau à analyser $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.
- ✓ Préparer des pastilles de la poudre obtenue avec une presse hydraulique grâce à un moule ou pastilleuse sous pression de 1 tonne.
- ✓ Le frittage à températures différentes (1000, 1050, 1100, 1200) °C pendant 2h. avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.

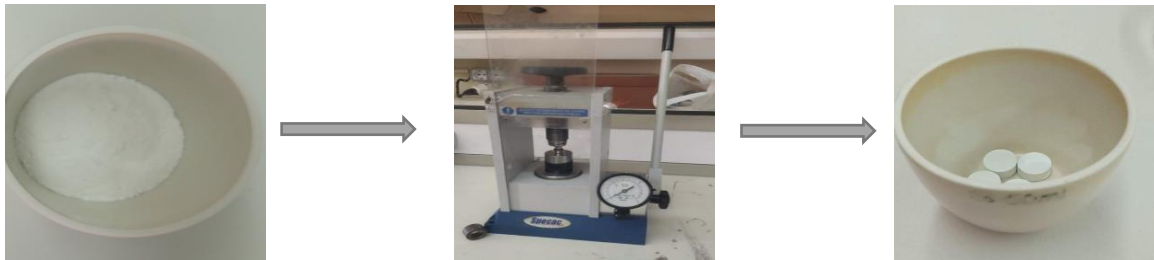


Figure II.8 : Etape de frittage.

L'ensemble des étapes de préparation est présenté sur l'organigramme suivant :

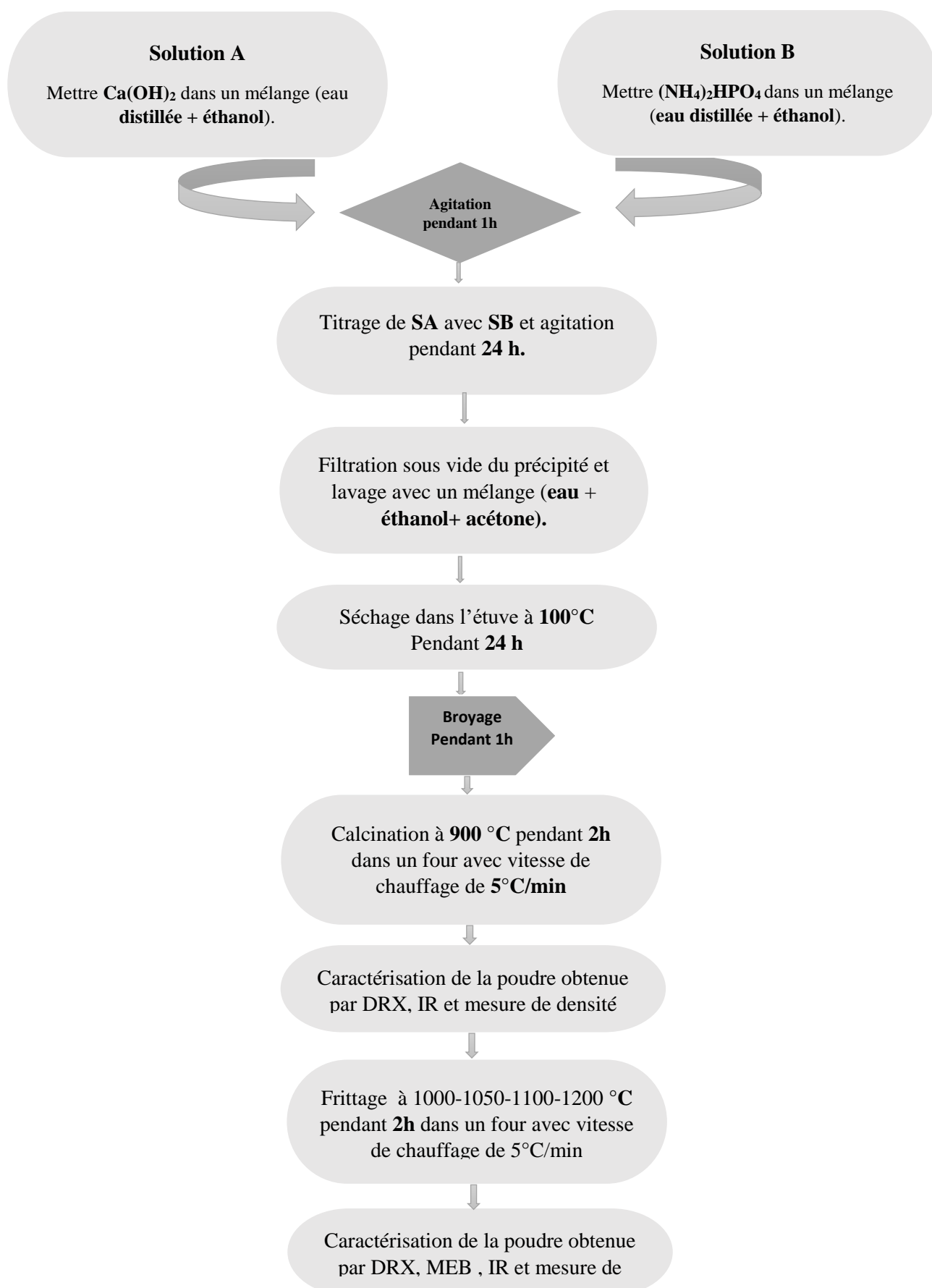


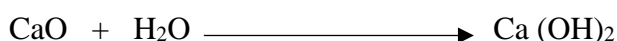
Figure II.9 : Organigramme des étapes de préparation de HAP-s.

II.1.4. Synthèse de l'apatite naturelle notée (HAP-n)

Les apatites sont des minéraux secondaires qui existent à l'état naturel, mais leur concentration n'est pas suffisante pour une exploitation industrielle. Afin de répondre au besoin industriel, différents précurseurs ont été utilisés à savoir les nitrates de calcium, les carbonates de calcium, la chaux et les produits à base de phosphate. La cherté de ces produits a poussé les chercheurs à trouver des alternatives naturels tels que les coquilles d'œufs [1], les coquillages [2], le corail, le nacre [3] et les os de bovins [4] comme des sources de calcium.

Dans ce présent travail, nous avons utilisé un produit naturel « les coquillages » (comme sources de calcium). Notons que la coquille des mollusques est constituée d'un assemblage intime et complexe de carbonate de calcium (CaCO_3) et de matière organique (protéines essentiellement) et que leur calcination à 900°C génère la transformation de CaCO_3 en CaO [5].

(Calcination à 900°C)



Les coquillages de mollusques ramassés sont lavés avec l'eau distillé chauds puis portées à ébullition afin d'éliminer toutes les impuretés solubles dans l'eau. Ces dernières sont ensuite séchées, puis concassés, broyées avec un mortier, tamisées et calcinées à 900°C pendant 2h, rebroyer après calcinées 2^{ème} fois à la même température 900°C pendant 2h, rebroyer très finement pour obtenir $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

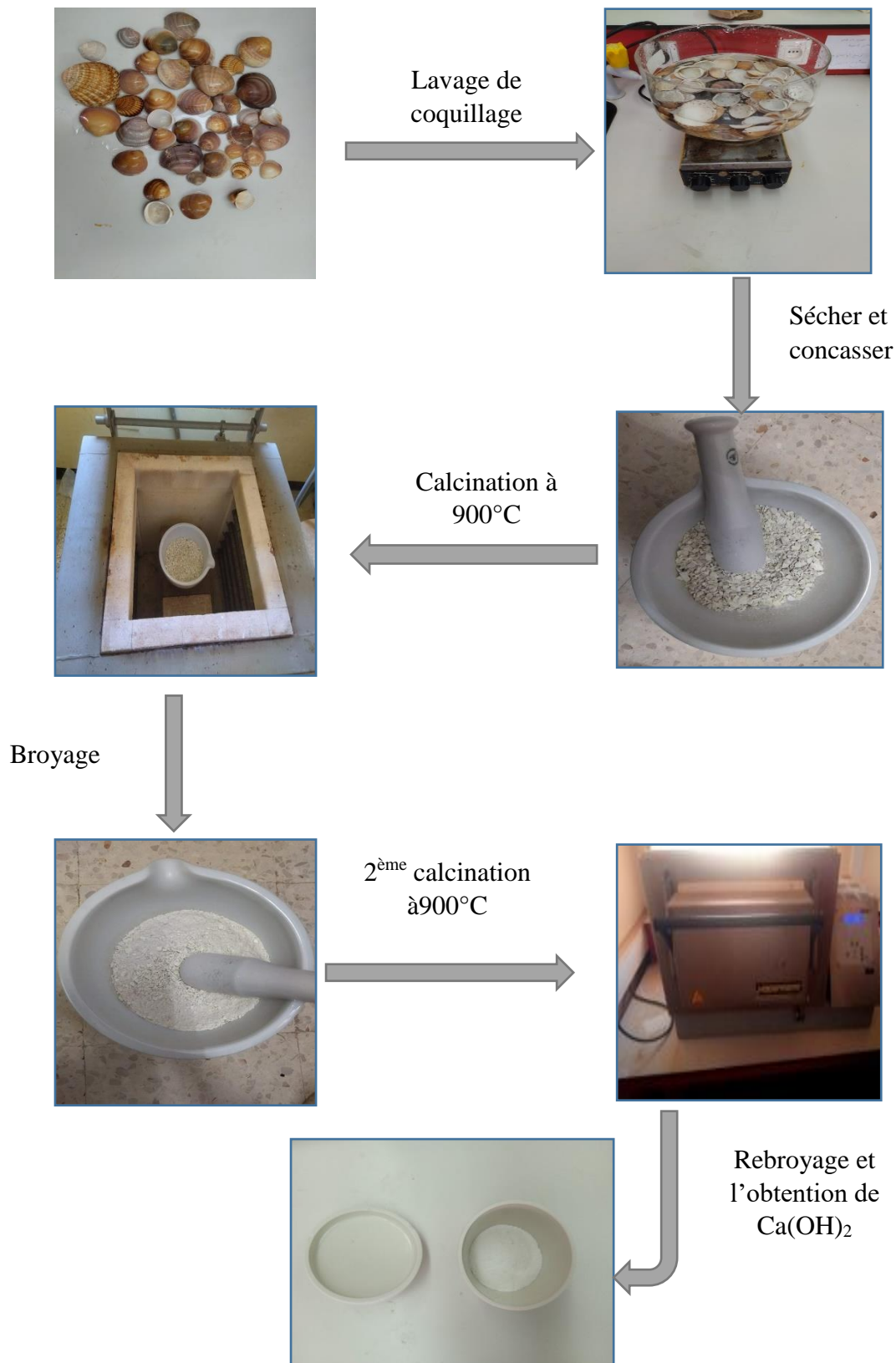


Figure II.10 : Les différentes étapes de préparation de Ca(OH)_2 à partir des coquillages .

Pour la préparation de HAP-n, on suit les mêmes étapes décrit précédemment pour l'élaboration de HAP-s, sauf que pour HAP-n le produit de départ est $\text{Ca}(\text{OH})_2$ extraite à partir des coquillages.

II.2. La caractérisation du hydroxyapatite

II.2.1. Caractérisation physique par mesure de densité

Dans notre travail, nous avons effectué les mesures de la densité pour les échantillons préparés sous forme des pastilles (HAP) (synthétique et naturelle) avant et après le traitement thermique (calcination et frittage) pour prévoir le comportement physique du matériau.

Pour la mesure de densité, nous avons utilisé la relation suivante :

$$d = \frac{m}{V} \quad \text{Avec} \quad V = \pi \cdot r^2 \cdot e$$

Ou : **d** : la densité (g/cm^3)

m : la masse (g).

V : volume de la pastille (cm^3).

e : l'épaisseur (mm).

r : demi diamètre (mm).

II.2.2. Spectroscopie IR-TF

Après l'obtention de la poudre d hydroxyapatite synthétique et naturel, nous avons réalisé la caractérisation spectroscopique par IR- FT, pour cela on prépare des pastilles selon les étapes suivants : Figure II.11

- ✓ pesé 0.001g de notre échantillon avec 0.2g de KBr.
- ✓ Dans un mortier en agate on broyé le mélange (KBr + HAP) jusqu'à l'obtention une poudre homogène avec des grains très fine.
- ✓ On pose cette poudre dans un moule pour la compressé sous pression de 5 tonnes à l'aide d'un presse hydraulique.
- ✓ On utilisant une bague d'extraction pour faire sortir les pastilles métalliques du moule.
- ✓ A la fin la pastille transparente obtenue est délicatement fixée sur un support placé le long du trajet du faisceau infrarouge, pour obtenir le spectre IR.

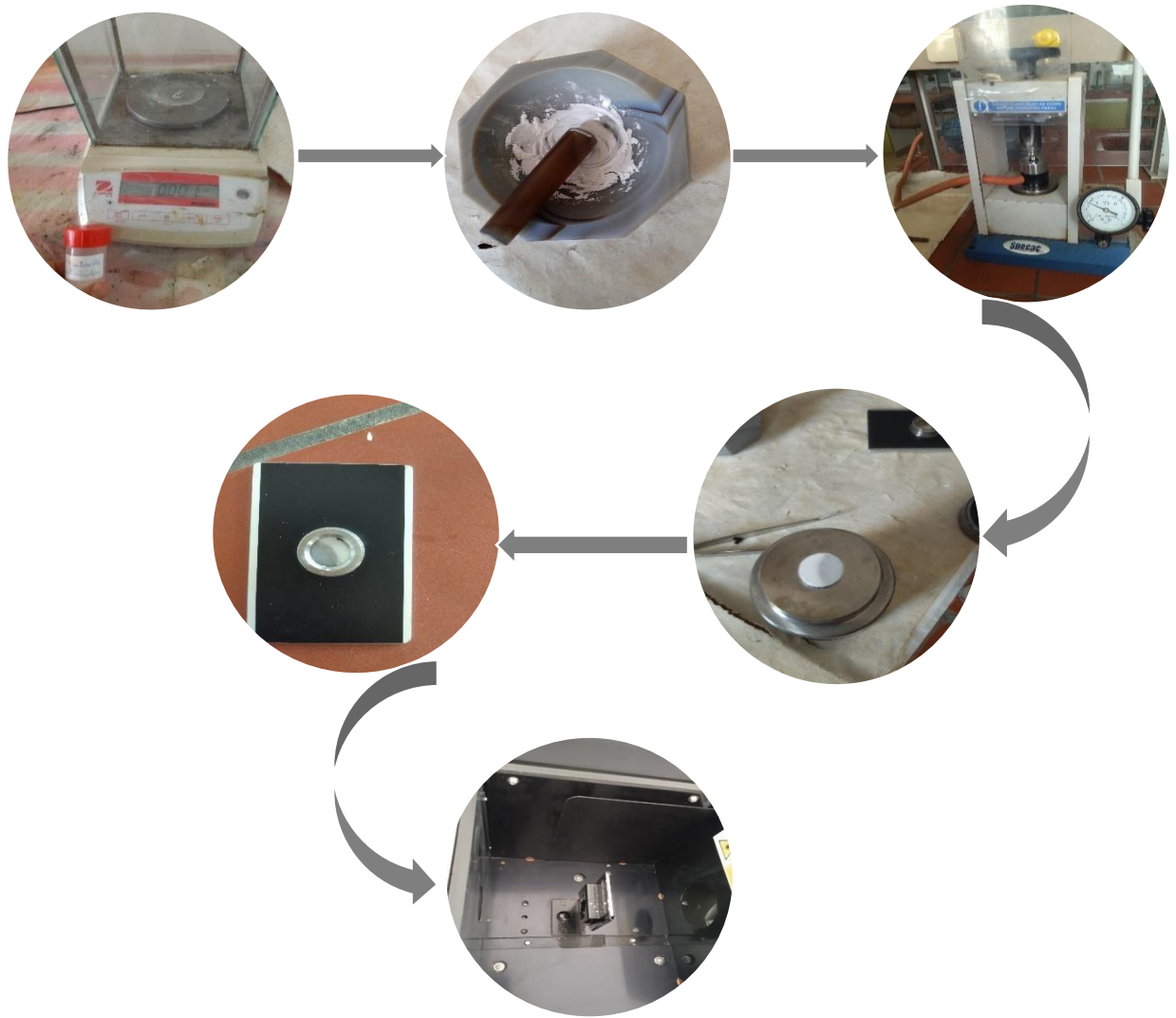


Figure II.11 : Préparation des échantillons pour la caractérisation spectroscopique IR-TF.

Pour faire l'analyse spectroscopique IR-TF, nous avons utilisé L'appareil de mark SHIMADZU FTIR-8400S PC qui présenté dans la figure II.12.



Figure II. 12 : L'appareil FTIR-8400S PC de mark SHIMADZU.

