



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et de des Sciences de la nature et de la vie  
Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière  
Filière de Physique  
Spécialité Physique des Matériaux  
Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
**Boussaria Soumia & Djebabri Hadda**  
Le : Jeudi 27 juin 2019

## *Préparation et caractérisation des hydroxyapatite*

---

### Jury :

HAMZAOUI MADJEDA	M.C.A	Université Med Khider- Biskra	Président
BENYAHIA NAWEL	M.A.B	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
MARMI SAIDA	M.C.B	Université Med Khider-Biskra	Examineur



# Dédicace

Je dédie ce mémoire à *mes très chers parents* qui m'ont encouragé à aller de l'avant, et qui ont toujours été à mes côtés et qui m'ont soutenu pendant les moments difficiles, et qui ont sacrifié leur vie afin de me voir devenir ce que je suis, et je prie Dieu le tout puissant de les protéger et de leur accorder une longue vie. Dis lui merci beaucoup.

À mes sœurs : *Djamila, Sarma.*

À mes frères : *Mohammed, Walid, Morade, Hassen, Ammar.*

À toute ma famille mes grands parents, mes oncles, mes tantes, Les épouses de mes frères, et toute sa famille.

Aux chers compagnons de vie : *Nejette, Sommaia, Amel, Hajer, Zahra, Imen, Khawla, Meriem, Wassila.*

À mes camarades de promotion tous les étudiants de science de la matière 2018/2019.

À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin. Et à tous ceux qui m'ont soutenu qui ont participé et soutenu la réalisation de ce travail.



Hadda



# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, **ma mère** qui a été à mes côtés et ma soutenu  
durant*

*Toute ma vie, et **mon père** qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir  
devenir ce que je suis, merci mes parents.*

*Mes frères: **rida, abd razak, hamadi, fouzi***

*Mes sœurs : **sabrina, hanane***

*À toute ma famille mes grands parents, mes oncles, mes tantes, Les  
épouses et les maris de mes frères et toute sa famille.*

*Aux chers compagnons de vie : **Hadda, Akila, Sana, Zieneb, Samira,  
Tamather, Hasna, Sabine.***

*Toutes les personnes qui me connaissent .À tous les étudiants de science de  
la matière. Et à tous ceux qui m'ont soutenu.*



**Soumia**



# Remerciements

*Nous tenons à remercier en premier << Allah >> le tout puissant de nous avoir donné la volonté et le courage et l'aptitude pour mener à terme ce travail.*

*Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Madame **Ben Yahia Nawel** qui nous encadrés et orientée, nous le remercions pour tous ses conseils, et ses précieuses directives, et élever le morale, sa grande disponibilité, ses fructueux conseils et critiques, ses suggestions pertinentes, son suivi constant, son soutien tout le long de la réalisation de ce*

*Modeste travail. Dis lui merci merci beaucoup.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Grand merci au chef du laboratoire de la physique, chimique pédagogique*

*Mme **Saida** et Mme **Hayat** et chef de laboratoire de recherche **Dr.***

***Slatni** nous pour avoir facilité la préparation de matière première Dans leur laboratoire.*

*Nous tiens à remercier aussi le prof de physique Dr. **Abdelouahad Chala**  
et chef de labo de science de la technologie **M. Boubakar** et mon collègue  
**Benkhata Okba** pour Fournir une assistance.*

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont  
participé de près ou de  
loin à la réalisation de ce travail.*



# SOMMAIRE

Dédicaces	
Remerciement.	
Sommaire.	
Introduction général	1

## Chapitre I : Généralités sur les hydroxyapatite

<b>I.1. Introduction</b>	3
<b>I.1.1. Histoire de l'Apatite</b>	3
I.1.1.1. Classification de l'Apatite	3
I.1.1.2. Super-groupe de l'apatite	5
<b>I.1.2. L'hydroxyapatite</b>	6
I.1.2.1. Structure de l'hydroxyapatite	6
I.1.2.2. Les orthophosphate de calcium	7
I.1.2.3. La substitution de l'hydroxyapatite	10
I.1.2.4. Méthodes de synthèses de l'hydroxyapatite	10
I.1.2.4.1. Méthodes sèches	11
I.1.2.4.2. Méthodes humides	11
I.1.2.4.2.1. Synthèse hydrothermale	12
I.1.2.4.2.2. Méthode sol-gel	12
I.1.2.4.2.3. Précipitation	13
I.1.2.4.3. Synthèse à partir de sources biogénique	14
I.1.2.5. Domaines d'application( HAP)	16
I.1.2.5.1. Applications médicales	16
I.1.2.5.2. Applications en archéologie et climato-paléontologie	17
I.1.2.5.3. Autres applications chimiques	17
I.1.2.5.4. Applications dans le domaine de Traitement de l'eau de mer	17
<b>Références</b>	19

## CHAPITRE II : Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

<b>II.2. Introduction</b>	23
<b>II.2. Synthèse à partir de sources biogénique</b>	23
II.2.1. Synthèse d'hydroxyapatite à partir de l'os bovin	23
II.2.1.1. Nature de la matière première	23
III.2.1.1. Procédures expérimentales	24
II.2.2. Synthèse de l'hydroxyapatite à partir des coquilles d'œuf	25
II.2.2.1. Nature de la matière première	25
II.2.2.2. Procédures expérimentales et mécanisme réactionnelle	26
II.2.2.2.a. Synthèse de CaO à partir de la coquille d'œuf	27
II.2.3. Synthèse de (HAp) par réaction chimique avec l'Oxyde de calcium	27
Synthèse d'hydroxyapatite par la méthode Sol-Gel	29
II.2.3.1. Produits chimique utilisé	30
II.2.3.2. Procédures expérimentales et mécanisme réactionnelle	30
<b>II.3. Appareils et méthodes de caractérisation</b>	32
II.3.1. La spectroscopie Infrarouge	32
II.3.1.1. Principe de l'infrarouge à Transformée de Fourier	34
II.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	35
II.3.2.1. Technique et principe de la DRX	35
<b>Références</b>	36

## Chapitre III : résultat et discussion

<b>III.1. Introduction</b>	41
<b>III.2. Caractérisation par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier</b>	41
III.2.1. Caractérisation IR de l'hydroxyapatite naturelle	41
III.2.2. Caractérisation IR de l'hydroxyapatite synthétique	42
III.2.2.a. Synthèse de l'hydroxyapatite "HAp" par voie sol – gel	44
III.2.2.b. Synthèse de l'hydroxyapatite "HAp" par voie de précipitation	46



<b>III.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)</b>	49
III.3.1. Caractérisation des poudres l'hydroxyapatite	50
III.3.1.1. Caractérisation de l'hydroxyapatite naturelle	50
III.3.1.2. Caractérisation de l'hydroxyapatite synthétique	51
III.3.1.2.1. Hydroxyapatite "HAp" préparé par méthode sol – gel	52
III.3.1.2.2. Hydroxyapatite "HAp" préparé par la voie de précipitation	53
III.3.1.2. Détermination de la taille des grains	54
<b>Références</b>	55
<b>Conclusion générale</b>	56
<b>Annexe</b>	59

## LISTE DE FIGURES

### CHAPITRE I

<b>Figure I.1</b> : Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite	06
<b>Figure I.2</b> : Projection de la structure d'hydroxyapatite selon l'axe	07
<b>Figure I.3</b> : Deux représentations différentes du système binaire CaO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	09
<b>Figure I.4</b> : Exemples de substitutions dans la structure apatitique.	15
<b>Figure I.5</b> : Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode <i>sèches</i>	11
<b>Figure I.6</b> : Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode hydrothermale.	12
<b>Figure I.7</b> : Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode sol-gel	13
<b>Figure I.8</b> : Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode de précipitation	14
<b>Figure I.9</b> : Préparation de HAp via des sources biogénique	15
<b>Figure I.10</b> : Os artificiel	16
<b>Figure I.11</b> : Implants dentaires	16
<b>Figure I.12</b> : Joint artificiel	16

### CHAPITRE II

<b>Figure II.1</b> : Squelette de bovin	23
<b>Figure II.2</b> : Schéma résumant les étapes de préparation de HAp de l'os bovin.	25
<b>Figure II.3</b> : La coquille d'œuf brun et anatomie de la coquille d'œuf de poule.	26
<b>Figure II.4</b> : Synthèse de CaO à partir de la coquille d'œuf.	27
<b>Figure II.5</b> : Etapes de la synthèse de l'hydroxyapatite à partir des Coquilles d'œuf.	28
<b>Figure II.6</b> : Les différentes formes des matériaux obtenues par la méthode sol gel.	29
<b>Figure II.7</b> : schéma résumant les différentes étapes de préparation de la poudre de hydroxyapatite à partir des méthodes sol gel	32
<b>Figure II.8</b> : Image d'une spectrométrie infrarouge, et d'une presse hydraulique	34
<b>Figure II.9</b> : schéma d'une spectroscopie infrarouge	34
<b>Figure II.10</b> : Spectre FTIR d'un Ca-Hap	35
<b>Figure II.11</b> : Image d'un diffractomètre des rayons X	36

# LISTE DE TABLEAUX

## CHAPITRE I

<b>Tableau I.1 :</b> Classification de l'Apatite	03
<b>Tableau I.2 :</b> Les minéraux phosphatés	04
<b>Tableau I.3 :</b> Les minéraux appartenant au super-groupe de l'apatite.	05
<b>Tableau I.4 :</b> les propriétés des différents phosphates de calcium.	08

## CHAPITRE II

<b>Tableau II.1:</b> Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans la synthèse d'hydroxyapatite à partir des coquilles d'œuf.	26
<b>Tableau II.2:</b> Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans la synthèse d'hydroxyapatite par la méthode Sol-gel.	30
<b>Tableau II.3:</b> Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite.	35

## CHAPITRE III

<b>Tableau III.1 :</b> Positions, intensités et attributions des bandes d'absorption infrarouges de la poudre HAP à 900 °C.	43
<b>Tableau III.2 :</b> Sites d'absorption de base pour des bandes efficaces de composants de coquille.	47
<b>Tableau III.3 :</b> Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la taille des grains des trois méthodes de synthèse	52

# Introduction générale

Ces dernières années ont été témoin d'un développement majeur dans le domaine des biomatériaux parmi eux les biocéramiques

L'hydroxyapatite est considérée comme l'un des meilleurs biomatériaux, puisque il présente une bonne tolérance par le système biologique de l'organisme et ne provoque pas une toxication ou des inflammations.

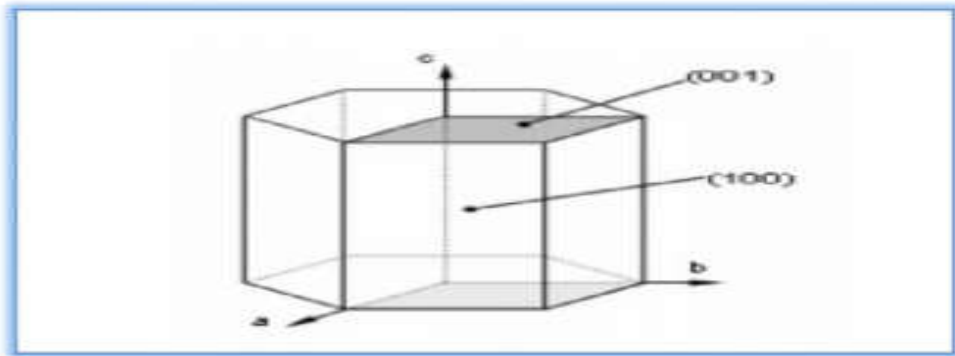
Ainsi, l'hydroxyapatite est une des formes les plus répandues du phosphate de calcium de formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . C'est un matériau qui a prouvé son efficacité dans divers domaines : idéal pour des endiguements à long terme il est également utilisé dans d'autres domaines différents tant dans le domaine médical et archéologie ainsi que sur le terrain de la purification de l'eau.

L'objectif de ce manuscrit est de préparer l'hydroxyapatite avec trois méthodes différentes : deux par l'utilisation des précurseurs naturels, pour la valorisation de certains des déchets biologiques (os bovin et les coquilles d'œuf), dont leur consommation ne cesse pas d'augmenter, et les comparé avec une troisième méthode synthétique (la méthode sol-gel).

Ce travail est partagé en trois chapitres différents :

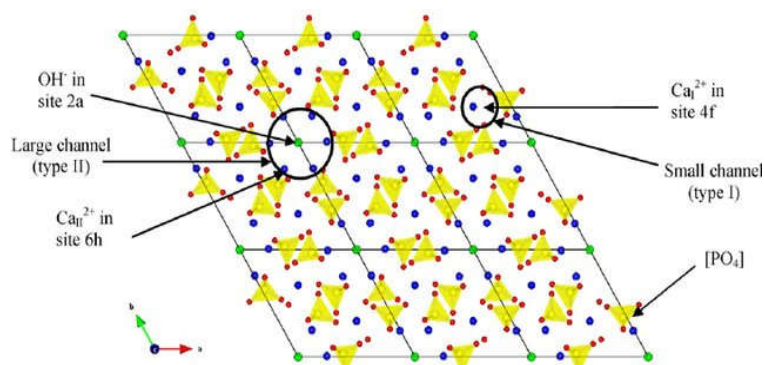
- Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique comprend une étude générale de la structure de l'hydroxyapatite, des domaines d'application et des méthodes de synthèse.
- Le deuxième chapitre sera consacré aux techniques expérimentales utilisées pour la synthèse de l'hydroxyapatite et un aperçu sur les méthodes de caractérisation utilisé au sein de ce travail : DRX et FTIR.
- Le troisième chapitre sera consacré aux principaux résultats obtenus et à la discussions.

Enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous regroupons les différents résultats obtenus.



# *CHAPITRE I*

## **Synthèses bibliographiques**



## I.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons une synthèse bibliographique sur l'hydroxyapatite, nous commençant par la présentation des origines de l'hydroxyapatite et ces propriétés cristallographiques. Par la suite nous citerons les différentes méthodes de synthèses de ce matériau et son domaine d'application.

### I.1.1. Histoire de l'Apatite

L'*Apatite* est une espèce minérale, qui a été reconnu et nommé pour la première fois par le père de Géologie allemande *Abraham Gottlob Werner* (1750-1817) en *1786* du grec ancien (*apatao*) qui veut dire tromper ou duper, puisque par ses aspects cristallins et ses couleurs, on la confond facilement avec d'autres gemmes [1].

#### I.1.1.1. Classification de l'Apatite

**Tableau I.1 : Classification de l'Apatite**

Classe minérale	Sous classe	Anions	Minéral	Formule
<b>I. Éléments natifs</b>	Corps Purs	Aucun	Or	Au
	Alliage	Aucun	Amalgame	AuHg
	Carbure	Aucun	Moissanite	SiC
	Siliciure	Aucun	Fersilicite	FeSi
	Nitruure	Aucun	Osbornite	TiN
	Phosphure	Aucun	Florenskyite	FeTiP
<b>II. Sulfure</b>	Sulfure	S <sup>2-</sup>	Coveline	CuS
	Séléniure	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Chalcopyrite	CuFeS <sub>2</sub>
	Arséniure	Se <sup>2-</sup>	Clasthalite	PbSe
	Tellurure	As <sup>2-</sup>	Nickeline	NiAs
	Sulfosels	Te <sup>2-</sup>	Sylvanite	AuAgTe <sub>4</sub>
		(AsS <sub>3</sub> ) <sup>3-</sup> (SbS <sub>3</sub> ) <sup>3-</sup>	Proustite Pyrargirite	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>
<b>III. Oxyde</b>	Oxyde	O <sup>2-</sup>	Spinelle	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Hydroxyde	HO <sup>-</sup>	Goethite	FeOOH
<b>IV. Halogénure</b>	Aucune	F <sup>-</sup>	Fluorine	CaF <sub>2</sub>
		Cl <sup>-</sup>	Halite	NaCl
		Br <sup>-</sup>	Bromargirite	AgBr
		I <sup>-</sup>	Iodargirite	AgI
<b>V. Carbonate</b>	Carbonate	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Calcite	CaCO <sub>3</sub>
	Nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitronatrite	NaNO <sub>3</sub>
<b>VI. Borate</b>	Aucune	(BO <sub>4</sub> ) <sup>5-</sup> (BO <sub>3</sub> ) <sup>3-</sup>	Ulexite	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> .5H <sub>2</sub> O
<b>VII. Sulfate</b>	Sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Barite	BaSO <sub>4</sub>
	Chromate	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Crocoite	PbCrO <sub>4</sub>
	Molybdate	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Wulfénite	PbMoO <sub>4</sub>
	Tungstate	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Wolframite	(Fe,Mn)WO <sub>4</sub>
	Niobiate	NbO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fergusonite	YNbO <sub>4</sub>
	Tellurate	TeO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ferrotellurite	FeTeO <sub>4</sub>
<b>VIII. Phosphate</b>	Sélérate	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Olsacherite	Pb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> SeO <sub>4</sub>
	Phosphate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Purpurite	(Mn,Fe)PO <sub>4</sub>
	Arséniate	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Adamite	Zn <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> (OH)
	Vanadate	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Vanadinite	Pb <sub>5</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl
	Antimoniate	SbO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Shakhovite	Hg <sub>4</sub> SbO <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>
<b>IX. Silicate</b>	Nesosilicate	(SiO <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup>	Olivine	(Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	Sorosilicate	(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>6-</sup>	Epidote	Ca <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)
		(Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ) <sup>6-</sup>	Bénitoite	BaTiSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
		(Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ) <sup>8-</sup>	Axinite	Ca <sub>2</sub> Fe <sup>2+</sup> Al <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (OH)
	Cyclosilicate	(Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ) <sup>12-</sup>	Béryls	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>
		(SiO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	Wollastonite	CaSiO <sub>3</sub>
	Inosilicate	(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>4-</sup>	Diopside	CaMg(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		(Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ) <sup>6-</sup>	Trémolite	Ca <sub>2</sub> Mg <sub>5</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
	Phylosilicate	(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>2-</sup>	Muscovite	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH,F) <sub>2</sub>
	Tectosilicate	Si <sub>n</sub> O <sub>4n</sub> <sup>4n-</sup>	Sodalite	Na <sub>8</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>X. Organique</b>	Aucun	Aucun	Ambre	C <sub>40</sub> H <sub>64</sub> O

## Chapitre I.....Synthèses bibliographiques

D'après la classification retenue par l'Association internationale de la minéralogie (IMA), (Tableau I.1) les minéraux sont répartis dans 10 classes minérales, l'apatite fait partie de la classe des Phosphates, arséniates et vanadates [2].

