



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

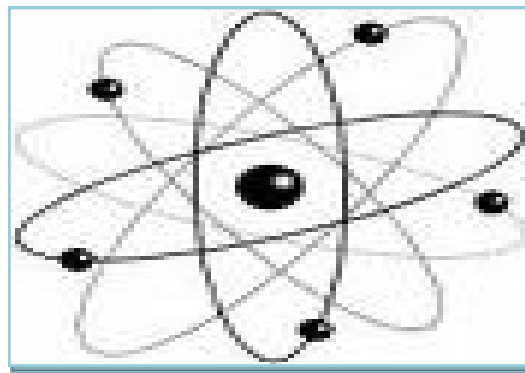


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

**EXTRACTION DE L'HYDROXYAPATITE A PARTIRE DE L'OS  
BOVINE**

Presenté par:

***Bahlali ibtissem***

Devant le Jury Composé par :

*Rahmène Sâad*

*M.C. « A »*

*Université Med Khider- Biskra*

*Président*

*Belamri Djamel*

*M.C. « B »*

*Université Med Khider- Biskra*

*Rapporteur*

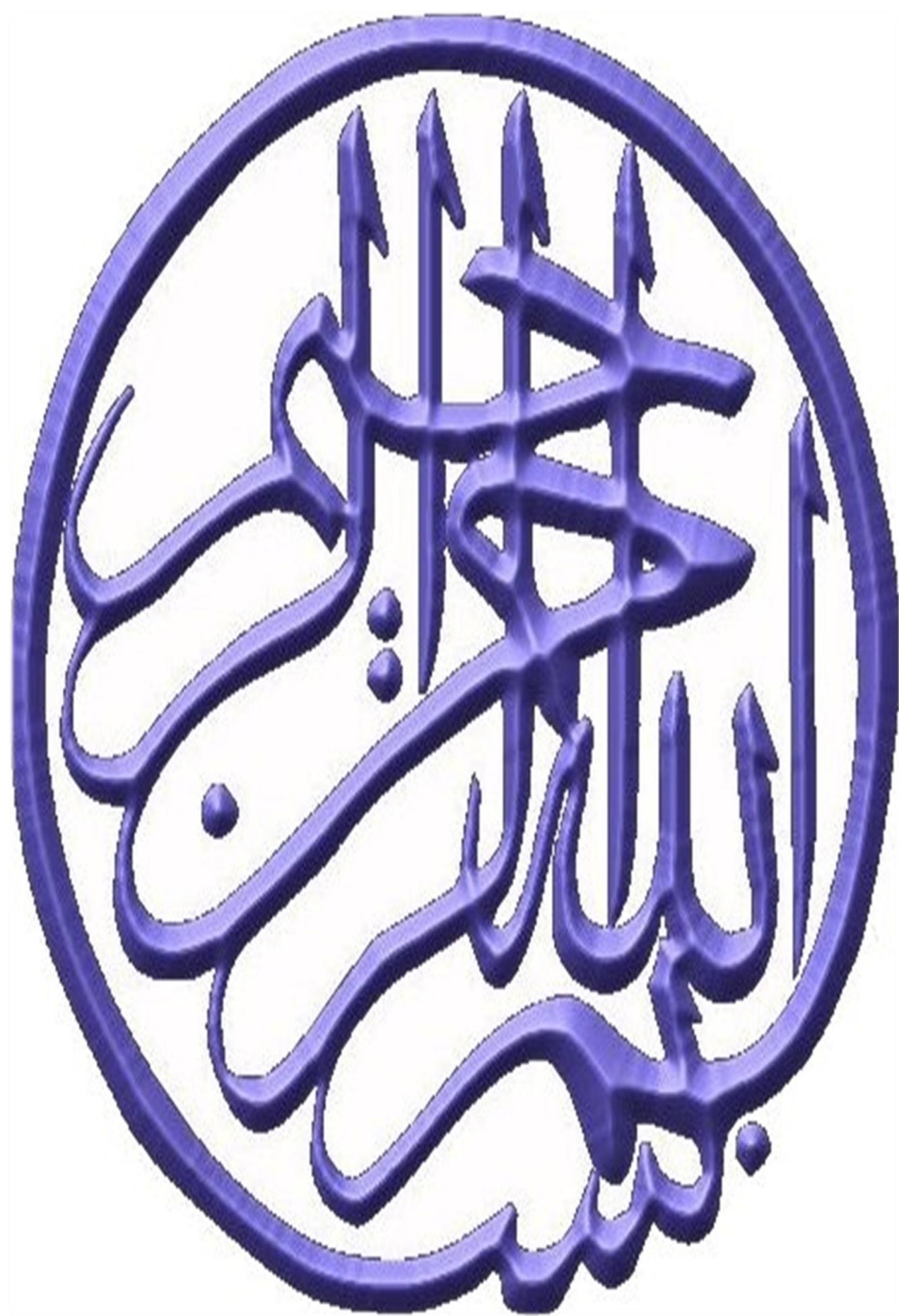
*Tibermacine Toufik*

*M.C. « A »*

*Université Med Khider - Biskra*

*Examineur*

Année Universitaire  
2013-2014



# Table des Matières

<b>Dédicace</b>	<b>i</b>
<b>Remerciement</b>	<b>ii</b>
<b>Résumé</b>	<b>iii</b>
<b>Tables des matières</b>	<b>iv</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>2</b>

## *Chapitre I : Généralités sur les céramiques*

<b>I.1 Introduction</b>	<b>4</b>
<b>I.2 Définition des céramiques</b>	<b>4</b>
<b>I.3 Les différents types de céramiques</b>	<b>5</b>
I.3.1 Les céramiques traditionnelles	5
I.3.2 Les céramiques techniques	5
<b>I.4 Les différentes familles de céramiques techniques</b>	<b>6</b>
<b>I.5 Technologie de fabrication d'une céramique</b>	<b>11</b>
I.5.1 Matières premières	12
I.5.a Préparation par voie solide	12
I.5.b Préparation des matériaux par voies chimiques	13
I.5.2 Mise en forme	13
I.5.3 Frittage	14
I.5.4. Finitions	14
<b>I.6 Défauts dans les céramiques</b>	<b>15</b>
I.6.1 Les défauts ponctuels	15
I.6.2 Les défauts surfaciques	15
I.6.3 Les défauts volumiques	16
<b>I.7 Propriétés des céramiques</b>	<b>16</b>
I.7.1. Propriétés mécaniques	16
I.7.2. Propriétés thermiques	17
I.7.3. Propriétés électriques	17
I.7.4. Propriétés optiques	18
<b>II.8 Structure des céramiques</b>	<b>19</b>

## *Chapitre II : propriétés de l'hydroxyapatite*

<b>II.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>21</b>
<b>II.2</b>	<b>Tissu osseux</b>	<b>21</b>
	II.1.a. Introduction	21
	II.1.b. Structure du tissu osseux	22
	II.1.b.1. Os compact et os spongieux	22
	II.1.b.2. Matrice minérale	23
	II.1.b.3. Matrice organique	24
<b>II.3</b>	<b>Hydroxyapatite (HAP)</b>	<b>25</b>
<b>II.4</b>	<b>Méthodes de synthèses</b>	<b>25</b>
	II.4.1. Synthèse par co-précipitation	25
	II.4.2. Synthèse par voie hydrothermale	26
	II.4.3. Synthèse par irradiation micro-ondes	27
	II.4.4. Synthèse par voie sol-gel	27
	II.4.5. Synthèse par voie solide	28
<b>II.5</b>	<b>Propriétés de l'hydroxyapatite</b>	<b>28</b>
<b>II.6</b>	<b>Structure de hydroxyapatite</b>	<b>30</b>
	II.6.1. Etude cristallographique	31
	II.6.2. Substitution de $\text{Ca}^{2+}$	34
	II.6.3. Substitution de $\text{PO}_4^{3-}$	34
	II.6.4. Substitution d' $\text{OH}^-$	34
<b>II.7</b>	<b>Stœchiométrie</b>	<b>34</b>
<b>II.8</b>	<b>Domaines d'applications des HAp</b>	<b>35</b>
	II.8.1. Applications biologiques et médicales	35
	II.8.2. Applications en archéologie et climato-paléontologie	36
	II.8.3. Autres applications chimiques	36
	II.8.4. Applications en catalyse	36

## ***Chapitre III : Présentation des techniques et résultats expérimentaux avec discussions***

<b>III.1</b>	<b>Préparation de la matière première</b>	<b>39</b>
	III.1.1.Introduction	<b>39</b>
	III.1.2. La matière première	<b>39</b>
	III.1.3. Problématique	40
	III.1.4. La calcination	41
	III.1.4.1. La température	41
	III.1.4.2. L'état de matière	42
	III.1.4.3 Temps de maintien	<b>43</b>
<b>II.3</b>	<b>Identification des phases</b>	43
	III.2.1.Introduction	43
	III.2.2. Méthodes d'analyse	<b>43</b>
	III.2.2.1.Principe de la diffraction	<b>44</b>
	III.2.2.2. Le diffractogramme	<b>45</b>
	III.2.3. Propriété structurale de l'échantillon	47
<b>III.3</b>	<b>Conclusion</b>	50
	<b>Conclusion générale</b>	52
	<b>bibliographie</b>	<b>54</b>

# Introduction générale

# *Introduction générale*

L'un des avantages que possède l'être vivant est la guérison des maladies que sa soit intellectuelle ou physique. Cette force de se rétablir est utilisée dans plusieurs domaines tels que la psychologie, la médecine et tout ce qui est chirurgie. Donc, chaque domaine peut présenter d'innombrable opportunité de recherche.

Parmi tous ces domaines, nous avons choisi, dans ce travail, de préparer la matière première utilisée généralement dans le remplacement des os usés ou endommagés. On trouve deux types de matériaux fréquemment utilisé dans ce domaine à savoir le synthétique et le naturel.

Côté énergétique, les matériaux synthétiques sont plus avantageux que celles naturel, à cause des conditions de travail qui ne requiert pas beaucoup d'énergie. Mais de point de vu économique, c'est les matériaux naturels qui sont les plus intéressants. Cela reste relatif d'un pays à un autre.

Dans ce travail, nous avons opté pour le matériau naturel qui est l'hydroxyapatite qui représente 70 % de la composition de l'os, ce qui lui donne un autre avantage celui de la biocompatibilité. Nous avons essayé d'extraire ce matériau à partir de l'os bovin à cause de son abondance dans notre pays. Et essayé d'optimiser les conditions de traitement thermique pour minimiser la consommation de l'énergie.

Le présent manuscrit résume ce travail de la façon suivante :

Chapitre I : Généralité sur les céramiques.

Chapitre II : Propriétés de l'hydroxyapatite.

Chapitre III : Présentation des techniques et résultats expérimentaux avec discussions.

# Chapitre I

## Généralités sur les céramiques

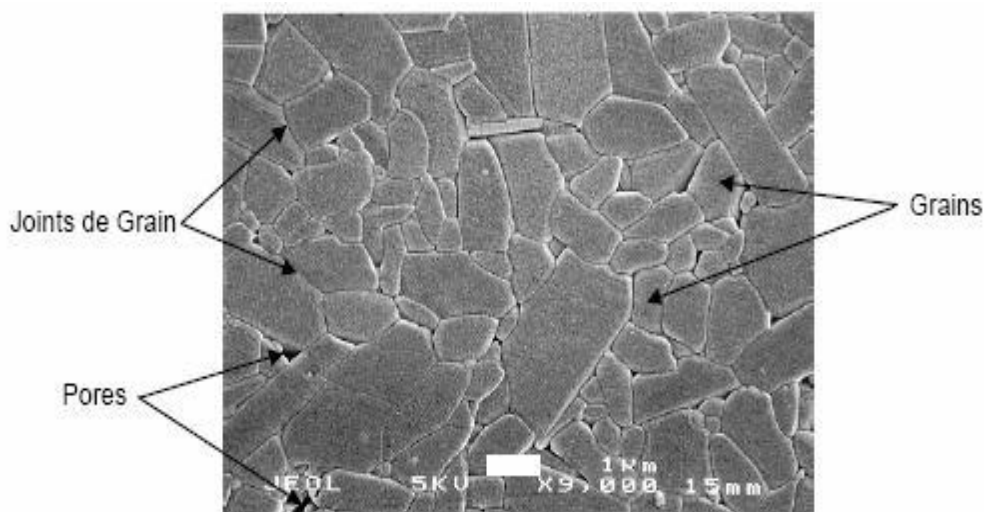


## I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous avons représenté sur les définitions des céramiques et propriétés, ensuite méthode préparation et structure.

## I.2. Définition des céramiques

Le terme céramique signifie souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme illustré en figure I. 1.



**Figure I.1 :** Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores [1].

### **I.3. Les différents types de céramiques**

On distingue deux types des céramiques :

#### **I.3.1. Les céramiques traditionnelles**

Les céramiques traditionnelles sont issues de matières premières naturelles (argile, kaolin, quartz) et généralement mise en œuvre par coulée, exemples : la faïence, terres cuites (briques de construction), porcelaines (vaisselle, objets décoratifs).



**Figure I.2 :** Exemple des céramiques traditionnelles.

#### **I.3.2. Les céramiques techniques**

Les céramiques techniques regroupent les matériaux développés récemment dans les laboratoires de recherche en raison de leurs propriétés chimiques ou physiques exceptionnelles [2]. Elles sont obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique dans des fours spéciaux, qui provoque la cohésion de granulés de poudre avec un aggloméré préparé à froid) ou par électro-fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule).



**Figure I.3:** Exemple des céramiques techniques.

#### **I.4. Les différentes familles de céramiques techniques**

Les familles de céramiques les plus importantes sont les oxydes tels que le dioxyde de zirconium  $ZrO_2$ , les nitrures tels que le nitrure d'aluminium  $AlN$ , les carbures tels que le carbure de silicium  $SiC$ , et tous les composés entre les métaux et les métalloïdes.

Les céramiques peuvent être aussi des matériaux à base d'un seul élément chimique, tel que le bore B ou le carbone C (forme graphite ou diamant).

Les céramiques techniques peuvent être classées en plusieurs familles que nous présentons sous forme de tableaux :

##### **Les oxydes métalliques**

Sont les plus importantes parmi les composés céramiques binaires. Cette première famille de céramiques est présente dans tous les domaines. Nous avons présenté dans le tableau ci-dessous les principaux oxydes.

<b>Noms</b>	<b>Synonymes Formules</b>	<b>Struct. cristal. Couleurs</b>	<b>Utilisations</b>
Oxyde d'aluminium	Alumine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonale incolore	mécanique, thermique, thermomécanique, électronique, biomédical, chimique, optique, nucléaire, militaire.
	α - Alumine (corindon)	rhombique incolore cristalline	
	γ - Alumine	microscopique blanc	
Oxyde de Béryllium	(bromellite) BeO	hexagonale blanc	Electronique
Oxyde de chrome	CrO <sub>2</sub>	Poudre brun - noir	thermomécanique, magnétique.
Oxyde de fer	wuestite FeO	Cubique noir	Magnétique
	(magnétite) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cubique noir ou poudre rouge - noir	Magnétique
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	cubique noir ou poudre rouge - noir	Magnétique
Oxyde de silicium	(quartz) SiO <sub>2</sub>	hexagonale incolore	électronique, mécanique
	(tridymite) SiO <sub>2</sub>	rhombique incolore	

	(cristobalite) SiO <sub>2</sub>	cubique ou tétraédrique incolore	
Oxyde de Zirconium	Zircone ZrO <sub>2</sub> (HfO <sub>2</sub> <2%)	monoclinique en dessous de 1000°C et cubique au dessus blanc	thermomécanique, thermique, mécanique, électrique, électronique,

**Tableau I.1 :** Famille Des Oxydes métalliques [2].

### Les carbures

Ont un point de fusion élevé, une haute stabilité, une grande dureté et une très bonne conductivité thermique et électrique, mais ils sont très fragiles. De plus, de nombreux carbures réfractaires sont disposés à subir l'attaque de l'atmosphère. Les carbures métalliques, surtout WC, VC, TaC, et TiC sont souvent employés en tant qu'outils de coupe et pour la fabrication de composante haute température dans les domaines aéronautique et nucléaire. La haute section de capture des neutrons de B<sub>4</sub>C a permis son emploi dans les écrans des réacteurs nucléaires. Nous avons présenté dans le tableau suivant les principaux carbures.