II.2.3. Etude structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons analysés sont exposés sous forme des poudres. L'analyse de la phase cristalline présente dans la poudre est effectuée par la méthode diffraction des rayons X (DRX). Les diagrammes de diffraction sont obtenus avec le rayonnement $K\alpha$ de cuivre étai sur un diffractomètre Siemens D 5000 $\Theta/2\Theta$. Les images DRX ont été enregistrées dans Intervalle 00-70° (en 2θ) avec des pas entre 0,01 et 0,04°. L'appareil utilisé pour cette analyse est de mark BRUKER D8 ADVANCE (figure II.13).



Figure II. 13 : L'appareil de mark BRUKER D8 ADVANCE.

II.2.4. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'étude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) présente un avantage dans l'étude des matériaux utilisant une sonde électronique. La surface ou souvent les couches surfaciques sont caractérisées en MEB, des images reflètent l'aspect de la surface explorée [6]. Pour l'analyse Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la poudre est sous forme de pastille. Dans notre travail, on utilise l'appareil de mark THERMO FISHER PRISMA E (figure II.14).



Figure II. 14 : L'appareil de mark THERMO FISHER PRISMA E.

Partie II

Méthode de calcul

II.1. Introduction

Dans cette partie, à un bref exposé des méthodes de calculs de chimie quantique, que nous avons utilisées. Parmi les méthodes de la mécanique quantique, on s'intéresse essentiellement à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette méthode peut servir soit à valider les conclusions établies à l'issue de l'analyse des données expérimentales soit à exclure les possibilités qui ont été proposées au préalable [7].

II.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.2.1. Les débuts de la DFT

Au tournant du XXe siècle, la théorie de la fonction de densité (DFT) était l'une des méthodes les plus utilisées pour calculer la structure électronique de la matière (atomes, molécules et solides), tant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique [8].

La notion $\rho(r)$ fondamentale en DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. Il s'agit en fait d'une idée ancienne issue principalement des travaux de Thomas (1927) [9] et de Fermi [10]. De nombreuses études ont été menées pour expliquer la théorie de la fonctionnelle de densité [11, 12, 13].

En 1964 Hohenberg et Kohn ont démontré deux théorèmes fondamentaux qui soutiennent cette théorie [14]. Cette théorie n'a reçu de preuve formelle qu'après l'établissement de deux théories de Kohn et Sham en 1965, dans lesquelles ils ont résolu le problème des N corps en utilisant les équations de Schrödinger pour une seule particule, connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham [15].

II.2.2. Théorie de Hohenberg et Kohn

La formalisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur deux théorèmes fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn [14], sur la base de leurs théorèmes basés sur l'idée d'un potentiel externe V_{ext} , et à travers lui, l'énergie totale, comme unique fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, qui est utilisée comme variable de base de la DFT, et ils peuvent être divisés en deux théorèmes qui les suivent :

- ✓ **Théorème 1** (La densité comme une variable de base) : Pour un potentiel externe V_{ext} $\rho(r)$, l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonction unique de la densité de particules $\rho(r)$. Ce qui revient à écrire :

$$E = E[\rho(r)] \quad (1)$$

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que toute propriété observable d'un état fondamental stationnaire non dégénéré peut être calculée précisément en théorie en utilisant la densité électronique de l'état fondamental. En fait, l'hamiltonien d'un système est déterminé uniquement par le nombre d'électrons considérés et le potentiel externe V_{ext} , qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. L'expression de l'énergie fonctionnelle est [16] :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (2)$$

Avec :

- $T[\rho]$: la fonctionnelle d'énergie cinétique.
- $V_{\text{ee}}[\rho]$: le potentiel d'interaction qui représente l'interaction entre électrons-électrons.
- $V_{\text{ext}}[\rho]$: Le potentiel externe qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux.

Les deux premières grandeurs sont combinées dans une fonction F_{HK} universelle indépendante du potentiel externe [17].

$$E[\rho] = F_{\text{HK}} + \int \rho(r_1) V_{\text{ext}}(r_1) dr_1 \quad (3)$$

- ✓ **Théorème 2** (Le principe variationnel) : Chaque système avec de nombreuses particules a une fonction minimale d'énergie totale qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules dans cet état [18].

$$E[\rho_0(r)] = E_{\text{min}}[\rho(r)] \quad (4)$$

Où $E(\rho_0)$ est l'énergie de l'état fondamental.

Ces deux théories ne donnent aucune voie pratique pour la résolution de problèmes analytiques. En 1965, c'est Kohn-Sham, utilisant le principe variationnel, qui ouvre la porte.

II.2.3. Approche de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [15] ont établi une méthode pratique pour effectuer ce calcul de manière approximative. L'idée intéressante est de remplacer le système interactif de N particules réelles ce qui est difficile à étudier, par un système imaginaire de particules indépendantes (sans interactions) qui peut être facilement étudié, de sorte que dans l'état fondamental, les deux systèmes ont la même densité. Le point de départ est l'hamiltonien de référence, où les électrons n'interagissent pas entre eux $V_{\text{ee}} = 0$. Ils ne sont affectés que par le potentiel de Kohn-Sham externe effectif $V_s(r) = V_{\text{eff}}(r)$. Cet hamiltonien se comporte de telle

manière que la densité extraite de la résolution des équations liées à H est égale à la densité réelle du système. L'hamiltonien s'écrit avec cette approximation comme suit :

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^N h_i = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_s$$

La densité de charge électronique s'exprime en fonction d'ondes comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2$$

II.3. Les fonctionnels hybrides

Les fonctions hybrides combinent la corrélation d'échange des méthodes GGA traditionnelles avec un pourcentage d'échange Hartree-Fock précis. Il existe des dénominations fonctionnelles de ce type (PBE, B3LYP, PW91, etc.) plus ou moins bien adaptées aux systèmes étudiés et paramétrées empiriquement pour conserver des propriétés physiques et structurales spécifiques [19]. Becke a proposé la première fonction de ce type, qui contient 50% d'échange HF et est connue sous le nom de fonction "moitié - moitié" [20]. Elle avait l'inconvénient de contenir une quantité d'échange HF trop élevée, et la fonction la plus couramment utilisée de ce type est B3LYP [21].

Nous avons utilisé au cours de nos travaux les fonctionnelles suivantes :

II.3.1. Fonctionnel PBE

La PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [22] est une fonctionnelle appartenant à la famille des fonctionnelles de type GGA (Generalized Gradient Approximation). Dans cette approximation, l'énergie de corrélation d'échange dépend non seulement de la densité électronique, comme c'est le cas dans LDA, mais aussi de son gradient. La PBE est basé sur trois paramètres [23] :

- ✓ le reduced density gradient $s = \frac{|\nabla n|}{2(3\pi^2)^{1/3} n^{4/3}}$
- ✓ la polarisation relative de spin, $\zeta = \frac{n^\uparrow - n^\downarrow}{n}$
- ✓ le rayon de Seitz, r_s défini par la relation $n = \frac{3}{4\pi} r_s^3$

Ceux-ci apparaissent dans le facteur d'amélioration F_{xc} , qui est une fonction multipliée par la fonction d'échange LDA dans la formulation PBE et peut être exprimé comme suit [24]:

$$E_{xc}[n \uparrow, n \downarrow] = \int dr n(r) \epsilon_x(r_s(r)) F_{xc}(r_s(r), \zeta(r), s(r)).$$

La formule générale pour la fonctionnelle PBE0 est :

$$E_{XC}^{\text{HybridPBE0}} = E_{XC}^{\text{DFT}} + a (E_{XC}^{\text{HF}} - E_{XC}^{\text{DFT}}) \quad (8)$$

Avec $a=0.25$

II.3.2. Fonctionnel CAM- B3LYP

En général, la fonctionnelle DFT standard sous-estime les interactions à longue portée qui devraient avoir des distances électron à électron de $5 \text{ \AA} (\geq 5 \text{ \AA})$ ou plus. L'objectif est donc de mieux évaluer les interactions à longue distance. Plusieurs fonctionnels hybrides ont été construits sur la base des principes de Range Separated (RS) ou Longrange Correction (LC).

L'idée consiste à faire varier le pourcentage entre l'échange HF et DFT en fonction de la distance inter-électronique, en raison du fait qu'à longue distance les phénomènes dus à l'échange deviennent prépondérants. Dans les fonctionnels hybrides LC, le terme d'échange est donc découpé en deux termes : un à courte portée et un à longue portée. Chacun de ses deux termes présente un pourcentage d'échange Hartree-Fock différent [25].

La fonctionnelle CAMB3LYP est un exemple de la fonctionnelle « LC », avec un taux d'échange exact de HF de 65 % pour les interactions à longue portée, mais seulement 19 % pour les interactions à courte portée [26].

II.4. Les base

Il y a plusieurs types des bases utilisées dans la méthode DFT comme STO-3G, 6-31G, 6-311G et LanL2DZ ...etc. Dans notre travaille on utilise la base 6-311G qui donne un bon résultat.

La base 6-311G est Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ), où chaque orbitale atomique centrale (de cœur) d'un atome est représentée par une seule gaussienne rétrécie composée de 6 primitives, et chaque orbitale de valence est représentée par trois gaussiennes "intérieures", et une à l'extérieur. Dans la plus grande base 6-311G, chaque orbitale de la couche de valence est représentée par cinq gaussiennes, divisées en trois groupes représentés par des contractions de 3, 1 et 1 bases, respectivement [27, 28].

II.5. Modèle de solvation

La solvation est un phénomène physico-chimique observé lors de la dissolution de composés chimiques « solutés » dans un solvant [29]. Il existe deux stratégies principales pour représenter les solvants dans la modélisation, des méthodes explicites pour représenter les

solvants de manière microscopique et des méthodes implicites pour représenter les effets des solvants de manière macroscopique [30].

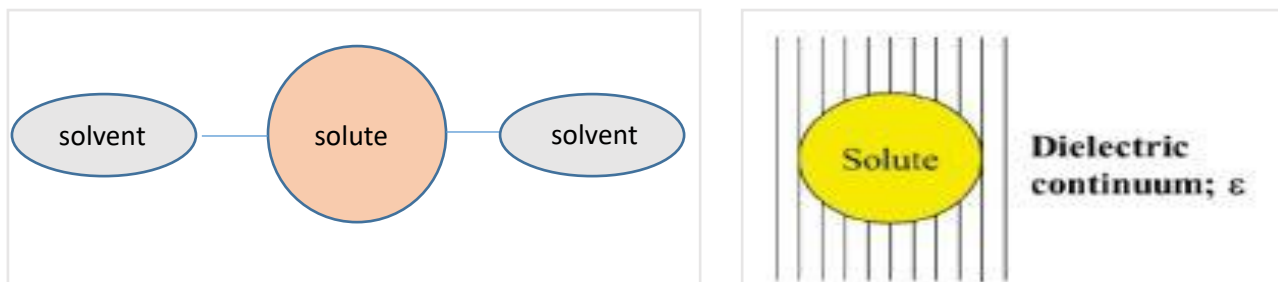


Figure II.15 : modèle de solvation explicite implicite. Figure II.16: modèle de solvation

La différence fondamentale entre les deux modèles est que le modèle explicite décrit les molécules de solvant avec des détails atomiques, tandis que le modèle implicite décrit le solvant comme un environnement homogène et diélectriquement continu [31].

II.5.1. La solvation explicite

Les méthodes explicites impliquent le traitement explicite des molécules de solvant en plus du traitement des composés à l'étude. Parce qu'il doit être calculé à l'aide de méthodes de Monte Carlo ou de mécanique moléculaire, ce type de méthode est relativement lourd en calculs [32].

Ils sont certainement la manière la plus rigoureuse de comprendre le comportement moléculaire. Cependant, le coût de calcul est très élevé, car lors du calcul de la fonction d'énergie potentielle, non seulement les termes liés au soluté, mais également les termes liés au solvant sont pris en compte, ce qui entraîne un temps de calcul plus long que celui qui résulterait d'un simple traitement implicite de le solvant soit long. De plus, il est nécessaire de calculer les paramètres physico-chimiques des molécules de solvant spécifiquement pour le champ de force utilisé [33].

II.5.2. La solvation implicite

La différence entre la méthode de solvation implicite et la méthode de solvation explicite est que le solvant est remplacé par un champ diélectrique continu autour du soluté. Le solvant agit comme une perturbation continue dans le comportement de la phase gazeuse du système. Le modèle est appelé GB/SA [34] (Generalized Born/Surface Area) car il est basé sur la méthode de contribution électrostatique de Born et les cavités et aires des surfaces de van der Waals, ces dernières calculées à l'aide d'une variante de l'algorithme de Wodak et Janin (La

valeur de la constante γ est de $7,2 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{Å}^2)$ [35]. L'énergie libre ou l'enthalpie libre de solvation est le changement d'énergie libre qui transfère une molécule d'un vide à un solvant. Elle est représentée par l'équation suivante :

$$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta G_{\text{elec}} + \Delta G_{\text{vdW}} + \Delta G_{\text{cav}} \quad (9)$$

Avec :

ΔG_{elec} est la composante électrostatique [36].

ΔG_{vdw} est l'interaction de vanderWaals entre le soluté et le solvant,

ΔG_{cav} est l'enthalpie libre nécessaire pour former la cavité (ou l'espace) du soluté à l'intérieur du solvant.

➤ Le modèle CPCM

Connu en anglais sous le nom de Conductor – like PCM, CPCM est une extension du modèle PCM (Polarized Continuum Method). Le modèle PCM définit une cavité de soluté (l'enveloppe d'un soluté dans un solvant) comme une collection de sphères atomiques de vander Waals. Chaque sphère est calculée à partir du rayon de Vander Waals de chaque atome, et la densité de charge est répartie sur la surface de la cavité. De plus, cette cavité a une forme plus réaliste, avec sa surface divisée en régions élémentaires constituées de petits polygones sphériques appelés tesserae. Les effets de polarisation continue du solvant sont représentés numériquement [36, 37, 38].

Dans le COSMO-PCM (Conductor Like Screening Model) [39,40], les charges de polarisation sont définies de manière à ce que le potentiel électrostatique total soit annulé en surface. Cette contrainte contribue à l'unicité et à la simplicité du modèle.

II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

TDDFT est principalement utilisé pour calculer les énergies des transitions électroniques verticales à partir d'un état de stationnaire de référence. Cette énergie peut être obtenue en étudiant la réponse linéaire de la structure électronique de ce dernier à une petite perturbation en fonction du temps $\delta V_{\text{ext}}(t)$ du champ extérieur $V_{\text{ext}}(t)$ [41].

L'étude des transitions électroniques d'un système nécessite de calculer l'énergie d'excitation. Cependant, les valeurs propres de Kohn-Sham ne correspondent pas aux énergies

nécessaires pour exciter les électrons dans un système à N-électrons corrélés, car la méthode de Kohn-Sham remplace le problème des électrons en interaction par le problème des électrons indépendants. Cependant, il doit y avoir un moyen de déterminer l'énergie d'excitation en utilisant l'énergie potentielle et la fonction d'onde de Kohn-Sham. En effet, selon les théories de Hohenberg- Kohn, l' hamiltonien, et donc toutes les propriétés du système, peuvent être déterminés à partir de la densité électronique. L'une de ces méthodes consiste à appliquer la théorie de la fonction de densité dépendante du temps. Cette théorie est une généralisation de la DFT utilisée pour décrire des systèmes soumis à des variations temporelles. Les énergies d'excitation d'un système peuvent alors être calculées en utilisant la fonction de réponse aux perturbations externes de la densité électronique [42]. L'équation suivante donne l'expression générale de la fonction d'onde d'un état excitable :

$$|\Psi_{ex}\rangle = \sum_i \sum_a c_{ia} a_i^+ |\Psi_0\rangle \quad (10)$$

Où

- ✓ a : est un opérateur de création qui place un électron sur une orbite virtuelle a,
- ✓ a⁺ : est l'opérateur d'annihilation qui libère un électron orbital occupé i.
- ✓ C_{ia} : est le coefficient de la configuration excité correspondant à une mon excitation d'une orbitale i vers une orbitale a [43].

II.7.Orbitales moléculaires frontières HOMO-LUMO

Une combinaison linéaire des orbitales atomiques donnent naissance aux orbitales moléculaires différentes (OM).

En 1952, Kazuo Fukui a montré qu'il existe une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières et la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques. Avec ce résultat, un groupe de théoriciens a formulé la théorie de la réactivité et l'a progressivement étendue à divers composés pour développer le concept d'orbitales frontières [43].

Fukui s'est intéressé aux réactions chimiques dans les années 1970 et il a visualisé le rôle des frontières orbitales en dessinant des diagrammes de leur transition. Selon Fukui, les premières orbitales impliquées dans une interaction chimique sont les dernières HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitals) occupées et les premières LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) inoccupées. Ces deux orbitales "frontières" sont séparées par une bande d'énergie appelée bande interdite (ou gap en anglais) [43].