Cette classe (Tableau I.2) est caractérisée par la présence des groupes anioniques volumineux  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{AsO}_4]^{3-}$  ou  $[\text{VO}_4]^{3-}$ . Les minéraux phosphatés sont nombreux mais globalement ils ne représentent qu'une faible part de la croûte terrestre ( $\approx 0.7\%$  de la croûte terrestre).

La plupart des phosphates, arséniates et vanadates, se trouvent dans la zone d'oxydation de la croûte terrestre et dans les stades terminaux des processus magmatiques (pegmatites, filons hydrothermaux), à part **l'apatite** qu'on trouve dans les roches magmatiques [3].

**Tableau I.2 : Les minéraux phosphatés**

Phosphates anhydres	Syst.	Dens.	Dur.	Description sommaire
Monazite, $(\text{Ca}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th})\text{PO}_4$	M	4.9-5.5	5	Formes diverses. Habitus tabulaire ou prismatique. Brun-rouge. Eclat résineux à adamantin.
Xénotime, $\text{YPO}_4$	Q	4.5	4-5	Prismes et bipyramides. Jaune-brun à brun-rouge. Opaque à translucide, éclat résineux.
<b>Apatite, <math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})</math></b>	H	3.2	5	Prismes hexagonaux. Incolore à bleu-vert. Transparent à opaque, éclat vitreux à résineux.
Pyromorphite, $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$	H	6.7-7.1	4	Prismes trapus en forme de tonneau. Brun-orange à jaunâtre. Eclat résineux à subadamantin.
Mimérite, $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$	H	7.1	3.5	Cristaux aciculaires, masses globulaires. Jaune à brun-orange. Eclat résineux à subadamantin.
Vanadinite, $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$	H	6.7-7.1	3	Prismes $\pm$ allongés. Formes parfois squelettiques. Orange brillant à brun-rouge, éclat adamantin.
Amblygonite, $\text{LiAlF}(\text{PO}_4)$	T	3	6	Prismes courts à faces rugueuses. Blanc à jaunâtre. Eclat vitreux à gras.
Purpurite, $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$	O	3.7	4.5	Généralement massive. Rose à rouge pourpre. Opaque, éclat satiné.
Phosphates hydratés	Syst.	Dens.	Dur.	Description sommaire
Vivianite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	M	2.6	2	Prismes aplatis avec clivage {010} parfait. Vert-bleuâtre à vert foncé. Transparent, éclat vitreux.
Erythrine, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	M	2.95	2	Prismatique à aciculaire. Transparent à translucide. Rose à violet foncé. Eclat vitreux à subadamantin.
Annabergite, $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	M	3	3	Prismes souvent striés. Gris-blanc à vert. Transparent à translucide. Eclat gras à subadamantin.
Variscite, $\text{Al}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	O	2.5	4	Généralement massive, ressemblant à la turquoise. Vert pâle à vert émeraude.
Phosphates basiques [OH]	Syst.	Dens.	Dur.	Description sommaire
Adamite, $\text{Zn}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$	O	4.3	3.5	Cristaux souvent allongés, agrégats fibroradiés. Jaune verdâtre. Transparent, éclat vitreux.
Olivénite, $\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$	O	4.1-4.4	3	Prismes courts à aciculaires. Vert olive à vert-brun. Transparent à translucide. Eclat vitreux à adamantin.
Wavellite, $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	O	2.3	3.5-4	Agrégats sphérolitiques fibroradiés, encroûtements, stalactites. Jaune pâle à verdâtre, Eclat résineux.
Libéthénite, $\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$	O	3.7	4	Cristaux trapus transparents à translucide. Vert foncé à vert pâle. Eclat vitreux.
Lazulite, $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	M	3.1	5-6	Pyramides aiguës, masse compacte ou granulaire. Bleu clair à foncé. Eclat vitreux.
Brazilianite, $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	M	3	5.5	Prismes courts, faces striées. Jaune pâle à vert-jaune. Transparent. Eclat vitreux.
Turquoise, $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	T	2.7	5.5	Masses cryptocristallines, concrétions. Bleu-vert pâle à foncé. Eclat terreux à gras.

En effet, dans la nature, l'apatite existent sous deux formes physiques qui se différencient suivant leur milieu de formation. Les apatites des roches ignées et métamorphiques sont essentiellement des fluorapatites parfaitement cristallisées. En revanche, les apatites des milieux sédimentaires sont microcristallines et différent considérablement des apatites des roches ignées, principalement parce qu'elles sont carbonatées (dahllites et francolite) [4] [5].

## I.1.1.2. Super-groupe de l'apatite

L'apatite ( $\text{Ca (I)}_4 \text{Ca (II)}_6 (\text{PO}_4)_6 \text{Y}_2$ ), sert de chef de file à un groupe de minéraux isostructuraux (Tableau 03) de formule générale :  $(\text{Me (I)}_4 \text{Me (II)}_6 (\text{XO}_4)_6 \text{Y}_2)$ , où Me (I) et Me (II) sont de gros cations divalent, X est un élément métallique ou métalloïde qui forme le groupement anionique trivalent  $(\text{XO}_4)_3$  fortement lié et Y l'anion monovalent est un halogénure, un oxyanion ou une petite molécule polaire (OH, F, Cl,...) dont lesquels le calcium est remplacé par du strontium, cérium, manganèse, yttrium, plomb et le phosphore est remplacé par l'arsenic, le vanadium, le soufre, le silicium...pour donner (pyromorphite, vanadinite, mimétite, fluorellestadite...) [6].

**Tableau I.3 :** Les minéraux appartenant au super-groupe de l'apatite [7].

Mineral name	Composition <sup>2</sup>	Mineral name	Composition
<b>Apatite group</b>			
Fluorapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Caracolite	$\text{Na}_4(\text{Pb}_4\text{Na}_2)(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$
Chlorapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	Aiolosite	$\text{Na}_4(\text{Na}_4\text{Bi}_2)(\text{SO}_4)_6\text{Cl}_2$
Chlorapatite-M <sup>3</sup>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	<b>Belovite group</b>	
Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Fluorcapthite	$\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
Hydroxylapatite-M	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Fluorstrophite	$\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_6(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
Svabite	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_2$	Deloneite	$(\text{Ca,Na,RE,Sr})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}(\text{OH})^4$
Turneaureite	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	Belovite-(Ce)	$(\text{Na}_2\text{Ce}_2)\text{Sr}_6(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
Johnbaumite	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$	Belovite-(La)	$(\text{Na}_2\text{La}_2)\text{Sr}_6(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
Johnbaumite-M	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6(\text{OH})_2$	Kuannersuite-(Ce)	$\text{Na}_2\text{Ce}_2\text{Ba}_6(\text{PO}_4)_6\text{FCl}$
Stronadelphite	$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	<b>Britholite group</b>	
Pyromorphite	$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	Britholite-(Ce)	$(\text{Ce,Ca})_{10}(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_2$
Miméte	$\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	Britholite-(Y)	$(\text{Y,Ca})_{10}(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_2$
Miméte M	$\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	Fluorbritholite-(Ce)	$(\text{Ce,Ca})_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$
Alforsite	$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	Fluorbritholite-(Y)	$(\text{Y,Ca})_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$
Vanadinite	$\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	Fluorcalciobritholite-(Y)	$(\text{Ca,RE})_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$
<b>Hedyphane group</b>			
Hedyphane	$\text{Ca}_4\text{Pb}_6(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	Tritomite-(Ce)	$\text{Ce}_{10}(\text{SiO}_4)_6(\text{BO}_4)_6(\text{O,OH})_2$
Phosphohedyphane	$\text{Ca}_4\text{Pb}_6(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	Tritomite-(Y)	$\text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_6(\text{BO}_4)_6(\text{O,OH,F})_2$
Fluorphosphohedyphane	$\text{Ca}_4\text{Pb}_6(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	<b>Ellestadite group</b>	
Morelandite	$\text{Ca}_4\text{Ba}_6(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	Hydroxyllellstadite	$\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_3)_3(\text{OH})_2$
Cesanite	$\text{Ca}_4\text{Na}_6(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2$	Fluorellestadite	$\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_3)_3\text{F}_2$
		Mattheddleite	$\text{Pb}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2$

1. Pasero et al.,<sup>25</sup> 2. Ideal formula; 3. M is monoclinic; 4. Formula of deloneite is  $(\text{NaRE}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Ca}_{1.5}\text{RE}_{0.5})\text{Sr}_3(\text{Ca}_2\text{Na}_{0.5}\text{RE}_{0.5})(\text{PO}_4)_6\text{F}(\text{OH})$

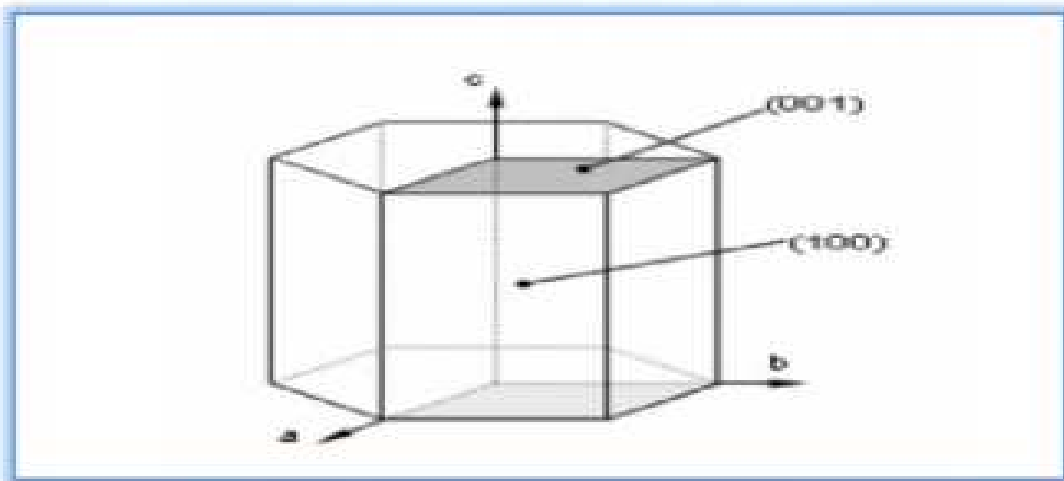


### **I.1.2. L'hydroxyapatite**

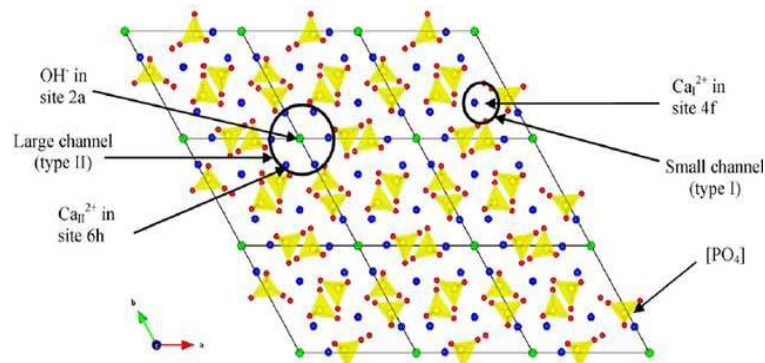
Une des formes les plus répandues du phosphate de calcium est l'hydroxyapatite, de formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . C'est un matériau idéal pour des endiguements à long terme. La composition chimique de l'HAP est déterminée par le rapport atomique Ca/P pour une hydroxyapatite stœchiométrique. La formule de l'HAP est très largement modulée par des substitutions ou des lacunes, des défauts peuvent également exister, résultant en une hydroxyapatite déficitaire. Cette possibilité de substitution, en particulier par les lacunes, permet l'existence d'hydroxyapatite non-stœchiométriques qui se traduit par : la présence de lacunes en site cationique et  $\text{OH}^-$  [8].

#### **I.1.2.1. Structure de l'hydroxyapatite**

La forme apatitique la plus connue est la fluorapatite de forme idéale  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ; Lorsque les ions fluor sont substitués par des ions OH dans la fluorapatite, on obtient l'hydroxyapatite, dont la maille cristalline contient un motif  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . L'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal, groupe spatial P63/m, qui résulte d'un empilement de groupements  $\text{PO}_4$ , qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe (c) dans lesquels se localisent les ions  $\text{Ca}_2^+$  représenté dans la figure I.1 [8].



**Figure I.1 :** Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite [8].



**Figure I.2 :** Projection de la structure d'hydroxyapatite selon l'axe c [9].

La dimension de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite est :  $a = b = 9,432 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,881 \text{ \AA}$   $\beta = 120^\circ$  La cristallinité décrit l'organisation du cristal, qui est à la fois affectée par sa taille et sa pureté [8].

- Le premier type correspond à l'axe ternaire de la structure, ce type de tunnels existe sur chaque cellule élémentaire et chaque tunnel contient deux atomes de calcium.
- Le deuxième type correspond à l'axe de symétrie hélicoïdal d'ordre 6 situé aux sommets de la maille élémentaire, les parois de ce tunnel sont constituées d'atomes d'oxygène ou de calcium et contiennent aussi les groupes  $\text{OH}^-$  [9].

### **I.1.2.2. Les orthophosphates de calcium**

Les minéraux communs de l'apatite sont *les orthophosphates de calcium* ou *phosphates de calcium*. Ils forment une famille de sels blanchâtre aux compositions chimiques et structures cristallines diverses, et peuvent apparaître sous différentes formes : hydratés, hydroxydes ou anhydres [10].

D'une part, les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, la structure cristallographique.

En conséquence, en fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir 12  $\text{CaHPO}_4$  non substitués par des ions connus, avec un rapport molaire Ca / P compris entre 0,5

## Chapitre I.....Synthèses bibliographiques

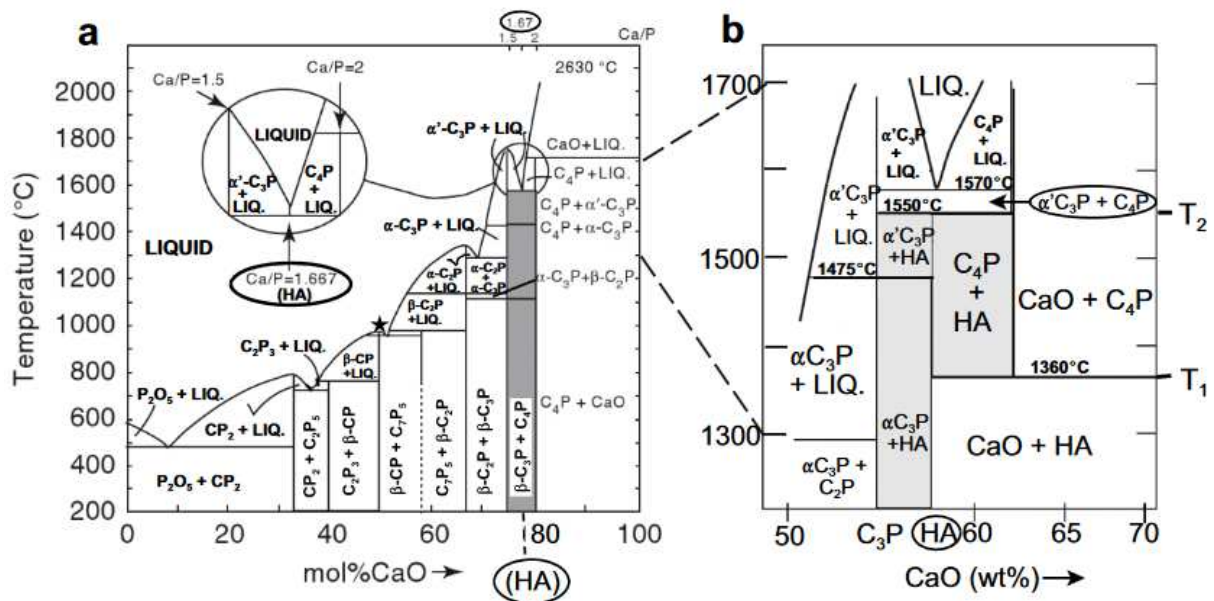
et 2, dont les noms, l'abréviation standard, les formules chimiques et les valeurs de solubilité sont énumérés dans le tableau I.4 [11].