Noms	Synonymes formules	Struct. cristal. Couleurs	Utilisations
Carbone	C	Amorphe noir	Nucléaire
Carbure de bore	B <sub>4</sub> C	rhomboédrique noir	mécanique, nucléaire
Carbure de Silicium	SiC	hexagonale ou cubique incolore - noir	thermique, thermomécanique, mécanique, électrique, électronique

Carbure de Zirconium	Zr	Cubique	carbure d'insertion
Graphite	C	hexagonale noir	fibres réfractaires

**Tableau I.2 :** Famille des carbures [2].

### **Les nitrures**

Les éléments de transition de troisième, quatrième et cinquième groupe de la classification périodique, les séries des actinides et des lanthanides, le bore, le silicium et l'aluminium forment des nitrures à haut point de fusion.

Dans la structure des nitrures, les atomes d'azote occupent des positions interstitielles du réseau métallique. Les nitrures réfractaires ont un point de fusion plus élevé que les oxydes et les sulfures correspondant mais tendent à se dissocier plus facilement. Pour cette raison, ils sont assez peu utilisés. Toutefois, le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (nitrure de silicium) et le  $\text{BN}$  (nitrure de bore) connaissent un intérêt croissant. Ils sont stables dans l'air et résistent assez bien aux attaques chimiques. Le  $\text{BN}$  est appliqué comme abrasif ou composant en milieu oxydant à température élevée. Le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est utilisé pour la fabrication de composants statiques et dynamiques pour des emplois jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$  en milieux oxydants. Ce dernier est aussi utilisé en tant qu'accessoire des turbines à gaz.

Nous avons présenté dans le tableau suivant les principaux nitrures.

Noms	Synonymes formules	Struct. cristal. couleurs	utilisation
Nitride d'aluminium	AlN	hexagonale blanc	électronique
Nitride de bore	BN	hexagonale blanc	mécanique, nucléaire
Nitride de silicium	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	poudre amorphe	mécanique, thermique, électronique
Nitride zirconium	ZrN	hexagonale	mécanique

**Tableau I.3 :** Famille des nitrures [2].

### Les borures

Ont un point de fusion très élevé, compris entre 1900 et 3000°C, et sont peu volatiles. De plus, ils ont une basse résistivité électrique, une haute stabilité et une dureté élevée. Mais ils sont très peu résistants à l'oxydation à des températures supérieures à 1200°C. L'application des borures la plus répandue est la fabrication de creusets pour les métallisations sous vide. Nous avons présenté dans le tableau ci-dessous les principaux borures.

Noms	Synonymes Formules	Struct. cristal. Couleurs
Borure de barium	BaB <sub>6</sub>	Cubique
Borure de titane	TiB <sub>2</sub>	Hexagonale
Borure de zirconium	ZrB <sub>2</sub>	Hexagonale

**Tableau I.4 :** Famille des borures [2].

### Les sulfures

Métalliques appartiennent surtout aux groupes 3B, 4B, 5B, et 2A. Ils sont thermodynamiquement stables à haute température et possèdent un point de fusion élevé.

<b>Noms</b>	<b>Synonymes formules</b>
Sulfure de Magnésium	MgS
Sulfure de thorium	ThS
	ThS <sub>2</sub>
	Th <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
	Th <sub>4</sub> S <sub>7</sub>
Sulfure de titane	TiS

**Tableau I.5 :** Famille des sulfures [2].

### **I.5. Technologie de fabrication d'une céramique**

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement polycristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier, il est souvent synonyme dans le public d'objets usuels : carrelages, sanitaires, vaisselle... Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des applications très diverses (tenue mécanique, propriétés électriques, diélectriques, magnétiques, etc.). Les différentes étapes d'élaborations des céramiques sont résumées dans l'organigramme suivant :



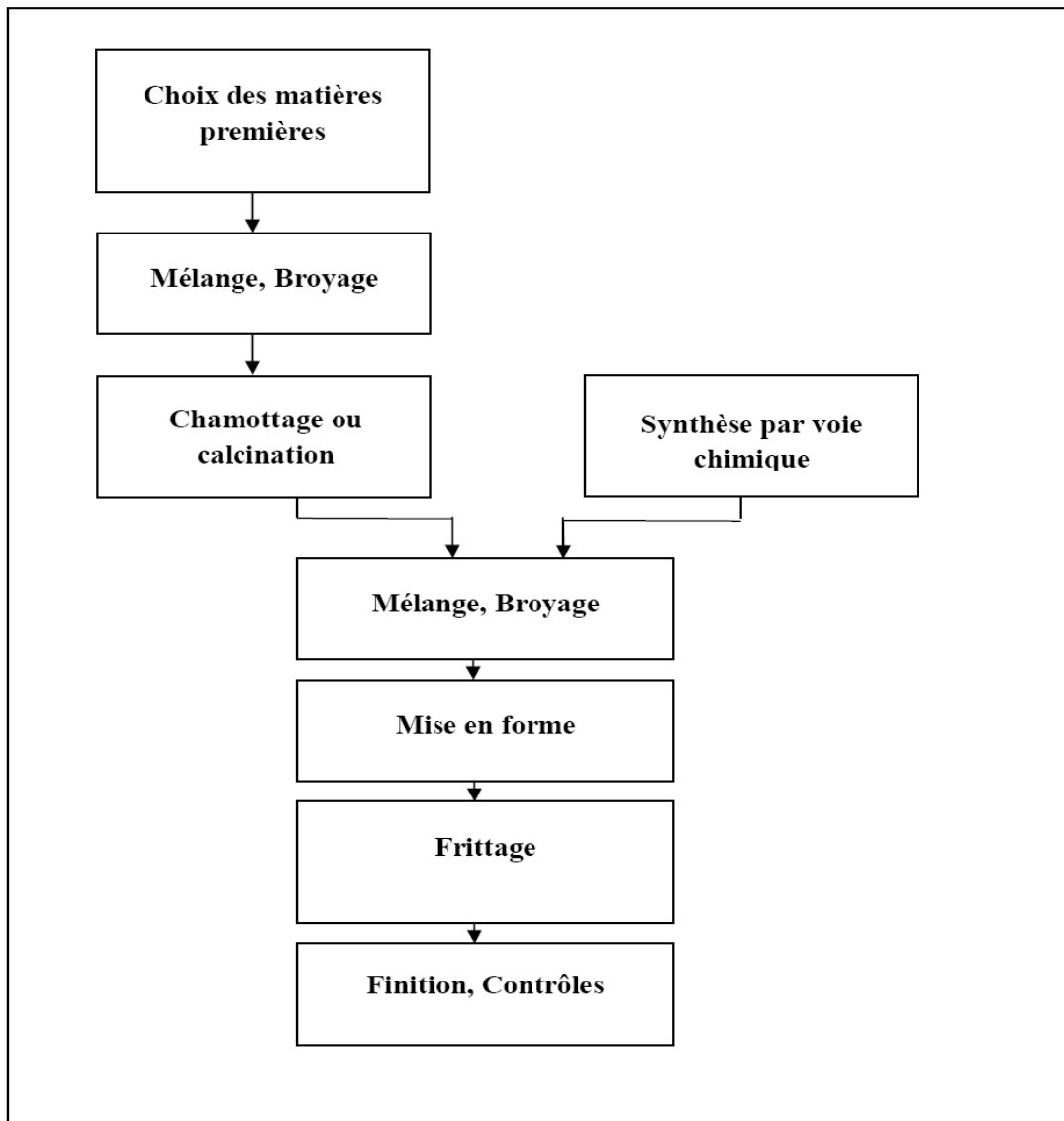


Tableau I.6 : Différentes étapes d’élaboration des céramiques [3].

### I.5.1. Matières premières

Le cycle de préparation des poudres pour céramiques électroniques consiste à mélanger des matières premières pulvérulentes, puis à les calciner (chamotter). Il existe deux méthodes de préparation de la matière première :

#### I.5.1.a. Préparation par voie solide

Choix des matières premières de base pulvérulentes Elles sont constituées d’oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de

grains de petite taille (de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ ), ne s'agglomérant pas, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite, et de pureté ainsi que de dopage contrôlés.

### **Mélange et Broyage :**

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. Elle a pour effet de broyer les matières premières mais surtout de mélanger les divers constituants : matériaux de base, chamottes, liants organiques, ajouts divers. C'est également au cours de cette opération que sont dispersés les agglomérats de grains dont sont généralement formées les poudres minérales. Le broyage est effectué en milieu humide.

### **Chamottage et calcination :**

Ces opérations a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définies. Elles consistent à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir, et former la phase cristalline recherchée.

#### **I.5.1.b. Préparation des matériaux par voies chimiques**

La méthode la plus utilisée pour la préparation de poudres est la voie chimique généralement sous une pression atmosphérique normale. Elle regroupe un ensemble de techniques de synthèse dont l'idée consiste à former des précipités ou des gels à partir d'une solution homogène contenant les cations désirés, puis à calciner ces précipités pour former la phase et la microstructure recherchées.

Dans la majorité des cas ces méthodes de synthèse permettent d'obtenir des poudres dont les caractéristiques (finesse, pureté, frittabilité, reproductibilité...) sont nettement supérieures à celles obtenues par chamottage.

#### **I.4.2. Mise en forme**

Le choix de la méthode de mise en forme (coulage ; extrusion ; pressage isostatique) dépend essentiellement de la structure géométrique du composant à réaliser.

Par exemple : L'extrusion permettant l'obtention de pièces longues à symétrie axiale (barreaux d'antennes par exemple) ou de plaques relativement peu épaisses (substrats pour

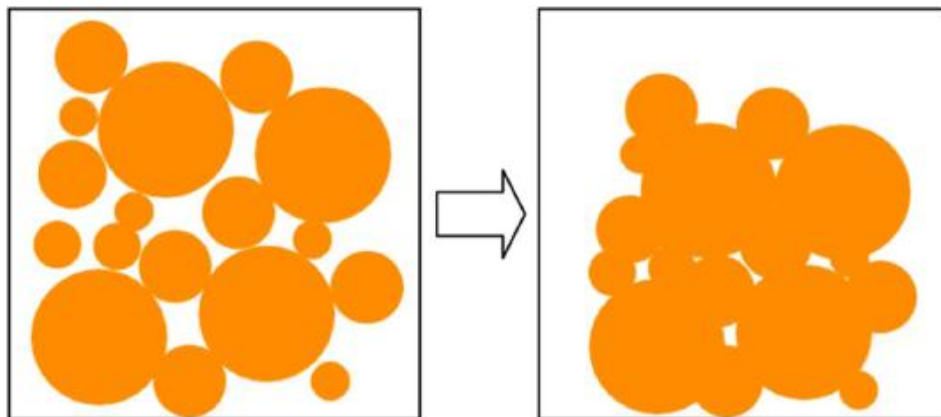
circuits hybrides par exemple). Le pressage isostatique pour obtenir des céramiques de microstructure très homogène et dense.

### **I.5.3. Frittage**

Le frittage consiste en la consolidation et la densification par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un de ses constituants. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération.

Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains. Les propriétés mécaniques et physiques sont profondément modifiées au cours du frittage.

Plusieurs techniques de frittage existent ; la plus connue est celle du frittage naturel. Il est effectué par simple chauffage à haute température d'une poudre comprimée.



**Figure 1.4 :** Frittage des particules des céramiques [4].

### **I.5.4. Finitions**

Pour que le produit issu du frittage soit prêt pour l'utilisation, il doit subir encore plusieurs transformations spécifiques à chaque cas, lui permettant de devenir un composant. Ces opérations peuvent consister en des usinages ; des poses d'électrodes, (par trempage, peinture ou sérigraphie suivie de cuisson), des poses de connexions, (par soudure électrique, soudure à la vague).

## **I. 6. Défauts dans les céramiques**

Un défaut est une imperfection ou une irrégularité, de l'ordre du diamètre des atomes dans la structure cristalline. Les céramiques comme dans le cas des métaux comportent des défauts puisque les céramiques comprennent au moins deux types d'ions distincts [5], il s'ensuit que chacun d'eux peut présenter des défauts.

Les défauts qui souvent existent dans les céramiques sont :

- Les défauts ponctuels.
- Les défauts surfaciques.
- Les défauts volumiques.

### **I.6.1. Les défauts ponctuels**

Ce sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi les défauts atomiques dans les céramiques on trouve :

- Les lacunes (sites vacants sur le réseau).
- Les interstitiels (atomes situés entre les atomes du cristal), les atomes d'une espèce chimique différente en solution de substitution (dans le réseau) ou d'insertion (interstitiels).
- Les défauts électroniques on trouve les paires électron/trou.

Parmi les propriétés influencées par les défauts ponctuels on trouve le comportement mécanique à chaud, les propriétés de percolation et de transport (diffusion de matière, de chaleur), ainsi que la conductivité électrique [2].

### **I.6. 2. Les défauts surfaciques**

Ce sont par exemple les surfaces libres (perturbation du voisinage des atomes de surface qui ont perdu certains de leurs voisins et les interfaces entre grains ou entre phases différentes.

Elles peuvent être cohérentes, semi cohérentes (c'est-à-dire cohérentes « presque partout » moyennant un réseau de défauts) ou incohérentes interfaces incohérentes et les surfaces libres (forte perturbation du voisinage des atomes) [2]. Cette énergie d'interface joue un rôle considérable dans la formation et l'évolution de la structure des matériaux.

### I.6.3. Les défauts volumiques

Les défauts dits « volumiques » sont essentiellement des cavités, des phases non désirées, des inclusions (morceaux de matière étrangère, provenant de l'élaboration, par exemple particules venant d'un creuset) [2]. Ils proviennent notamment de l'élaboration du matériau (frittage des céramiques) ou de l'endommagement de celui-ci lors de son utilisation.

## I.7. Propriétés des céramiques

### I.7.1. Propriétés mécaniques

La dureté des céramiques est très élevée ; la limite élastique est très faible leur module de Young à la température ambiante est compris entre 300 et 400 GPa et la résistance à la compression entre  $2 \cdot 10^3$  et  $30 \cdot 10^3$  Pa, La figure I.5 montre que le module de Young diminue avec la température.