- **HOMO** : Il reflète les propriétés de donneur d'électrons (nucléophiles) de la molécule. Plus l'énergie de cet OM est élevée, plus il est facile pour la molécule de donner un électron.
- **LUMO** : Il reflète les propriétés des électro-récepteurs de la molécule (électrophile). Plus l'énergie de cet OM est faible, plus il est facile pour la molécule d'accepter des électrons [25].

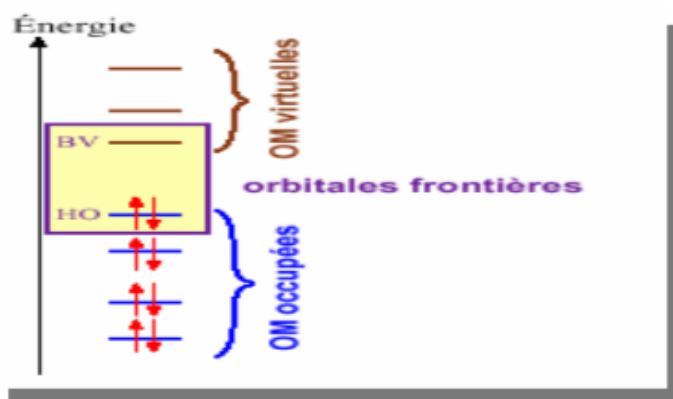


Figure II.17 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières.

II.8. Les logiciels utilisés

II.8.1. Gaussian 09

Gaussian 09 est une version de programmes de structure électronique, utilisée par les chimistes, biochimistes, physiciens et autres scientifiques à travers le monde [44]. Créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70). Il a été depuis sans cesse mis à jour. Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, et plus tard Gaussian, Inc. Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé [45]. Disponible pour la majorité des systèmes d'exploitation du marché (Windows, Macintosh, Linux...) [46].

A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian 09 prévoit les énergies, structures moléculaires, les fréquences de vibration et propriétés moléculaires des molécules et des réactions dans une grande variété d'environnements chimiques.

Modèles Gaussiens de 09 peuvent être appliqués à des espèces et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement (par exemple, des intermédiaires de courte durée et les structures de transition) [44].

II.8.2. Gauss view

GaussView est une interface graphique complète qui rend l'utilisation de Gaussian plus intuitive et les résultats visualisés [47]. À l'aide de GaussView, vous pouvez importer ou construire des structures moléculaires d'intérêt, configurer, démarrer, surveiller et contrôler les calculs de gaussian, et récupérer et afficher les résultats, le tout sans quitter l'application. Gauss View visualise un large ensemble de résultats gaussiens, notamment [46] :

- ✓ Structures optimisées.
- ✓ Orbitales moléculaires, avec la possibilité de les manipuler.
- ✓ Densités électroniques, potentiels électrostatiques et autres surfaces.
- ✓ Spectres IR et Raman, avec des modes normaux associés.
- ✓ Optimisation de géométrie animée, IRC (Coordonnées de Réaction Intrinsèques) et résultats de trajectoire.

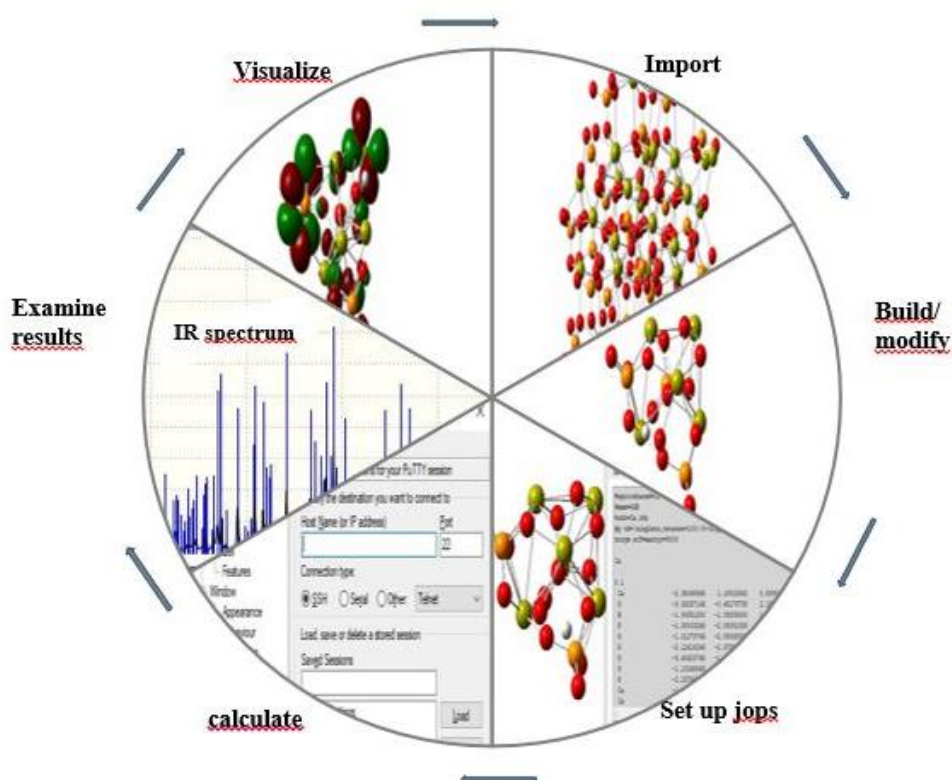


Figure. II.18 : Cycle de l'étude de molécule Hydroxyapatite par modélisation moléculaire.

II.8.3. ChemDraw

ChemDraw est un logiciel utilisé pour créer des dessins précis de structures chimiques à utiliser dans votre analyse de recherche et pour créer des présentations. Il est d'une grande

utilité pour le chimiste sérieux en vous. Avec des fonctionnalités très riches, ce package est très utile.

Le logiciel est livré avec des fonctionnalités telles que le lien 3D en direct. Vous pouvez visualiser vos structures 2D au format 3D. Vous avez le lien vers la base de données pour rechercher les propriétés et toute information supplémentaire. Mettez à jour et suivez automatiquement les données de Stoechiométrie pour une réaction chimique. Struct=Name Pro 11.0 vous permet de créer des noms pour différents types de composés [48].

II.8.4. Logiciel Origin

Origin est un excellent programme à bien des égards, c'est un excellent programme d'analyse de données qui permet aux utilisateurs de gérer et d'analyser facilement des données et de créer des tableaux et des graphiques de haute qualité pour publication. Il existe en deux versions, Origin Standard et Origin Pro [49].

Le programme est essentiellement une feuille de calcul avec une couche graphique Windows associée et possède de nombreuses fonctionnalités impressionnantes et utiles : performances mathématiques élevées, ajustement de courbe très polyvalent, contrôle de tous les aspects de l'impression (par exemple, épaisseur de ligne, couleur, police, etc.), zoom avant. Sur une partie du graphique et superposer le graphique dans une fenêtre redimensionnable [50]. Dans notre travail nous avons utilisés Origin 2018 pour désigner les graphes.

Références bibliographiques

- [1] Ibrahim A., Zhou Y., Li X., Chen L., Hong Y., Su Y., Wang H., Li J. *Journal Mater, Res. Bulletin.* (2015). Vol 62, P132–141.
- [2] Shavandi A., Bekhit A.El-Din A., Ali b A., Sun Z. *Journal Mater. Chem. Physics.* (2014). P1-10.
- [3] Dorozhkin S V. *Journal Mater.* (2009). Vol 2, P1975-2045.
- [4] Herliansyah M K., Hamdi M., Ide-Ektessabi A. *Journal Mater. Science Eng.* (2009). Vol 29, P1674–1680.
- [5] Tazbit N., Moussaoui N. *Mémoire master, université A.MIRA-BEJAIA.* (2018).
- [6] Eberhart J P. (1997), 1^{er} édition DNOD, paris.
- [7] Neese F., *Biol J. Inorg. Chem.* (2006). Vol 11, P 702.
- [8] Chennoufi S., Ougrine Y. *Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra.* (2020)
- [9] Thomas L H., *Proc. Camb. Phil. Soc.* (1927). Vol 23, P542.
- [10] Fermi E., *Rend. Accad. Lincei.* (1927). Vol 6, P602.
- [11] Car R., Parrinello M. *Phys. Rev. Lett.* (1985). Vol 55(22), P2471–2474.
- [12] Kresse G., Hafner J. *Phys. Rev. B.* (1993). Vol 47(1), P558–561.
- [13] Barnett R N., Landman U. *Phys. Rev. B.* (1993). Vol 48(4), P2081–2097.
- [14] Hohenberg P., Kohn W. *Phys. Rev.* (1964). Vol 136(3B), P864–B871.
- [15] Kohn W., Sham L. *Journal Phys. Rev.* (1965). Vol 140(4A), P 1133–1138.
- [16] Missoum R. *Thèse doctorat, université Ferhat Abbas de Setif.* (2020)
- [17] Martin R M. *Electronic structure Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, UK. (2004)
- [18] Betranhndy E., *Thèse de doctorat, université Bordeaux 1.* (2005)
- [19] Adamo C. Scuseria G E, Barone V J. *Journal Chem. Phys.* (1999). Vol 111, P 2889–2899.
- [20] Becke A D. *Journal Chem. Phys.* (1993). Vol 98, P 1372.

- [21] Stevens P J., Devlin J F., Chabalowski C F., Frisch M J. *Journal Phys. Chem.* (1994).vol 98, P 11.
- [22] Perdew J., Burke K. Ernzerhof M. *Physical review letters.* (1996). Vol 77, P 3865 (cf. p. 34).
- [23] Gaudreau J. *Mémoire des études supérieures en vue de l'obtention du grade de Maîtres sciences (M.Sc.) en Physique, Université de Montréal.* (2017)
- [24] Zupan A., Burke K., Ernzerhof M., Perdew J P. *Journal of Chemical Physics.* (1997). Vol 106, P 10184–10193. doi:10.1063/1.474101.
- [25] Attoui Y H. *Thèse doctorat de chimie théorique, université Badji Mokhtar-Annaba.* (2018).
- [26] Yanai T., Tew D P., Handy N C. *journal Chem. Phys. Lett.* (2004). Vol 393, P 51.
- [27] Hartree D R., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* (1928). Vol 24, P 89-110
- [28] Badji T E. *Mémoire de magister, université Djillali Liabes – Sidi bel abbes.* (2014)
- [29] Marcus Y., Ed J., Wiley, sons limited. (1985)
- [30] Levy N. *Thèse de Doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne.* (2002)
- [31] Kirkwood J G. *Journal Chem. Phys.* (1934). Vol 2, p351.
- [32] Cramer C J. *Essentials of Computational Chemistry*, 2 ed., John Wiley Sons Ltd, the Atrium, SouthernGate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England. (2004)
- [33] Colonna-Cesari F., Sander C. *journal Biophys.* (1990). Vol 57(5), P 1103.
- [34] Still W C., Tempczyk A., Hawley R C., Hendrickson T F. *Journal Am. Chem.Soc.*(1990). Vol 112, P 6127.
- [35] Hasel W., Hendrickson T F., Still W C. *journal elsevier.* (1988). Vol 1, P 103-116.
- [36] Miertuš S., Scrocco E., Tomasi J. *Journal Chem. Phys.* (1981). Vol 55, P 117.
- [37] Cammi R. Tomasi J. *Journal Comp. Chem.* (1995). vol 16, P 1449.
- [38] Benmohamed A. *Mémoire de magister, Université d'Oran.* (2012)
- [39] Baldrige K., Klamt A. *Journal Chem. Phys.* (1997). Vol 106, P 6622.
- [40] Cossi M., Mennucci B., Pitarch J., Tomasi J. *Journal Comput. Chem.* (1998). Vol 19, P 833.

- [41] Marques M A L., Gross E K U. Annu. Journal Phys. Chem. (2004). Vol 55, P 427-455.
- [42] Runge E., Gross E K U. journal Physical Review Letters. (1984). Vol 52, P 997-1000.
- [43] Fukui K. Journal Chem. Phys. (1952). Vol 20, P 722.
- [44] Fekih H. Mémoire de magistère, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf. (2015-2016)
- [45] Bouaiad D. thèse de Magister, Université d'Oran Mohamed Boudiaf. (2013).
- [46] Badri M. Mémoire de fin d'étude en Master. Université Mohamed Khider de Biskra. (2019-2020)
- [47] Gauss View, Gaussion, Inc. (Carnegie Office Parck-Building6 Pittsburgh PA 151064.
- [48] Cousins Kimberley R. Journal of the American Chemical Society. (2011). Vol 133(21), P 8388–8388.
- [49] Seifert E. Journal Chem, Inf, Model. (2014). Vol 54, P 1552–1552.
- [50] Yang C. P. Journal Am. Chem. SOC, (1993). Vol. 115, No. 8.

Chapitre III

Résultats expérimentale et interprétation

Ce chapitre présent les principaux résultats obtenus grâce aux techniques de caractérisation réalisées. Ainsi que l'interprétation de l'enquête. À propos de la structure, la composition et de la morphologie de matériau hydroxyapatite élaboré.

III.1. Caractérisation physique « mesure de la densité »

Au début, les pastilles utilisées pour cette étude, ont été préparé par une presse hydraulique, ensuite on mesure : leurs masses, diamètres et épaisseurs à chaque fois avant et après la calcination (900 °C pendant 2h) pour l'hydroxyapatite naturel et synthétique. Les résultats obtenus sont résumé dans le tableau III.1 ci-dessous :

Tableau III.1 : Valeurs de densité des pastilles avant et après calcination.

La densité (g/cm ³)			
HAP naturel		HAP synthétique	
Avant calcination	Après calcination	Avant calcination	Après calcination
1.273	2.198	1.267	1.409
1.273	2.267	1.281	1.256
1.186	2.244	1.272	1.359
1.231	2.185	1.255	1.342
1.276	2.270	1.295	1.382

De la même façon, on fait la mesure de densité avant et après le frittage, à différentes températures (1000°C, 1050°C et 1100°C) pendant 2h. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau III.2 suivant :

Tableau III.2 : Valeurs de densité des pastilles avant et après frittage.

La densité (g/cm ³)				
Température (°C)	HAP synthétique		HAP naturel	
	Avant frittage	Après frittage	Avant frittage	Après frittage
1000	1.540	1.603	1.964	2.011
1050	1.557	1.614	1.936	2.013
1100	1.560	1.841	1.938	1.800
1200	1.598	2.981	/	/

D'après le tableau III.1 et tableau III.2, on remarque que les valeurs de densité augmentent après le traitement thermique (calcination et frittage) de l'hydroxyapatite synthétique et naturelle.

D'après littérature, la dernière étape dans la production des matériaux est la consolidation par frittage, au cours de laquelle la pièce subit la résistance et les dimensions de la forme finale. [1] Le frittage est un traitement thermique effectué à une température inférieure au point de fusion du composant principal du matériau qui permet la génération de liaisons fortes entre les particules par diffusion de matière. Dans la plupart des cas, le frittage est accompagné d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction de volume de la pièce). [1] Comme le montre la figure suivante qui concerne la composition de HAP synthétique fritté à 1200°C.



Figure III.1 : Changement de dimensions des pastilles sous l'effet de frittage pour HAP synthétique fritté à 1200 °C.

La consolidation est réalisée par le grossissement des contacts entre les particules par diffusion de matière. Sa force motrice est la grande énergie interraciale du système pulvérulent.

Alors on déduit qu'il aura une augmentation de la densité des matériaux après le frittage.

- l'augmentation était nettement plus notable dans le cas de frittage (traitement thermique de 1000 à 1200 °C) par rapport à la calcination (à 900 °C).

- l'accroissement de la densité pour HAP naturel est plus prononcé que HAP synthétique.

III.2. Etude spectroscopique par IR-TF

La figure III.2 Représente les spectres de la poudre du hydroxyde de calcium naturelle ((Ca(OH)₂, N) et synthétique ((Ca(OH)₂, S) ; les deux spectres présentent presque la même allure (les mêmes bandes d'absorption). Une bande large de forte intensité entre 3099 -3495 cm⁻¹ correspond à la vibration de valence de liaison O-H de la molécule d'eau. On remarque également une fine bande de forte intensité à 1590.19 cm⁻¹, correspondant à la vibration de déformation de la liaison O-H du groupement hydroxyle, ensuite à 1411.79 cm⁻¹ une bande

intense de liaison C-O. Les bandes entre 1000-1250 cm^{-1} correspondant du groupement carbonatent CO_3^{2-} .