**Tableau I.4** : les propriétés des différents phosphates de calcium. [11]

<b>Ca/P Rapport molaire</b>	<b>Composé</b>	<b>Formule</b>	<b>Solubilité à 25°C, - log(K<sub>s</sub>)</b>	<b>Solubilité à 25°C, g/l</b>	<b>plage de stabilité solution aqueuse à 25°C</b>
<b>0.5</b>	Phosphate mono calcique monohydrate (MCPM)	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	1.14	-18	<b>0.0-2.0</b>
<b>0.5</b>	Phosphate mono calcique anhydre (MCPA ou MCP)	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.14	- 17	c
<b>1.0</b>	Phosphate minéral au phosphate dicalcique dihydrate (DCPD)	CaHPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	6.56	-0.088	<b>2.0-6.0</b>
<b>1.0</b>	Monetite minérale de phosphate dicalcique anhydre (DCPA ou DCP)	CaHPO <sub>4</sub>	6.90	- 0.048	c
<b>1.33</b>	Phosphate d'octacalcium (OCP)	Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	96.6	- 0.081	<b>5.5-7.0</b>
<b>1.5</b>	Phosphate tricalcique (α-TCP)	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	25.5	-0.0025	a
<b>1.5</b>	Phosphate tricalcique (β-TCP)	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	28.9	-0.0005	a
<b>1.2-2.2</b>	Phosphate de calcium amorphe (ACP)	Ca(H <sub>y</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> .nH <sub>2</sub> O, n=3-4.5 ;15- 20%H <sub>2</sub> O	b	b	<b>- 5-12<sup>d</sup></b>
<b>1.5-1.67</b>	Hydroxyapatite à teneur	Ca <sub>10-x</sub> (PO <sub>4</sub> )	- 85	-0.0094	<b>6.5-9.5</b>

	de calcium (CDHA ou Ca-def HA) °	$x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ( $0 < x < 1$ )			
1.67	Hydroxyapatite (HA, HAp ou OHAP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	116.8	- 0.0003	9.5-12
1.67	Fluorapatite (FA ou FAP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	120.0	- 0.0002	7-12
1.67	Oxyapatite (OA, OAP ou HXA) <sup>f</sup>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	- 69	- 0.087	a
2.0	Phosphate de tétra calcium (TTCP ou T et CP), hilgenstokite minéral	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	38-44	- 0.0007	a

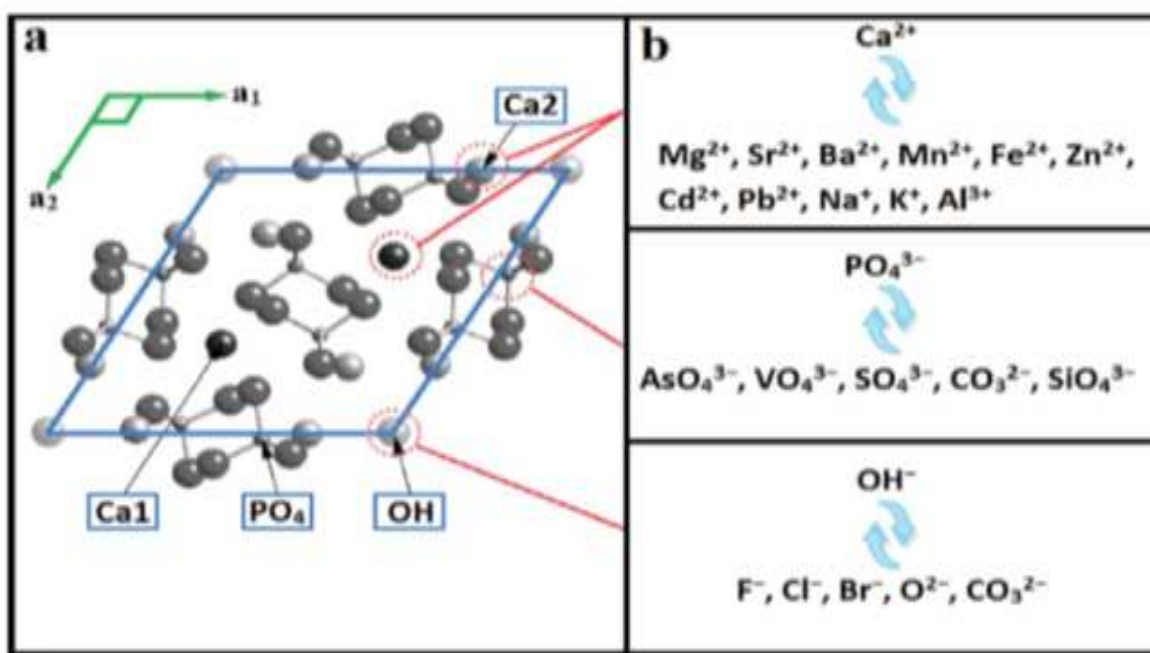
D’ autre part, la stabilité de ces composés dépend de la température, la pression et de la proportion des éléments constitutifs de la matrice phosphatée. Le diagramme de phase anhydre CaO – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à des températures comprises entre 200 et 2200°C, établi par Kreidler et Hummel [12], est illustré à la Figure I.3 présentant l’influence de la température et de la teneur en CaO sur la stabilité de ces biomatériaux [13] [14].



**Figure I.3 :** Deux représentations différentes du système binaire CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [13].

## I.1.2.3. La substitution de l'hydroxyapatite

Grâce à leur structure particulière, les apatites admettent dans leur réseau cristallin un grand nombre d'éléments de substitution, avec des compositions très variables. Selon les règles de substitution plusieurs types de substitution sont possibles, les exemples de substitutions possibles dans la structure de l'apatite sont présentés par le schéma de la Figure I.4 [15].



**Figure I.4 :** Exemples de substitutions dans la structure apatitique [15].

A l'échelle atomique, les substitutions ioniques modifient les paramètres de maille de la structure. A plus grande échelle, les substitutions conduisent à baisse de cristallinité, une diminution de la stabilité thermique, ainsi qu'une augmentation de la solubilité. La substitution des ions  $OH^-$  par les ions  $F^-$  ou encore des ions  $Ca^{2+}$  par les ions  $Pb^{2+}$  déroge cependant à cette règle. En effet, ces substitutions tendent à réduire la solubilité de l'apatite [16].

## I.1.2.4. Méthodes de synthèses de l'hydroxyapatite

Ces dernières années, l'hydroxyapatite synthétique a acquis un très grand intérêt en raison de sa composition chimique similaire au minéral naturel phosphate de calcium présent dans un tissu biologique dur. Considérons les nombreuses applications des phosphates de

calcium dans le domaine biomédical; plusieurs techniques de synthèse d'hydroxyapatite ont été développées Parmi eux, nous mentionnons:

### I.1.2.4.1. Les méthodes sèches

Les méthodes sèches n'utilisent pas de solvant, contrairement aux méthodes humides. Selon la littérature, les caractéristiques d'une poudre synthétisée par une méthode sèche ne sont pas fortement influencées par les paramètres de traitement; par conséquent, la plupart des méthodes sèches ne nécessitent pas de conditions contrôlées avec précision [17].

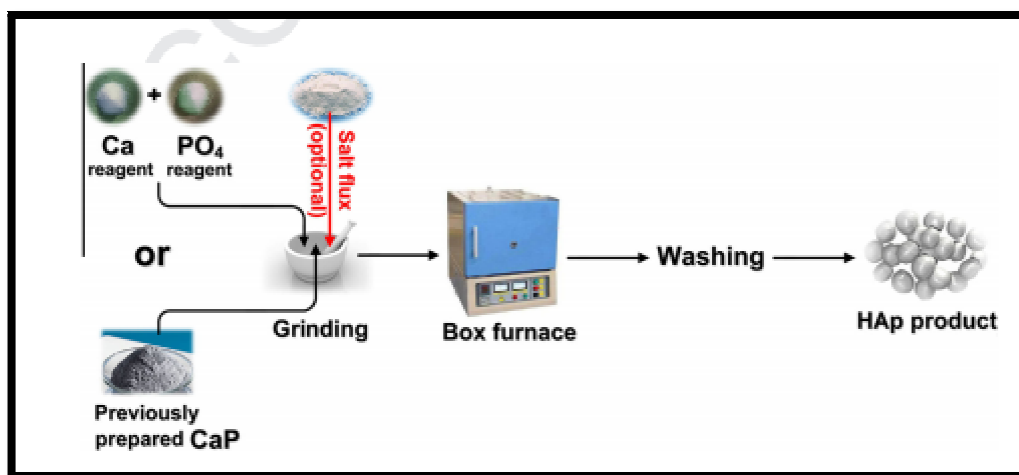


Figure I.5 : Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode sèche [17].

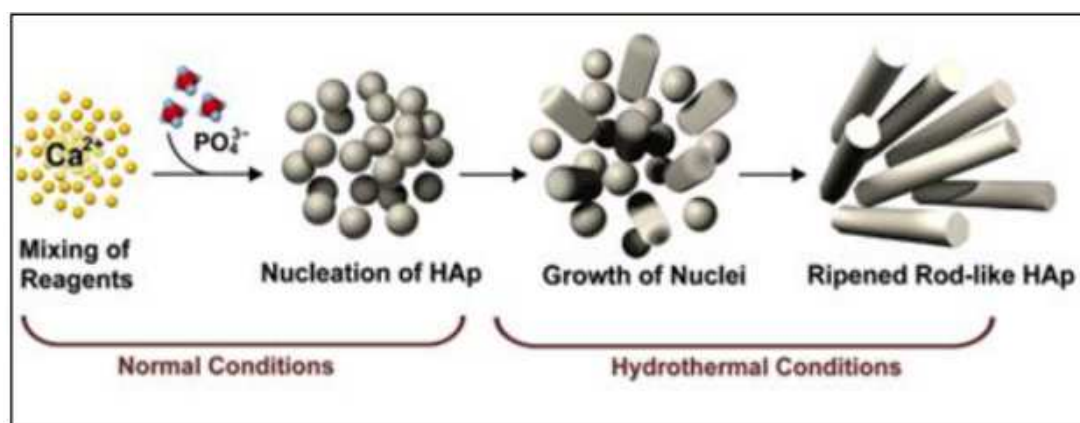
### I.1.2.4.2. Les méthodes humides

La poudre de HAp produite à partir d'une méthode sèche typique est habituellement de grande taille et de forme irrégulière. Par conséquent, des méthodes humides ont été appliquées classiquement à la préparation de particules de HAp ayant une structure nanométrique avec une morphologie régulière. Les réactions chimiques humides présentent des avantages dans leur capacité à contrôler la morphologie et la taille moyenne de la poudre.

Cependant, sur la base de nombreuses données expérimentales, elles sont les techniques les plus prometteuses pour la fabrication de HAp [17]. Divisé en:

### I.1.2.4.2.1. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale se caractérise par la réaction des solutions aqueuses dans des récipients fermés sous une température ou pression contrôlée. La température peut être élevée au-dessus du point d'ébullition de l'eau, atteignant la pression de saturation de vapeur. La méthode hydrothermale a été trouvée comme une méthode appropriée pour préparer bien cristallisé et non aggloméré avec une taille, une forme et une composition homogènes qui peuvent être atteints même à basse température [18].

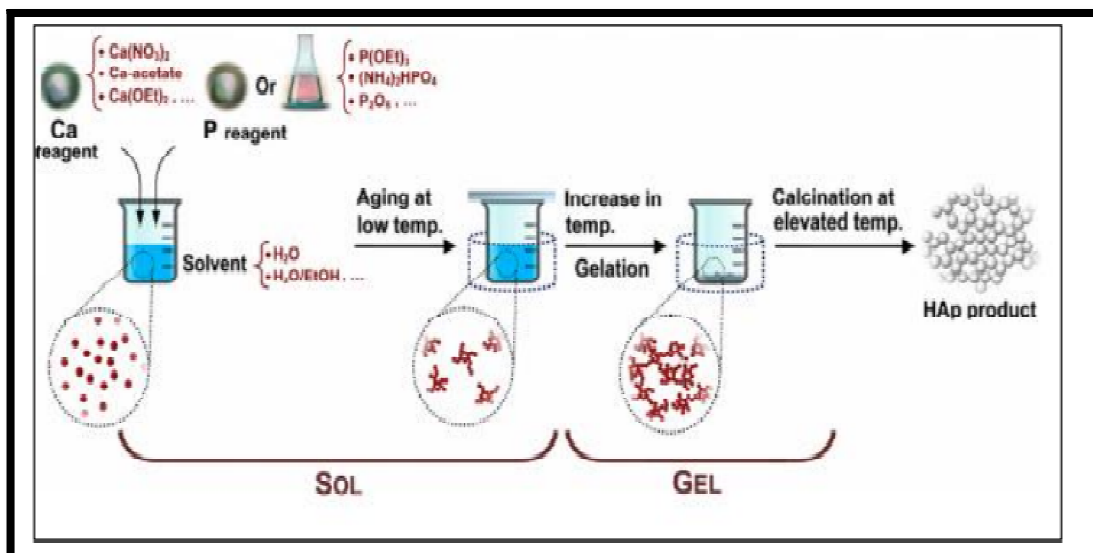


**Figure I.6:** Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode hydrothermale [17].

### I.1.2.4.2.2. Méthode sol-gel

L'approche sol-gel est une méthode efficace pour la synthèse de l'HAp, en raison de la possibilité d'un contrôle strict des paramètres du processus. Cette méthode offre un mélange au niveau moléculaire du calcium et du phosphore, qui est capable d'améliorer le produit chimique de HAp. Il a été rapporté que les matériaux HAp synthétisés par le procédé sol-gel sont efficaces pour améliorer le contact et la stabilité aux interfaces osseuses artificielles / naturelles dans l'environnement in vitro et in vivo. Un certain nombre de combinaisons de précurseurs de calcium et de phosphore ont été utilisés pour la synthèse sol-gel de HAp.

Encore une fois, l'activité chimique et la température requise pour former la structure d'apatite dépendent en grande partie de la nature chimique des précurseurs[19].



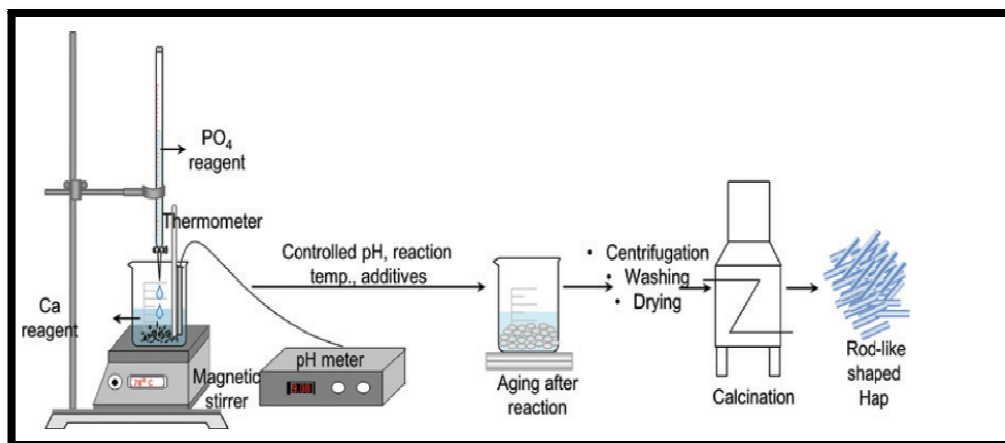
**Figure I.7 :** Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode sol-gel [ 17] .

#### **I.1.2.4.2.3. Précipitation**

La technique la plus populaire et largement étudiée pour la synthèse de HAp est la technique de précipitation. Cette technique est également appelée précipitation humide ou précipitation chimique. Cette technique est largement choisie pour synthétiser HAp à la différence d'autres techniques. Parce que, une quantité relativement importante de HAp peut être produite par technique de précipitation en l'absence de solvants organiques à un coût raisonnable[ 19] .

Ces méthodes sont basées sur deux types de réaction : neutralisation (acide-base) ou réaction entre les deux sels. Dans le cas de l'hydroxyapatite synthétisée par précipitation chimique, l'obtention d'un produit caractérisé par une pureté élevée et la cristallinité dépend d'un certain nombre de paramètres de processus, tels que la température de synthèse, la concentration initiale des réactifs impliqués dans la réaction de synthèse, le pH de la réaction environnementale, la vitesse d'addition d'acide, la vitesse d'agitation des réactifs et les conditions de traitement thermique appliquées sous forme de poudres d'hydroxyapatite séchées [20].





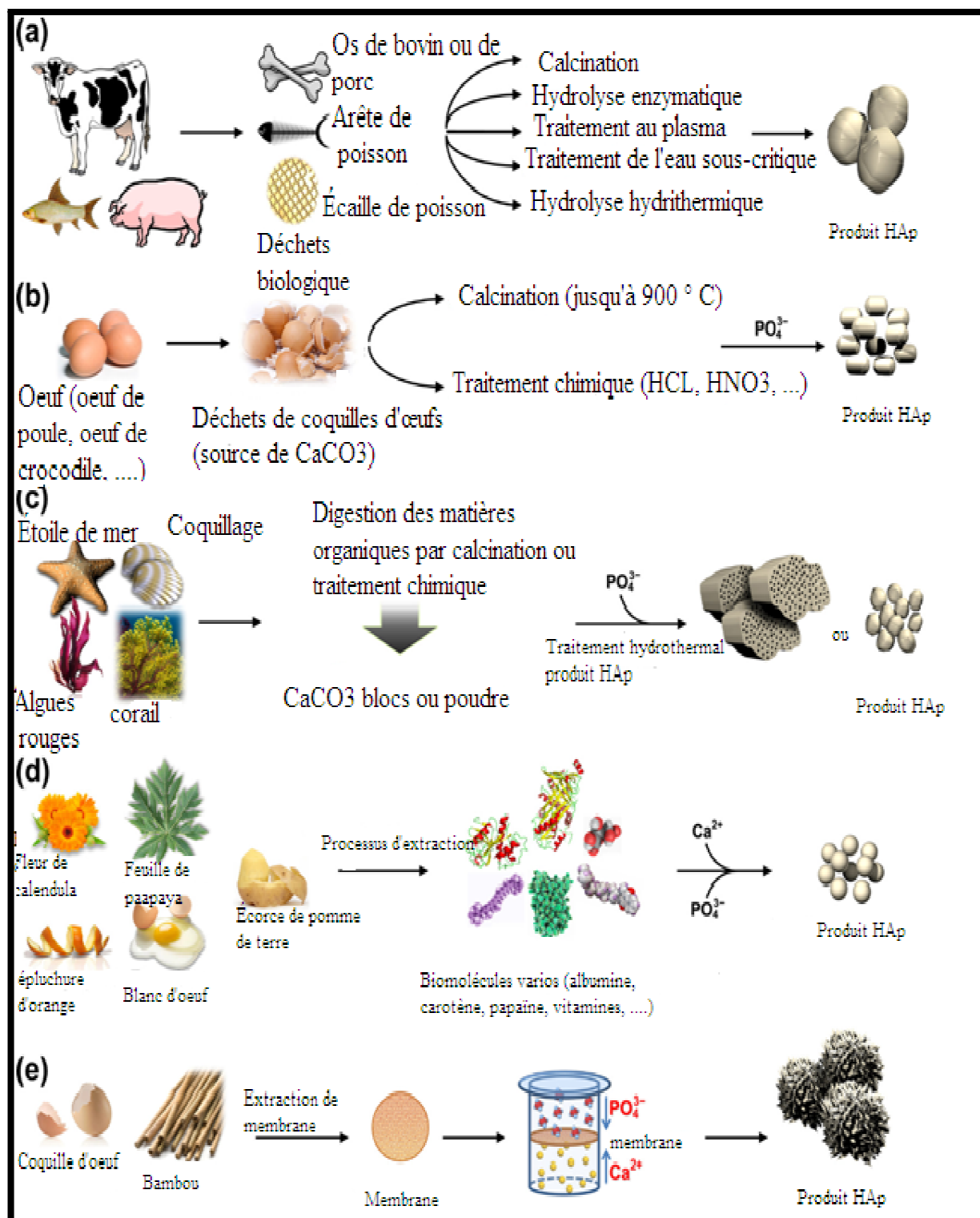
**Figure I.8 :** Synthèse de l'hydroxyapatite par méthode de précipitation [17] .