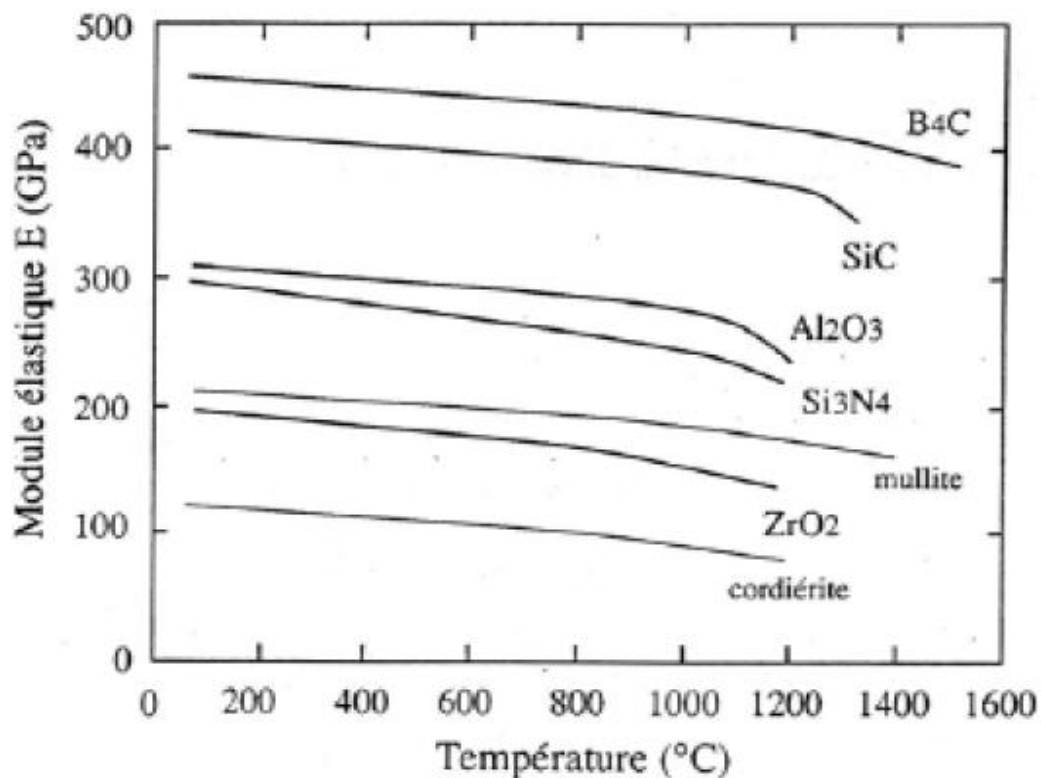


Figure I.5 : Influence de la température sur le module d'Young de différentes céramiques [6].

### I.7.2. Propriétés thermiques

Les céramiques sont caractérisées par leur capacité à résister à haute température. La température de fusion des céramiques est très élevée (autour de 2050°C). La chaleur spécifique ; la conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique augmentent avec la température. La figure I.6 illustre l'évolution de la conductibilité thermique des matériaux en fonction de la température.

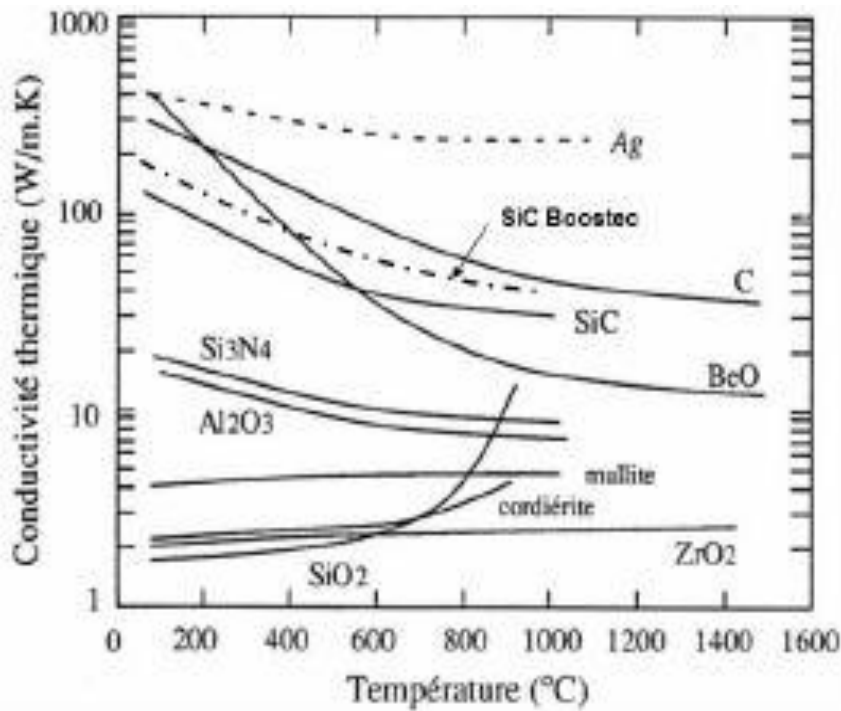


Figure I.6: Conductivité thermique en fonction de la température [6].

### I.8.3. Propriétés électriques

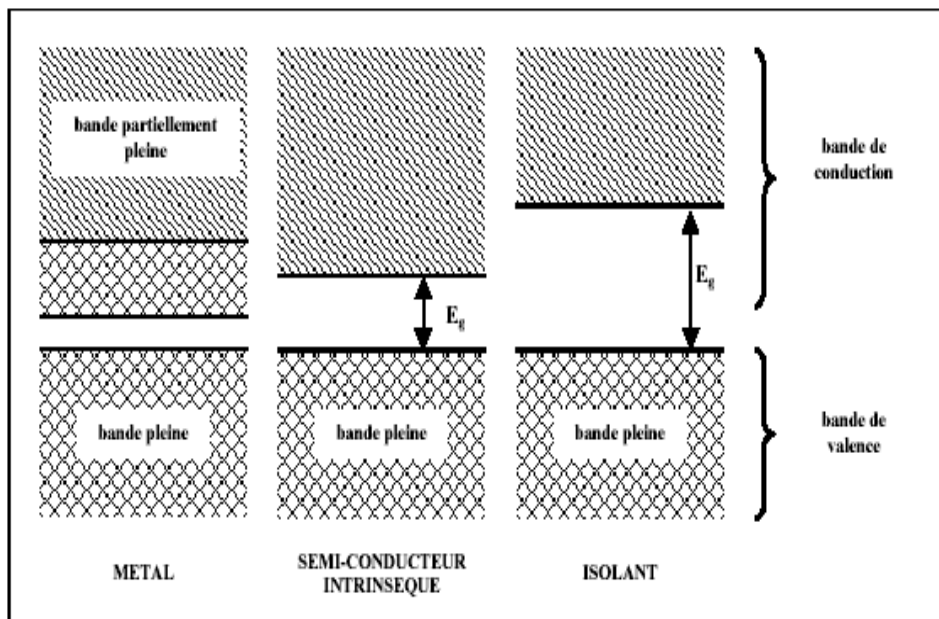
La physique du solide permet de distinguer trois familles de matériaux en fonction de leur structure électronique, suivant comment sont organisées et remplies d'électrons leurs bandes de valence et de conduction [7] (Figure I.7). Il existe des céramiques dans chaque famille [8].

Les matériaux conducteurs sont caractérisés par une structure électronique où les électrons ne sont pas liés à un atome en particulier. Ils sont de bons conducteurs électriques. Le graphite, habituellement inclus dans les matériaux céramiques, ainsi que quelques carbures, se comportent, du point de vue électronique, comme des métaux. Les matériaux semi-conducteurs caractérisés par l'existence d'un domaine d'énergies interdites entre les bandes de valence et de conduction. L'énergie minimale nécessaire à un électron

excité pour passer de la bande de valence à la bande de conduction s'appelle l'énergie de « gap »  $E_g$ , ou largeur de bande interdite. Pour les semi-conducteurs, celle-ci est inférieure à 3 eV. A température nulle (0 K), la bande de valence est complètement remplie et la bande de conduction vide. A une température plus élevée, le gain d'énergie d'origine thermique permet aux électrons d'atteindre la bande de conduction. Le matériau devient alors conducteur.

La présence d'impuretés dans le matériau perturbe le réseau cristallin et peut introduire des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite.

Un matériau isolant électrique peut-être considéré comme un semi-conducteur ayant une largeur de bande interdite d'au moins 3 eV. L'alumine est un matériau isolant : son énergie de gap est égale à 9,6 eV [8]. Les charges présentes dans le matériau sont alors des trous dans la bande de valence et des électrons dans la bande de conduction.



**Figure I.7 :** Schéma des bandes d'énergie électronique de métaux, semi-conducteur et isolants [8].

#### I.7.4. Propriétés optiques

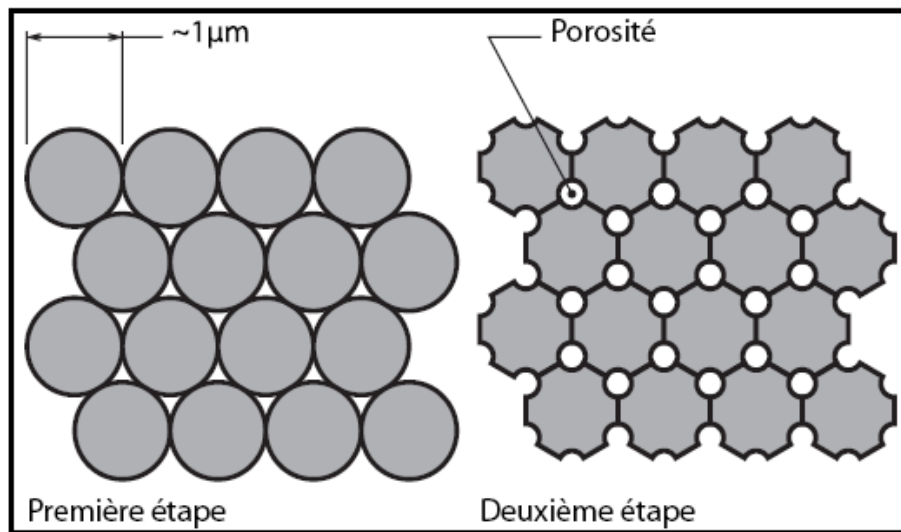
Au delà des propriétés optiques, c'est l'impression visuelle qui compte. Celle ci résulte de la combinaison de nombreux facteurs relatifs aux propriétés optiques de la surface, des différentes phases et des différentes couches, de la couleur et du spectre de la lumière

incidente. Les rendus des diverses céramiques vont de l'opaque au transparent, avec des luminosités variables, des effets de fluorescence, d'opalescence, avec des couleurs et des saturations différentes. Tout ceci est obtenu en jouant sur la composition, la nature chimique, la taille, la quantité et l'indice de réfraction des charges cristallines et des pigments répartis dans la phase vitreuse [4].

### **I.8. Structures des céramiques**

Les céramiques sont composées d'oxydes métalliques, comme l'alumine ( $Al_2O_3$ ), liés entre eux par frittage à partir de liens ioniques. Les céramiques sont donc des matériaux cristallins.

Le point de fusion (plus de  $2000^{\circ}C$ ) étant trop élevé et le matériau étant trop fragile pour toute mise en forme par moulage, forgeage ou laminage est impossible dans un contexte industriel [3]. Le frittage est donc la seule méthode pour assembler des particules de céramique entre elles.



Le frittage est exécuté en deux étapes. Premièrement, on agglutine entre elles de fines particules de céramique (par compression ou par élimination de l'eau d'un mélange de particules de céramique et d'eau). Deuxièmement, on chauffe la pièce à des températures plus ou moins élevées ( $900^{\circ}$  à  $1300^{\circ}C$  pour les céramiques traditionnelles et  $1250^{\circ}$  à  $2600^{\circ}C$  pour les céramiques techniques) pour créer des liens (sans fusion) entre les particules. Dans les faits, le lien qui unit les particules des céramiques traditionnelles est aussi créé par la fusion de silice incorporée dans les mélanges quand le tout est exposé à la chaleur. On parle alors de cuisson plutôt que de frittage.



# Chapitre II

## Propriétés de l'hydroxyapatite

## **II.1.Introduction**

Dans ce chapitre nous avons présenté, comme première partie, des notions générales sur les tissus osseux et les propriétés de la structure. Ensuite, on s'est concentré, dans la deuxième partie, sur l'hydroxyapatite dont on a abordées le sujet d'une manière holistique puis on s'est intéressé à sa structure, ses caractéristiques et ses applications.

## **II.2. Tissu osseux**

### **II.2.a. Introduction**

Le tissu osseux est un conjonctif particulier dont la matrice, comme celle des dents, possède une phase minérale. C'est également un tissu capable de se régénérer partiellement. Il possède trois fonctions principales, mécaniques, métaboliques et hématopoïétiques.

Le premier rôle du tissu osseux est une fonction de soutien du corps et de protection des organes. L'ensemble des os forme le squelette qui constitue la charpente du corps et sert d'ancrage aux tissus mous (tendon, muscle, ligament). Le tissu osseux est un tissu très résistant capable de supporter d'importantes contraintes mécaniques. Cependant, loin d'être un tissu statique, il subit un remodelage permanent sous l'action conjointe des ostéoclastes, qui dégradent l'os ancien, et des ostéoblastes qui synthétisent la nouvelle matrice minéralisée.

Ce remodelage permet l'adaptation du tissu aux contraintes mécaniques de son environnement. On observe ainsi une diminution de la masse osseuse chez les spatonautes, qui peut être limitée par l'application quotidienne de stimuli mécaniques pendant le vol [9].

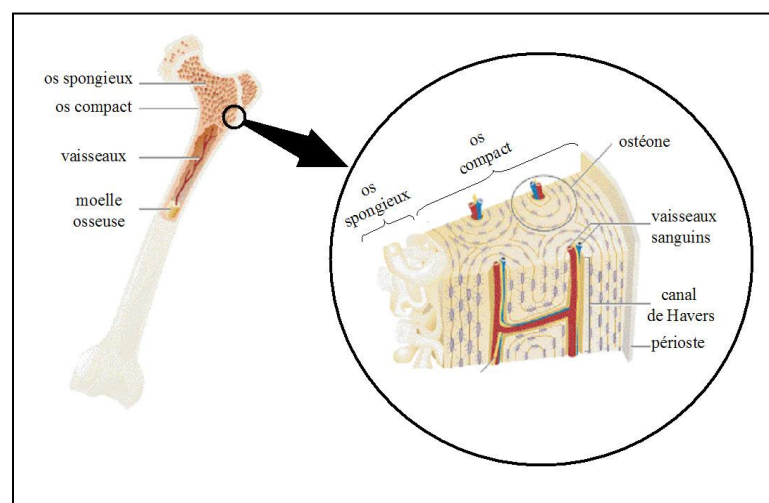
Le remodelage du tissu osseux est également un moyen de réguler la libération ou le stockage de minéraux et d'assurer ainsi, conjointement avec l'intestin et les reins, le contrôle du métabolisme phosphocalcique. L'os contient en effet 98% du calcium de l'organisme dont environ 1 % est échangeable avec les liquides extracellulaires. La densité de l'os de rats ayant subit un régime carencé en calcium diminue ainsi par rapport à un régime normal. Cette carence se traduit en effet par une augmentation du nombre de cellules osseuses différenciées au sein du tissu [10]

Enfin, le tissu osseux, et en particulier les cellules de la moelle osseuse, fournissent un support structural et fonctionnel aux cellules hématopoïétiques. Les os renferment en effet des cavités, les espaces médullaires, contenant la moelle hématopoïétique, dont les cellules souches, à l'origine des 3 lignées de globules du sang, se trouvent au voisinage des cellules osseuses. Certaines d'entre elles sont des cellules souches pluripotentes, susceptibles de se différencier dans de multiples lignages (fibroblastes, chondrocytes, ostéoblastes, adipocytes).