La différence entre les deux spectres concerne la bande située à 3650,99 cm^{-1} (entouré par cercle sur figure III.2), cette bande correspond à la vibration de valence de la liaison Ca-OH apparu fine de forte intensité (pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$ synthétique) et fine de faible intensité (pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$, N naturelle).

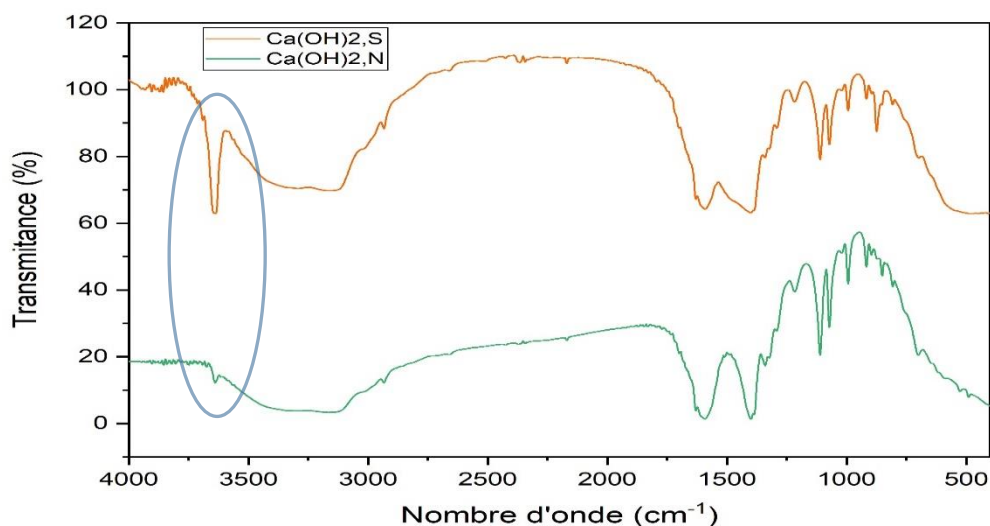


Figure III.2 : Le spectre IR du (($\text{Ca}(\text{OH})_2$, N) et ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, S).

Par la comparaison de nos résultats de l'analyse IR-FTIR du poudre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec les résultats des chercheurs, nous avons obtenu le tableau III.3 suivante :

Tableau III.3 : Indexation des bands pour spectres IR de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Position des bandes de notre échantillon Cm^{-1}	Position des bandes De référence Cm^{-1}	Intensité des bandes	Attribution	Références
1000 – 1250	1050- 1250	Moyenne	les carbonates	[2]
1411.79	1409.65	Forte	la liaison C-O	[3]
1590.19	1596.99	Forte	vibrations de déformation de liaison O-H (groupement hydroxyle)	[3]
3099 – 3495	2978-3492	Forte	liaison OH (l'eau)	[2]
3650.99	3644.89	Forte (faible pour $(\text{Ca}(\text{OH})_2$, N)	liaison Ca-OH	[4]

La figure III.3 présente les spectres IR d'hydroxyapatite synthétique et naturelle avant calcination. On remarque le même allure pour les deux matériaux. On note : La présence des deux bandes intenses la première est large située entre $3110 - 3449 \text{ cm}^{-1}$ et l'autre à $1613,34 \text{ cm}^{-1}$ qui sont correspondant à la vibration de valence de la liaison O-H en raison de la présence d'eau dans le réseau solide. À $3542,02 \text{ cm}^{-1}$ et à $695,29 \text{ cm}^{-1}$ deux bandes fine et moyenne intensité correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H du HAP. On observe à $1411,79 \text{ cm}^{-1}$ une bande fine intense de la liaison C-O du groupement CO_3^{2-} . Nous avons également remarqué les bandes qui sont attribuées au groupement $(\text{PO}_4)^{3-}$ de fréquences suivantes : $\nu_1 = 946,01 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 473,49 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1015-1096 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_4 = 571,85-613,32 \text{ cm}^{-1}$.

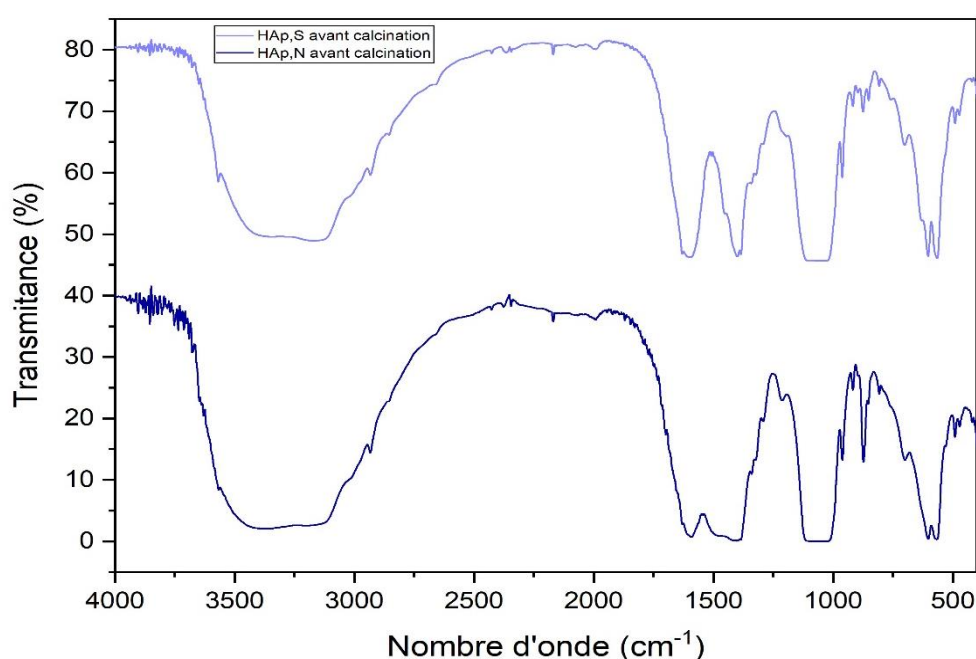


Figure III.3 : Spectres IR du hydroxyapatite naturelle (HAP, N) et synthétique (HAP, S) avant traitement thermique.

Nous avons comparé les résultats que nous avons obtenus à partir des spectres IR-TF de l'hydroxyapatite avec d'autres travaux antérieurs (le tableau III.4).

Tableau III.4 : Indexation des bandes pour spectres IR de HAP.

Position des bandes de nos échantillons Cm^{-1}	Position bandes De référence Cm^{-1}	Intensité des bandes	Attribution	Références
473.49	473	Forte	PO_4^{3-} déformation symétrique : ν_2	[5]

571.85	565-600	Forte	PO ₄ ³⁻ déformation symétrique : ν_4	[6]
695.29	630	Moyenne	OH ⁻ bande de libration ν_1	[7]
/	873-885	Moyenne	CO ₃ ²⁻ modes vibrationnels ν_2	[8]
946.01	962	Forte	PO ₄ ³⁻ élongation symétrique ν_1	[9]
1015 – 1096	1043-1096	Forte	PO ₄ ³⁻ élongation antisymétrique ν_3	[6]
1411.79	1415-1460	Moyenne	CO ₃ ²⁻ modes vibrationnels ν_3	[8]
1613.34	1648	Forte	H ₂ O déformation des molécules d'eau adsorbées	[6]
3110-3449	3456	Forte	OH ⁻ élongation du H ₂ O	[5, 6, 7]
3542.02	3573	Moyenne	OH ⁻ élongation symétrique ν_s	[8]

Après calcination (le traitement thermique à 900°C) pendant 2h d'hydroxyapatite synthétique et naturelle, les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.4. Selon laquelle on observe deux bandes de forte intensité l'une large à 3110,96-3433,05 cm⁻¹, et l'autre fine à 1624,91 cm⁻¹ qui sont correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H de ν_{H_2O} . Les deux bandes fine et intense à 3569,99 cm⁻¹ et à 692,39 cm⁻¹ correspondant à la liaison O-H de l'hydroxyapatite. En outre, on observe une bande fine intense de la liaison C-O du groupement CO₃²⁻ à 1423,36 cm⁻¹; les bandes correspondant au groupement PO₄³⁻ sont situés aux fréquences suivantes : $\nu_1 = 943,13$ cm⁻¹, $\nu_2 = 474,45$ cm⁻¹, $\nu_3 = 1038,59-1096,45$ cm⁻¹ et $\nu_4 = 573,78- 602,71$ cm⁻¹.

On remarque qu'il y a une différence entre les spectres où elle est représentée par la présence de la bande fine d'intensité moyenne à 3639 cm⁻¹ de la vibration de valence de la liaison Ca-OH dans hydroxyapatite naturelle (HAP,N) et l'absence de celle-ci bande dans hydroxyapatite synthétique (HAP,S) (encerclée sur la Figure III.4).

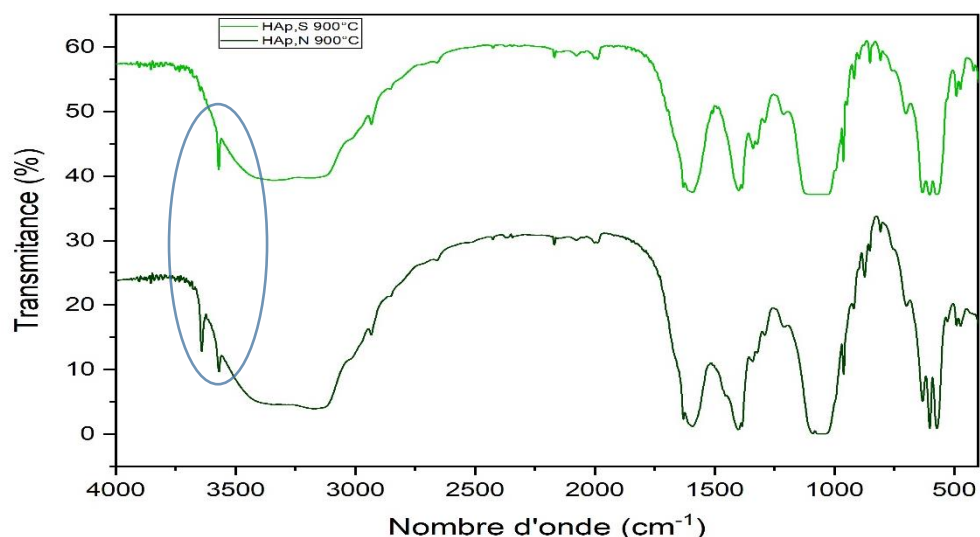


Figure III.4 : Spectres IR du hydroxyapatite naturelle (HAP, N) et synthétique (HAP, S) après traitement thermique (900°C).

Les poudres synthétiques et naturelle finales qui sont traitées thermiquement à la température 1000°C (La figure III.5) et à 1100°C (La figure III.6) ; sont caractérisées par IR-TF.

On remarque que les spectres de l'hydroxyapatite synthétique et naturelle qui sont présenté sur les figures (III.5 et III.6), ont les mêmes positions des bandes caractéristiques du groupement PO_4^{3-} , la bande de la liaison C-O du groupement CO_3^{2-} , et la bande de la vibration d'élongation de la liaison O-H du H_2O présenté précédemment sur la figure III.4.

Sur la figure III.5 nous observons une bande large intense entre 3110-3421 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H du H_2O . Les bandes fines et intenses à 3553 cm^{-1} et 692.39 cm^{-1} sont caractéristiques de la liaison O-H de l'hydroxyapatite. En outre on observe à 3593.13 cm^{-1} une bande fine de moyenne intensité de la liaison Ca-OH dans hydroxyapatite naturelle et l'absence de cette bande dans hydroxyapatite synthétique (entouré par cercle sur figure III.5).

De plus, à partir de la figure III.6 on observe une bande large de forte intensité entre 3122-3375 cm^{-1} de la vibration de valence de liaison O-H (la présence d'eau dans le réseau solide). Aussi, à 3542 cm^{-1} et 692.39 cm^{-1} il y a deux bandes fine et intense de la liaison O-H d'hydroxyapatite. Nous remarquons qu'il y a une bande fine de forte intensité à 3616.28 cm^{-1} dans le spectre (HAP, N 1100°C) et l'absence de cette bande dans le spectre (HAP, S 1100°C).(encerclée sur la Figure III.6), cette bande correspondant à la vibration de valence de la liaison Ca-OH.

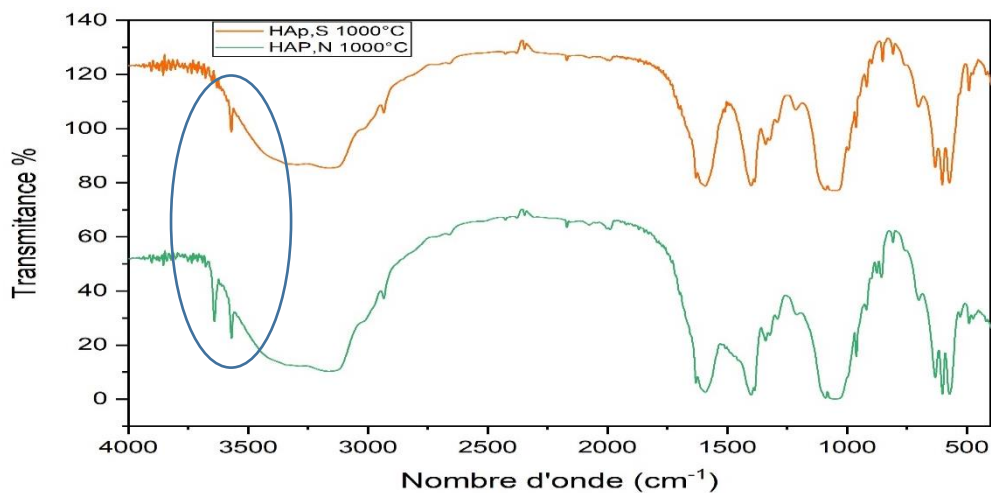


Figure III.5 : Spectre IR de Hydroxyapatite synthétique (HAP, S) et naturelle (HAP, N) fritté à 1000°C.

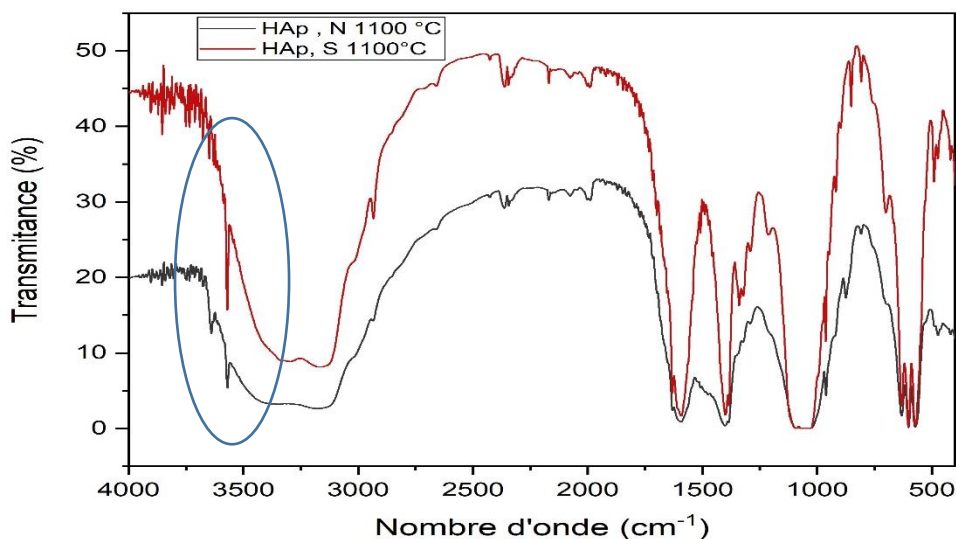


Figure III.6 : Spectre IR de Hydroxyapatite synthétique (HAP, S) et naturelle (HAP, N) fritté à 1100°C.

Les figures (III.7 et III.8) ci-dessous représentent les résultats obtenus à partir hydroxyapatite naturelle et synthétique traité à différentes températures (900°C , 1000°C et 1100°C).