### I.1.2.4.3.Synthèse à partir de sources biogénique

L'HAp générée partiellement ou entièrement de sources biogènes est mieux acceptée par les organes vivants, en raison de leur similitude physicochimique avec l'apatite osseuse humaine. Les sources biogènes sont divisées généralement en groupes, y compris l'extraction de minéraux à partir de déchets biologiques, synthèse à partir de coquilles d'œufs, synthèse à partir d'exosquelette d'organismes marins, synthèse à l'aide de biomolécules naturelles, et synthèse à l'aide de biomembranes.

L'extraction des déchets biologiques (principalement les os bovins, les écailles et les os de poissons) est la méthode la plus connue pour la préparation de l'HAp, ceci est un processus intéressant, non seulement en raison d'une caractéristique supérieure du matériau extraits ais aussi pour le rendement environnemental et économique issu de la valorisation de ces déchets [21].

L'extraction de l'HAp à partir de bio-déchets nécessite un traitement thermique au préalable afin d'éliminer toute trace de matière organiques. De par la simple calcination [22].



**Figure I.9 :** Préparation de HAP via des sources biogéniques

(a) extraction de minéraux issus de bio déchets; (b) synthèse à partir de coquilles; (c) synthèse à partir d'exosquelette d'organismes marins; d) synthèse avec l'aide de biomolécules d'origine naturelle; et (e) synthèse à l'aide de biomembranes [17].

### **I.1.2.5. domaines d'application( HAP) :**

Les utilisations de l'hydrox apatite varient dans plusieurs domaines en fonction de leur importance.

#### **I.1.2.5.1. Applications 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. 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.

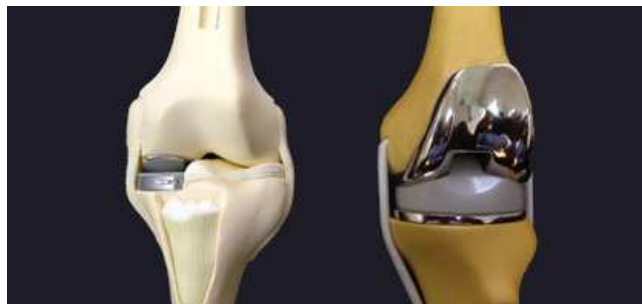


**Figure I.10. Os artificiel.**



**Figure I.11. Implants dentaires.**

En raison des résidus pouvant être rencontré par l'homme à partir de métaux utilisés dans les tissus vivants en raison de la corrosion ou d'effets indésirables, les métaux sont encapsulé pour prévenir les dommages, tels que le remplissage de joints artificiels avec une couche d'hydroxyapatite à utiliser comme alternative artificiel.



**Figure I.12. Joint artificiel.**

### **I.1.2.5.2. 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), il est possible de connaître la qualité de la nutrition pendant cette période. 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 herbivores et omnivores.

De la même façon, il permet aussi d'identifier 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 [23].

### **I.1.2.5.3. Autres applications chimiques**

D'autres spécificités que la biocompatibilité de la HAp peut également être mise 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. 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 [23].

### **I.1.2.5.4. applications dans le domaine de traitement de l'eau**

L'eau est la plus importante ressource naturelle dont l'être humain a exploité. La quantité de l'eau utilisable est très limitée sur terre, bien que l'eau soit continuellement purifiée par évaporation et par précipitation, sa pollution est perçue comme l'un des plus grands problèmes environnementaux.

Les polluants de l'eau sont à l'origine de plusieurs facteurs à savoir : les facteurs physiques et/ou chimiques. Pour remédier à ce problème, il existe différents procédés d'élimination des polluants, Parmi les différentes techniques de traitement de l'eau l'utilisation de matériaux alternatifs comme L'hydroxyapatite (HAP), synthétisée à partir de multiples sources biologiques (os d'animaux, les coquilles d'œufs ; ... etc., qui sont considérés comme étant des déchets très utile pour l'élimination de certains polluants.

La plupart des cas ont confirmé que l'utilisation de grandes quantités de tels types de déchets pour le traitement de l'eau polluée est une option attrayante et prometteuse avec un

double avantage pour l'environnement. A attiré une attention particulière en raison de sa forte capacité d'absorption (certains anions et métaux lourds : Nitrates, Plombs, etc.), de sa faible solubilité dans l'eau, La production de HAP commerciale est encore coûteuse et une réflexion croissante a été donnée pour l'utilisation de méthodes plus économiques pour sa préparation [24].

## REFERENCES

### CHAPITRE I

- [1]: V. Dorozhkin, Calcium Orthophosphates: Applications in Nature, Biology, and Medicine.. Pan Stanford publishing 2012.
- [2]: H. Strunz, Strunz mineralogical tables: Chemical-structural mineral classification system, 9th ed Schweizerbart. 2001.
- [3]: J. Deferne, La classification des minéraux. Nouvelle version, révisée en décembre 2015.
- [4]: D. McConnell B. S., M. S., Ph.D. (auth), Apatite: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic Occurrences. Applied Mineralogy / Technische Mineralogie 5, Springer-Verlag Wien, Year: 1973.
- [5]: K. Engvik, U. Schindler, J. Berndt, H. Austrheim, A. Putnis, Intragranular replacement of chlorapatite by hydroxy-fluor-apatite during metasomatism, Lithos 112 (2009) 236–246.
- [6]: M. Fleet, Carbonated Hydroxyapatite Materials, Synthesis, and Applications, Pan Stanford publishing. 2015.
- [7]: M. Pasero, R. Kampf, C. Ferraris, V. Pekov, J. Rakovan and J. White, Nomenclature of the apatite supergroup minerals, European Journal of Mineralogy. 22, 163–179. 2010.
- [8]: F. Yataghene, N. Ferguene, « préparation de l'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs : application pour l'adsorption du plomb », Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia (2009).
- [9]: A. Solhy, W. Amer, M. Karkouri, R. Tahir, A. El Bouari, A. Fihri, M. Bousmina, M. Zahouily, Bi-functional modified-phosphate catalyzed the synthesis of  $\alpha$ - $\alpha'$ -(EE)-bis(benzylidene)-cycloalkanones: Microwave versus conventional-heating, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 336 (2011) 8–15.
- [10]: J. Epinette, T. Manley, Fifteen Years of Clinical Experience with Hydroxyapatite Coatings in Joint Arthroplasty, Springer-Verlag France 2004.

- [11]: V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates Occurrence, properties, biomineralization, pathological calcification and biomimetic applications, *Biomatter* 121-164 Volume 1 Issue 2. 2010.
- [12]: R. KREIDLER , F. A. HUMMEL, Phase Relationships in the System SrO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and the Influence of Water Vapor on the Formation of Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, *Inorganic Chemistry* volume 6, issue 5 (1967).
- [13]: J. Pasteris, A mineralogical view of apatitic biomaterials. *American Mineralogist*, Volume 101, pages 2594–2610, 2016.
- [14]: P. Wencil Brown, Phase Relationships in the Ternary System CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C, *Journal of the American Ceramic Society* volume 75, issue 1 (1992).
- [15]: W. Basirun, B. Nasiri-Tabrizi & S. Baradaran, Overview of Hydroxyapatite–Graphene Nanoplatelets Composite as Bone Graft Substitute: Mechanical Behavior and In-vitro Biofunctionality, *critical reviews in solid state and materials sciences*. 1-36 2017.
- [16]: M. Hidouri, V. Dorozhkin , N. Albeladi , Thermal Behavior, Sintering and Mechanical Characterization of Multiple Ion Substituted Hydroxyapatite Bioceramics, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2018.
- [17]: S. Shojai, M. Khorasani, D. Khoshdargi, E. Jamshidi, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, *Acta biomaterialia* 9, 7591-7621. 2013
- [18]: A. Kalkura, S. N. Sundaram, N. M. Arivuoli, Growth and characterization of hydroxyapatite crystals by hydrothermal method, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 18, 895-898, 2007.
- [19]: A. K. Nayak, Hydroxyapatite synthesis methodologies: an overview. *International Journal of ChemTech Research* 2, 903-907. 2010
- [20]: N. Angelescu, D. Ungureanu, F. Anghelina, Synthesis and characterization of hydroxyapatite obtained in different experimental conditions, *Sci Bull Valahia Univ Mater Mech* 6, 15-18. 2011.
- [21]: S. Mondal, S. Mahata, S. Kundu, B. Mondal, Processing of natural resourced hydroxyapatite ceramics from fish scale. *Advances in Applied Ceramics* 109, 234-239. 2010.

[22] : N.A.Barakat, M.S .Khil, A. Omran, F.A. Sheikh, H.Y .Kim,Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods,Journal of materials processing technology 209, 3408-3415,2009.

[23] :A.Kahina &B.Hamida,*Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux*, Mémoire de Master,Université A.MIRA-BEJAIA2013/2014.

[24] : B. Meriem, Traitement de l'eau de mer par hydroxyapatite synthétisée à partir de coquilles d'œufs ,Mémoire de Master, université Djilali Bounaama, Khemis Miliana 2016-2017.





# **CHAPITRE II**

**Procédures expérimentales et méthodes  
de caractérisation.**



## **II.1. Introduction**

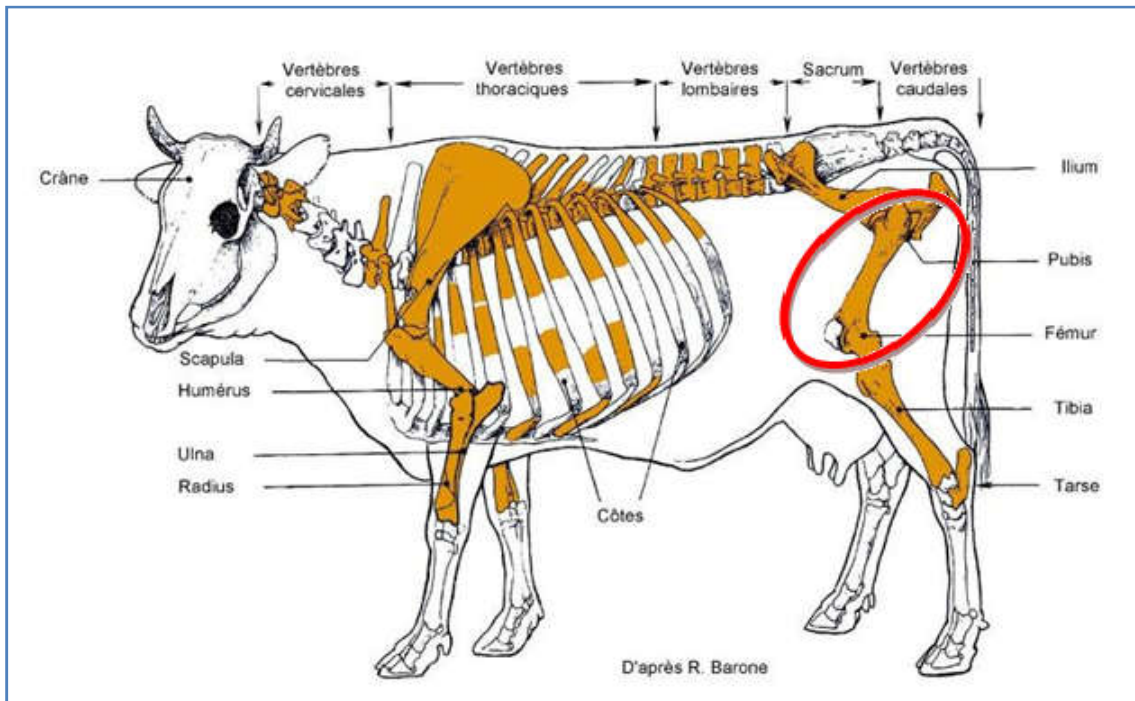
Dans ce chapitre, nous décrivons les protocoles expérimentaux adoptés pour la synthèse des poudres d'hydroxyapatite à partir de différents précurseurs naturel (l'os bovin et les coques de l'œuf) et synthétique (la méthode sol-gel). Puis un aperçu général sur les deux méthodes de caractérisation : la diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (FTIR).

## **II.2. Synthèse à partir de sources biogénique**

### **II.2.1. Synthèse d'hydroxyapatite à partir de l'os bovin**

#### **II.2.1.1. Nature de la matière première**

Parce que l'os est la source naturelle d'extraction d'hydroxyapatite, nous avons choisi l'os de la jambe de vache (Fémur) comme source de l'os, car il est plus abondant dans la nature. Nous avons recueilli une quantité suffisante de l'os de vache pour assurer l'homogénéité des matières premières utilisées dans notre étude.



**Figure II.1 : Squelette bovin.**

### **II.2.1.2. Procédures expérimentales**

#### **1. Nettoyage de l'os bovin :**

Nous avons réalisée cette étape avec un chalumeau à (Flamme bleue) dont la température est d'environ 600°C à l'air libre. 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, cela c'est pour éviter toutes mauvaises odeurs émises par le processus de la combustion.

#### **2. Calcination au four :**

Après traitement thermique au chalumeau nous obtiendrons une matière carbonisée. A fin de libérer tous le carbone emprisonné dans l'os bovin nous avons effectué une calcination au four à trois reprises :

- Calcination à 800 ° C pendant 3h.
- Calcination pour la deuxième fois à 800 °C pendant 3 heures.
- Calcination une troisième fois, à 900°C pendant 2 heures.

#### **3. Broyage :**

Pour avoir une poudre fine la matière blanche issu après les traitements thermiques au four a été broyée à l'aide d'un mortier.

Les étapes de préparation de poudre l'hydroxyapatite naturelle sont résumées dans la Figure II.2 :



Figure II.2 : Schéma résumant les étapes de préparation de HAP à partir de l'os bovin.

## II.2.2. Synthèse de l'hydroxyapatite à partir des coquilles d'œuf

Les coquilles d'œufs sont parmi les sources naturelles à partir desquelles l'hydroxyapatite est extraite. Il a été choisi puisque il est disponible en grande quantité sous forme de déchets résultant de l'utilisation quotidienne excessive des êtres humaine.

### II.2.2.1. Nature de la matière première

Une **coquille d'œuf** est une enveloppe minéralisée externe plus ou moins résistante recouvrant les œufs elle est composée de carbonates et de phosphates de calcium et de magnésium. Dans le cas de l'œuf de poule, elle est constituée à 95,1 % d'éléments minéraux, notamment de carbonate de calcium sous forme de calcite cristallisée ou amorphe, mais aussi 3,3 % de protéines qui constituent la trame initiale de la coquille et de 1,6 % d'eau [1].

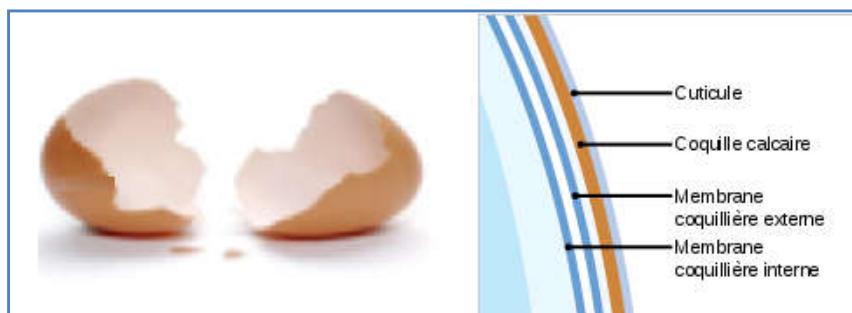



Figure II.3 : La coquille d'œuf brun et anatomie de la coquille d'[œuf de poule](#).

Produit chimique utilisée :

Tableau II.1: Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans la synthèse d'hydroxyapatite à partir des coquilles d'œuf.