## **II.2.b. Structure du tissu osseux**

### **II.2.b.1. Os compact et os spongieux**

Le tissu osseux est constitué de deux types d'os, l'os trabéculaire ou os spongieux, et l'os cortical, ou os compact (figure II.1). L'os compact représente environ 80% de la masse osseuse. Il est organisé en ostéomes ou cylindres de Havers. Ces unités structurales sont formées de lamelles concentriques autour de canaux conjonctivo-vasculaires, les canaux de Havers, reliés par des canaux perpendiculaires, les canaux de Volkmann. Ces canaux permettent l'irrigation du tissu osseux. Le second type d'os est l'os trabéculaire ou spongieux. Cet os, beaucoup moins dense que le précédent, est organisé en un réseau tridimensionnel de travées anastomosées. Minoritaire dans le squelette adulte, il est pourtant à la base de tout le tissu osseux. L'os subit en effet un remaniement permanent. Au cours du développement, le premier os formé est spongieux. Il est ensuite dégradé puis remplacé par de l'os compact ou trabéculaire selon sa localisation et sa fonction.

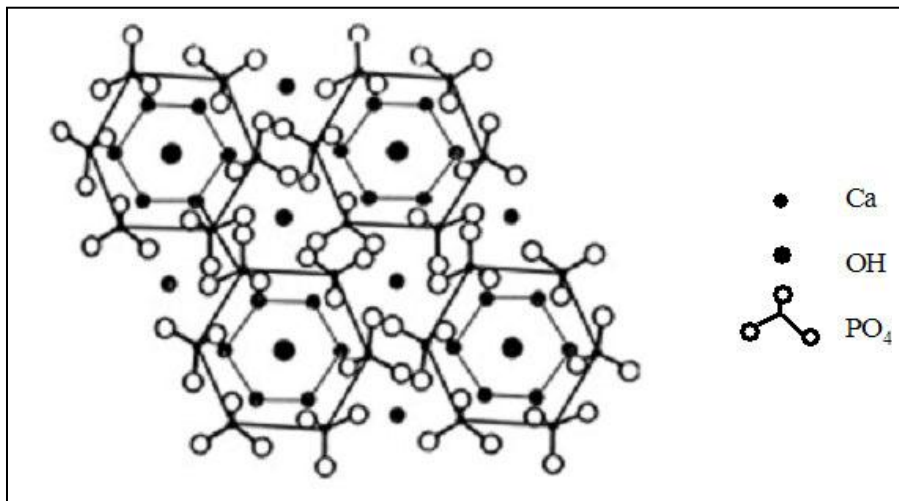


**Figure II.1.** Structure générale du tissu osseux illustrée sur un os long.

L'os cortical remplit essentiellement la fonction mécanique du tissu osseux et l'os spongieux la fonction métabolique. L'os croît par apposition de cellules et de matrice sur les surfaces libres du tissu rigide. Cette croissance s'effectue par deux voies. L'ossification membranaire des os plats (crâne, omoplate) procède directement d'une différenciation des cellules mésenchymateuses en cellules osseuses, ostéoblastes ou ostéoclastes, tandis que dans l'ossification endochondrale des os longs une matrice cartilagineuse est d'abord formée puis remplacée par de l'os.

### **II.2.b.2. Matrice minérale**

Le tissu osseux, comme les dents, est un tissu minéralisé. La phase minérale de l'os représente environ 65% de son poids total. La phase cristalline s'apparente à l'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (figure II.2), déposée sous forme de petites aiguilles hexagonales associées à la matrice organique.



**Figure II.2.** Arrangement des atomes dans la structure cristalline hexagonale de l'hydroxyapatite.

Dans l'os, d'autres éléments sont incorporés dans la structure de l'apatite et notamment des carbonates,  $\text{CO}_3^{2-}$ , substitués aux phosphates ou aux hydroxydes; des ions fluorure,  $\text{F}^-$ , substitués à l'hydroxyde; ou encore des cations, magnésium ou sodium, qui peuvent se substituer à l'ion de calcium. L'hydroxyapatite stœchiométrique a un rapport idéal entre le calcium et le phosphate de l'ordre de :  $\text{Ca/P} = 5/3 = 1,67$ .

Les tissus jeunes de l'organisme, en rapide renouvellement, contiennent de l'hydroxyapatite mal cristallisée, relativement soluble, et riche en carbonates. Son rapport Ca/P est faible et tend vers 1,33.

Les tissus âgés, ou moins renouvelés, comme les os plats du crâne, contiennent des apatites plus cristallisées, et leur rapport Ca/P tend vers celui de l'hydroxyapatite [11]

### **II.2.b.3. Matrice organique**

#### **1. Collagène**

Le collagène est une protéine qui est la plus abondante du corps humain et composante majoritaire des matrices extracellulaires, constitue 90% de la matrice organique de l'os. Plusieurs types de collagène ont été identifiés chez les vertébrés mais l'os est majoritairement constitué de collagène de type I. Ce sont les cellules osseuses qui synthétisent la matrice osseuse et qui contrôlent ensuite sa minéralisation. Le minéral est situé dans et autour de la fibre de collagène [12]. Cette intrication confère à l'os des propriétés mécaniques remarquables et adaptées à sa fonction de charpente. Les propriétés respectives du collagène ou de l'hydroxyapatite laissent penser que la fibre de collagène confère plutôt au tissu osseux une résistance à la traction tandis que le minéral apporte la résistance à la compression.

L'association des deux confère au tissu osseux des propriétés mécaniques dont les mécanismes précis restent cependant à élucider [13],[14] Le collagène est organisé en fibres parallèles au sein de couches superposées et présentant une alternance de l'orientation des fibres, ce qui donne un aspect lamellaire au tissu osseux. Le collagène est composé de chaînes polypeptidiques enroulées en triples hélices, réticulées et elles-mêmes enroulées en super-hélices de pas droit au sein des fibres de collagène mature dans la matrice. Au sein d'une fibre, les fibrilles de collagène sont ordonnées parallèlement, chaque extrémité étant décalée de 67 nm par rapport l'extrémité des molécules voisines. Les cristaux d'hydroxyapatite sont intercalés entre ces fibrilles au sein de la matrice (figure. II.3).

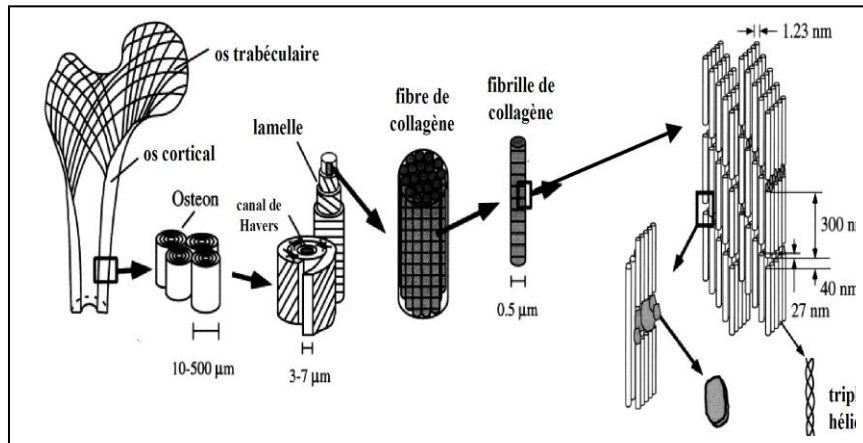


Figure II.3 : Organisation structurale de l'os [14]

### II.3. Hydroxyapatite (HAp)

Les hydroxyapatites (HAp)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie [15]. Les HAp biologiques sont les phosphates de calcium cristallins les plus fréquents [16], premier constituant minéral des os, de l'émail dentaire et de la dentine, ils sont très modulables en terme de composition et morphologie. Les HAp synthétiques, souvent utilisées en tant que biomatériau, ont également un nombre d'applications croissantes en tant que catalyseur hétérogène pour un certain nombre de réactions organiques importantes. Afin de mieux cerner le fonctionnement de ces matériaux qui présentent souvent une réactivité basique atypique mais très intéressante en terme de conversion et de sélectivité, il faut s'intéresser aux différents paramètres (structure, substitution, stœchiométrie...) qui font de ce matériau un système singulier tant pour des applications en catalyse hétérogène que dans divers autres domaines.

### II.4. Méthodes de synthèses de l'hydroxyapatite

#### II.4.1. Synthèse par co-précipitation

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

1- dans le cas d'une neutralisation directe  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vont être les réactifs privilégiés et ce choix présente l'avantage de ne pas laisser de contre-ions résiduels [16]. En revanche les HAp résultantes sont souvent assez carbonatées ce qui peut rendre complexe l'évaluation de leur réactivité basique.

2- dans le cas d'une double décomposition par précipitation continue on utilisera plutôt  $\text{Ca(NO}_3)_2$  [17] et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  [18] ou  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  car bien qu'il soit possible de trouver des traces de nitrates et d'ions ammonium dans les HAp finales, ces ions sont facilement éliminés par le chauffage.

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans les risques de non reproductibilité surtout en termes de stœchiométrie. En effet le nombre de paramètres à contrôler avec précision est plus important pour cette méthode que pour les autres (pH, vitesse d'ajout, température de synthèse, réactifs de départ, vitesse d'agitation...)[19]. Mais cette versatilité est aussi l'avantage principal de cette technique puisqu'il est possible de faire varier un à un ces paramètres pour étudier leur impact sur le matériau final en terme de morphologie, de stœchiométrie ou d'activité catalytique et donc d'obtenir une grande variété d'échantillons Avec cette méthode de synthèse les particules obtenues sont souvent plus fines et les surfaces spécifiques plus élevées que celles obtenues pour une synthèse par méthode sèche qui nécessite des températures élevées [20].

#### **II.4.2. Synthèse par voie hydrothermale**

La méthode hydrothermale repose sur le mélange direct des réactifs qui sont mis sous pression dans un autoclave à une température donnée. La variété des précurseurs utilisés dans cette méthode est assez importante : pour les précurseurs calciums on retrouve ceux utilisés classiquement pour la méthode de co-précipitation  $\text{Ca(NO}_3)_2$  [21],[22] et  $\text{Ca(OH)}_2$  [20],[23] mais également des précurseurs moins usuels tels que  $\text{CaCO}_3$  [24] ou un mélange de précurseurs phosphate et calcium :  $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$  ou  $\text{CaHPO}_4$  qui jouent le rôle de source de calcium et de phosphore. Il est aussi fait mention de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  [25] qui présente le désavantage d'avoir pour contre ion un cation possiblement insérable dans la structure apatite et qui peut avoir une influence intrinsèque sur les propriétés acido-basiques du matériau.

Cette méthode a pour avantage d'être simple à mettre en place mais nécessite des temps de synthèse assez longs (plusieurs jours) pour obtenir des HAp pures [26]. Néanmoins elle

permet d'obtenir de manière assez reproductible des particules de formes relativement homogènes [21]. Néanmoins, si certains reportent pouvoir contrôler le rapport Ca/P via cette méthode [20], la plupart des articles ne mentionnent pas ce paramètre.

### **II.4.3. Synthèse par irradiation micro-ondes**

La méthode d'irradiation par micro-ondes est une variante des méthodes plus classiques et utilise donc principalement les mêmes précurseurs (nitrate de calcium et phosphate d'ammonium). En effet par rapport à une synthèse en autoclave classique, le temps de synthèse et la température nécessaires sont largement abaissés. Néanmoins les propriétés, les textures et la morphologie des matériaux obtenus sont modifiées par rapport à une synthèse hydrothermale typique [26]. Dans ces synthèses, sont parfois ajoutés des agents type EDTA qui vont former des complexes Ca-EDTA. De la stabilité de ces complexes dépendra la croissance cristalline de la HAp [27].

De même par rapport à la co-précipitation, le temps de synthèse est beaucoup diminué on passe de 19 à 45 minutes contre 5 à 24h dans des cas classiques. De plus cette méthode de chauffage offre l'avantage d'une meilleure reproductibilité, d'une distribution de particules plus étroite et puisque la chaleur est générée de l'intérieur des matériaux et non en provenance d'une source extérieure de chaleur, contrairement aux autres méthodes de chauffage, la température est homogène sur tout le volume de solution. [27]

### **II.4.4. Synthèse par voie sol-gel**

La méthode sol gel présente le double avantage d'utiliser des températures très proches de l'ambiante et d'être donc économe en énergie et de permettre un mélange des précurseurs calciums et phosphore au niveau moléculaire engendrant une augmentation de l'homogénéité de la HAp finale [28]. Elle est surtout développée dans le domaine des applications biologiques où elle propose une alternative à la projection thermique pour la fabrication de revêtements constitués de couches minces qui est un procédé difficile à contrôler et qui requiert des températures extrêmement hautes. De plus, elle autorise un meilleur contrôle de la formation de certaines phases et garantit la pureté de ces dernières [29]. En revanche le procédé sol gel présente des risque d'hydrolyse des précurseurs phosphate utilisés [30] et réclame une quantité de précurseurs bien plus importante que dans les autres méthodes. Les précurseurs utilisés varient entre des précurseurs classiques



tels que  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et des précurseurs moins classiques comme  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  ou  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

#### **II.4.5. Synthèse par voie solide**

Cette méthode se distingue des autres car elle ne fait pas partie des méthodes de synthèse par voie humide mais par voie sèche. Le principe repose sur la calcination, généralement entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  de réactifs solides en quantités stœchiométriques [16]. Les précurseurs utilisés peuvent être un mélange des carbonates de calcium et de TCP ou de TCP et de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [31]. Pour l'obtention d'une HAp pure, cette méthode n'est pas nécessairement idéale car elle demande beaucoup d'énergie (très haute température), mais elle permet en revanche d'obtenir assez facilement des composés diphasiques type TCP/HAp ou HAp/CaO ce qui permet d'obtenir des ratios  $\text{Ca/P} > 1.67$ .

### **II.5. Propriétés de l'hydroxyapatite**

La cristallinité chimique et la morphologie de l'hydroxyapatite dépend fortement du processus de synthèse. En raison de sa structure très stable, l'HAp ne se décompose, en l'absence d'eau, qu'à des températures très élevées. Après synthèse de l'HAp à partir du système  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à pH 10,6 et à  $95^\circ\text{C}$ . On obtient des cristaux dont la taille est de l'ordre de 110 – 160 nm en longueur et 40 – 70 nm de large et on a remarqué que cette taille ne change pas de façon significative en augmentant la durée du chauffage à reflux [32]. Dans la même étude, les auteurs ont effectué un traitement thermique de l'HA à  $900^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  et ont abouti aux remarques suivantes :

- Aucune nouvelle phase n'a été observée lors du chauffage de l'HAp pendant 2h à  $900^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ .
- Après traitement thermique, les paramètres de maille décroissent légèrement, ce qui a été attribué à une perte partielle d'ions  $\text{OH}^-$  et formation de sites vacants.
- Durant le traitement thermique la croissance cristalline est prononcée et les cristaux prennent une forme sphérique avec un diamètre supérieur à 160 nm.
- Lors de l'analyse thermogravimétrique de 20 à  $900^\circ\text{C}$ , la perte de masse était de 3 à 4% dont une perte de 1 à 1,5% observée à une température inférieure à  $200^\circ\text{C}$  est attribuée à l'eau adsorbée, alors que la perte de masse entre 200 et  $900^\circ\text{C}$  correspondrait (en l'absence de  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) à l'eau fortement liée.

Le comportement des phosphates de calcium à haute température dépend notamment du rapport molaire Ca/P. Ainsi, la calcination à 900°C pendant 12h d'une apatite dont Ca/P est supérieur à 1,67 conduit à la formation d'une Hap stœchiométrique et de la chaux, alors qu'une apatite déficiente en calcium se décomposerait en un mélange de  $\beta$ -TCP et d'HA stœchiométrique si Ca/P est compris entre 1,50 et 1,67 et, en un mélange de  $\beta$ -TCP et de pyrophosphate de calcium si Ca/P est inférieur à 1,50 [33].