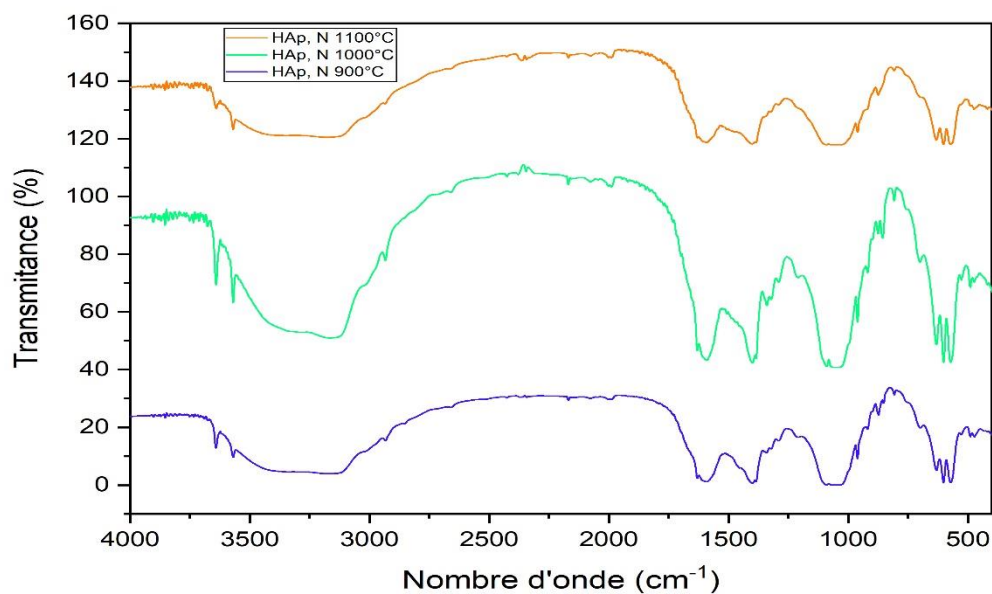


Figure III.7 : Spectre IR d'Hydroxyapatite naturelle (HAP, N) traité à 900°C, 1000°C et 1100°C.

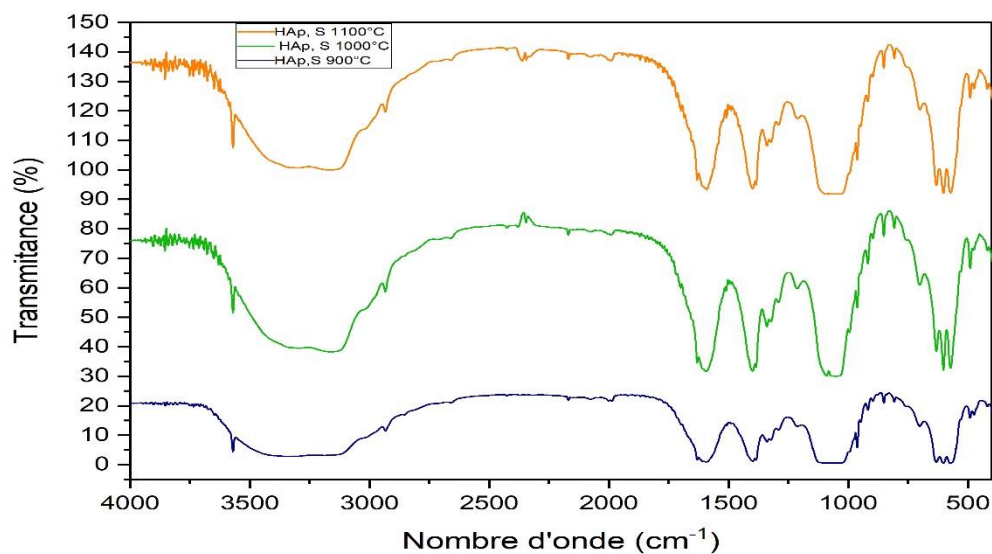


Figure III.8 : Spectre IR d' Hydroxyapatite synthétique (HAP, S) traité à 900°C, 1000°C et 1100°C.

Donc on constate d'après ces spectres le même comportement structural pour les deux matériaux élaborés à différentes températures de traitement (900-1000 et 1100°C).

III.3. Etude structurale par diffraction des rayons X (DRX)

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

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre HA synthétisé et fritté à 1050°C pendant 2 heures sous air (poudre brute) est présenté sur la Figure III.9. Le profil est caractérisé par l'existence de deux phases apatitiques :

- **54 %** d'Apatite-(CaOH) (heated) (**PDF n°98-005-6309**) de formule $\text{H}_1\text{Ca}_5\text{O}_{13}\text{P}_3$

Avec system cristalline : Hexagonal et groupe d'espace : P 63/m.

- **36 %** Apatite-(CaOH) (**PDF n°98-015-0684**) de formule : $\text{H}_{5.1}\text{Ca}_{9.59}\text{O}_{26.21}\text{P}_{5.75}$

Avec system cristalline : Hexagonal et groupe d'espace : P 63/m.

- **10%** de Tricalcium Bis (phosphate(V)) – Beta (**PDF N°98-009-7500**) de formule générale : $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$. Avec system cristalline : Hexagonal et groupe d'espace : R 3 c. (voir annexe).

Les pics de diffraction sont fins ce qui révèle une grande cristallinité des poudres et/ou la petite taille des cristallites.

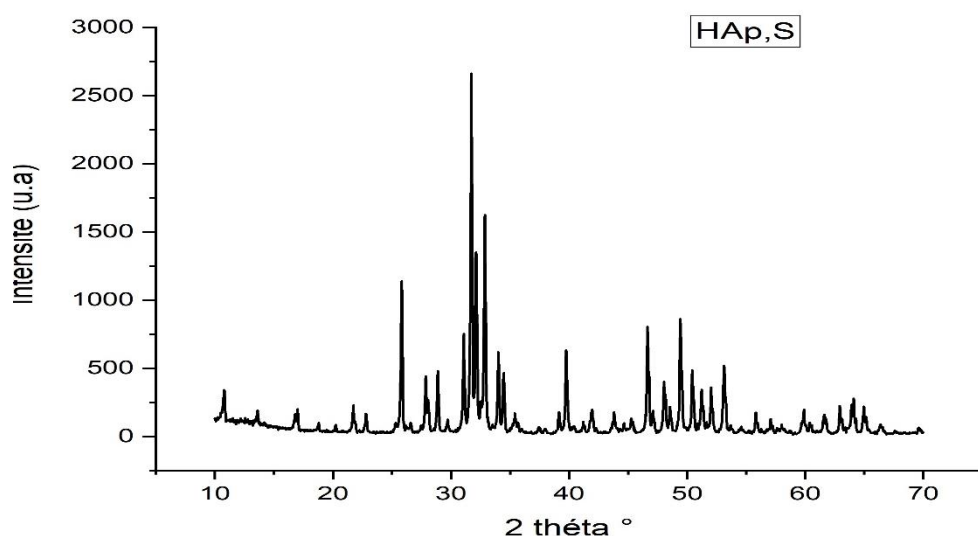


Figure III.9 : Diffractogramme d' HAP synthétique fritté à 1050°C .

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre HAP naturel fritté à 1050°C pendant 2 heures sous air (poudre brute) est présenté sur la Figure III.10.

Le profil est caractérisé par l'existence de :

- **59.6 %** d'Apatite-(CaOH) (heated) (**PDF n°98-005-6309**) de formule $H_1Ca_5O_{13}P_3$

Avec system cristalline : Hexagonal et groupe d'espace : P 63/m.

- **33.33%** d'Apatite-(CaOH) (**PDF n°98-015-0686**) de formule $H_{4.9}Ca_{9.61}O_{26.38}P_{5.77}$

Avec system cristalline : Hexagonal et groupe d'espace : P 63/m.

- **7.1 %** Oxyde de calcium (**PDF n°98-005-1409**) de formule Ca_1O_1
- System cristalline : Cubique
- Group d'espace : F m -3 m

Les pics de diffraction sont fins ce qui révèle une bonne cristallinité des poudres et/ou la petite taille des cristallites.

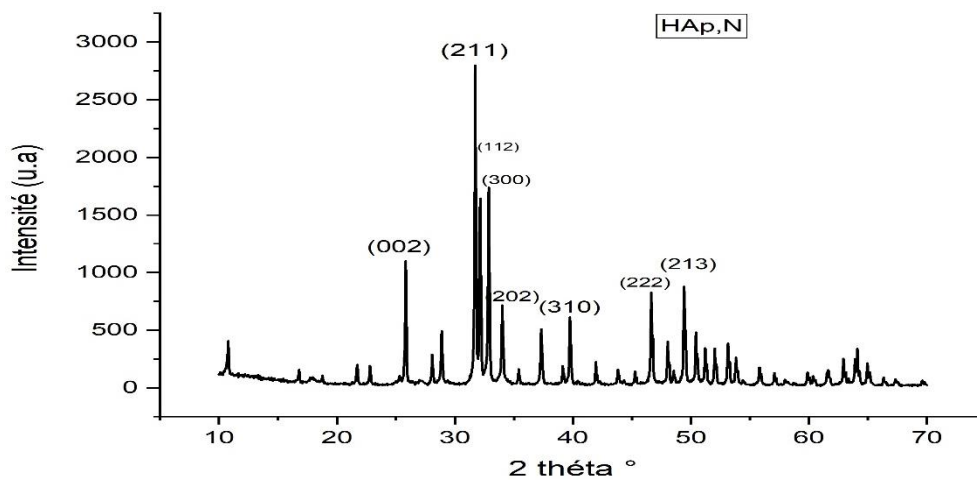


Figure III.10 : Diffractogramme HAP naturel fritté à 1050°C.

La figure III.11 ci-dessous représente les diffractogrammes des hydroxyapatite synthétique et naturelle qui sont frittés à 1050°C.

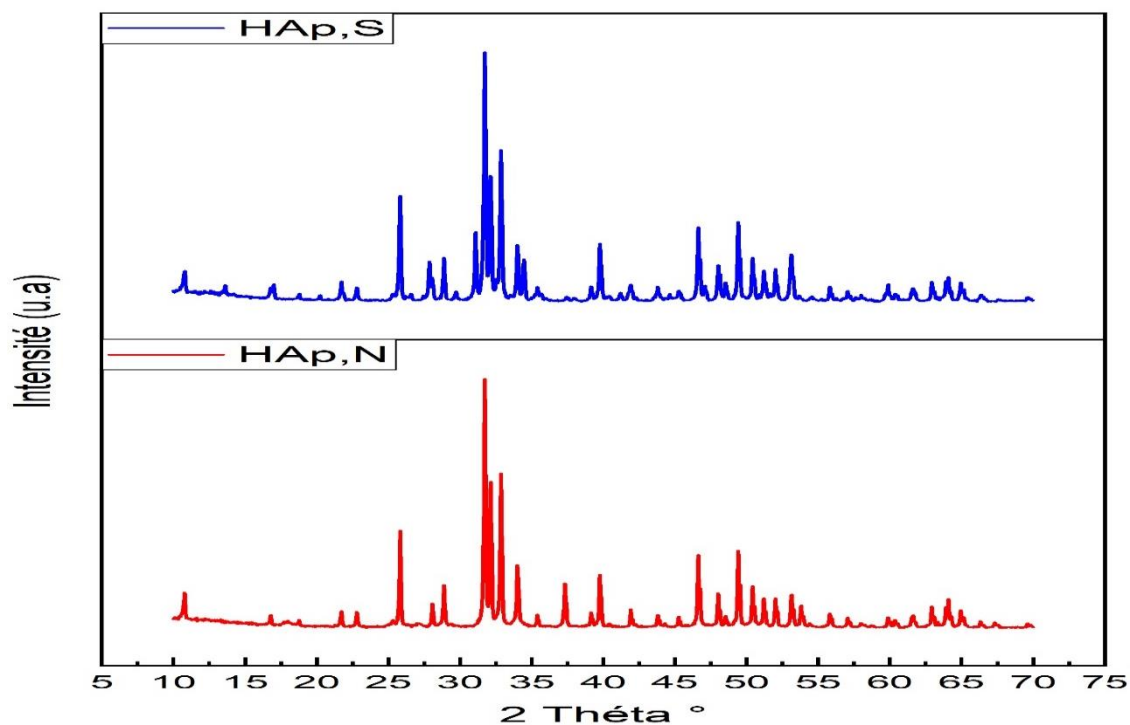


Figure III.11 : Diffractogramme HAP naturel (HAP,N) et synthétique (HAP,S) fritté à 1050°C.

III.4. Etude morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La micrographie de la poudre de HAP synthétique fritté à 1050°C sur la figure III.12 présente une morphologie de particules à surface poreuse avec une forme sphérique régulière sans l'existence des parasites.

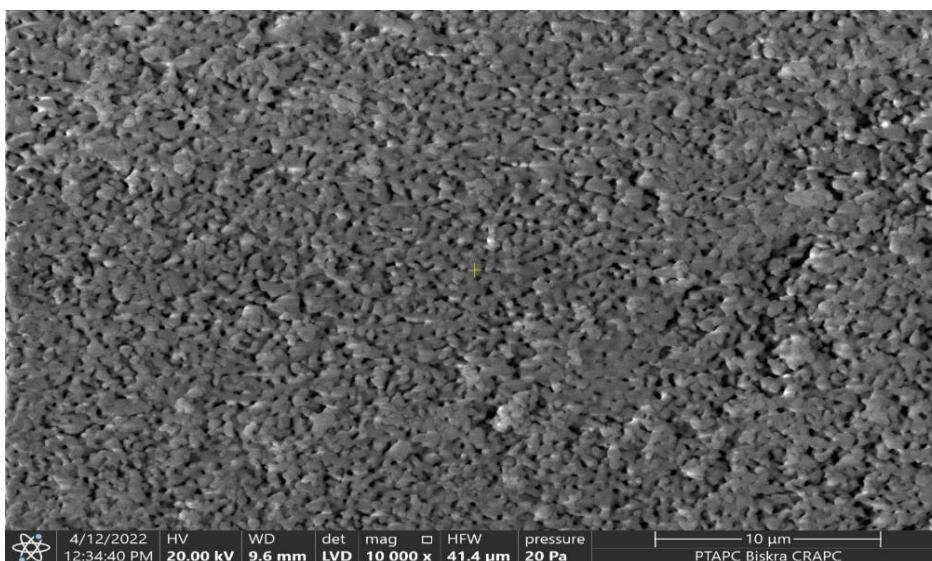


Figure III.12 : La micrographie de la poudre de HAP synthétique fritté à 1050°C.

Références bibliographiques

- [1] Olmos L. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG. Français. (2010)
- [2] Ben zatta A., Beghoura A. Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra. (2021)
- [3] Mahroug H. Thèse, Université de Tlemcen. (2019)
- [4] Mathild E., Gran D J . Thèse, Université de lorraine. (2018)
- [5] Markovic S., Veselinović L., Lukić M J., Karanović L., Bracko I., Ignjatovic N., Uskokovic D. Biomed. Mater. (2011). Vol 6, No. 045005.
- [6] Tazbit N., Moussaoui N. Mémoire master, université A.MIRA-BEJAIA. (2018)
- [7] Fowler BO. Journal Inorg. Chem. (1974). Vol 13, P 194–207.
- [8] Jussara Soares da Silva, Thales R. Machado, Tiago A. Martins, Marcelo Assis, Camila C. Foggi, Nadia G. Macedo, Héctor Beltrán-Mir, Eloisa Cordoncillo, Juan Andrés et Elson Longo. Société américaine de Chimie inorganique. (2019). Vol 58, P 5900-5913.
- [9] Himanshu K., Satya P. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. (2016). Vol 4, P 119-126.

Chapitre IV

Analyse DFT/TDDFT des propriétés structurales et spectroscopiques de HAP

Dans ce chapitre, on présente et on discute les principaux résultats obtenus théoriquement par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

IV.1. Introduction

Récemment, un intérêt croissant s'est porté vers la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés ostéocompatibilité, la haute absorbabilité, biodégradation lente, et la dégradation photocatalytique hétérogène sous irradiation UV d'hydroxyapatite [1]. Cette formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$, ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études. A titre d'exemple, le groupe de Öztürk Kirazs'intéresse aux propriétés bioactive de ce solide [2].

Ce chapitre est consacré à l'étude théorique du nano-HAP. La géométrie a été modifiée vers la formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; HAP (voir FigureIV.1), afin de minimiser le temps de calculs. Les recherches montrent que cette simplification ne modifie en rien la description quantitative dans ce genre de solide. Nous avons optimisé la géométrie à l'état fondamental en utilisant la fonctionnelle PBE1PBE [3] et CAM-B3LYP [4] et la base 6-311G [5], avec le programme Gaussian 09 [6]. Dans une première étape, le calcul a été effectué en considérant les molécules isolées (sans présence de solvant). Une étude théorique sur l'effet du solvant a été entreprise dans un deuxième temps, en prenant en compte l'effet du solvant au moyen du modèle CPCM [7]. Afin de simuler les spectres d'absorption, la méthode TD-DFT a été utilisée au même niveau de calcul. Les densités de spin atomiques ont été visualisées avec le logiciel GaussView [8].

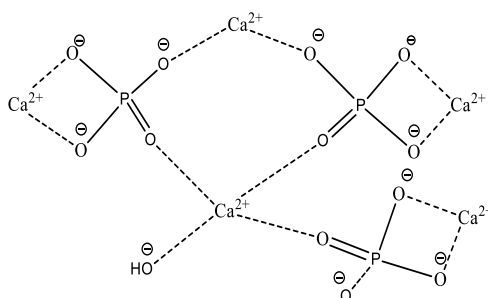


Figure IV.1 : Structure du HAP.