Acide phosphorique	
Produits chimique	
Molarité de la solution (M)	0.6
Apparence	liquide visqueux incolore
formule moléculaire	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
État physique	Liquide
Masse moléculaire (g/mol)	97.9952
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	1.834
Point de fusion (°C)	42.35

### II.2.2.2. Procédures expérimentales et mécanisme réactionnelle :

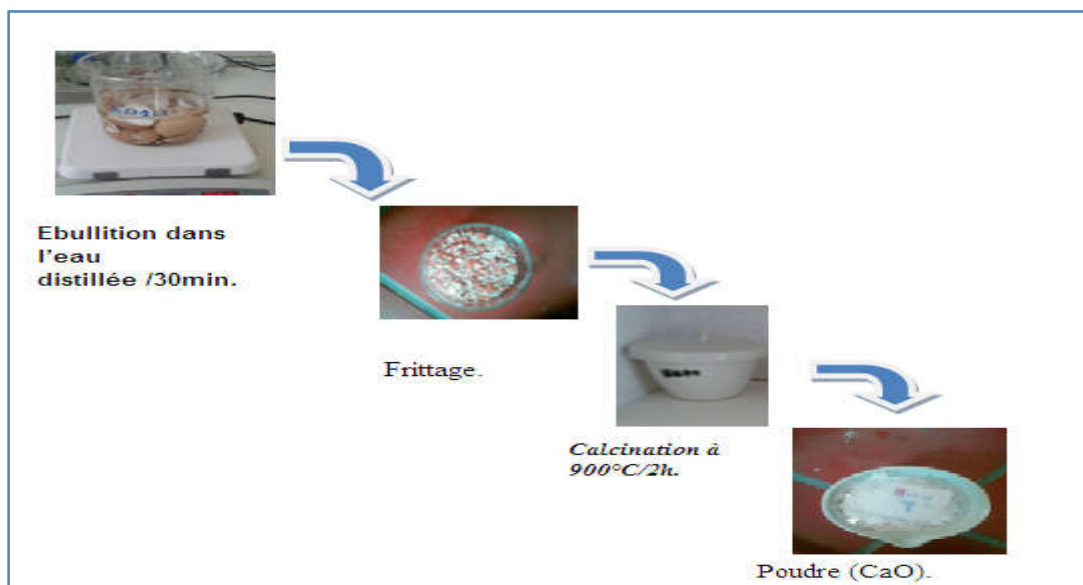
La synthèse de l'hydroxyapatite par cette méthode est divisée en deux parties :

- ✓ Synthèse de CaO à partir de la coquille d'œuf
- ✓ Synthèse de la poudre d'HAp à partir de CaO et d'acide phosphorique.

**II.2.2.2.a. Synthèse de CaO à partir de la coquille d'œuf**

Les coquilles d'œuf de poule ont été collectées, lavées avec l'eau du robinet et portées à ébullition dans l'eau distillée pendant 30 min puis la membrane a été séparée de la coquille, ces dernières ont été séchées 80 °C dans une étuve pendant 1heure.

- ✓ Les coquilles d'œufs nettoyées ont été conservées dans un récipient de porcelaine et ont été calcinées dans un four à moufle à 900 °C pendant une deux heures. Toutes ces étapes sont illustrées dans la figure



**Figure II.4 :** Synthèse de CaO à partir de la coquille d'œuf.

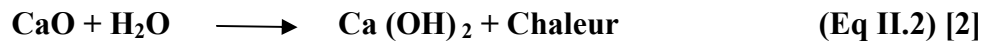
La coquille d'œuf dégage le dioxyde de carbone au-delà de 900° C et se transforme en oxyde de calcium suivant cette réaction:



**II.2.2.2.b. Synthèse de (HAp) par réaction chimique avec l'Oxyde de calcium**

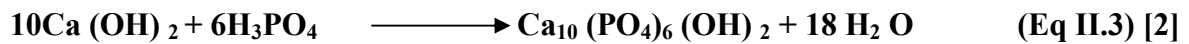
- ✓ Une quantité mesurée de coquille d'œuf calcinée a été prélevée dans un bécher et dispersée dans de l'eau distillée.

Dans cette étape le CaO se transforme en Ca (OH)<sub>2</sub> suivant la réaction chimique ci-dessous :



✓ Une solution de 0,6 M de l'acide phosphorique a été ajoutée aux coquilles d'œuf en solution goutte à goutte pour diminuer le pH jusqu'à 8,5. La formation d'un précipité a été observée à ce stade, par la suite la solution a été maintenue pendant 24 h à température ambiante, pour le durcissement du précipité. La solution a encore été agitée pendant encore 30 minutes sur un agitateur magnétique et ensuite laissée pendant 24 h supplémentaires.

La réaction attendue pour ce le processus est le suivant:



Le précipité a été filtré avec du papier filtre et lavé soigneusement avec de l'eau bi distillée et à nouveau filtré avec du papier filtre.

La matière résultante a été encore maintenue dans le four pendant 2 heures à 100 ° C pour le séchage. La poudre a été calcinée à 900 ° C pendant 2 heures dans le four. À la fin un agglomérat cristallins a été retrouvé au fond du creusé. Les étapes de synthèse sont résumées dans la (Figure II.5) :

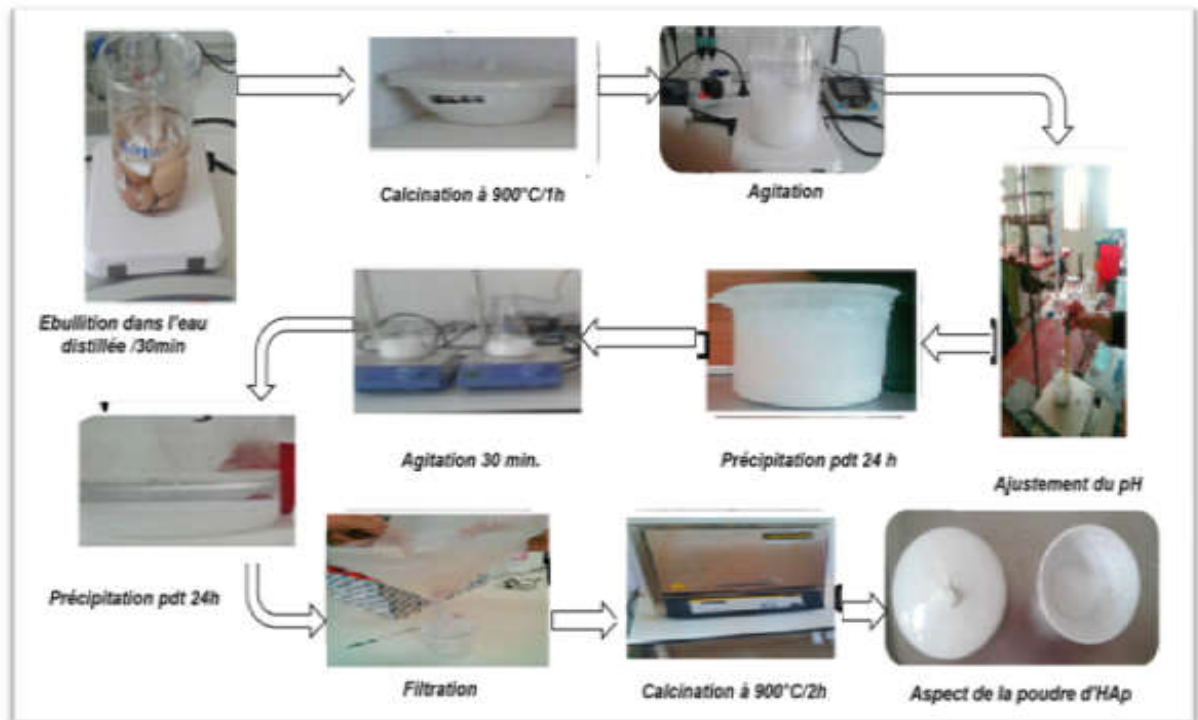


Figure II.5 : Etapes de la synthèse de l'hydroxyapatite à partir des coquilles d'œuf.

### II.2.3. Synthèse d'hydroxyapatite par la méthode Sol-Gel

C'est une technique de CVD en milieu liquide qui permet de transporter la matière de l'état liquide (sol) vers l'état solide (gel) par réaction chimique. La méthode sol-gel permet d'élaborer une large variété d'oxydes sous différentes configurations films minces, poudres ... etc.

Ce procédé est très attractif, car il donne la possibilité d'une mise en forme diversifiée des matériaux. En effet, à partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final peut prendre des formes très différentes : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, films ou couches minces (figure II.6). Il est utilisé dans plusieurs domaines technologiques, l'optique, l'électronique et les biomatériaux. Et on obtient des matériaux très purs et stœchiométriques.

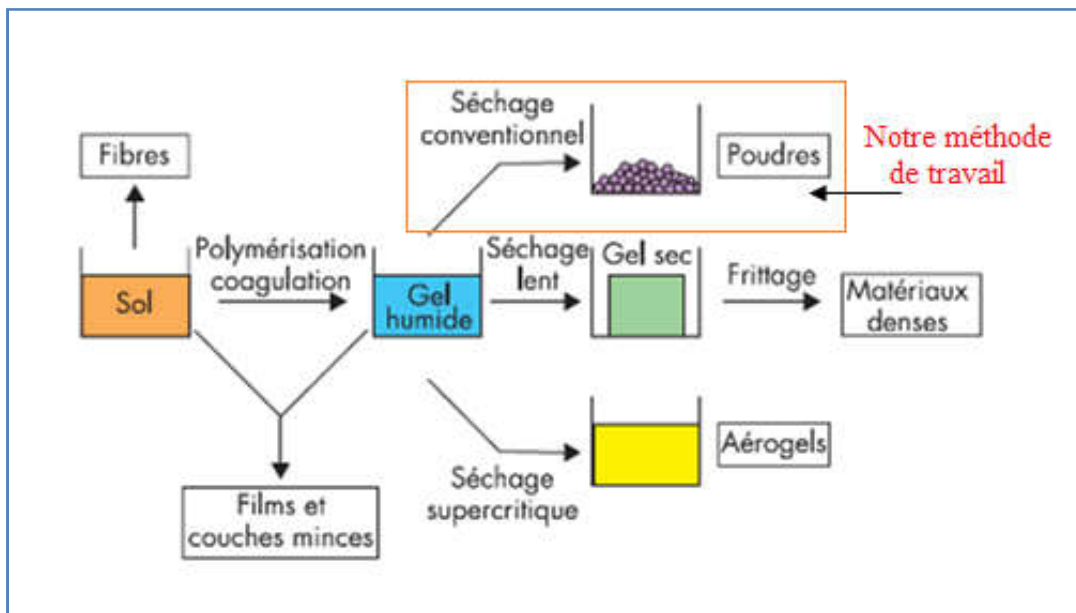


Figure II.6 : Les différentes formes des matériaux obtenues par la méthode sol-gel [3].




La Solution – gélification consiste à une solution à base de précurseurs en phase liquide qui se transforme en un solide par plusieurs réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.



**II.2.3.1. Produits chimique utilisé**

Cette méthode de synthèse consiste à neutraliser une solution aqueuse de nitrate de calcium par une solution aqueuse du pentoxyde phosphorique, utilisés comme précurseurs de Ca et P, respectivement, dissous dans l'éthanol absolu.

**Tableau II.2:** Caractéristiques des produits chimiques utilisés dans la synthèse d'hydroxyapatite par la méthode Sol-gel.

	<b>pentoxyde phosphorique</b>	<b>nitrate de calcium</b>	<b>Ethanol</b>
<b>Produit chimique</b>			
<b>Quantité utilisée</b>	2.129 g	11.831 g	50 ml
<b>Apparence</b>	Cristaux blancs, hygroscopiques	Solide blanc	Liquide incolore
<b>formule moléculaire</b>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ou P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
<b>État physique</b>	Liquide	Solide	Liquide
<b>Masse moléculaire (g/mole)</b>	141.9445	164.088	46.07
<b>Masse volumique g.cm<sup>-1</sup></b>	2.4	2.50	0.789
<b>Point de fusion (°C)</b>	340	560	-114

**II.2.3.2. Procédures expérimentales et mécanisme réactionnelle**

La synthèse de la poudre d'hydroxyapatite par cette méthode passe par les différentes étapes mentionnées ci dessous :

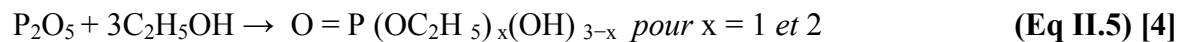
**1. Préparation des solutions:**

→ Dissolution de nitrate de calcium (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>4H<sub>2</sub>O) dans un volume de 25 ml d'éthanol (solution 1). Le nitrate de calcium est une substance oxydable ; il libère de

l'acide nitrique durant sa réaction avec l'éthanol, il entraîne alors une solution acide suivant la réaction :



→ Dissolution du pentoxyde phosphorique ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) dans un volume de 25 ml d'éthanol (solution 2). Après dissolution de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans l'éthanol, cette solution possède des espèces de phosphore principalement sous forme d'alcoxyde :  $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_x(\text{OH})_{3-x}$ ,  $x = 1$  et  $2$  [4].



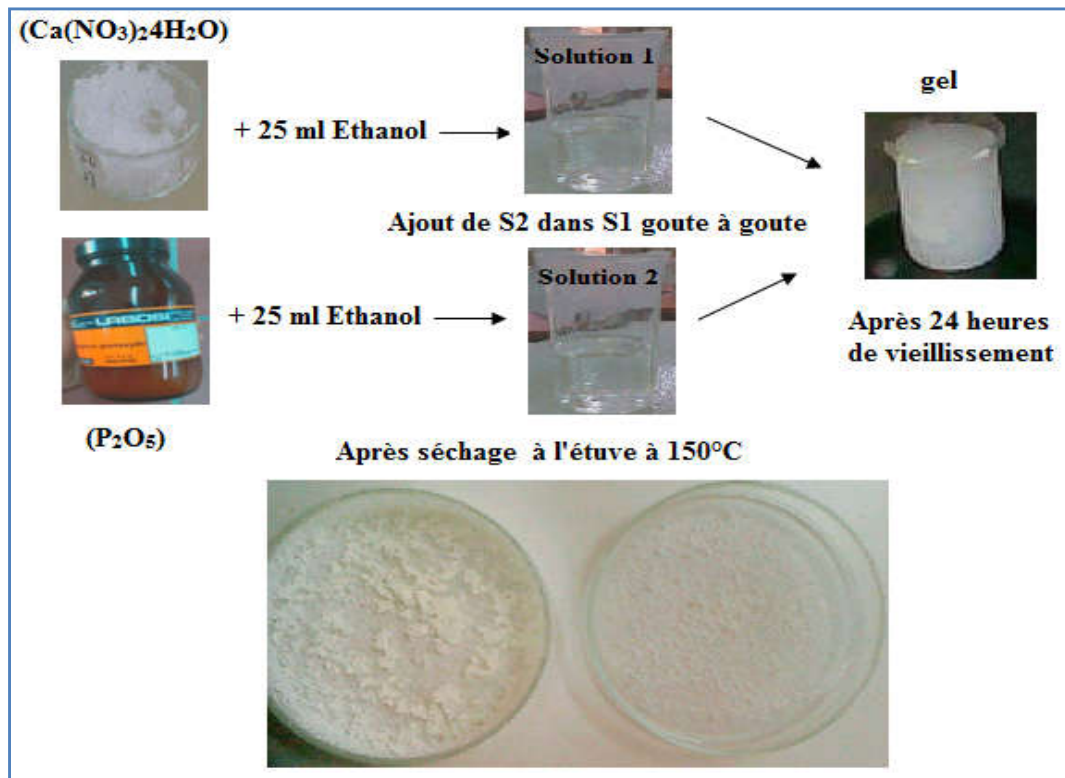
- Agitation des deux solutions 1 et 2 pendant 30 min à température ambiante.
- Ajout de la solution 2 à la solution 1 goutte à goutte sous agitation à température ambiante.

**2. Formation de gel:** Sous agitation continue et après 24 heures de vieillissement à température ambiante, le liquide résultant de l'addition de la solution 1 à la solution 2 a la consistance d'un gel de couleur blanchâtre.

**3. Elaboration des poudres :** Après séchage par la méthode conventionnelle dans une étuve à  $150^\circ\text{C}$ , le gel issu de la réaction chimique précédente nous a donné une poudre blanche.

#### **4. Traitement thermique de la poudre:**

A fin d'étudier l'effet de la température de calcination sur la formation de l'hydroxyapatite synthétisé par la méthode sol-gel. Cette poudre a été traitée thermiquement pendant 1 heure de maintien à différentes températures à savoir :  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ .



**Figure II.7 :** Schéma résumant les différentes étapes de préparation de la poudre des hydroxyapatite à partir de la méthode sol-gel.

### II.3. Appareils et méthodes de caractérisation

Pour réaliser le but de notre étude plusieurs appareils ont été utilisés au cours de ce travail (four, pH-mètre, balance à quatre chiffres de précision étuve) pour la préparation des échantillons soit sous forme des pastilles massives soit sous forme de poudres.

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

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

Pour répondre à la question précédente nous avons utilisé deux méthodes de caractérisation la spectroscopie infrarouge FTIR et la diffraction des rayons X.

#### II.3.1. La spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est considérée comme une méthode analytique très puissante car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques de façon non ambiguë pour tous les composés chimiques et organiques, quel que soit leur état (solide, liquide ou gaz.....), sauf les atomes diatomiques symétriques et quantifier les différents composés présents dans l'atmosphère.

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau [5].

Les mesures ont été effectuées dans l'infrarouge moyen ( $4000 - 400$   $\text{cm}^{-1}$ ) car il s'agit de la zone où il est plus facile d'identifier la majorité des composés atmosphériques par leurs spectres caractéristiques.

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque (Shimadzu-8400) piloté par un micro-ordinateur.

Les mesures sont réalisées sur des pastilles de mélange (KBr-poudres à analyser).

Pour la préparation des pastilles nous avons pris une masse de 0.001g de la poudre, préalablement broyée dans un mortier en agate, est intimement mélangée à 0.2 g de KBr. La pastille est formée en pressant ce mélange.