La densité théorique de l'Hap est de 3,156 g/cm<sup>3</sup> [32]. En étudiant l'influence de la température de frittage sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'émail dentaire F. N. Oktar a montré que la densité de l'Hap est plus grande pour des températures de frittage élevées (1200-1300°C) [34].

Bien que quelques études dans la littérature montrent une dissolution congruente de l'apatite (Ca/P ayant ainsi la même valeur aussi bien dans le solide que dans la solution), beaucoup de données expérimentales tendent à prouver que l'apatite ne se dissout pas de façon congruente [35]. Aussi, il y a des différences entre les données de la littérature quant à la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyapatite. Cependant, à 25°C et de pH 5 à pH 7 des valeurs de pKS comprises entre 115 et 117 ont été rapportées.

### **Les propriétés physiques :**

Ont été largement étudiées. Ainsi, l'absorption IR de l'hydroxyapatite est due aux vibrations des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et OH<sup>-</sup>. Le spectre IR de l'hydroxyapatite est caractérisé par deux pics pour OH<sup>-</sup> à 3562 cm<sup>-1</sup> et 631 cm<sup>-1</sup> et un groupe de pics pour PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> à 474, 570, 601, 954, 1030 et 1081 cm<sup>-1</sup> comme le montre la figure II.4 [36]. La figure II.5 ci-dessous représente le diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de l'hydroxyapatite d'après Fowler.

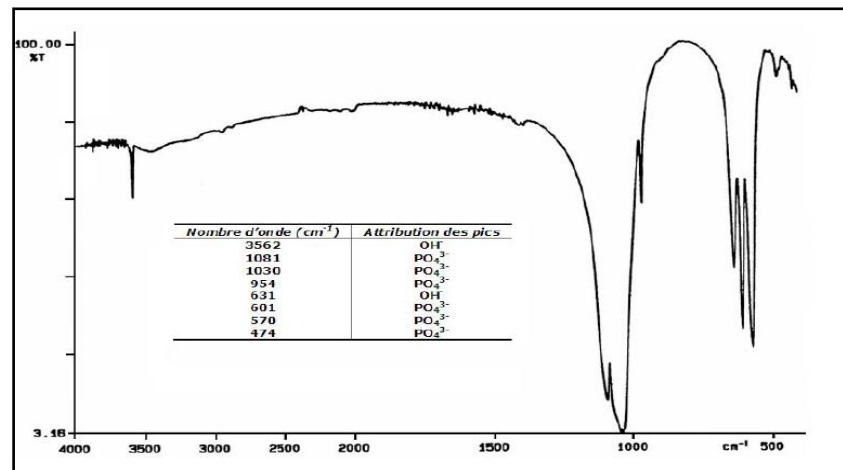


Figure II.4: Spectre infrarouge de l'hydroxyapatite [36].

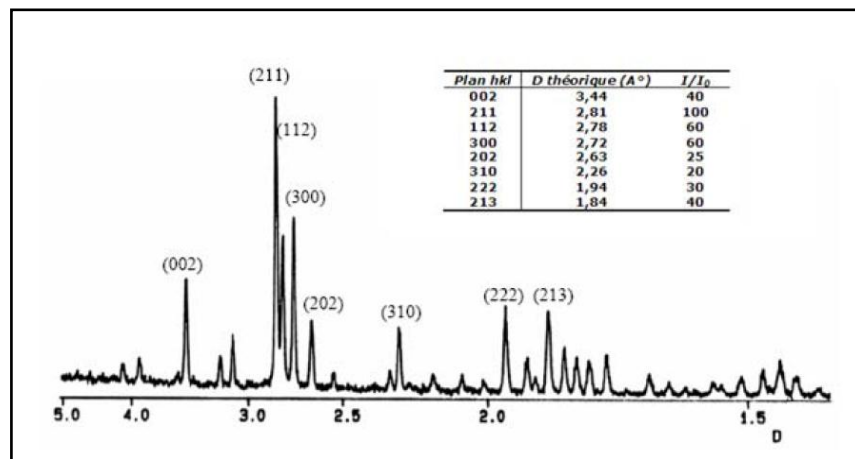
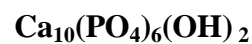


Figure II.5 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite [36].

## II.6. Structure de hydroxyapatite

Les apatites phosphocalciques qui entrent dans la constitution des tissus calcifiés peuvent être décrites à partir de l'hydroxyapatite.

L'hydroxyapatite stœchiométrique a pour formule chimique :



Elle cristallise dans le système hexagonal selon le groupe d'espace P63/m [37]. La dimension de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite est de l'ordre de :

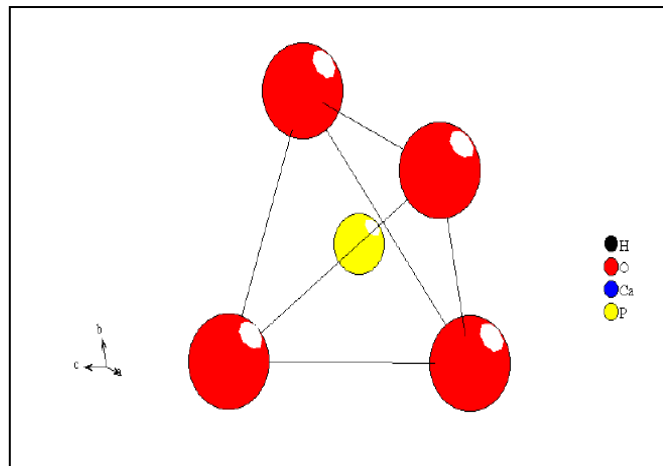
$$a = b = 9,432 \text{ \AA}, c = 6,881 \text{ \AA}.$$

La maille contient  $10\text{Ca}^{2+}$ ,  $6\text{PO}_4^{3-}$  et  $2\text{OH}^-$ . Le rapport atomique Ca/P de l'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique est de l'ordre de 1,67.

Les dix  $\text{Ca}^{2+}$  sont définis par Ca (I) ou Ca (II) dépendant de leur environnement. Quatre ions calcium occupent la position de Ca (I) en deux couches situées aux niveaux 0 et 1/2 de la maille. Les six ions restants occupent la position de Ca (II) en deux couches : trois situés aux niveaux 1/4 et trois autres aux niveaux 3/4. Les six ions tétraédriques  $\text{PO}_4^{3-}$  se trouvent en deux couches où ils sont situés aux niveaux 1/4 et 3/4 de la maille. Les deux ions  $\text{OH}^-$  se situent approximativement à la même hauteur que les plans contenant les atomes Ca (II) (1/4 et 3/4). Si nous considérons la structure parallèlement à l'axe c, les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  constituent des colonnes, liées les unes aux autres. En fait un atome de phosphore est lié à trois atomes d'oxygène d'une colonne et à un atome d'oxygène d'une colonne voisine. Les assemblages d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$  sont sous la forme de nid d'abeille qui constitue l'armature du réseau et fournit une grande stabilité à la structure de l'apatite. Cet assemblage est parallèle à l'axe c et contient des tunnels ouverts.

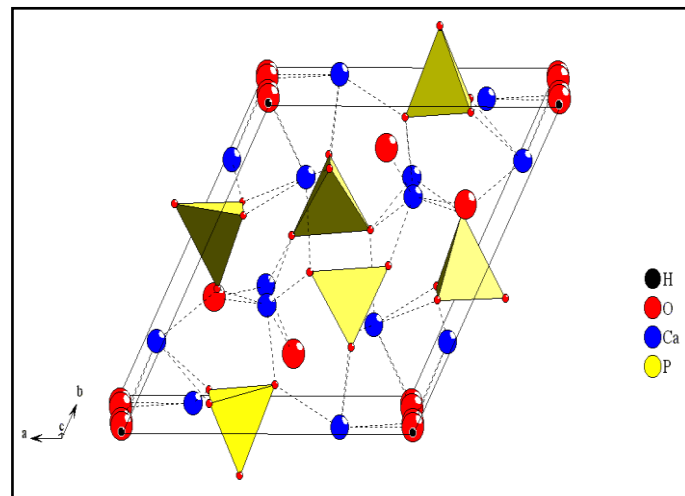
### **II.6.1 Etude cristallographique**

Le contenu de l'unité asymétrique, en tenant compte des multiplicités des différentes positions de Wyckoff occupées par les atomes, conduit à un contenu de maille de dix cations calcium, six anions phosphores, deux cations hydrogènes et vingt six anions oxygènes (oxydes). Ceci donne une stœchiométrie en accord avec la formulation  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Les anions phosphores occupent des sites de coordinence quatre, générés par l'arrangement de quatre anions oxygène premiers voisins (Figure II.6). La distance moyenne  $\langle d_{\text{P-O}} \rangle = 1,467\text{Å}$  est inférieure à la somme des rayons ioniques de ces deux éléments  $\Sigma \text{RI (P-O)} = 1,750\text{Å}$ . Ceci est conforme aux distances attendues pour l'anion  $(\text{PO}_4)^{3-}$ .



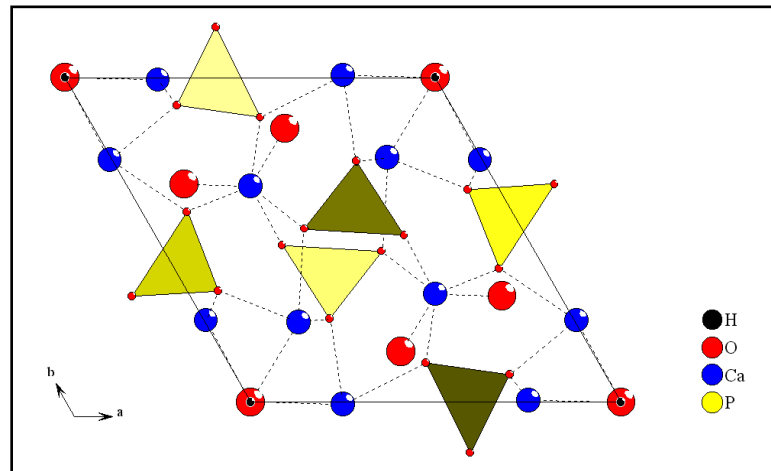
**Figure II.6 :** Site tétraédrique des anions phosphores [38].

La maille élémentaire de l'hydroxyapatite est représentée sur la figure. II.7. La structure peut alors se décrire comme un arrangement d'anions  $(\text{PO}_4)^{3-}$  stabilisé par des cations  $\text{Ca}^{2+}$ .



**Figure II.7 :** Maille élémentaire de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  [38].

On remarquera la présence des anions  $(\text{OH}^-)$  localisés sur l'axe cristallographique (Figure II.8)



**Figure II.8** : Maille élémentaire de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  projection sur le plan (010) [38].

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

Ces substitutions induisent une légère variation du diamètre moyen des tunnels et modifient ainsi les propriétés des apatites. Les différentes apatites dérivent de l'hydroxyapatite par la substitution totale ou partielle des cations et des anions par d'autres cations ou anions ou des lacunes. Toutefois, d'après la formule générale des apatites, les anions  $\text{XO}_4^{3-}$  ne peuvent pas être remplacés par des lacunes. Les différentes possibilités de substitutions sont répertoriées ci-dessous :

$\text{Ca}^{2+}$		$\text{PO}_4^{3-}$		$\text{OH}^-$		
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{VO}_4^{3-}$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{S}_2^{2-}$	$\text{O}_2$
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{La}^{3+}$	$\text{SiO}_4^{4-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Br}^-$	$\text{O}_2^{2-}$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$			$\text{I}^-$	Lacune	
$\text{Ba}^{2+}$	Lacune					

**Tableau II.1** : Substitution possible dans la maille apatitique [38].

### **II.6.2. Substitution de Ca<sup>2+</sup>**

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

### **II.6.3. Substitution de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> conduit à un minéral défini comme apatite de type B qui est la plus importante dans les apatites biologiques. Elle se produit lors de la préparation des apatites soit par précipitation directe, soit par hydrolyse des autres phosphates de calcium en présence de carbonate. Le taux d'incorporation de carbonate dépend directement de la présence des autres cations. Par exemple, la présence de Na<sup>+</sup> augmente le taux de substitution, tandis que Sr<sup>2+</sup> le diminue. Cette substitution diminue la taille et la cristallinité du cristal et augmente donc sa solubilité.

### **II.6.4. Substitution d'OH<sup>-</sup>**

Généralement les anions qui se substituent aux ions OH<sup>-</sup> se disposent dans les tunnels de l'apatite. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peut entrer dans les tunnels des apatites synthétiques préparées à haute température (1000 °C) ou dans certaines apatites biologiques. Il y a alors augmentation du paramètre a et diminution du paramètre c. La substitution des OH<sup>-</sup> par F<sup>-</sup> augmente la stabilité structurale et la cristallinité et diminue donc la solubilité des cristaux d'apatite. Elle peut également diminuer le paramètre a sans changer le paramètre c. Lorsqu'un Cl<sup>-</sup> entre dans les tunnels, le paramètre a augmente et c diminue fortement.

## **II.7. Stœchiométrie**

Les HAp sont également très adaptables en termes d'écart à la stœchiométrie. La stœchiométrie de ces solides est définie par le rapport Ca/P et peut varier de 1.50 à 1.67, cette dernière valeur correspondant au matériau dit stœchiométrique de formulation Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>. Précédemment il a été montré que la substitution par des ions de charge différente pouvait conduire à une variation du rapport entre les espèces ce qui peut également se traduire par une variation du rapport Ca/P mais il existe d'autres causes à cet

écart à la stœchiométrie qui peuvent se traduire par des systèmes globalement sous stœchiométriques,  $Ca/P < 1.67$ , mais aussi sur stœchiométrique avec  $Ca/P > 1.67$  [39].

## **II.8. Domaines d'applications des HAp**

### **II.8.1. Applications biologiques et médicales**

Comme évoqué précédemment, les HAp en tant que constituant minéral principal des os et de l'email dentaire, possèdent de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou de protéines [40, 41].

Elles sont donc utilisées fréquemment dans le domaine de la médecine et de la pharmacie. Les HAp servent par exemple de matériaux de substitution pour le remplacement ou la régénération de tissus malades ou endommagés. Par couplage d'une HAp à un polymère il est possible de créer des implants composites céramique-polymère bioactifs et mieux tolérés par l'organisme [42].

Les HAp sont également fréquemment utilisées comme « enduit » sur des prothèses en titane pour faciliter l'ostéointégration [43] ou encore pour empêcher l'usure due à des micromouvements oscillatoires à l'interface entre l'implant et l'os conduisant même parfois à une rupture de la prothèse [44]. On trouve quelques exemples d'utilisation en tant que ciment employé dans la chirurgie faciale afin de remplacer les greffes osseuses autogènes [45] et un nombre croissant d'applications en tant que vecteur de médicaments grâce à une structure présentant des micropores interconnectés [46]. Néanmoins, sous certaines conditions, ce même matériau peut présenter un caractère pathogène pour l'organisme [47] : suite à des dysfonctionnements, le corps peut produire des HAp de morphologies particulières qui peuvent être cause de la formation de calculs rénaux ou de la calcification de cartilages [48] qui s'avère dangereux pour l'organisme.