IV.2. Etude théorique du complexe HAP

IV.2.1. Etude structurale

La géométrie correspondante a toute été optimisée sans et avec effet de solvant (HCl). Sa structure optimisée, est représentée sur la figure IV.2. Dans les Tableau IV.1 nous avons rassemblé les distances internucléaires (Å), angles de liaisons et angles dièdres (°) des molécules optimisées et du solvant utilisé et comparés aux données expérimentales disponibles. La numérotation des atomes est donnée sur la Figure IV.2.

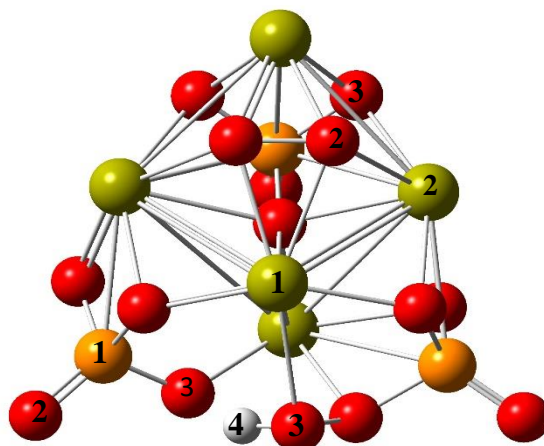


Figure IV.2 : Structure optimisée du HAP / CAM-B3LYP.

Tableau IV.1 : Les principales distances, les angles, angles dièdres expérimentaux et calculées du HAP et dans : vide, HCl.

Fonctionnelle	PBE-vide PBE-HCl	CAM-B3LYP	Exp	Réf
La distance (Å)				
P1-O2	1.609 1.594	1.606	1.63	[9]
P1-O3	1.579 1.560	1.585	1.54	
Ca1-O2	2.439 2.447	2.417	2.31–2.41	[10]
Ca1-O3...H4	1.034 1.048	1.045	0.97	[9]
L'angle (°)				
O2-P1-O3	118.147 117.528	118.762	135.28	[11]
O2-Ca2-O3	68.973 70.014	69.488	84–132	[10]

Les distances calculées P1-O2, Ca1O2 (1.609 Å, 2.417 Å) dans les différents fonctionnelles est globalement, en excellente accord avec les valeurs expérimentales (1.63 Å, 2.31-2.41 Å). Les angles O2-P1-O3 et O2-Ca2-O3 (118.762°, 68.973°) sont pratiquement les mêmes dans les différents environnements et sont proches des valeurs expérimentales (135.28°, 84–132°) du HAP.

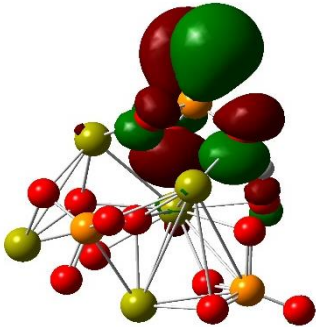
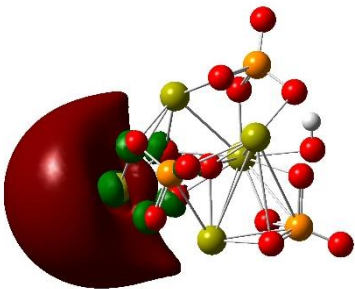
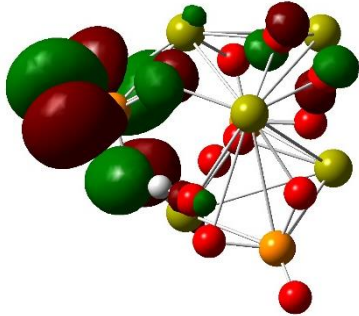
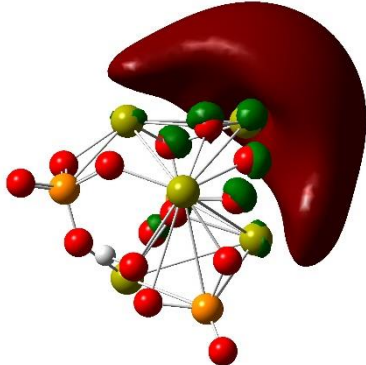
IV.2.2. Etude orbitalaire

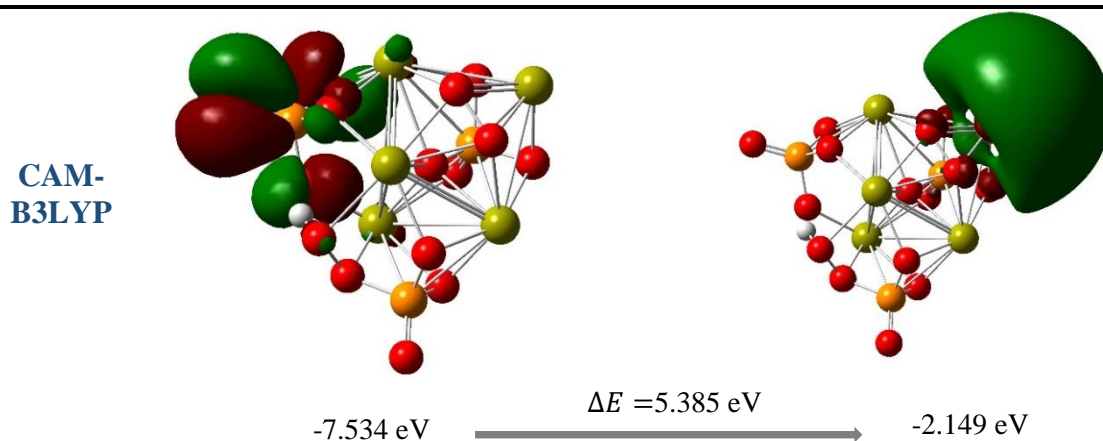
La réactivité chimique et la stabilité cinétique de la molécule sont désignées par les orbitales Frontières. Un grand écart HOMO – LUMO implique une stabilité cinétique élevée et une faible réactivité chimique, car il est énergétiquement défavorable pour ajouter un électron à un LUMO de haute altitude, pour extraire des électrons de basse altitude HOMO.

Le tableau IV.2 suivante donne la représentation des orbitales moléculaires que nous avons obtenus à partir l'optimisation de la géométrie du HAP, par les fonctionnelles CAM-B3LYP et PBE, et la base 6-311G à l'aide de la méthode DFT.

Nous pouvons remarquer l'augmentation de l'écart HOMO-LUMO en présence d'un solvant. Comme montré sur le Tableau IV.2, l'HOMO de HAP est principalement localisé sur les atomes de l'oxygène de phosphore. LUMO de HAP est principalement localisée autour les atomes de Ca.

Tableau IV.2 : Représentation des orbitales HOMO-LUMO dans le vide et solvant.

Fonctionnel	Orbitale HOMO	Orbitale LUMO
PBE- <i>vide</i>	 -6.718 eV	 -2.584 eV
	$\Delta E = 4.134 \text{ eV}$	
PBE-HCl	 -6.229 eV	 -0.749 eV
	$\Delta E = 5.494 \text{ eV}$	



On note que la stabilité cinétique est plus proche entre les fonctionnelles PBE-vide et CAM-B3LYP ; mais cette stabilité est plus prononcée dans la fonctionnelle CAM-B3LYP ($\Delta E = 5.385 \text{ eV}$). Aussi il augmente avec l'effet du solvant (PBE-HCl).

IV.3. Etude spectroscopique

IV.3.1. Spectroscopie infrarouge

L'ensemble des fréquences est présenté dans le Tableau IV.3 globalement, les fréquences calculées se comparent assez bien aux valeurs obtenues à partir de la caractérisation IR-TF de l'hydroxyapatite (Figure IV.6).

Les énergies de la fréquence de vibration de la liaison O-H et la liaison P-O qui sont caractéristiques de complexes HAP ont été calculées sur le complexe HAP comparées aux valeurs expérimentales dans la littérature et les résultats ont été confirmés par les caractérisations effectuées au laboratoire.

Il est important de noter qu'une analyse des modes normaux de vibration de la liaison O-H (H_2O), effectuée en méthode DFT par la fonctionnelle PBE ($\nu = 1617.74 \text{ cm}^{-1}$), a montré un excellent accord entre les valeurs calculées $\nu_{\text{EXP}} = 1613.34 \text{ cm}^{-1}$.

Il est à noter qu'une analyse DFT par la fonctionnelle CAM-B3LYP des modes normaux de vibration de la liaison -P-O ($\nu = 465.30 \text{ cm}^{-1}$) et la liaison P-O ($\nu = 895.38\text{-}922.72 \text{ cm}^{-1}$) a révélé un bon accord avec les valeurs calculées $\nu_{\text{EXP}} = 473.49 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{EXP}} = 946.01 \text{ cm}^{-1}$ respectivement.

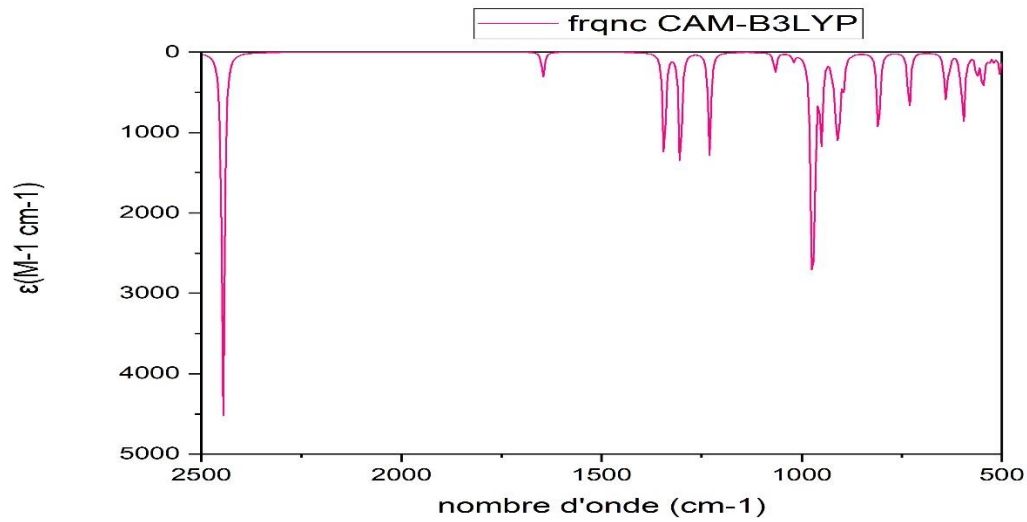


Figure IV.3 : Spectre IR du HAP/CAM-B3LYP/ 6-311G.

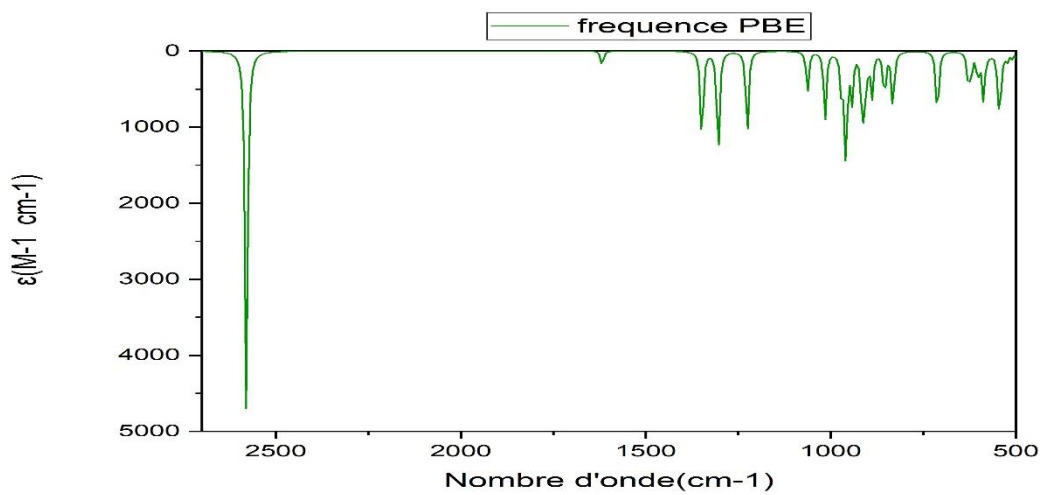


Figure IV.4 : Spectre IR du HAP/PBE/ 6-311G.

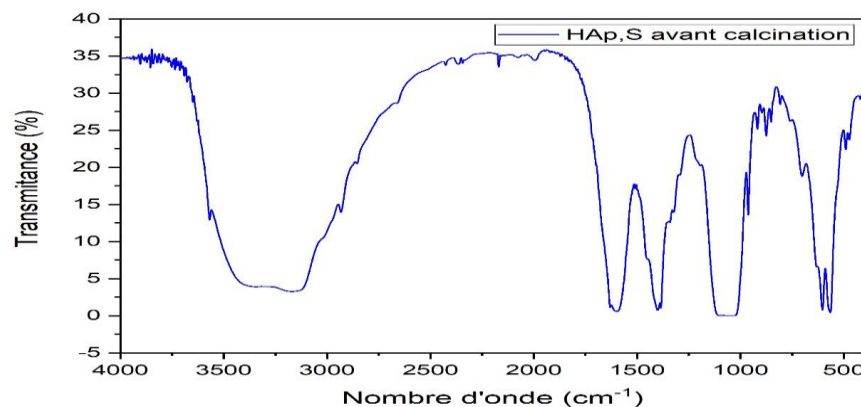


Figure IV.5 : Spectre IR-TF d'hydroxyapatite synthétique (HAP, S) avant calcination.

Tableau IV.3 : Fréquences de vibration.

Mode Vibrational	Nombre d'onde (cm ⁻¹)			
	CAM-B3LYP	PBE	ν_{EXP}	ν_L [12]
$\nu_2 \text{PO}_4^{3-}(\text{P-O})$	465.30	495.86	473.49	473
$\nu_4 \text{PO}_4^{3-}(\text{O-P-O})$	531.66	523.65	571.85	565/603
$\nu_1 \text{PO}_4^{3-}(\text{P-O})$	895.38-922.72	888.63 - 914.30	946.01	960
$\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$ groups	1230.10 - 1343.30	1225.68 - 1347.77	1015-1096	1000–1150
O-H (H₂O)	1646.10	1617.74	1613.34	1635
O-H groups	2445.71	2579.11	3542.02	3570

Avec :

ν_{EXP} : est le nombre d'onde du HAP, qui l'obtient dans le chapitre 3.

ν_L : est le nombre d'onde des littératures.

IV.3.2. Spectroscopie UV-Visible

Dans cette partie, on s'intéresse plus particulièrement à la description des spectres UV-Visible obtenus que ce soit expérimentalement ou théoriquement.

Suite à l'optimisation des géométries, nous discutons maintenant des propriétés spectroscopiques de l'HAP et pour cela nous avons effectué des calculs TD-DFT au moyen de la fonctionnelle PBE1PBE et CAM-B3LYP, dans le but de simuler leurs spectres électroniques. Tous les calculs ont été faits au moyen du logiciel Gaussian 09. Les spectres d'absorption théoriques ont été obtenus à l'aide du logiciel GaussView et l'origine.

Des calculs TD-DFT ont été effectués afin de déterminer les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées de complexe étudié, pour en déduire leur spectre électroniques. Ceux-ci ont été trouvés en les comparant avec d'autre spectre déjà analysés [13].

La Figure IV.6 représente les différents spectres d'absorption simulés pour l'HAP et le spectre expérimentale ; Ces derniers comportent deux bandes principales. Une première à environ 300 nm, une seconde plus intense à 170 nm.

La longueur d'onde d'absorption de bande de plus basse énergie calculée qui valent autour 320 nm (PBE-*vide*), 288 nm (PBE-HCl) et autour 296nm (CAM-B3LYP), correspondent au bande observée expérimentalement à 375 nm.

Les longueurs d'onde d'absorption calculées de la bande la plus intense sont respectivement autour de 201 nm (PBE-*vide*), 197 nm (PBE-HCl) et 190 nm (CAM-B3LYP), correspondent à la bande de 205 nm observée expérimentalement.