L'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau infrarouge qui la traverse en excitant la structure des molécules le constituant. Le Détecteur qui reçoit le faisceau transmis capte un ensemble de raies, qui forment ce qui est appelé un spectre.



Figure II.8 : Image d'une spectrométrie infrarouge, et d'une presse hydraulique.

### II.3.1.1. Principe de l'infrarouge à Transformée de Fourier

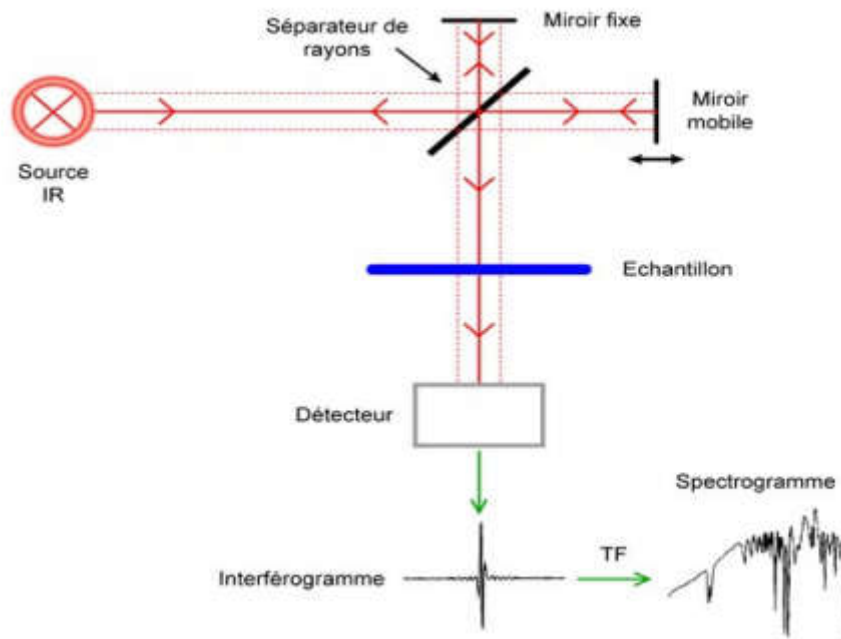


Figure II.9 : Schéma d'une spectroscopie infrarouge [6].

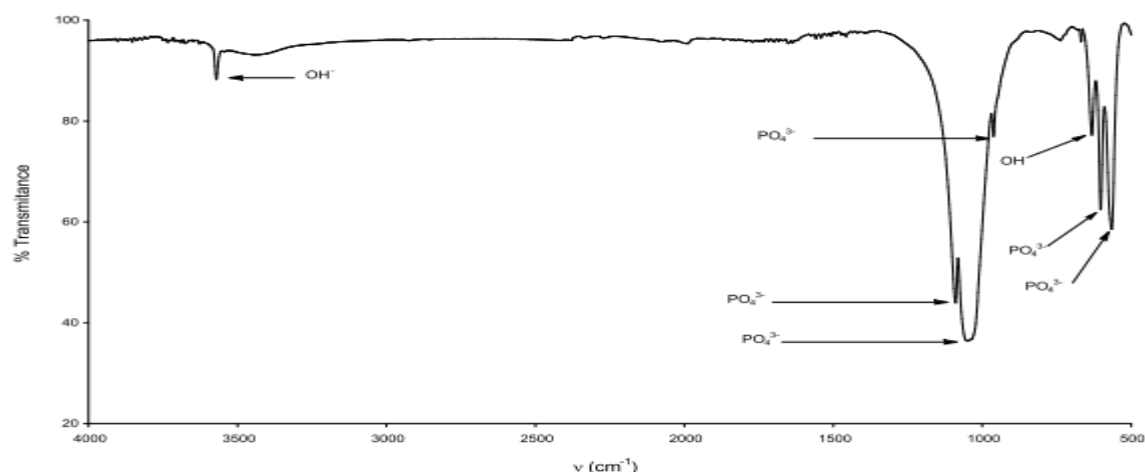


Figure II.10 : Spectre FTIR d'une Ca-HAp [7].

Tableau II.3: Positions et intensités des bandes IR de l'hydroxyapatite [7].

Nombre d'ondes (cm-1)	Intensité Attribution	Attribution
3571	Moyenne	(vs)OH-
1091	forte	(v3) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
1037	très forte	(v3) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
960	forte	(v1) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
632	moyenne	(vs) OH-
601	forte	(v4) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
570	forte	(v4) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
474	moyenne	(v2) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

## II.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

### II.3.2.1. Technique et principe de la DRX

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Elle permet d'expliquer la complexité des solides, en approfondissant la notion du corps solide par l'analyse de ses détails, et d'exploiter les défauts de réseaux [8].

Ces études ont été réalisées par diffraction de rayon X à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE (université de Med Khider Biskra).

Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  donnée et les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espèce du réseau cristallin observé. Les rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle  $\theta$  [9].

$$n \lambda = 2 d \sin (\theta) \quad \text{(Eq. II.6)}$$

$n$  : nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée.

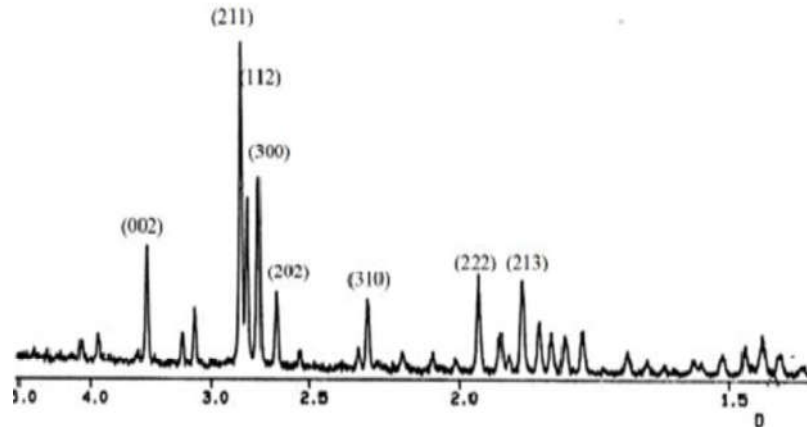
$\lambda$  : longueur d'onde du rayon X ;

$d$  : distance entre plans réticulaires ;

$\theta$  : angle entre le rayon X et le plan réflecteur



**Figure II.11** : Image d'un diffractomètre des rayons X [9].



**Figure II.12:** Diffractogrammes caractéristique de l'hydroxyapatite phosphocalcique [9].

### Détermination de la taille des grains :

L'exploitation des diffractogrammes (figure II.12), nous a permis de déduire la taille des grains d'échantillon hydroxyapatite, nous avons utilisé la relation de Scherrer [10] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta\theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

Où

$D$  : la taille des grains exprimé en (nm).

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayon X en ( $\text{\AA}$ )

$\theta_{hkl}$  : l'angle de diffraction en degrés

$\Delta\theta_{hkl}$  : la largeur à mi-hauteur (FWHM) ( $\beta$ )

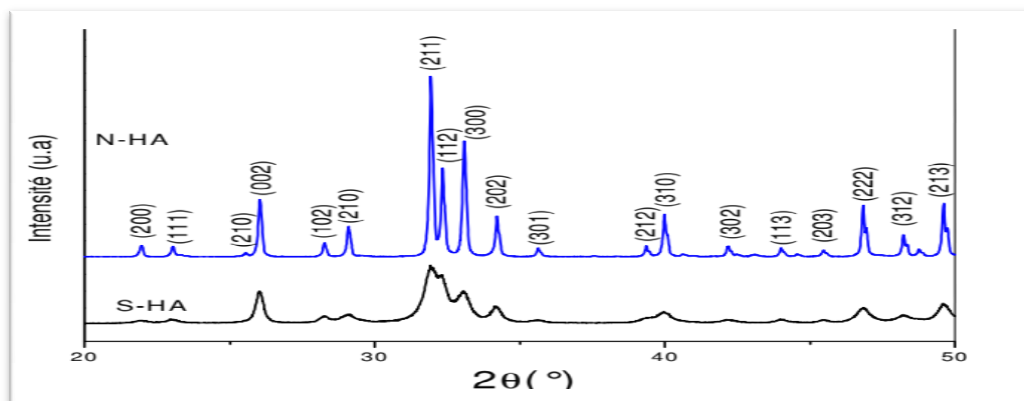


## REFERENCES

### CHAPITRE II

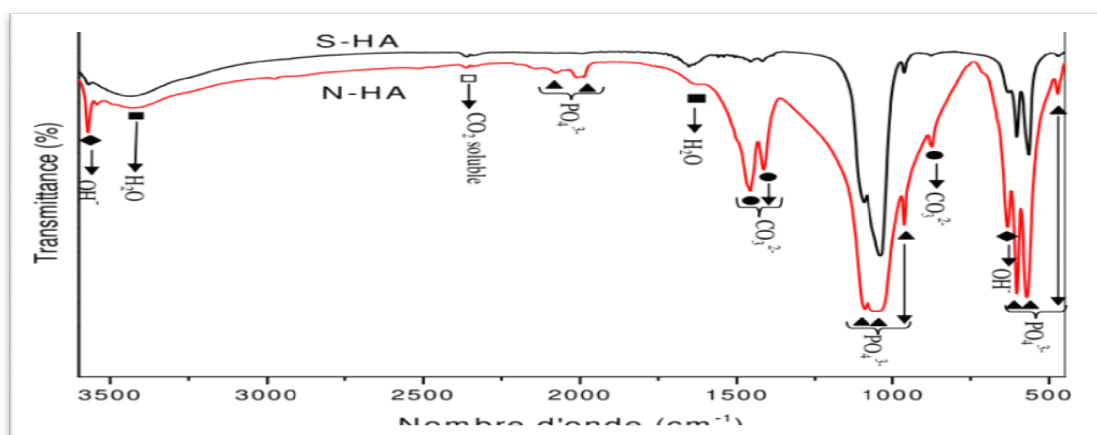
- [1] : M.Eric Rivera, M . Araiza, W. Brostow, M.Victor Castano,J.R. Diaz-Estria-Estrada, R. Hernandez, J. Rogelio Rodriguez, Synthèses of hydroxyapatite from eggshells, *Universidad Nacional Autonoma de Mexico , MexicoMaterials Letters* 41 1999 128–134 .
- [2] :K. Himanshu ,P. Satya, Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Eggshell, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2016, 4, 119-126, <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2016.42011>.
- [3]: L.-H. He, O.C.S. Tiffany, T.Y. Huang, B.A. Latella, M. V. Swain, *Acta Biomaterialia*, Mechanical behaviour of porous hydroxyapatite,4,pp. 577–586, (2008).
- [4]: D. SIDANE, Synthèse et Caractérisation des Dépôts d’Hydroxyapatite sur l’Acier 316 L : Structure & Adhérence, Mémoire de Magister, Mémoire de Magister, 2010.
- [5] : Y. Zhu, Z. Zhu, X. Zhao, Y. Liang , L. Dai , Y. Huang, « Characterization, dissolution and solubility of cadmium–calcium hydroxyapatite solid solutions at 25 °C », *J. Chem.Geo*,423,(2016) 34–48.
- [6] : K. BENMEZIANE, S. LEHLLALI, Etude de phénomène d’adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes, mémoire de mestre, Université A.MIRA-BEJAIA, 2016/2017.
- [7] : K. AGGOUN, H. BENMOUFFOK, Elaboration d’un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux, Mémoire de Master, Université A.MIRA-BEJAIA, 2013/2014.
- [8] : F. Yataghene, N. Ferguene, « préparation de l’hydroxyapatite a partir de différents précurseurs : application pour l’adsorption du plomb », Mémoire d’ingénieur, université de Bejaia, (2009).
- [9] :C. Verwilghen, « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d’Usines d’Incinération d’Ordures Ménagères», Thèse de Doctorat, Université Paul sabatier de Toulouse III, (2006).

[10] : Y. benkhetta, l'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (zno) déposées par spray ultrasonique, mémoire de fin d'étude en master, université de Biskra, 2012-2013.



# CHAPITRE III

## Résultats et discussion



### **III.1. Introduction**

Suite aux différents traitements thermiques des échantillons ainsi que l'utilisation de plusieurs méthodes de préparation de la phase « hydroxyapatite » telles que le sol-gel, la précipitation et l'extraction à partir de l'os bovin, les résultats peuvent se diverger. Cela veut dire que pour chaque méthode de préparation, on peut avoir différents type de liaisons chimiques et de phases.

Pour une interprétation efficace des phénomènes produits pendant les différents protocoles de préparation, le choix des techniques de caractérisation semble primordial. En conséquence, nous avons choisi deux méthodes de caractérisation qui sont, d'une part, la spectrométrie infrarouge qui permet de suivre de près l'évolution des liaisons chimiques pour chaque méthode et à chaque traitement thermique ; et d'autre part, la technique de la diffraction des rayons X qui aide à identifier tout changement structural lors du traitement thermique. Cela nous donne la possibilité de vérifier la production de la phase « l'hydroxyapatite »

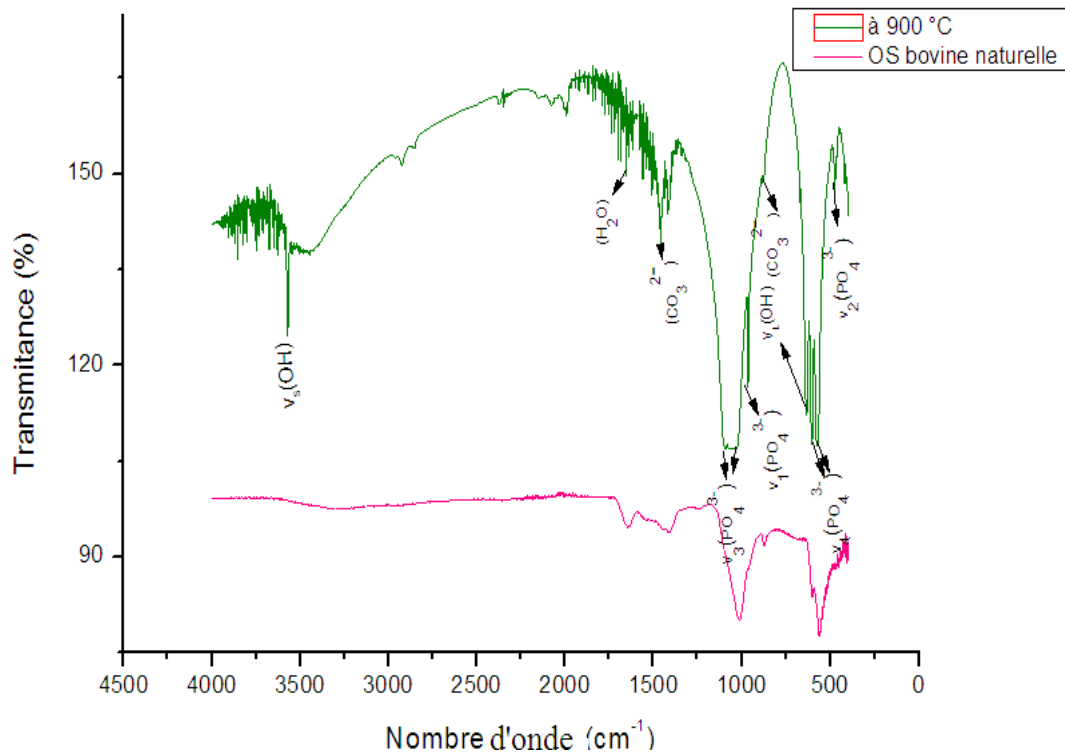
### **III.2Caractérisation par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier**

Vu le nombre important des travaux effectués sur l'extraction de « l'hydroxyapatite » à partir de l'os bovin ainsi que leurs résultats satisfaisants, nous avons décidé de faire de cette méthode une référenceaux autres méthodes vis-à-vis des résultats obtenus.

#### **III.2.1 Caractérisation IR de l'hydroxyapatite naturelle**

Pour l'hydroxyapatite d'origine bovin, nous avons choisi deux types d'échantillon dont le premier est issu directement de l'os de femur après élimination des graisses et de la matière organique, à l'aide d'un chalumeau (l'os brut), et le deuxième issu de la même source mais avec un traitement thermique à 900°C.

Le choix de ces deux types d'échantillon à pour but de justifier la température de traitement thermique sélectionnée à 900°C,dont laquelle toutes les liaisons chimiques de l'hydroxyapatite peuvent, théoriquement, apparaitre dans le spectre infrarouge ainsi que tous les pics propresà la phase sur le diagramme des rayons X.



**La figure III.1** : montre le spectre infrarouge de l'os bovin sans traitement thermique (l'os brut) et celui traité thermiquement à 900°C.

Cette figure montre clairement la formation de toutes les liaisons chimiques de l'hydroxyapatite telles que les bandes P-O, O-H et C-O des groupements calcium et phosphates et hydroxyles constitutifs de la phase.

Pour une analyse plus précise, nous avons identifié toutes les bandes existantes sur les deux spectres de la façon suivante :

Sur le spectre infrarouge de l'os bovin brut, nous observons une bande à 1093  $\text{Cm}^{-1}$  et une autre bande à 564  $\text{Cm}^{-1}$  qui correspondent au mode vibrationnel  $\nu_3$  des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  tétra hydrique à la vibration d'élongation symétrique  $\nu_1$  de la liaison P-O des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  respectivement. Il existe d'autres bandes à 1448-1360 et 840  $\text{Cm}^{-1}$  qui correspondent aux modes vibrationnels  $\nu_3$  et  $\nu_2$  des carbonates.