Dans toutes ces applications, c'est finalement la réactivité de surface de la HAp avec le milieu biologique qui est le point clé. C'est la raison pour laquelle nombre d'études fondamentales traitent de l'interaction de molécules biologiques (souvent des acides aminés) avec la HAp, l'objectif étant de rationaliser les propriétés d'adhésion des protéines sur ce support (à l'origine de sa biocompatibilité). Sans entrer dans le détail de ces études, on peut souligner le lien qui est fait entre la capacité d'adsorption ou de désorption des protéines selon le pH du milieu [49], ce qui joue non seulement sur la spéciation de la molécule biologique, mais aussi sur la charge de surface de la HAp. Pour



autant, alors que ces interactions traduisent au niveau moléculaire des interactions acide base (tout comme on le verra pour les applications catalytiques), peu d'études posent le problème en ces termes.

### **II.8.2 Applications en archéologie et climato-paléontologie**

Les HAp sont des matériaux qui sont également étudiés en archéologie et en paléontologie. L'analyse des HAp provenant de restes humains ou animaux (dents, os), permet une reconstitution des modes d'alimentation de l'époque en question, et par là même de reconstituer la flore et de remonter ainsi au climat [50]. En effet il a été prouvé que le rapport strontium sur calcium (Sr/Ca) permet d'identifier le type d'alimentation de l'animal et permet même de faire le distinguo entre carnivores, herbivores et omnivores [51]. De la même façon, il est reporté que la quantité et la répartition (site A ou B) des carbonates au sein de ces apatites fossiles doit permettre d'identifier, en étudiant le ratio isotopiques de ces carbonates, la nature des plantes ingérées par les animaux, et là encore et donc d'en déduire des données climatologiques de l'époque à l'endroit où ils vivaient [52].

### **II.8.3 Autres applications chimiques**

D'autres spécificités que la biocompatibilité de la HAp peuvent également être mises à profit telle son aptitude à la substitution qui lui permet de dépolluer des eaux contaminées par des cations métalliques en jouant le rôle d'échangeur inorganique de cation [53].

Elles sont aussi employées très fréquemment en chromatographie pour séparer les protéines et autres biomolécules. Les HAp sont efficaces grâce aux effets combinés des groupes calcium et phosphates exposés à la surface du cristal qui donnent au matériau une sélectivité pointue permettant la séparation de mélanges complexes. [54], [55]

### **II.8.4 Applications en catalyse**

Depuis une période relativement récente, les HAp sont des matériaux très prisés dans le domaine de la catalyse hétérogène. Elles sont par exemple utilisées dans l'oxydation sélective d'alcools [56] ou du méthane [57], mais en co-action avec un métal de type ruthénium ou Nickel. Dans ce type de réactions les espèces actives sont les espèces métallique Ru(OH)<sub>2</sub> ou Nickel sous forme partiellement métallique et oxydée et la HAp

sert simplement de support qui se révèle d'une grande stabilité à la fois texturale et aussi en terme d'interaction entre ces métaux et la structure apatite, et ce même dans les conditions de la catalyse. De même, dans la réaction de water gas shift, la HAp est utilisée comme support de particules d'or (la HAp n'ayant aucune activité en elle-même dans cette réaction même pour des températures supérieures à 400°C), et cette combinaison Au/HAp permet une bonne activité dans cette réaction pour des températures aussi basses que 110°C.[58] En catalyse acide, la HAp peut-être utilisée en substitution d'AlCl<sub>3</sub> dans les réactions Friedel-Crafts [59] afin de rendre le procédé moins polluant. Bien que la meilleure activité soit atteinte pour ZnCl<sub>2</sub> supporté sur HAp (97% de conversion du toluène en 2 minutes), la HAp seule est également active (95% de conversion du toluène en 120min). Ici les propriétés acides intrinsèques de la HAp sont utilisées en plus de sa fonction de simple support.

En catalyse basique les propriétés acido-basiques intrinsèques de la HAp sont mises à profit. Dans certains cas ces propriétés peuvent être dopées, comme dans la réaction de Knoevenagel [60], où l'adjonction de fluor de potassium va permettre d'augmenter la basicité qui pré-existe avant dopage. Les auteurs attribuent cette recrudescence d'activité à un changement de morphologie induit par le dopage par KF, ce qui n'est pas surprenant puisque le fluor se substitue facilement aux groupements hydroxyles et que des substitutions par des ions de charge différentes (comme le K<sup>+</sup>) ont déjà été rapportées et qu'elles se traduisent souvent par une réorganisation du matériau pour compenser la charge.

# Chapitre III

Présentation des techniques et  
résultats expérimentaux avec  
discussions

## **III.1. Préparation de la matière première**

### **III.1.1. Introduction**

Malgré toutes ces méthodes existantes de préparation de la matière première, à savoir l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ ) évoqués précédemment dans le (chapitre II), nous avons opté pour une source naturelle d'origine bovine à cause de son abondance sur le marché aussi bien que son prix dérisoire même gratuit à certains endroit.

### **III.1.2. La matière première**

Après avoir collecté une quantité suffisante des fémurs de vache dont l'intention est d'assurer l'homogénéité de la matière première utilisée dans notre étude, nous avons entamé la préparation à l'aide d'un tube de chalumeau (Flamme bleue) dont la température est d'environ 600°C ; cela c'est pour éviter toutes mauvaises odeurs émises par le processus de la combustion.

Cette étape à pour objectif de se débarrasser de la matière organique et de la graisse située à l'intérieur aussi bien qu'à l'extérieur de l'os.

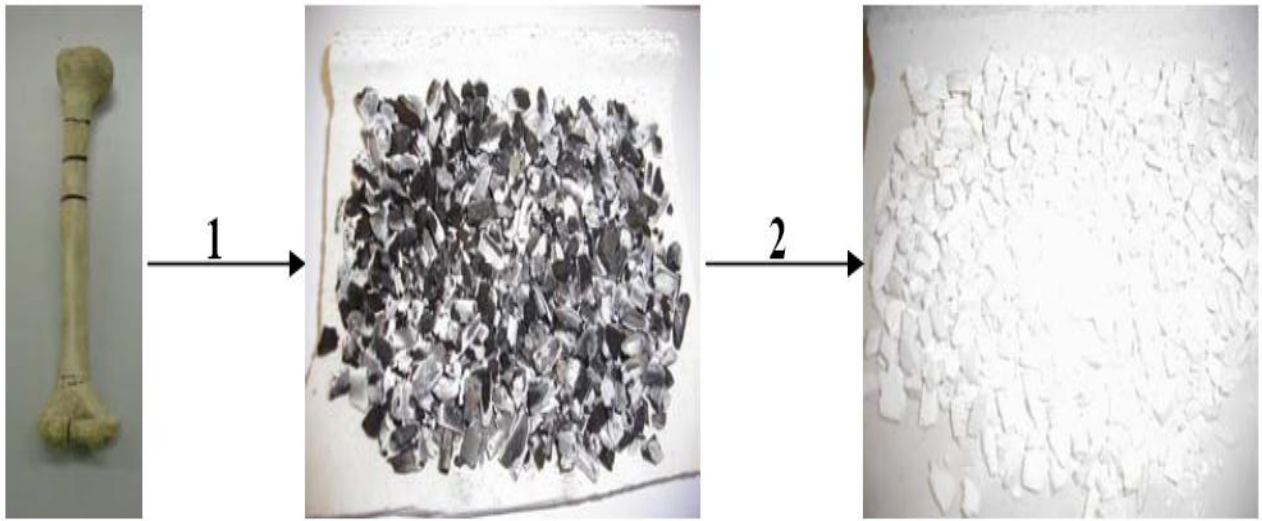
D'après notre recherche bibliographique, l'hydroxyapatite se caractérise par une nette couleur blanche. Cela veut dire que la matière obtenue par combustion, dont la nuance tend vers le gris, à la température du chalumeau 600°C ne représente pas vraiment la matière voulue (Voir la figure III.1). Cette couleur grise peut être expliquée par l'existence d'une quantité importante du mono et de dioxyde de carbone emprisonnée dans notre matière.

En conséquence, un traitement thermique (Calcination) à l'aide d'un four conventionnel à des températures supérieures à 600°C s'impose.

La figure I montre les deux étapes de traitement thermique à savoir :

1 - Procédé de combustion par un tube de chalumeau à une température d'environ 600°C.

2 - Procédé de calcination dans un four à une température qui fluctue autour de 800°C.



**Figure III.1 :** Processus de calcination des os de vache

### **III.1.3. Problématique**

Toujours sur la base de notre recueil bibliographique et afin d'éviter toute éventuelle décomposition pendant le processus de calcination de notre matière obtenue, le choix des conditions imposées sur la température de traitement thermique ainsi que le temps de maintien feront l'objet de notre actuelle étude.

Donc, notre étude se résume dans l'optimisation des paramètres de traitement thermique pendant le processus de calcination.

Ces paramètres représentent des facteurs très importants qui peuvent influencer considérablement la qualité de la matière première aussi bien que les caractéristiques intrinsèque du produit final.

Ces paramètres se résumes dans :

- \* La température.
- \* L'état de la matière.
- \* Le temps de maintien.

### **III.1.4. La calcination**

#### **III.1.4.1. La température**

A défaut de temps et des conditions de travail, nous avons opté pour une seule température de calcination à l'intérieur du four qui est relativement élevée 800°C.

Cette décision peut être justifiée par le volume de la chambre intérieure du four qui est assez important. Car, les dimensions de la chambre peut influencer directement la température réelle imposée sur l'échantillon qui diffère peut être énormément de la température affichée sur l'écran (Défaut d'étalonnage : un probable gradient de température entre la source de chaleur « résistances » et l'emplacement de l'échantillon « centre de la chambre du four »). Ceci est pris en compte suite à d'autres expériences effectuées auparavant sur ce genre des fours.

Vu l'emplacement du thermocouple qui est tout près des résistances, l'estimation de cette différence peut atteindre jusqu'à  $\pm 50^\circ\text{C}$ . En conséquence, pour s'assurer que la température de traitement du four ne soit pas d'une part la même que celle de la combustion par tube de chalumeau, et d'autre part, éviter une éventuelle décomposition de notre échantillon à une température supérieure ; nous avons opté pour une température intermédiaire telle que 800°C.

#### **Le four électrique utilisé**

Fiche technique du four utilisé pendant le processus de calcination :

- \* Type de four : « **Nabertherm** »
- \* Température maximale : **Environ 1100 °C**
- \* Programmeur de :

**Vitesse de chauffage – Température de chauffage - Temps de maintien.**



**Figure III.2 :** Image de four électrique du type « Nabertherm ».

#### **III.1.4.2. L'état de matière**

Nous avons adopté deux états d'échantillons différents à savoir la forme en poudre et la forme solide. Ce choix n'est qu'une suite logique déterminé après plusieurs traitements thermiques dont le temps de maintien reste énormément dominé par cette forme de l'échantillon.

##### **\* Etat en poudre**

Cette forme est obtenue par un simple broyage à la main juste pour faire augmenter les surfaces libres qui servent à mieux dégager la quantité emprisonnée de carbone. Cette opération se limite par la séparation des gros grains qui emprisonnent entre elles des poches héritées principalement de la structure mère qui est la structure osseuse. Par contre, nous avons évité le type de broyage poussé, celui effectué avec des billes en alumines ou d'autres méthodes semblables, dont le produit final sera très fin. Car, l'impact de ce type de broyage peut même rompre des liaisons structurales et faire augmenter, en conséquence, l'effet de la décomposition structurale prématurée.

**\* Etat solide.**

Cette forme représente l'état initial tel qu'il est obtenue à partir de la combustion de l'os par le tube de chalumeau. Il se caractérise par l'existence de poches emprisonnées au sein de l'échantillon (types : ouvertes et fermés sur l'espace extérieure) distribués d'une façon volumique. Ces poches représentent une partie de la configuration structurale globale de l'os. Cette configuration sert, généralement, à assurer la fluidité des liquides vitaux et surtout lorsqu'il s'agit des poches qui sont entrouvertes.

**III.1.4.3 Temps de maintien**

L'effet de la forme de notre échantillon a considérablement influé le temps de maintien. Car, dans un temps de deux heures seulement, l'échantillon sous forme de poudre est complètement calciné.

Par contre, ce temps demeure insuffisant pour le second échantillon sous forme solide. En conséquence, pour que le carbone se dégage convenablement nous étions obligé de prolonger la durée de maintien jusqu'à quatre heures pour pouvoir obtenir le même résultat que celui en poudre.

Ce phénomène est dû probablement à un emprisonnement de cette quantité de carbone dans ces poches qui existent à l'intérieur des échantillons solides. Donc, la forme en poudre peut accélérer ce processus tout en augmentant les surfaces libres.

**III.2. Identification des phases**

**III.2.1. Introduction :**

Après avoir terminé les traitements thermiques, la première question qui se pose est :

**« Est-ce que la matière finale obtenue représente l'hydroxyapatite ? »**

Pour répondre à cette question nous avons utilisé une méthode de caractérisation surfacique qui est la diffraction des rayons X.

**III.2.2. Méthodes d'analyse**

Malgré que cette méthode n'est qu'une analyse surfacique mais elle reste l'une des caractérisations physique les plus utilisées dans le domaine d'identification des phases. Car,



elle recueille des informations importantes sur la structure de la surface de la matière qui donnent une petite idée sur le matériau étudié.

### III.2.2.1. Principe de la diffraction :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé vers la surface d'un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la

(Figure II.3).

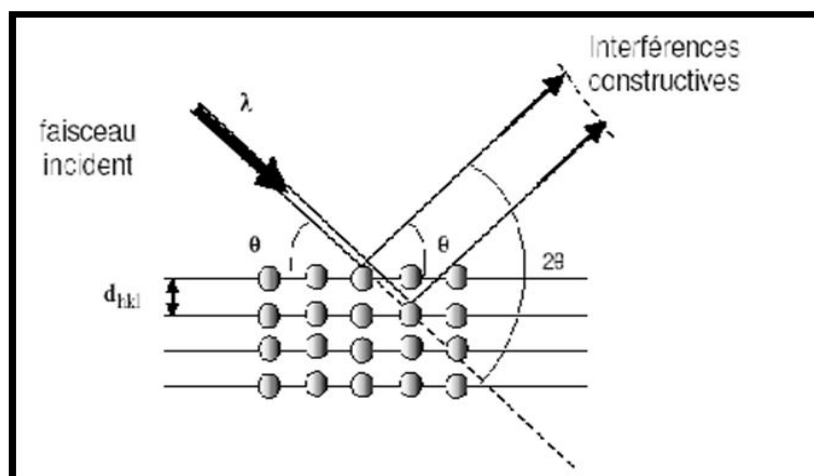
Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte que le phénomène d'interférence soit de manière constructive.

La diffraction de rayons X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographiques de l'échantillon.

La condition nécessaire à cette interférence constructive est donnée par la loi de Bragg :

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

Où  $d_{hkl}$  est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l),  $\theta$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et, enfin,  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X [61].



**Figure III.3:** Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Ces études ont été réalisées par diffraction de rayon X à l'aide d'un diffractomètre **D8 ADVANCE**; les rayons ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}_\alpha$  à anode en cuivre ayant une longueur d'onde de  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  et ( $I = 40 \text{ mA}$  et  $V = 40 \text{ KV}$ ) (Figure. 4).



**Figure III.4:** Image d'un diffractomètre Bruker D8 Advance.

### **III.2.2.2. Le diffractogramme**

Le diffractogramme (dit aussi le spectre) est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct (fig. III.5). Le dépouillement du diffractogramme permet de remonter approximativement à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture.