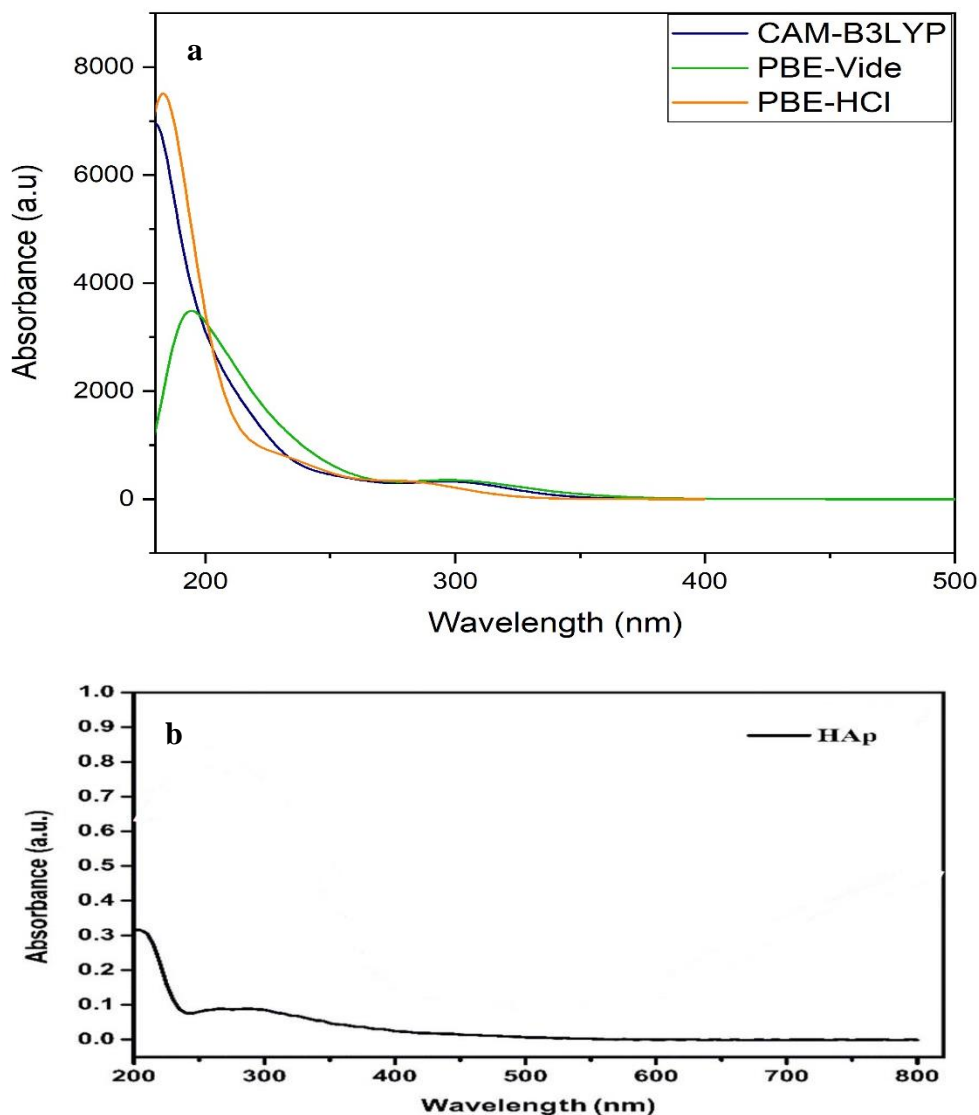


Figure IV.6 : a) Spectres d'absorption électronique calculés pour HAP/ PBE-*vide*, PBE-HCl et CAM-B3LYP/6-311G. /b) Spectre d'absorption électronique expérimentale pour HAP.

Sur la base des résultats précédents, nous notons que le PBE fonctionnel donne de meilleurs résultats, accord avec les résultats expérimentaux (figure IV.7)

La longueur d'onde d'absorption calculée en TDDFT- PBE est de 206.39 nm, plus proche de la valeur expérimentale (205 nm), et correspond à une transition HOMO -2 vers LUMO+4 et attribuées au transfert O^{2-} vers Ca^{2+} (Tableau IV.4 ,5 et 6). Notons qu'expérimentalement, la bande est observée au 205nm, cette bande d'absorption est principalement dues à des transitions électroniques impliquant de transfert d' O^{2-} vers Ca^{2+} [13].

Tableau IV.4 : Caractéristiques d'absorption du HAP.

Fonctionnelle	E_{EX} (eV)	λ_{abs} (nm)	F	Nature de transition
CAM-B3LYP	5.9867	207.10	0.0022	14% HOMO-18 → LUMO 36% HOMO-8 → LUMO 14% HOMO-4 → LUMO+3 13% HOMO-2 → LUMO+2
	4.0595	305.42	0.0024	19% HOMO-5 → LUMO 40% HOMO-4 → LUMO 20% HOMO-3 → LUMO
PBE	6.0073	206.39	0.0017	24% HOMO-11 → LUMO+1 18% HOMO-6 → LUMO+2 42% HOMO-2 → LUMO+4 19% HOMO-2 → LUMO+6 10% HOMO-1 → LUMO+8
	3.6573	339.01	0.0005	23% HOMO-1 → LUMO 61% HOMO → LUMO

Tableau IV.5 : Les orbitales moléculaires du HAP/CAM-B3LYP.

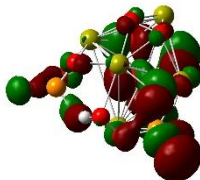
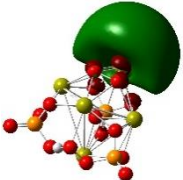
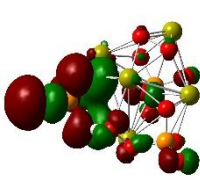
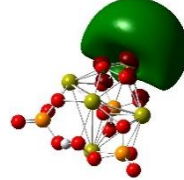
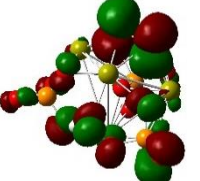
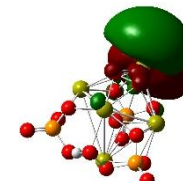
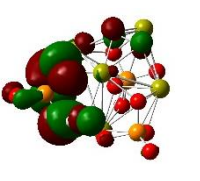
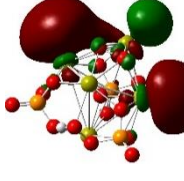
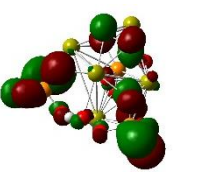
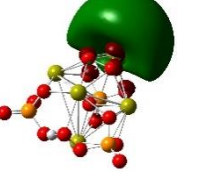
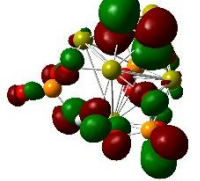
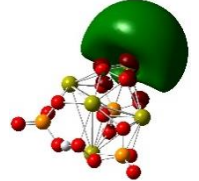
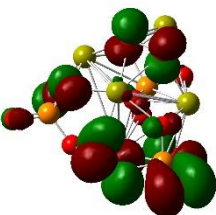
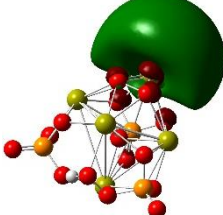
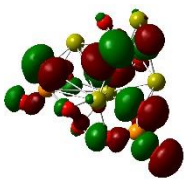
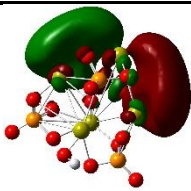
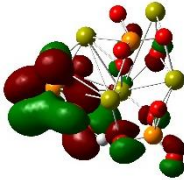
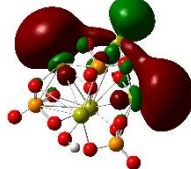
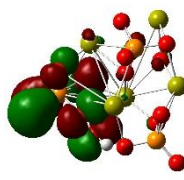
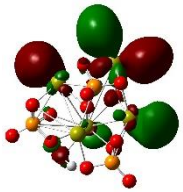
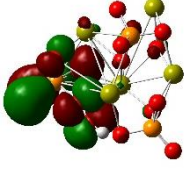
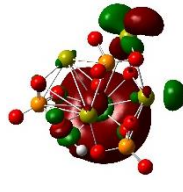
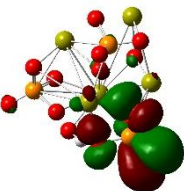
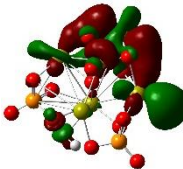
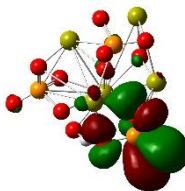
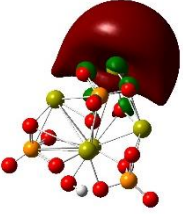
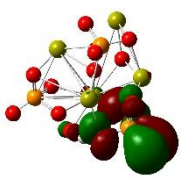
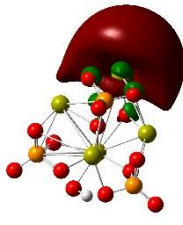
		CAM-B3LYP			
$\lambda_{\text{abs}} = 207.10$ (nm)	HOMO-18	LUMO	HOMO-8	LUMO	
					
	-11.043 eV	$\Delta E = 8.895$ eV	-9.547 eV	$\Delta E = 7.399$ eV	
		→		→	
	HOMO-4	LUMO+3	HOMO-2	LUMO+2	
					
	-8.976 eV	$\Delta E = 8.704$ eV	-8.595 eV	$\Delta E = 7.779$ eV	
		→		→	
$\lambda_{\text{abs}} = 305.42$ (nm)	HOMO-5	LUMO	HOMO-4	LUMO	
					
	-9.028 eV	$\Delta E = 6.880$ eV	-8.955 eV	$\Delta E = 6.807$ eV	
		→		→	
	HOMO-3	LUMO			
					
	-8.889 eV	$\Delta E = 6.741$ eV			
		→			
			-2.148 eV		

Tableau IV.6 : Les orbitales moléculaires du HAP/PBE-vide.

		PBE			
		HOMO-11	LUMO+1	HOMO-6	LUMO+2
					
		-8.568 eV	$\Delta E = 6.773 \text{ eV}$	-7.969 eV	-1.278 eV
		HOMO-2	LUMO+4	HOMO-2	LUMO+6
$\lambda_{\text{abs}} = 206.39$ (nm)					
		-7.180 eV	$\Delta E = 6.582 \text{ eV}$	-7.180 eV	-0.462 eV
		HOMO-1		LUMO+8	
					
		-6.773 eV	$\Delta E = 6.610 \text{ eV}$	-0.163 eV	
		HOMO-1		LUMO	
$\lambda_{\text{abs}} = 339.01$ (nm)					
		-6.773 eV	$\Delta E = 4.189 \text{ eV}$	-2.584 eV	
		HOMO		LUMO	
					
		-6.718 eV	$\Delta E = 4.134 \text{ eV}$	-2.584 eV	

Références bibliographiques

- [1] Yan H., Wang H., Gong S. *Journal Radioanal. Nucl. Chem.* (2011). Vol 292, P 545.
- [2] Öztürk Kiraza A., Kayaa S., Gökb C. *Journal acta physicapolinica A.* (2020). Vol 137, P 1017-1020.
- [3] Ernzerhof M., Scuseria G E. *Journal Chem. Phys.* (1999). Vol 110, P 5029.
- [4] Yanai T., Tew D P., Handy N C. *Journal Chemical Physics Letters.* (2004). vol 393, P 51–57.
- [5] Wah W M., Gill P M. W., Nobes R H., Radom L. *Journal Phys. Chem.* (1988). Vol 92, P4875-4880.
- [6] Frisch M J., et al. *Gaussian 09 Revision A. 02*; Gaussian Inc. Wallingford CT. (2009)
- [7] Cammi R. Tomasi J. *Journal Comp. Chem.* (1995). vol 16, P 1449.
- [8] GaussView, Gaussian, Inc. (Carnegie Office Parck-Building 6 Pittsburgh PA 151064.
- [9] Huber K P., Herzberg G. *Van Nostrand Reinhold Co.* (1979)
- [10] Dadmun M D., VanHook W A., Noid DV. Melnichenko YB., Sumpter B G. *Computational Studies, Nanotechnology and Solution Thermodynamics of Polymer Systems.* Kluwer Academic, New York. (2000).
- [11] Kawaguchi K., Saito S. *Journal Chem. Phys.* (1985). Vol 82, P 4893.
- [12] Markovic S., Veselinović L., Lukić M J., Karanović L., Bracko I., Ignjatovic N., Uskokovic D. *Biomed. Mater.* (2011). Vol 6, No. 045005.
- [13] Tounsi H., Djemal S., Petitto C., Delahay G. *Applied Catalysis B: Environmental.* (2011). Vol 107, P 158-163.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans notre travail, on a synthétisé l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ par deux méthodes : par la méthode de double décomposition en utilisant des précurseurs synthétiques (l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comme source de calcium et l'hydrogène d'ammonium phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ comme source de P, la deuxième méthode est l'extraction de Ca à partir des sources naturels (le coquillage) puis continué l'élaboration de HAP. Le but de notre étude est donc de comparer de comportement structural des deux matériaux HAP-n et HAP-s, et HAP-s, et déterminer l'influence traitement thermique (calcination et frittage sur le comportement d'HAP.

Cette étude a été partagée en trois parties essentielles :

- La première partie est élaboration les poudres d'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ synthétique et naturel, ces poudres ont été soumises à une calcination à 900°C et frittage à différentes températures ($1000, 1050, 1100$ et 1200°C).
- La deuxième partie en caractériser nos poudres d'hydroxyapatite (HAP-s et HAP-n) obtenus par les techniques d'analyses suivantes : mesure de la densité, FTIR, DRX, MEB.
- La troisième partie est la simulation du complexe $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ par la méthode DFT,

Les résultats de la caractérisation sont :

- L'étude physique montre que la densité de nos échantillons croit sous l'effet du traitement thermique (calcination et frittage).
- D'après la caractérisation spectroscopique IRTF, on trouve que tous les groupements caractéristiques de l'hydroxyapatite et d'hydroxyde de calcium sont présente dans de spectre ; soit de la source naturelle ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ de coquillage), soit de source synthétique ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Les spectres du HAP naturelle et synthétique représentent les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels (P-O, C-O et O-H).
- L'analyse des phases cristallines de l'hydroxyapatite naturelle et synthétique est effectuée par la diffraction de rayon X (DRX). La structure est hexagonale avec les paramètres de maille suivantes ($a=b=9,4260\text{Å}$, $c=6,8850\text{Å}$) et de groupe d'espace $P63/m$.

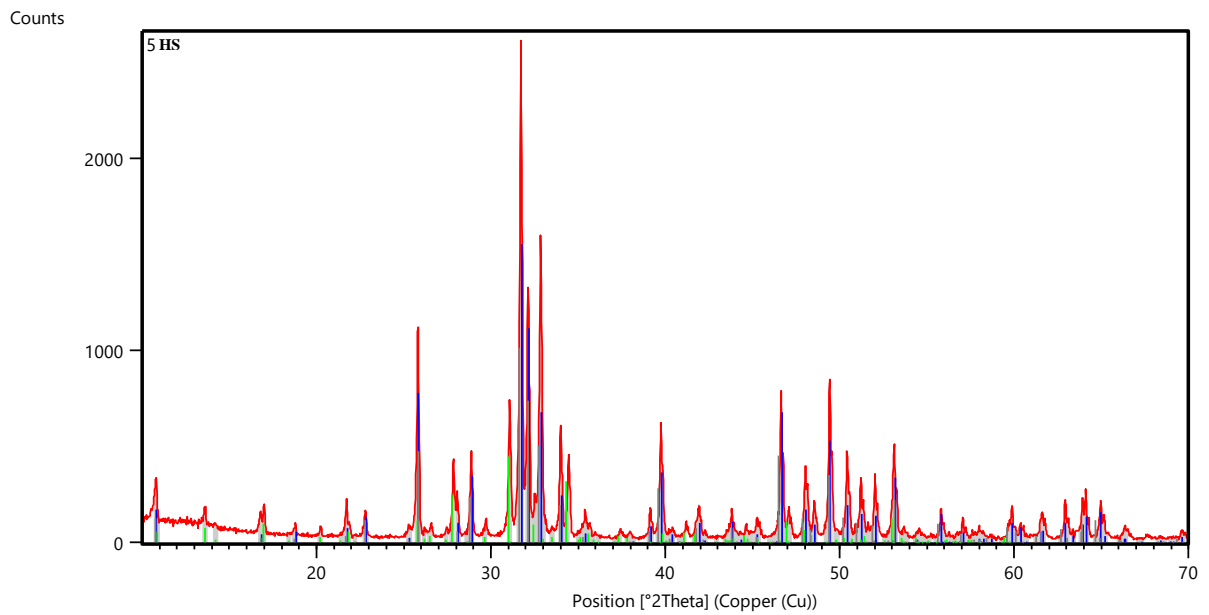
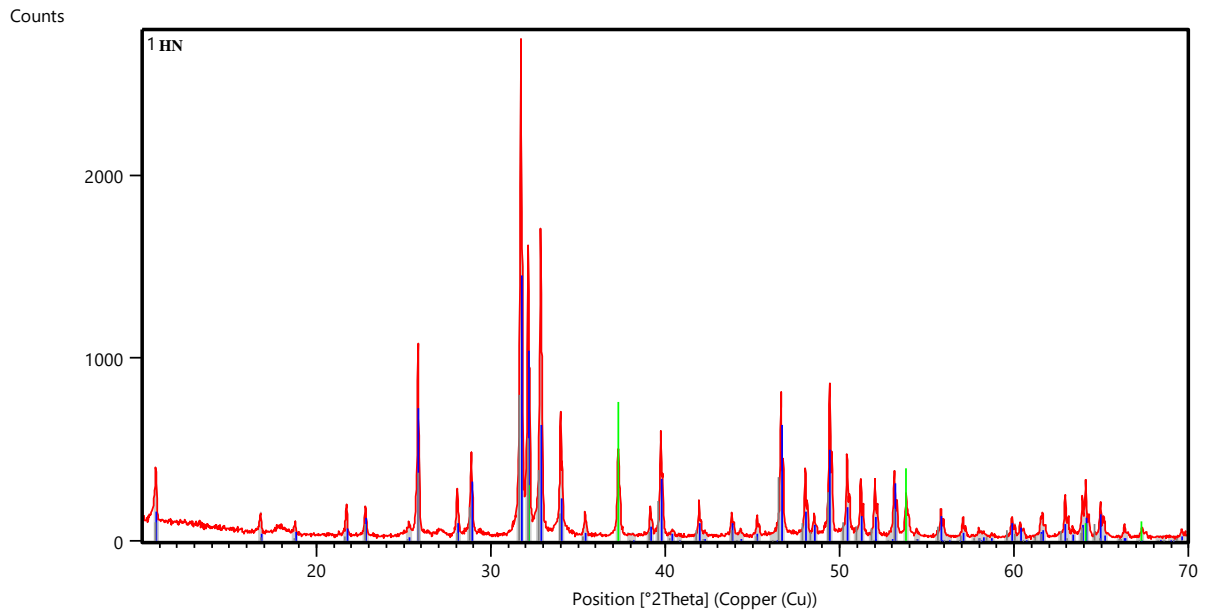
A partir les diffractogrammes DRX on peut constater que l'hydroxyapatite synthétique présente la même structure que l'hydroxyapatite naturelle.