Concernant le spectre infrarouge de l'os bovin après traitement thermique à 900°C, on note deux bandes à 1093, 1032  $\text{Cm}^{-1}$  qui correspondent au mode vibrationnel  $\nu_3$  des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  tétra hydrique, d'autre bande à 572, 600  $\text{Cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation symétrique  $\nu_4$  de la liaison P-O des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ .

### **Chapitre III..... résultat et discussion**

En outre, nous observons les bandes à  $963\text{ Cm}^{-1}$  et à  $473\text{ Cm}^{-1}$  qui correspondent au mode vibrationnel  $\nu_1$  des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et mode vibrationnel  $\nu_2$  des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  respectivement.

On note aussi une large bande entre  $3575,3452\text{Cm}^{-1}$  et à  $634\text{ Cm}^{-1}$ , en plus d'une autre faible intensité à  $1537\text{ Cm}^{-1}$  qui correspondent à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$  à savoir le  $\nu_s$  et le  $\nu_L$  des molécules d'eau. Les bandes qui existent à  $1461, 881\text{Cm}^{-1}$  correspondent aux modes vibrationnels  $\nu_3$  et  $\nu_2$  des carbonates [1].

Nous avons comparé les résultats obtenus avec d'autres travaux de recherche et nous avons obtenu le tableau suivant :

**Tableau III.1** : Positions, intensités et attributions des bandes d'absorption infrarouges de la poudre HAP à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  [1].

<b>Position des bandes <math>\text{Cm}^{-1}</math> [4]</b>	<b>Position des bandes <math>\text{Cm}^{-1}</math> se travaille</b>	<b>Intensité des bandes</b>	<b>attribution</b>
472	473	F	$\text{PO}_4^{3-}$ déformation symétrique : $\nu_2$
570-602	572-600	F	$\text{PO}_4^{3-}$ déformation Antisymétrique : $\nu_4$
626	634	Ep	$\text{OH}^-$ bande de libration $\nu_1$ .
962	963	M	$\text{PO}_4^{3-}$ élongation symétrique $\nu_1$
1044-1087	1032-1093	F	$\text{PO}_4^{3-}$ élongation antisymétrique $\nu_3$
1630	1537	F	$\text{H}_2\text{O}$ déformation des molécules d'eau liées par des ponts H.
3567	3575	Ep	$\text{OH}^-$ élongation symétrique $\nu_s$

**F** : Forte

**f** : faible

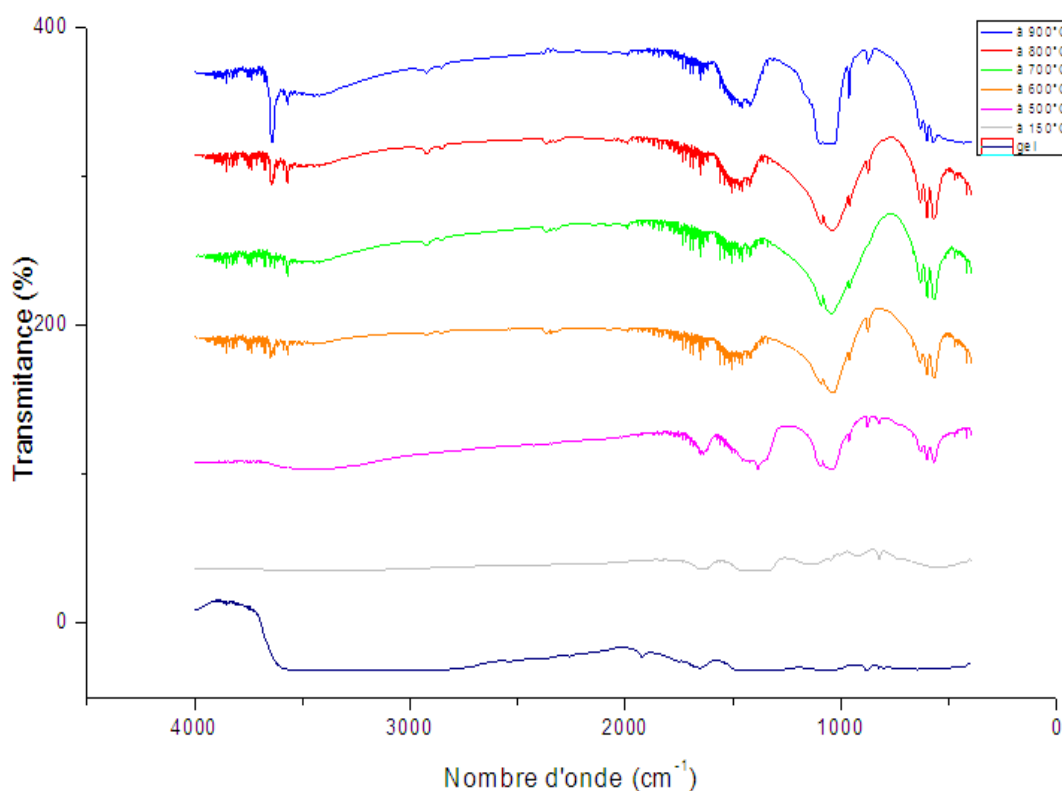
**ep** : épaulement

Ainsi, et on se basant sur les résultats ci-dessus, nous pouvons dire que la poudre obtenue à 900°C représente la phase d'hydroxyapatite.

### III.2.2. Caractérisation IR de l'hydroxyapatite synthétique

Les poudres d'HAP avec la stœchiométrie de (Ca/P= 1,67) ont été préparées par deux méthodes :VoieSol-gel, et précipitation

#### III.2.2.a. Synthèse de l'hydroxyapatite "HAp" par voie sol – gel



**Figure III.2 :**Spectres FTIR de gel et la poudre HAp à différentes températures de calcination.

D'après les résultats de la Figure III.2les spectres IRdu gel issu de la méthode sol-gel commence à prendre forme à partir de 500°C. Cette température est un point de changement structural vers une cristallisation. Pour Les spectre IR du gel d'hydroxyapatite On peut alors dire que l'hydroxyapatite n'est pas encore bien développée c'est-à- dire qu'il n'y a pas de phase cristalline observée, indiquant que l'HAp reste amorphe.

Les spectres au-dessous de 150°C, les bandes de liaisons se chevauchent à cause de l'encombrement que provoquent les molécules de l'eau existantes dans la matière première.

Pour une analyse plus précise, on peut dire que le spectre IR du gel séché montre une bande large dans l'intervalle 600-500  $\text{cm}^{-1}$  qui se décompose en deux bandes d'absorption bien définies de groupement  $\text{PO}_4$  à température élevée. Les bandes à 823, 741 et dans l'intervalle 1460-1330  $\text{cm}^{-1}$  sont les bandes d'absorption caractéristiques du nitrate cristallin. La bande à 1384  $\text{cm}^{-1}$  est relative aux groupements  $\text{NO}_3$ . La bande à 920  $\text{cm}^{-1}$  est reliée aux ions  $\text{NO}_3^-$ . La présence de la bande large entre 3600 et 3320  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspond aux vibrations d'élongation des liaisons O-H de l'eau absorbée, est due au fait que le produit analysé n'a pas été calciné. La présence de la bande à 1622  $\text{cm}^{-1}$ , dénote l'élongation O-H (eau moléculaire et d'absorption). Ce qui indique la présence d'HAp amorphe dans le gel séché. Les petites bandes à 1144 et 1047  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux groupements  $(\text{OC}_2\text{H}_5)$ .

Lorsque la température de calcination atteint 500°C, la bande large, dans le spectre du gel séché, située dans l'intervalle 600-400  $\text{cm}^{-1}$  devient forte en intensité et mieux définie à 567, 473, et 419  $\text{cm}^{-1}$ . Ce triplet (567, 419, et 473  $\text{cm}^{-1}$ ) est attribué à la vibration  $\nu_4$  de la liaison des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  ce qui caractérise la structure de l'hydroxyapatite et indique la formation de la phase d'HAp dans tous les échantillons calcinés. La bande spectrale observée dans l'intervalle 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux phosphates : les bandes intenses aux environs de 1088, 1034  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux ions  $\nu_3$  ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). La bande de 962  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation symétrique  $\nu_1$  (P-O) de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .

On remarque sur le spectre IR de la poudre calcinée à 500°C durant 1h, l'apparition de la bande (1384  $\text{cm}^{-1}$ ) qui indique la présence de groupement  $\text{NO}_3$ , et on remarque également, sa disparition pour une température de calcination supérieure. Pour chaque spectre IR de la poudre calcinée d'hydroxyapatite, nous observons une bande à 3575 et 634  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements OH en modes de vibrations d'élongation (dans HAp). Vers 3447  $\text{cm}^{-1}$  nous remarquons, également, la présence des bandes originaires des vibrations d'élongation des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  dans l'intervalle 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$ : 1507, 1458 et 1420  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de l'hydroxyapatite carbonatée.



En résumé, une bonne résolution de ces bandes a été observée pour une température de calcination de 500°C et 800 °C. En effet, le spectre infrarouge enregistré après la calcination, montre que les bandes représentant les carbonates disparaissent, ceci est dû à la décomposition des ions carbonates sous forme de gaz carbonique. On remarque aussi que les bandes d'absorption dues aux groupements OH<sup>-</sup> apparaissent mieux, cela se traduit par l'élimination de l'eau absorbée. Et on trouve les bandes caractéristiques de l'hydroxyapatite à 1095, 1047, 570 et 967 cm<sup>-1</sup>[2].

### **III.2.2.b. Synthèse de l'hydroxyapatite "HAp" par voie de précipitation**

Concernant cette méthode de précipitation, nous avons préparé la poudre de départ à partir des coquilles d'œuf bouillis pour éliminer les matières organiques. En suite, nous avons utilisé l'acide phosphorique comme réactif avec la poudre (coquilles d'œufs) calcinée à (800°C/900°C). Le tout est mélangé dans un milieu liquide à savoir l'eau distillée avec une agitation pendant 24 heures.

Le produit issu de cette manipulation est traité thermiquement à 900°C qui \*représente la même température de traitement dans les deux méthodes précédentes. Le produit final est ensuite caractérisé par infrarouge et diffraction des rayons X.

La spectroscopie infrarouge de la coquille d'œuf

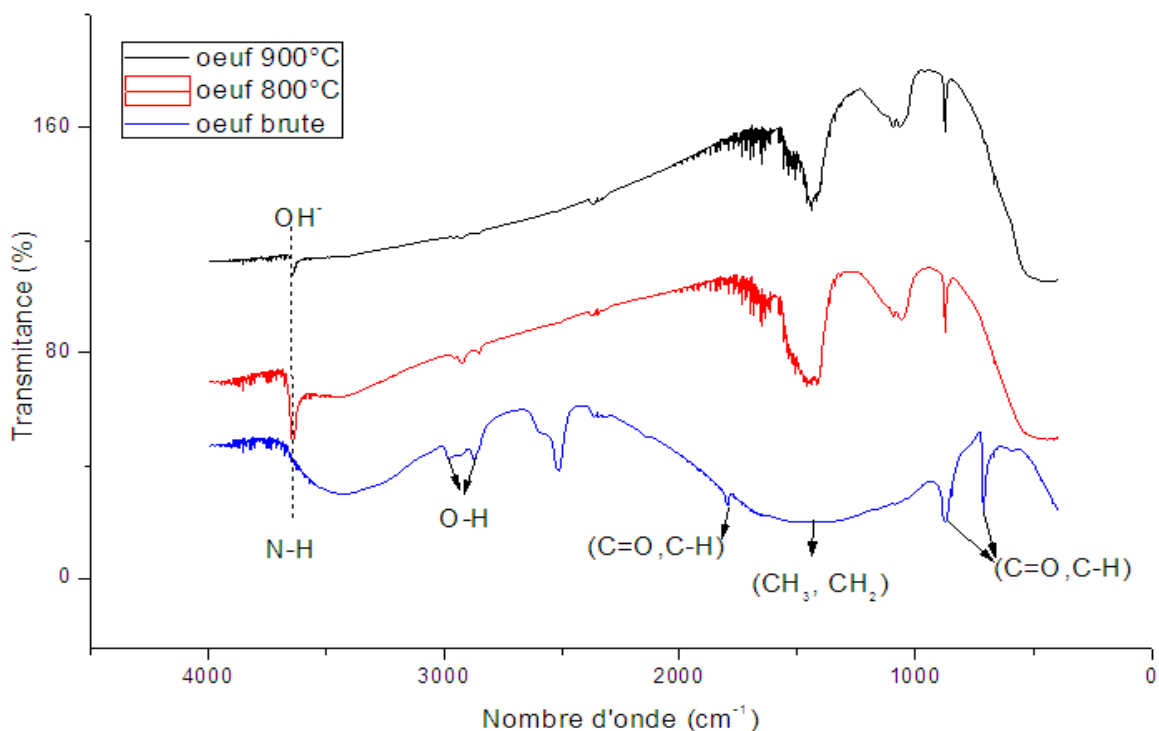


Figure III.3: Spectre IR de la coquille d'œuf crues et calcinées à 800,900 °C.

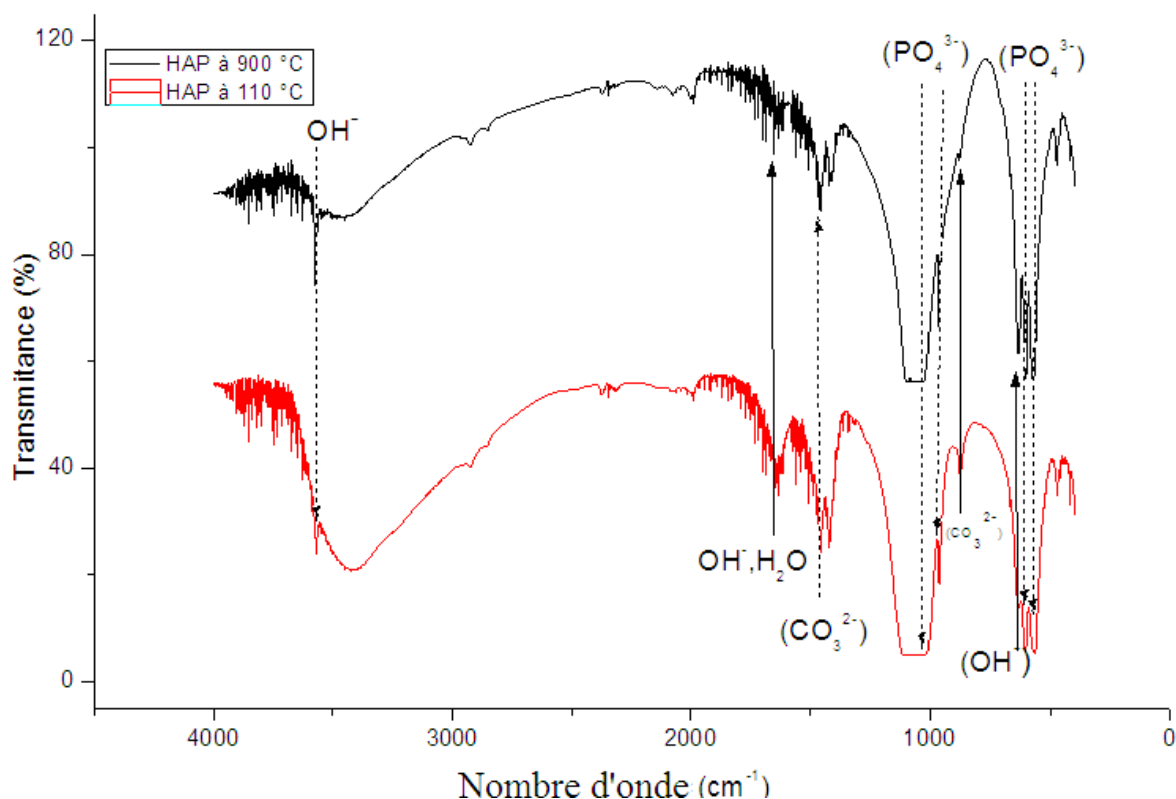
Le spectre IR de la coquille d'œuf cru montre plusieurs bandes typiques résumées dans le tableau suivant:

Tableur III.2 : Sites d'absorption de base pour des bandes efficaces de composants de coquille [3].