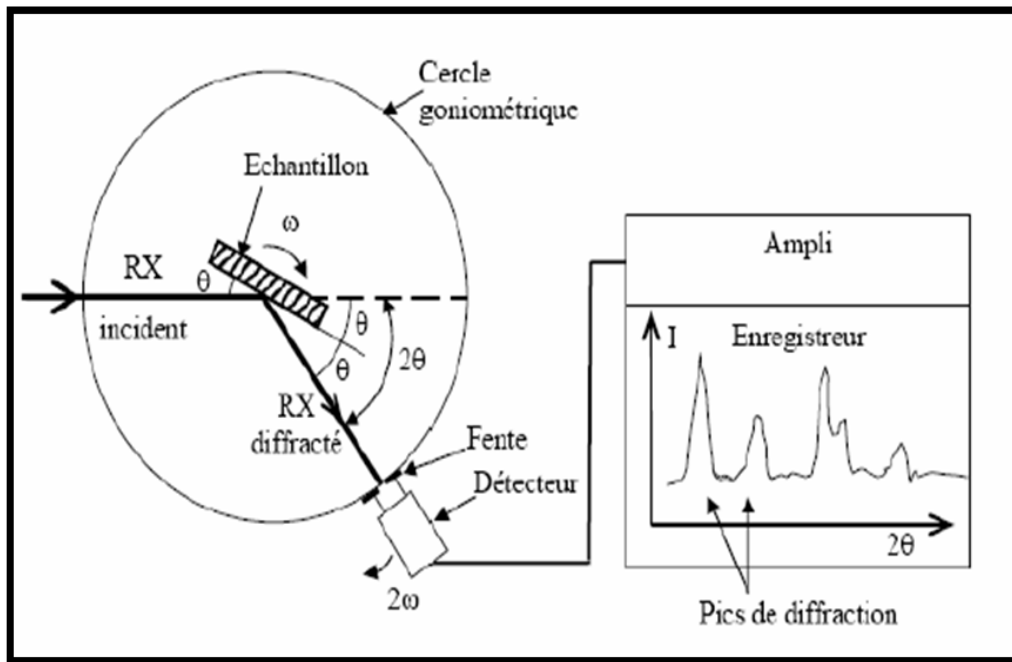


Figure III.5: Schéma de principe du diffractomètre [61].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille. Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées puis répertoriées dans des bases de données dites fiches A.S.T.M. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon [62].

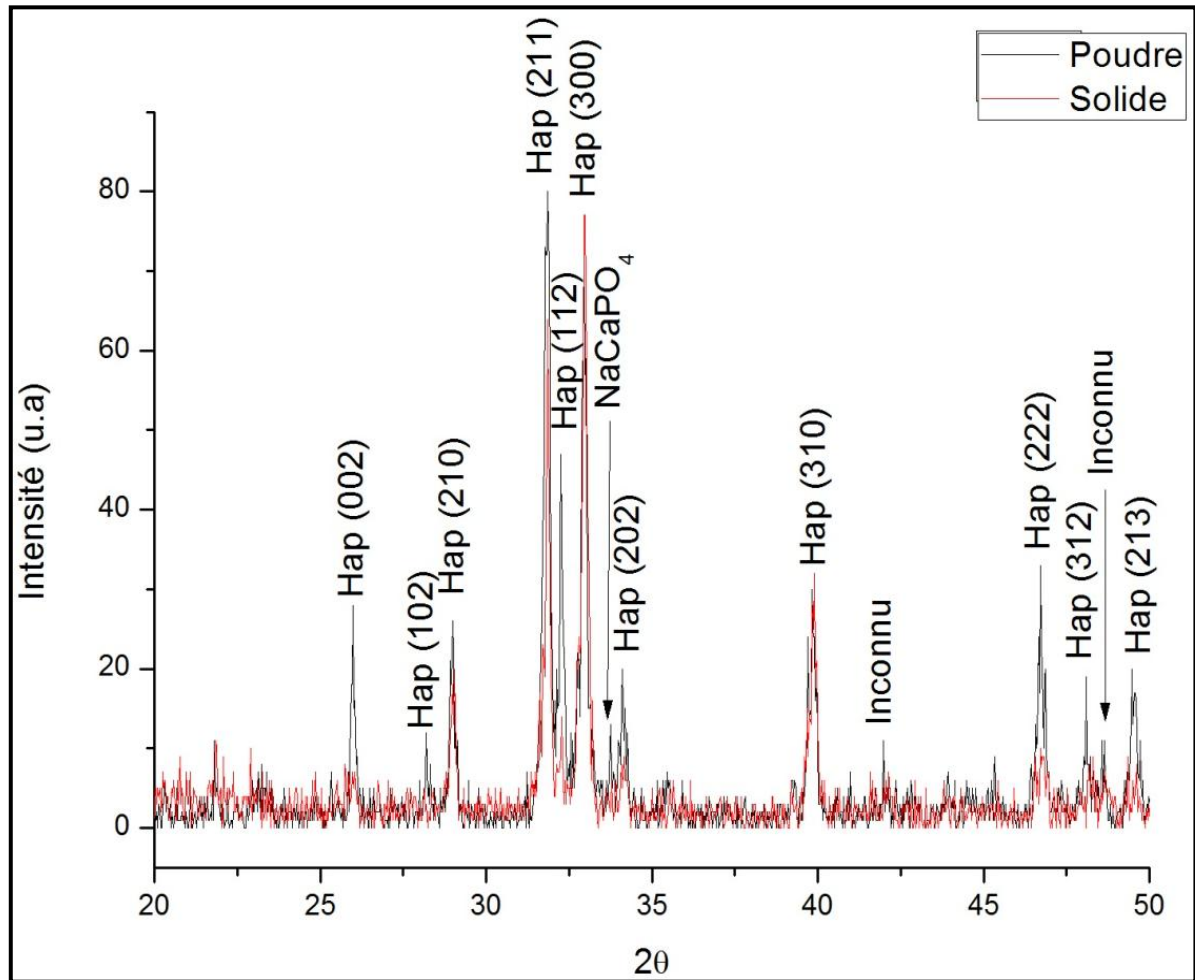
En outre, ce sujet des données répertoriées dans des cartes A.S.T.M sont disposées selon les valeurs des lignes ( $d_{hkl}$ ) [63]. Les trois raies les plus intenses pour chaque élément ou de la phase sont considérées comme suffisantes pour déterminer la phase.

Faire une analyse qualitative de la substance inconnue dépend de l'effet des lignes de diffraction, il reste de plus en plus complexe dans le cas de matériaux contenant plus d'une phase, mais reste toujours de la même façon où est calculée  $d_{hkl}$ .

### III.2.3. Propriété structurale de l'échantillon

Nous rappelons que l'analyse structurale de nos deux états de l'échantillon ont été faite après une calcination à 800 °C.

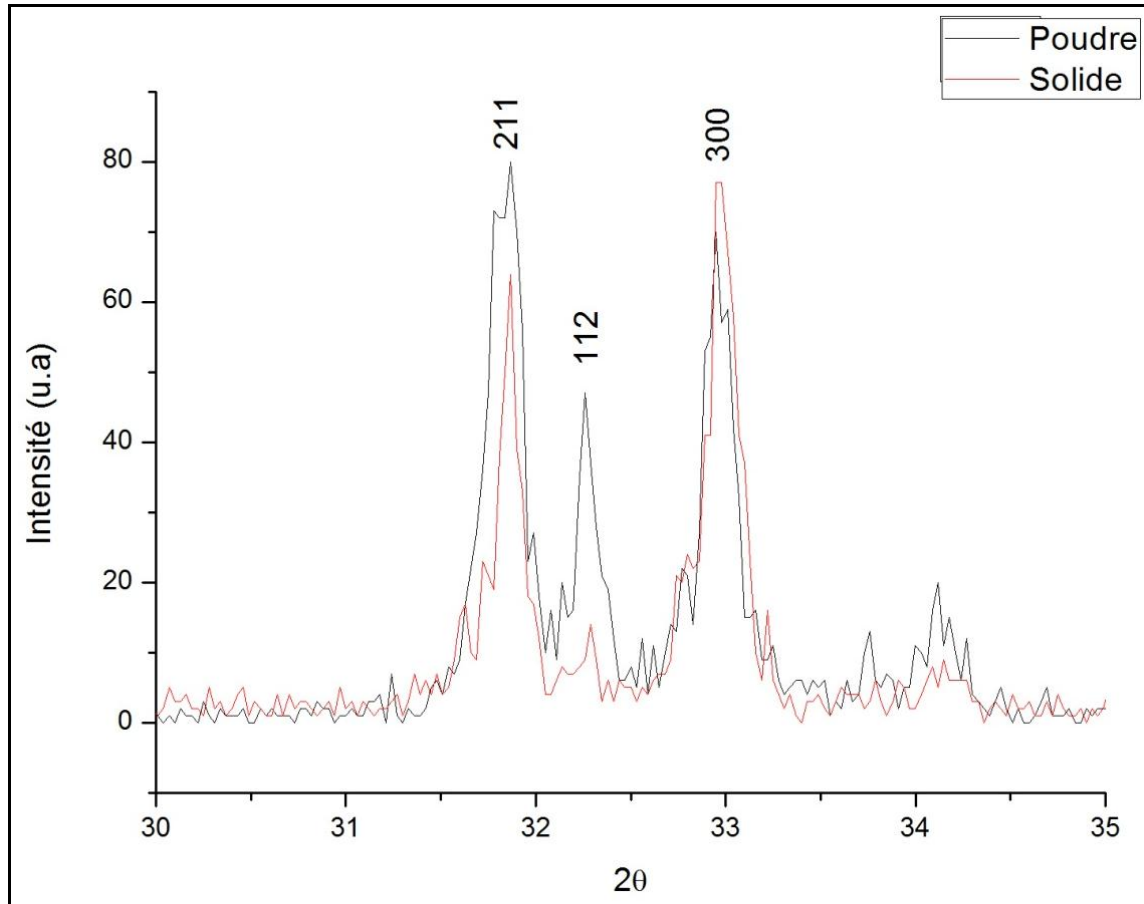
Les deux spectres obtenus ont été assemblés dans un même fichier (Voir Figure.6) :



**Figure. III.6 :** Les deux spectres obtenus des deux états (Poudre et Solide).

En comparant les trois raies les plus intenses des spectres obtenus des deux états (Poudre et Solide : Figure 7) avec celle de la base des données des fichiers A.S.T.M nous constatons que la carte la plus approprié à notre échantillon est celle numérotée (24-0033) avec ces raies les plus intenses situées à : ( $2\theta = 31.737^\circ, 32.183^\circ, 32.863^\circ$ ).

Cette carte représente belle et bien la phase de l'hydroxyapatite :  $(\text{Ca}_5 (\text{PO}_2)_3 \text{OH})$  dont la structure est Hexagonale avec les paramètres suivants :  $(a=b =9.432 \text{ \AA}^\circ, c = 6,88\text{\AA}^\circ)$ . Voir figure 8.



**Figure .III.7 :** Les trois raies les plus intenses des deux états (Poudre et Solide)

**Figure III.8 :** La fiche ASTM la plus appropriée à notre échantillon.

Concernant la différence des intensités des pics entre les deux états sur la figure 7, nous

24-0033 (Deleted)	Ca5 (P O4 )3 (O H )																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
CAS Number: 1306-06-5	Calcium Phosphate Hydroxide																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
Molecular Weight: 502.32	Ref: Smith et al., ICDD Grant-in-Aid, (1973)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
Volume[CD]: 530.14																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Dx: 3.147 Dm:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
S.G.: P63/m (176)	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>10.822</td><td>26</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>48.541</td><td>4</td><td>2</td><td>3</td><td>0</td><td>71.673</td><td>2</td><td>4</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>16.831</td><td>7</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>49.460</td><td>26</td><td>2</td><td>1</td><td>3</td><td>72.155</td><td>2</td><td>5</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>18.800</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>50.428</td><td>15</td><td>3</td><td>2</td><td>1</td><td>73.656</td><td>2</td><td>5</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>21.742</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>51.204</td><td>10</td><td>4</td><td>1</td><td>0</td><td>73.951</td><td>3</td><td>2</td><td>4</td><td>3</td></tr> <tr><td>22.841</td><td>10</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>52.031</td><td>11</td><td>4</td><td>0</td><td>2</td><td>75.580</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td><td>5</td></tr> <tr><td>25.338</td><td>3</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td><td>52.031</td><td>11</td><td>3</td><td>0</td><td>3</td><td>76.007</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>2</td></tr> <tr><td>25.878</td><td>42</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>53.201</td><td>12</td><td>0</td><td>0</td><td>4</td><td>76.388</td><td>2</td><td>6</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>28.116</td><td>9</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td><td>55.814</td><td>5</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td><td>76.965</td><td>5</td><td>1</td><td>4</td><td>4</td></tr> <tr><td>28.898</td><td>14</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td><td>57.094</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>3</td><td>77.105</td><td>4</td><td>5</td><td>1</td><td>3</td></tr> <tr><td>31.737</td><td>100</td><td>2</td><td>1</td><td>1</td><td>59.863</td><td>3</td><td>2</td><td>4</td><td>0</td><td>78.102</td><td>4</td><td>6</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>32.183</td><td>43</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>60.346</td><td>3</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>78.102</td><td>4</td><td>2</td><td>5</td><td>2</td></tr> <tr><td>32.863</td><td>55</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td><td>61.512</td><td>3</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td><td>83.309</td><td>3</td><td>4</td><td>4</td><td>1</td></tr> <tr><td>34.046</td><td>24</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>61.671</td><td>4</td><td>1</td><td>2</td><td>4</td><td>83.309</td><td>3</td><td>4</td><td>3</td><td>3</td></tr> <tr><td>35.421</td><td>4</td><td>3</td><td>0</td><td>1</td><td>62.927</td><td>6</td><td>5</td><td>0</td><td>2</td><td>84.200</td><td>2</td><td>2</td><td>4</td><td>4</td></tr> <tr><td>39.167</td><td>5</td><td>2</td><td>1</td><td>2</td><td>63.339</td><td>2</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td><td>84.389</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>6</td></tr> <tr><td>39.762</td><td>20</td><td>1</td><td>3</td><td>0</td><td>63.962</td><td>6</td><td>3</td><td>0</td><td>4</td><td>87.447</td><td>3</td><td>5</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>40.394</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td><td>64.115</td><td>7</td><td>3</td><td>2</td><td>3</td><td>87.447</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>6</td></tr> <tr><td>41.945</td><td>5</td><td>1</td><td>3</td><td>1</td><td>64.937</td><td>6</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td><td>87.962</td><td>2</td><td>2</td><td>3</td><td>5</td></tr> <tr><td>43.846</td><td>4</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td><td>65.192</td><td>4</td><td>3</td><td>3</td><td>2</td><td>88.373</td><td>4</td><td>3</td><td>5</td><td>2</td></tr> <tr><td>45.305</td><td>3</td><td>2</td><td>0</td><td>3</td><td>66.362</td><td>2</td><td>4</td><td>1</td><td>3</td><td>96.640</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>6</td></tr> <tr><td>46.659</td><td>24</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>69.607</td><td>2</td><td>5</td><td>1</td><td>2</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>48.044</td><td>12</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>71.522</td><td>3</td><td>4</td><td>3</td><td>1</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>												2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	10.822	26	1	0	0	48.541	4	2	3	0	71.673	2	4	0	4	16.831	7	1	0	1	49.460	26	2	1	3	72.155	2	5	2	0	18.800	4	1	1	0	50.428	15	3	2	1	73.656	2	5	2	1	21.742	6	2	0	0	51.204	10	4	1	0	73.951	3	2	4	3	22.841	10	1	1	1	52.031	11	4	0	2	75.580	4	2	1	5	25.338	3	2	0	1	52.031	11	3	0	3	76.007	2	3	4	2	25.878	42	0	0	2	53.201	12	0	0	4	76.388	2	6	1	0	28.116	9	1	0	2	55.814	5	3	2	2	76.965	5	1	4	4	28.898	14	2	1	0	57.094	3	3	1	3	77.105	4	5	1	3	31.737	100	2	1	1	59.863	3	2	4	0	78.102	4	6	1	1	32.183	43	1	1	2	60.346	3	3	3	1	78.102	4	2	5	2	32.863	55	3	0	0	61.512	3	2	4	1	83.309	3	4	4	1	34.046	24	2	0	2	61.671	4	1	2	4	83.309	3	4	3	3	35.421	4	3	0	1	62.927	6	5	0	2	84.200	2	2	4	4	39.167	5	2	1	2	63.339	2	5	1	0	84.389	2	0	0	6	39.762	20	1	3	0	63.962	6	3	0	4	87.447	3	5	1	4	40.394	2	2	2	1	64.115	7	3	2	3	87.447	3	1	1	6	41.945	5	1	3	1	64.937	6	5	1	1	87.962	2	2	3	5	43.846	4	1	1	3	65.192	4	3	3	2	88.373	4	3	5	2	45.305	3	2	0	3	66.362	2	4	1	3	96.640	2	2	2	6	46.659	24	2	2	2	69.607	2	5	1	2						48.044	12	1	3	2	71.522	3	4	3	1					
2θ													int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
10.822	26	1	0	0	48.541	4	2	3	0	71.673	2	4	0	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
16.831	7	1	0	1	49.460	26	2	1	3	72.155	2	5	2	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
18.800	4	1	1	0	50.428	15	3	2	1	73.656	2	5	2	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
21.742	6	2	0	0	51.204	10	4	1	0	73.951	3	2	4	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
22.841	10	1	1	1	52.031	11	4	0	2	75.580	4	2	1	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
25.338	3	2	0	1	52.031	11	3	0	3	76.007	2	3	4	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
25.878	42	0	0	2	53.201	12	0	0	4	76.388	2	6	1	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
28.116	9	1	0	2	55.814	5	3	2	2	76.965	5	1	4	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
28.898	14	2	1	0	57.094	3	3	1	3	77.105	4	5	1	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
31.737	100	2	1	1	59.863	3	2	4	0	78.102	4	6	1	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
32.183	43	1	1	2	60.346	3	3	3	1	78.102	4	2	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
32.863	55	3	0	0	61.512	3	2	4	1	83.309	3	4	4	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
34.046	24	2	0	2	61.671	4	1	2	4	83.309	3	4	3	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
35.421	4	3	0	1	62.927	6	5	0	2	84.200	2	2	4	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
39.167	5	2	1	2	63.339	2	5	1	0	84.389	2	0	0	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
39.762	20	1	3	0	63.962	6	3	0	4	87.447	3	5	1	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
40.394	2	2	2	1	64.115	7	3	2	3	87.447	3	1	1	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
41.945	5	1	3	1	64.937	6	5	1	1	87.962	2	2	3	5																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
43.846	4	1	1	3	65.192	4	3	3	2	88.373	4	3	5	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
45.305	3	2	0	3	66.362	2	4	1	3	96.640	2	2	2	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
46.659	24	2	2	2	69.607	2	5	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
48.044	12	1	3	2	71.522	3	4	3	1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Cell Parameters: a 9.432 b c 6.881 $\alpha$ $\beta$ $\gamma$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
SS/FOM: F30=174(.0042, 41)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
l/cor:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Rad: CuK $\alpha$ 1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Lambda: 1.54050																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Filter:																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
d-sp: calculated																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Mineral Name: Hydroxylapatite																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					