- L'étude de la morphologie de la poudre HAP-S présente une morphologie de particules à surface poreuse avec une forme sphérique régulière sans l'existence des parasites.
- Les calculs effectués dans ce travail consistent à valider l'utilisation de méthode DFT pour l'analyse des propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques des biomatériaux.
- Un bon accord entre la théorie et l'expérience avait été obtenu par la méthode **PBE/6-311G** pour les caractérisations spectroscopiques.

Alors, on peut utiliser le coquillage comme source de Ca pour l'élaboration d'hydroxyapatite (N) semblable (même performance) que HAP(S).

Les résultats des calculs de chimie quantique est très proche aux résultats expérimentales.

Annexe



Name and formula

Reference code: 98-005-6309

Mineral name: Apatite-(CaOH) (heated)
Compound name: Apatite-(CaOH) (heated)
Common name: Apatite-(CaOH) (heated)

Chemical formula: $H_1Ca_5O_{13}P_3$

Crystallographic parameters

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

a (Å): 9,4260
b (Å): 9,4260
c (Å): 6,8850
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm³): 3,15
Volume of cell (10⁶ pm³): 529,77
Z: 2,00

RIR: 1,08

Subfiles and quality

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

Comments

Creation Date: 01/04/2003
Modification Date: 01/04/2006
Original ICSD space group: P63/M. Stable above 477 K (2nd ref., Tomaszewski), below P1121/b. After heating. The coordinates are those given in the paper but the atomic distances do not agree with those calculated during testing. The coordinates are probably correct.. X-ray diffraction from single crystal

Structure type: Ca₅(PO₄)₃F. Temperature factors available
The structure has been assigned a PDF number (experimental powder diffraction data): 25-166
The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-073-8419

Compound with mineral name: Apatite-(CaOH) (heated)
Structure type: Ca₅(PO₄)₃F
Recording date: 4/1/2003
Modification date: 4/1/2006
Mineral origin: Totenkopf, Salzburg, Austria
ANX formula: A3B5X13
Z: 2
Calculated density: 3.15
R value: 0.023
Pearson code: hP44
Wyckoff code: i h4 f e

PDF code: 00-025-0166
Structure TIDY: TRANS y,x,-z
Publication title: Structural disorder in hydroxyapatite
ICSD collection code: 56309
Structure: Ca₅(PO₄)₃F
Chemical Name: Pentacalcium Tris(phosphate(V)) Hydroxide
Second Chemical Formula: Ca₅ (P O₄)₃ (O H)

References

Structure: Kuhs, W.F.; Saenger, A.T., *Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw, 1, 1 - 123, (2002)*

Peak list

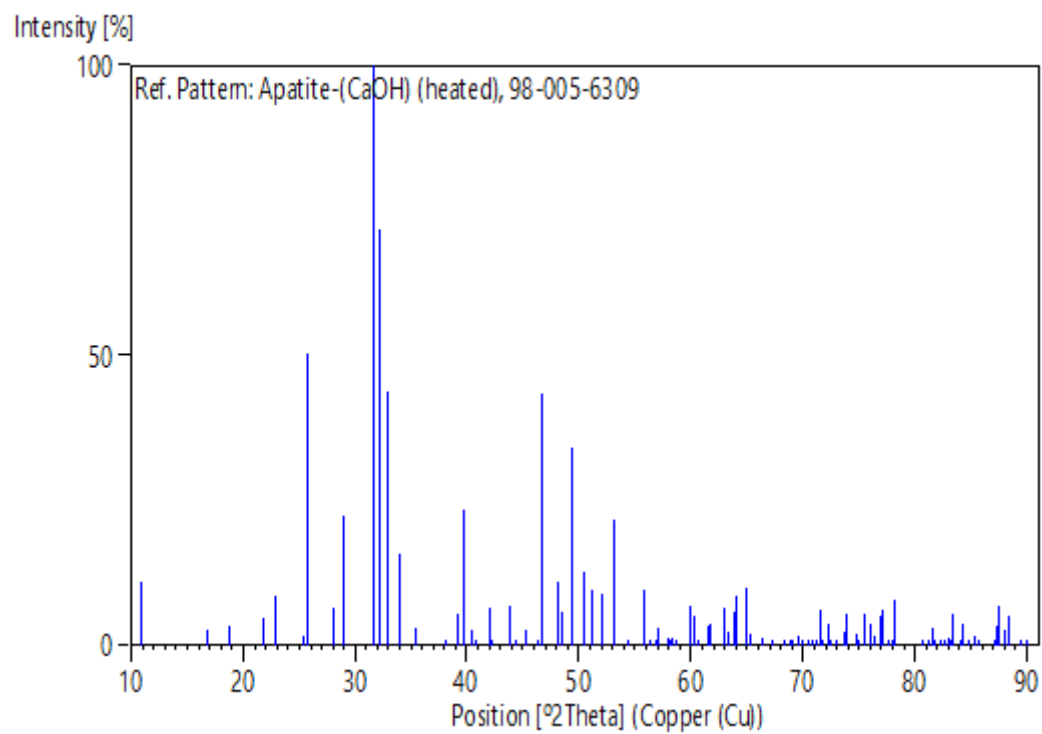
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	8,16315	10,829	10,9
2	0	1	1	5,26299	16,832	2,8
3	1	1	0	4,71300	18,813	3,5
4	0	2	0	4,08158	21,757	4,7
5	1	1	1	3,88909	22,848	8,7
6	0	2	1	3,51099	25,347	1,5
7	0	0	2	3,44250	25,860	50,2
8	0	1	2	3,17198	28,109	6,6
9	1	2	0	3,08538	28,915	22,4
10	1	2	1	2,81559	31,755	100,0
11	1	1	2	2,77990	32,174	71,9
12	0	3	0	2,72105	32,889	43,8
13	0	2	2	2,63150	34,042	15,9
14	3	0	1	2,53059	35,444	3,0
15	2	2	0	2,35650	38,159	0,2
16	1	2	2	2,29761	39,177	5,4
17	3	1	0	2,26405	39,782	23,5
18	2	2	1	2,22953	40,425	2,6
19	1	0	3	2,20935	40,810	0,2
20	3	1	1	2,15075	41,974	6,6
21	3	0	2	2,13471	42,304	0,6
22	1	1	3	2,06337	43,841	6,8
23	0	4	0	2,04079	44,352	0,8
24	2	0	3	2,00045	45,295	2,6
25	4	0	1	1,95664	46,368	0,2
26	2	2	2	1,94455	46,673	43,6
27	3	1	2	1,89162	48,060	11,1
28	3	2	0	1,87276	48,575	5,9
29	1	2	3	1,84144	49,456	34,3
30	2	3	1	1,80710	50,461	12,6
31	4	1	0	1,78135	51,243	9,5
32	0	4	2	1,75550	52,054	8,9
33	3	0	3	1,75433	52,091	0,8
34	1	4	1	1,72456	53,060	0,7
35	0	0	4	1,72125	53,170	21,8
36	1	0	4	1,68422	54,434	0,8
37	2	3	2	1,64508	55,841	9,5
38	2	2	3	1,64412	55,876	0,0
39	5	0	0	1,63263	56,304	0,1
40	1	1	4	1,61680	56,906	0,2
41	1	3	3	1,61176	57,100	3,2
42	5	0	1	1,58858	58,012	1,2
43	0	2	4	1,58599	58,115	0,2
44	1	4	2	1,58208	58,273	1,3
45	3	3	0	1,57100	58,724	1,1
46	4	2	0	1,54269	59,910	6,7
47	3	3	1	1,53163	60,388	5,0
48	0	4	3	1,52504	60,676	0,0

49	4	2	1	1,50537	61,555	3,5
50	2	1	4	1,50316	61,655	3,9
51	5	0	2	1,47514	62,958	6,5
52	1	5	0	1,46615	63,389	2,3
53	0	3	4	1,45465	63,949	5,9
54	2	3	3	1,45097	64,131	8,6
55	1	5	1	1,43399	64,983	10,1
56	3	3	2	1,42921	65,227	2,1
57	2	4	2	1,40780	66,346	1,1
58	4	1	3	1,40719	66,378	1,2
59	2	2	4	1,38995	67,310	0,0
60	1	3	4	1,37023	68,412	0,5
61	0	6	0	1,36053	68,968	0,2
62	1	0	5	1,35782	69,125	0,0
63	1	5	2	1,34890	69,648	1,8
64	3	4	0	1,34201	70,058	0,5
65	0	6	1	1,33472	70,497	0,0
66	0	5	3	1,33035	70,763	0,1
67	1	1	5	1,32174	71,294	0,5
68	3	4	1	1,31722	71,576	6,0
69	4	0	4	1,31575	71,669	0,2
70	2	5	0	1,30715	72,214	3,7
71	0	2	5	1,30475	72,368	0,2
72	3	3	3	1,29636	72,911	0,4
73	2	5	1	1,28421	73,715	2,2
74	4	2	3	1,28032	73,976	5,4
75	3	2	4	1,26729	74,866	1,9
76	6	0	2	1,26529	75,004	0,8
77	1	2	5	1,25745	75,554	5,4
78	4	3	2	1,25036	76,058	3,8
79	1	6	0	1,24487	76,454	1,7
80	4	1	4	1,23781	76,970	5,0
81	1	5	3	1,23554	77,137	6,1
82	3	0	5	1,22864	77,652	0,1
83	6	1	1	1,22501	77,925	0,7
84	5	2	2	1,22202	78,152	8,0
85	2	2	5	1,18890	80,768	0,5
86	0	5	4	1,18453	81,128	0,4
87	4	4	0	1,17825	81,652	3,1
88	3	1	5	1,17649	81,801	0,8
89	6	1	2	1,17068	82,294	0,9
90	0	6	3	1,17033	82,324	0,0
91	5	3	0	1,16616	82,682	0,8
92	4	4	1	1,16137	83,100	1,4
93	3	3	4	1,16035	83,188	1,1
94	3	4	3	1,15849	83,352	5,6
95	3	5	1	1,14979	84,126	0,1
96	4	2	4	1,14881	84,215	3,6
97	0	0	6	1,14750	84,333	2,2
98	0	4	5	1,14146	84,883	0,1
99	1	0	6	1,13633	85,357	0,2
100	2	5	3	1,13584	85,403	1,8
101	6	2	0	1,13203	85,759	0,3
102	6	2	1	1,11703	87,197	0,1
103	1	5	4	1,11613	87,285	3,4
104	1	1	6	1,11493	87,402	6,7
105	4	4	2	1,11476	87,418	0,6
106	3	2	5	1,10939	87,950	2,6
107	0	2	6	1,10467	88,423	0,1
108	5	3	2	1,10451	88,440	5,0
109	6	1	3	1,09426	89,489	0,4
110	1	4	5	1,08945	89,991	0,1

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,00000	0,00000	0,19830	1,3200	0,5000	4e
2	O2	O	0,34240	0,08470	0,07036	1,5800	1,0000	12i
3	O3	O	0,58703	0,12218	0,25000	1,2500	1,0000	6h
4	O4	O	0,15629	0,48446	0,25000	1,0260	1,0000	6h
5	P1	P	0,39851	0,03004	0,25000	0,6290	1,0000	6h
6	CA1	Ca	0,24652	0,25330	0,25000	0,8410	1,0000	6h
7	CA2	Ca	0,33333	0,66667	0,00142	0,9670	1,0000	4f

Stick Pattern



Résumé

Résumé

L'hydroxyapatite (HAP) est un biomatériau de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$, qui revêt une grande importance dans de nombreux domaines, principalement dans le domaine médical. La chimie quantique est principalement basée sur la théorie fonctionnelle (DFT), qui est un outil important pour comprendre les arrangements structuraux et expliquer les propriétés physico-chimiques des complexes. Ce travail est principalement basé sur l'élaboration d'hydroxyapatite au laboratoire par la méthode de double décomposition, à l'aide d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (naturel à partir de coquillage et synthétique) avec phosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Les poudres fines ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse telles que : IR-TF, DRX, MEB et mesure de densité. D'autre part, nous avons optimisé la géométrie du complexe $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ isolé par la méthode DFT à l'air libre puis dans le solvant HCl ; où nous choisirons différentes fonctions CAM-B3LYP et PBE avec la base 6-311G.

MOTS-CLES : hydroxyapatite, DFT, biomatériau, coquillage, double décomposition.

Abstract

Hydroxyapatite (HAP) is a biomaterial of chemical formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$, which has a great importance in many fields, mainly in the medical field. Quantum chemistry is primarily based on functional theory (DFT), which is an important tool for understanding structural arrangements and explaining the Physico-chemical properties of complexes. This work is mainly based on the production of hydroxyapatite in the laboratory by the double decomposition method, using calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (natural from the shell and synthetic) with ammonium phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. The fine powders have been characterized by different analytical techniques such as IR-TF, DRX, SEM, and density measurement. We optimized the geometry of the $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ complex isolated by the DFT method in the open air and then in HCl solvent; where we will choose different functions CAM-B3LYP and PBE with the 6-311G base.

Keywords : Hydroxyapatite, DFT, biomaterial, the shell, the double decomposition.

الملخص

هيدروكسي أباتيت هو مادة حيوية ذات الصيغة الكيميائية $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ ، والتي لها أهمية كبيرة في العديد من المجالات، وخاصة في المجال الطبي. تعتمد كيمياء الكم في الأساس على النظرية الوظيفية (DFT)، وهي أداة مهمة لفهم الترتيبات الهيكلية وشرح الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمعادن. يعتمد هذا العمل بشكل أساسي على تحضير هيدروكسي أباتيت في المختبر بطريقة التحلل المزدوج، باستخدام هيدروكسيد الكالسيوم $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (الطبيعي من الصدفة والاصطناعية) مع فوسفات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. ثم تم دراسة خصائص المساحيق الدقيقة بتقنيات تحليلية مختلفة مثل: مطيافية الأشعة تحت الحمراء، علم البلورات بالأشعة السينية ومسح المجهر الإلكتروني وقياس الكثافة. من ناحية أخرى، قمنا بتحسين هندسة المركب $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ المعزول بطريقة DFT في الفراغ ثم في المذيب حمض كلوريد الهيدروجين حيث قمنا باختبار وظائف مختلفة والمتمثلة في CAM-B3LYP و PBE مع قاعدة 6-311G.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسي أباتيت، النظرية الوظيفية، مادة حيوية، الصدفة، التحلل المزدوج.