constatons que celle de l'état en poudre est supérieure par rapport à l'état solide. Cela peut être expliqué par le principe de fonctionnement du diffractomètre ou le nombre des plans

réticulaires constructifs est plus important dans l'état poudre que celui de l'état solide. Ceci ne peut pas exclure l'effet de l'orientation de l'échantillon pendant l'analyse qui influe énormément l'intensité des spectres obtenus.

### **III.3. Conclusion**

D'après les résultats obtenus dans cette étude, la structure inorganique de l'os peut être extraite facilement d'une source naturelle qui se trouve en abondance dans notre vie quotidienne et avec des prix dérisoires même gratuits. Cette structure qui est l'hydroxyapatite se caractérise par sa biocompatibilité avec le milieu vivant et s'intègre facilement avec les tissus osseux, surtout dans les remplacements des parties défectueuses.

Il existe d'autres sources naturelles telles que le corail, mais l'inconvénient reste toujours l'évidence de le faire.

Concernant l'avantage qu'apporte le traitement thermique de la poudre par rapport au solide, cela va se répercuter se le côté énergétique. Car, nous avons gagné deux heures de consommation énergétique dans un four électrique ce qui représente un gain énergétique important dans le monde de l'industrie.

# Conclusion générale



## *Conclusion générale*

La multitude de méthodes qu'existent pour la préparation de la matière première, utilisée dans le domaine de remplacement des os usés ou endommagés, créent une concurrence terrible sur les deux bases (énergétique et économique).

Pour cette étude, les choix sont bâtis sur des conditions appropriées à notre pays, car l'abondance des os bovins oriente considérablement le choix de la méthode.

En conséquence, nous avons choisi la méthode naturelle, celle d'extraction de l'hydroxyapatite à partir de ce type d'os et le traitement thermique adéquat pour la calcination.

Nous avons réussi à obtenir cette matière première en trouvant le meilleur état (en poudre) pour minimiser la consommation d'énergie et nous avons confirmé sa stabilité structurale par la technique des rayons X.

Cette méthode a comme avantage la composition naturelle héritée d'une source naturelle sans trouver des déchets des réactions chimiques. Elle peut aussi être une manière de diminuer les dépenses d'importation des matières premières depuis l'étranger.

# Bibliographie

# *Bibliographie*

- [1] I. Levin and D. Brandon, « Metastable alumina polymorphs: crystal structures and Transition sequences», J. Am. Ceram. Soc., vol.81(8), p. 1995-2012, 1998
- [2] k, Djedjiga, Thèse de Magister, modélisation de la rupture diélectrique dans les céramiques à haute teneur en alumine soumises à contraintes électrique ,Université de TIZI-OUZOU(Algérie),2012.
- [3] J.L. Chermant, «Les céramiques thermomécaniques, » Presses du CNRS, ISBN 2-87682-021-8, (1989).
- [4] J. DEJOU, Thèse magister, les céramiques, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires ,2009-2010
- [5] William D. Callister, Jr, Science et Génie des matériaux, éditeur Modulo, 2001.
- [6] W. Kingery, « Introduction to ceramics », John Wiley and Sons éd, New York, 1960.
- [7] G. Aliprandi, « Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques, Eléments de Céramurgie et de Technologie » (éd.) Septime, Paris, 1979.
- [8] W.H. Strehlow and E. L. Cook; « Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators»; J. Phys. Chem. Ref. Data; Vol. 2 ;No. 1; 1973.
- [9] Goodship, A. E., Cunningham, J. L., Oganov, V., Darling, J., Miles, A. W., and Owen, G. W., Bone loss during long term space flight is prevented by the application of a short term impulsive mechanical stimulus (1998) Acta Astronaut 43:65-75.
- [10] Seto, H., Aoki, K., Kasugai, S., and Ohya, K., Trabecular bone turnover, bone marrow cell development, and gene expression of bone matrix proteins after low calcium feeding in rats (1999) Bone 25:687-695.
- [11] Sodek, K. L., Tupy, J. H., Sodek, J., and Grynblas, M. D., Relationships between bone protein and mineral in developing porcine long bone and cavaria (2000) Bone 26:189-198.
- [12] Su, X., Sun, K., Cui, F. Z., and Landis, W. J., Organization of apatite crystals in human woven bone (2003) Bone 32:150-162
- [13] Hellmich, C., Ulm, F. J., and Dormieux, L., Can the diverse elastic properties of trabecular and cortical bone be attributed to only a few tissue-independent phase properties and their interactions? Arguments from a multiscale approach (2004) Biomech Model Mechanobiol 2:219-238

- [14] Rho, J. Y., Kuhn-Spearing, L., and Zioupos, P., Mechanical properties and the hierarchical structure of bone (1998) *Med Eng Phys* 20:92-102.
- [15] M. Markovic, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 109 (2004) 553.
- [16] C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, *Comprehensive Biomaterials*, Elsevier, Oxford, p. 187.
- [17] T.Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Catal.*, 259 (2008) 183.
- [18] Y.S. Wu, Y.H. Lee and H.C. Chang, *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.*, 29 (2009) 237.
- [19] T.Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 52 (2009) 51.
- [20] H.S. Liu, T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, K.H. Chung, C.S. Chang and M.T. Lui, *Ceram. Int.*, 23 (1997) 19.
- [21] J.S. Earl, D.J. Wood and S.J. Milne, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 26 (2006) 268.
- [22] M. Andrés-Vergés, C. Fernández-González and M. Martínez-Gallego, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1245.
- [23] J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang and H. Yan, *Ceram. Int.*, 29 (2003) 629.
- [24] X. Zhang and K.S. Vecchio, *J. Cryst. Growth*, 308 (2007) 133.
- [25] X. Du, Y. Chu, S. Xing and L. Dong, *J. Mat. Sci.*, 44 (2009) 6273.
- [26] J.A. RiveraI, G. FetterI and P. BoschII, *Revista Matéria*, 15 (2011) 506.
- [27] S.J. Kalita and S. Verma, *Materials Science and Engineering: C*, 30 (2010) 295.
- [28] D. M. Liu, T. Troczynski and W.J. Tseng, *Biomaterials*, 22 (2001) 1721.
- [29] A. Jillavenkatesa and R.A. Condrate Sr, *J. Mat. Sci.*, 33(1998) 4111.
- [30] J. Livage, P. Barboux, M.T. Vandendorre, C. Schmutz and F. Taulelle, *J. Non-Cryst. Solids*, 147-148 (1992) 18.
- [31] R.R. Rao, H.N. Roopa and T.S. Kannan, *J Mater. Sci.-Mater.M.*, 8 (1997) 511.
- [32] S. Lazić, J. Katanić-Popović, S. Zec, N. Miljević, Properties of hydroxyapatite crystallized from high temperature alkaline solutions, *Journal of Crystal Growth* 165 (1996) 124-128.
- [33] Frédéric Cabanes, déphosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore, thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse (2006)
- [34] F.N. Oktar, Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite, *Ceramics International* 33 (2007) 1309-1314.
- [35] JC Elliott, RM Wilson and SEP Dowker, Apatite Structures, *JCPDS-International*

- Centre for Diffraction Data 2002, Advances in X-ray Analysis, Volume 45.
- [36] Fowler B. O., Journal of Inorganic Chemistry, 13, pp194-207 (1974).
- [37] KAY M.I.; YOUNG R.A.; POSNER A.S., Crystal structure of hydroxyapatite, nature, 1964, vol. 204, p. 1050-1052.
- [38] SCHMITT M., Contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux biphasés en phosphates de calcium, Thèse de Doctorat : Université de Nantes, 2000.
- [39] Mlle SARAHE DIALLO GRACIA, Thèse de Doctorat : Université de PIERRE ET MARIE CURIE, 2012.
- [40] W.F. Zambuzzi, C.V. Ferreira, J.M. Granjeiro and H. Aoyama, J. Biomed.Mater. Res.,97A(2011) 193.
- [41] T. Motohiro Tagaya and Toshiyuki Ikoma and Nobutaka Hanagata and Tomohiko Yoshioka and Junzo, Competitive adsorption of fibronectin and albumin on hydroxyapatite nanocrystals, Vol. 12, p. 034411.
- [42] M.Wang, Biomaterials, 24 (2003) 2133.
- [43] J.-H. Cho, J.P. Garino, S.-K.Choo, K.-Y.Han, J.-H.Kim and H.-K. Oh, Clin. Orthop. Surg., 2 (2010) 214.
- [44] P. Choudhury and D.C. Agrawal, Surf. Coating Tech., 206 (2011) 360.
- [45] D.W. Lee, J.Y. Kim and D.H. Lew, J. Craniofac.Surg.,21(2010) 1084.
- [46] M. H. Hong, D.S. Oh and Y.K. Lee, Bone, 48 (2011) S186.
- [47] I. Neira, Y.V. Kolen'ko, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, H.S. Gupta, F. Guitian and M. Yoshimura, Cryst. Growth Des., 9 (2008) 466.
- [48] R.G.G. Russell, A.M. Caswell, P.R. Hearn and R.M. Sharrard, Br. Med. Bull., 42 (1986) 435.
- [49] T. Matsumoto, M. Okazaki, M. Inoue, S. Yamaguchi, T. Kusunose, T. Toyonaga, Y. Hamada and J. Takahashi, Biomaterials, 25 (2004) 3807.
- [50] B. Reynard, C. Lecuyer and P. Grandjean, Chem. Geol., 155 (1999) 233.
- [51] A.M. Pollard and C. Heron, Archaeological Chemistry: Second Edition, The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [52] D. Roche, L. Segalen, E. Balan and S. Delattre, J. Archeol. Sci., 37 (2010) 1690.
- [53] T. Suzuki, T. Hatsushika and Y. Hayakawa, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 77 (1981) 1059.
- [54] S. Schubert and R. Freitag, J. Chromatogr. A,1142 (2007) 106.
- [55] L. Dattolo, E.L. Keller and G. Carta, J. Chromatogr. A,1217 (2010) 7573.

- [56] Z. Opre, J.D. Grunwaldt, T. Mallat and A. Baiker, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 242 (2005) 224.
- [57] J.H. Jun, T.H. Lim, S.-W. Nam, S.-A. Hong and K.J. Yoon, *Appl. Catal. A-Gen.*, 312 (2006) 27.
- [58] A. Venugopal and M.S. Scurrall, *Appl. Catal. A-Gen.*, 245 (2003) 137.
- [59] S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih and S. Boulaajaj, *Appl. Catal. A-Gen.*, 218 (2001) 25.
- [60] A. Smahi, A. Solhy, H. El Badaoui, A. Amoukal, A. Tikad, M. Maizi and S. Sebti, *Appl. Catal. A-Gen.*, 250 (2003) 151.
- [61] A. GIES, synthese et caracterisation de couches minces de  $v_2o_5$ dope ou non pour une utilisation dans desmicrobatteries au lithium , thèse de doctorat (2005).
- [62] J. TRANCHANT, etude de couches minces deposees par pulverisation magnetron post-ionisee pour l'ingenierie de contraintes – cas du Mocr et de Nano-Canaux de carbone, thèse de doctorat, (2007).
- [63] H. Asma, Thèse de Magister, Etude des propriétés physiques et la bioactivité de l'hydroxyapatite naturelle, Université de Constantine (Algérie), 2009.

# Résumé

Ce travail optimise les conditions de préparation de la matière première, utilisée dans le domaine d'implantation des os, en évitant toute transformation pendant le traitement thermique (calcination). Ces deux conditions nous ont conduit directement à l'idée de faire extraire

L'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) de l'os bovin et de suivre la stabilité de sa structure avec la technique des rayons X. Le premier choix est basé sur la composition de l'os dont

L'hydroxyapatite représente un taux de 70%, et le deuxième choix concerne l'os bovin qui en abonde dans notre pays.

Mots clefs : Hydroxyapatite, Décomposition, Calcination, Diffraction X, Os bovin