Type de matériel	Type d'oscillation	Nombre d'ande (cm <sup>-1</sup> )
Coquille d'œuf cru	OH, N-H	3610
	C-H	2980,2830
	C=O,C-H	1797
	CH <sub>3</sub> / CH <sub>2</sub>	1500-1400
	C-O,C-C	500-1200

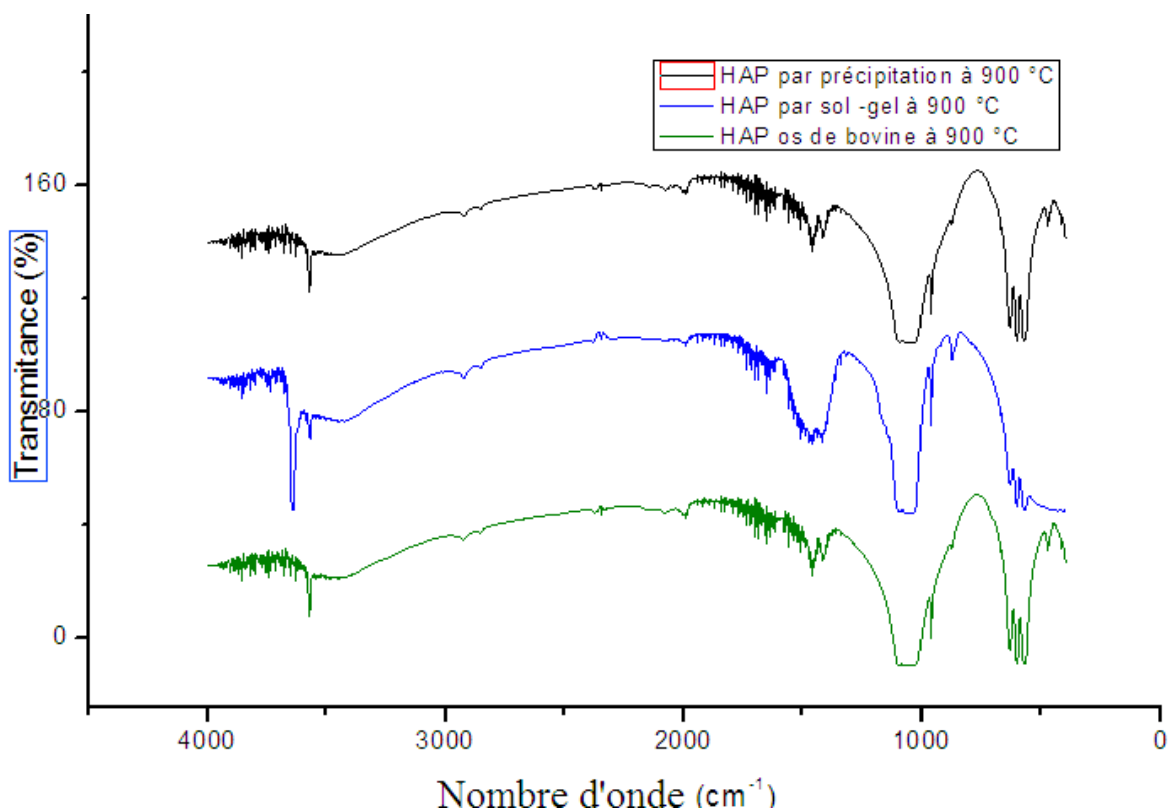
L'effet de la calcination à 800/900°C montre une nouvelle bande à 3642 cm<sup>-1</sup> qui peut être attribuée à l'élongation de la liaison O-H du groupement hydroxyde. Cela veut dire que sous l'effet de la température, les carbonates de calcium (CaCO<sub>3</sub>) se décomposent en CO<sub>2</sub> et CaO, qui elle-même réagit avec de l'air pour former de la chaux calcinée et Ca(OH)<sub>2</sub>.

Le spectre IR de la poudre finale synthétisée est représenté sur les figures III.4



**Figure III.4 :** Spectres IR de la poudre finale procurée par précipitation.

La figure III.4 présente des spectres infrarouges de la poudre finale, traitée thermiquement dans l'étuve à 110°C et calciné à 900°C, identiques. Les deux spectres montrent de larges bandes autour de 1655 et 3475 cm<sup>-1</sup>, indique le H<sub>2</sub>O Absorbé dans les échantillons. La bande à 874 et 1420 cm<sup>-1</sup> correspond au mode de vibration CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La bande correspondante à OH lié est à 3570,35 cm<sup>-1</sup>, Le groupe à 634 est également due à OH lié. Les bandes observées à 1052 et 963 cm<sup>-1</sup> correspondent au mode vibrationnel v<sub>3</sub> des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et celles observées dans le domaine 567-600 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la vibration d'élongation symétrique v<sub>4</sub> de la liaison P-O des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Les résultats obtenus concordent avec ceux des études précédentes [4].



**Figure III.5 :** Les spectres IR de la poudre d’hydroxyapatite synthétisée et naturelle.

Les spectres IR de la poudre d’hydroxyapatite synthétisée et naturelle sont représentés sur les figures III.5. Les spectres des apatites calcinés que ce soient synthétique HAp-s ou naturelle HAp-n présentent exactement les mêmes bandes d’absorption. Les bandes observées à 1022 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au mode vibrationnel  $\nu_3$  des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et celles observées dans le domaine 570-473  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration d’elongation symétrique  $\nu_4$  de la liaison P-O des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ . Nous remarquons également des bandes correspondantes à la vibration d’elongation des groupements hydroxyles à 3570, 600 et 1655  $\text{cm}^{-1}$ . Notons que les spectres infrarouges montrent l’existence des bandes vers 1643  $\text{cm}^{-1}$  (HAp-s) et vers 1648  $\text{cm}^{-1}$  (HAp-n) qui correspondent aux molécules d’eaux absorbées, ainsi 1450 et 866  $\text{cm}^{-1}$ , pour les deux apatites, qui sont attribuées aux modes vibrationnels  $\nu_3$  et  $\nu_2$  respectivement des carbonates, indiquant que l’HAp est carbonatée.

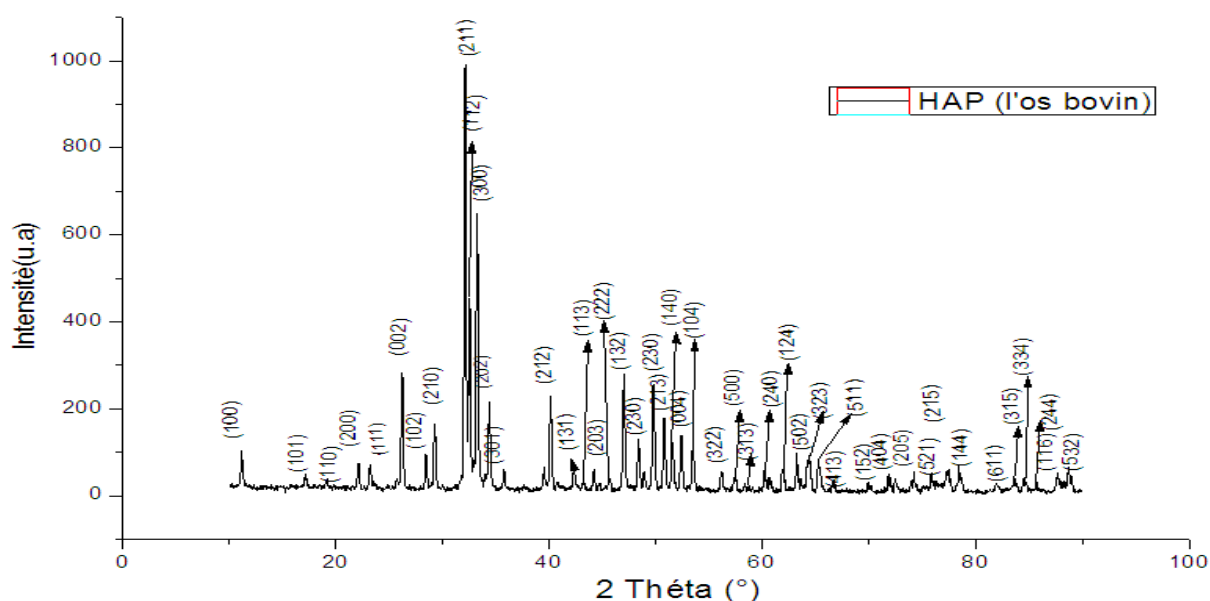
### III.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Grâce à cette technique d’analyse, nous avons la possibilité d’identifier les phases existantes sur la surface des échantillons exposées aux rayons X. Cette information peut nous donner une idée générale sur la formation d’éventuelles phases à des plages de

températures bien précises. La détermination des angles  $2\theta$  permet de trouver les distances entre les différents plans réticulaires, et ainsi déduire les phases minérales présentes par comparaison aux fiches ASTM (American Society for Testing Materials) du journal JCPDS (journal of compound Powder diffraction society), déjà établies pour les différents minéraux [5].

### III.3.1 Caractérisation de l'hydroxyapatite naturelle

Nous rappelons que l'analyse structurale de l'échantillon (HAP-n) ont été faite après une calcination à 900 °C.



**Figure III.6.** Diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite naturelle après traitement thermique à 900 °C.

Le diagramme DRX obtenu de l'échantillon en poudre naturelle après traitement thermique à 900°C est montré sur la figure III.6. L'identification des pics en question représente belle et bien la phase de hydroxyapatite. En comparant les trois raies les plus intenses avec celle de la base des données des fichiers A.S.T.M nous constatons que la carte la plus approprié de notre échantillon est celle numérotée **(01-086-0740)** avec ces raies les plus intenses situées à : **( $2\theta=31.973^\circ, 32.273^\circ, 33.157^\circ$ )**.

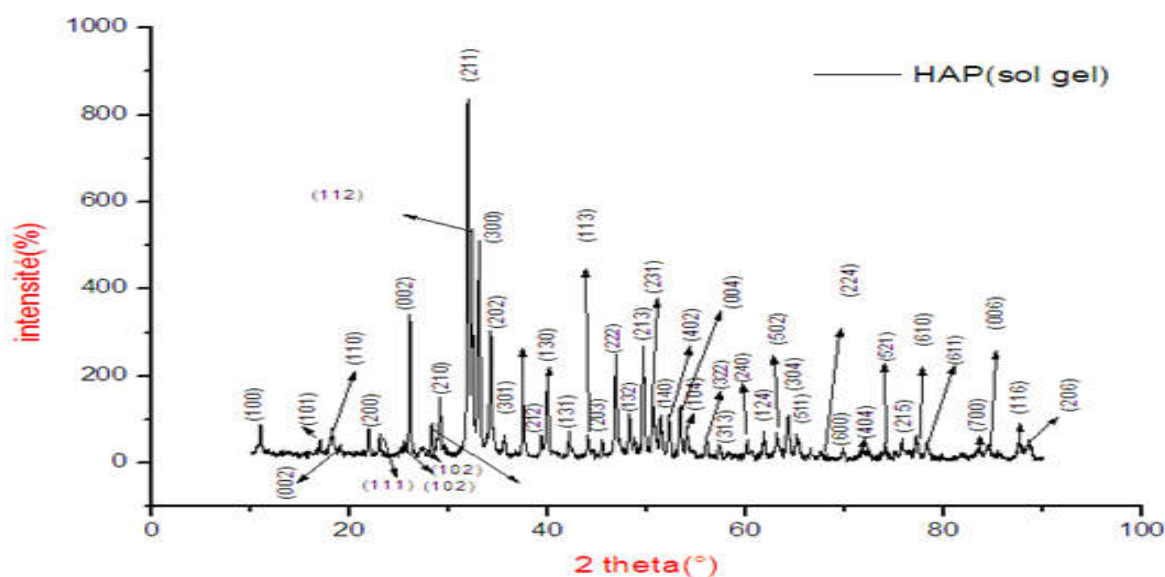
Cette carte représente le  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})$  dont la structure est Hexagonale avec les paramètres suivants : **( $a=b =9.3520 \text{ \AA}, c = 6,8820\text{\AA}$ )**. Les pics du diaphragme de

l'échantillon traité thermiquement sont très fins cela signifie que la cristallinité de l'échantillon est très bonne à haute température.

### III.3.2. Caractérisation de l'hydroxyapatite synthétique

#### III.3.2.1. Hydroxyapatite "HAp" préparé par méthode sol – gel

Nous rappelons que l'analyse structurale de l'échantillon HAp-s par sol-gel ont été faite après une calcination à 900 °C.



**Figure III.7.** Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite synthétisé par (sol-gel) après traitement thermique à 900 °C.

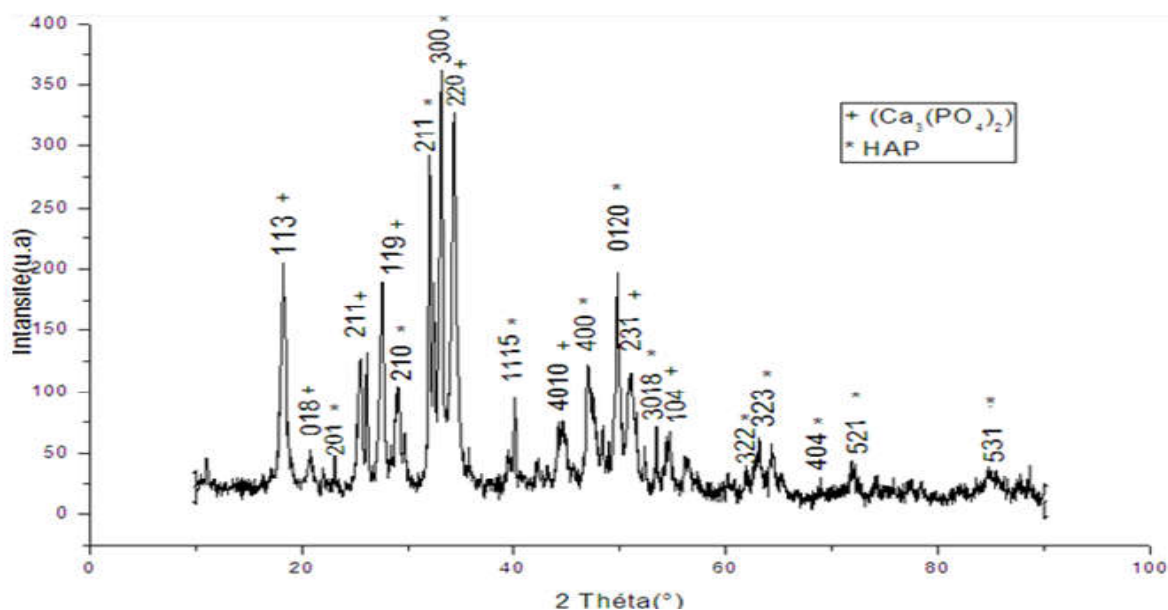
Le diagramme DRX obtenu de l'échantillon synthétisé par sol-gel après traitement thermique à 900°C est montré sur la figure III.7. La carte la plus approprié à cet échantillon est celle numérotée (01-086-0740) avec ses raies les plus intenses situées à : (2θ=31.973°, 32.273°, 33.157°). Cette carte représente la phase de l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_2)_3\text{OH}$ ) dont la structure est hexagonale avec les paramètres suivants ( $a=b=9.3520 \text{ \AA}$ ,  $c=6.8820 \text{ \AA}$ ).

Les pics du spectre de l'échantillon traité thermiquement sont très fins cela signifie que la cristallinité de l'échantillon est très bonne à la température 900°C. En comparant ces diagrammes avec celui de la littérature pour l'HAp naturelle, nous remarquons que tous les

pics inscrits dans le diagramme de l'hydroxyapatite pure sont présents dans les diagrammes des poudres étudiées.

### III.3.2.2. Hydroxyapatite "HAp" préparé par la voie de précipitation

Nous rappelons que l'analyse structurale de l'échantillon HAp-s par précipitation. Ont été faite après une calcination à 900 °C.



**Figure III.8.** Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite synthétique par précipitation après traitement thermique à 900 °C.

Le diagramme DRX obtenu, sur l'échantillon en poudre de Hap par précipitation après traitement thermique à 900 °C, sont montrés sur la figure III.8. L'identification des pics des diagrammes en question de l'hydroxyapatite.

Nous avons constaté que la carte **(01-086-0740)** est la plus appropriée entre plusieurs d'autres, elle représente l'hydroxyapatite synthétique dont la structure est hexagonale avec les paramètres du réseau suivants : **(a=b=9.3520 Å, c = 6,8820Å)**

On note également qu'un faible pourcentage de la phase ( $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) indique qu'un nouvel élément a été synthétisé après la dégradation partielle de l'hydroxyapatite, dans la fiche ASTM adéquats est représenté, par la carte (09-0169) [5].

**Détermination de la taille des grains**

L'exploitation du diagramme de la figure III.6, 7 et 8, nous a permis de déduire la taille des grains d'échantillon hydroxyapatite, pour les trois méthodes de synthèse, ainsi pour se faire nous avons utilisé la relation de Scherrer [6] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta\theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

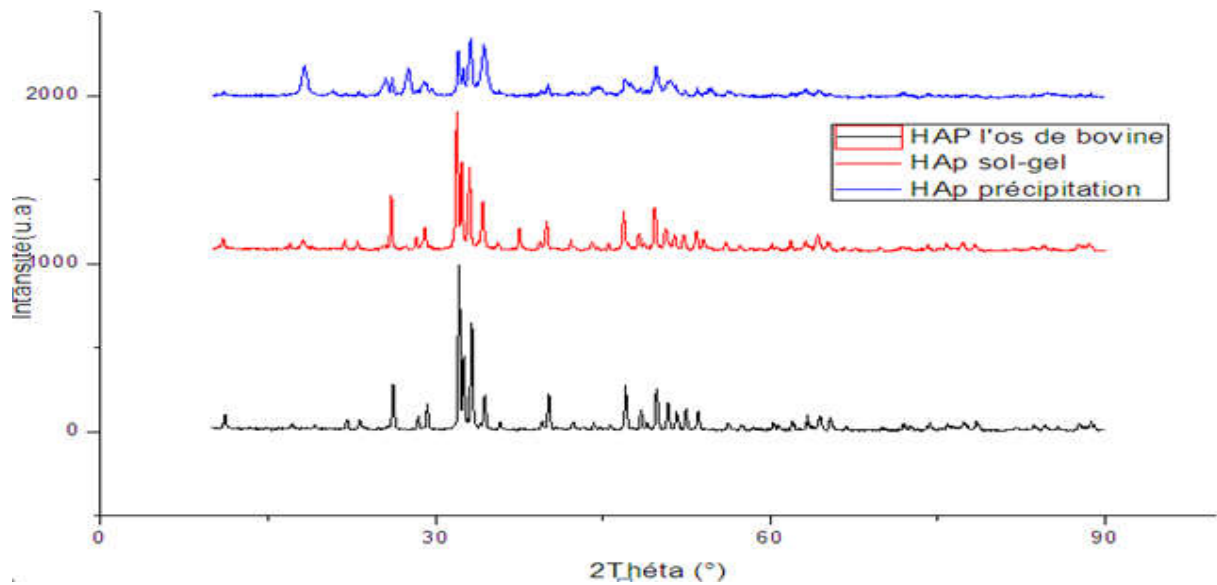
**Tableau III.3 :** Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux pour de la taille des grains des trois méthodes de synthèse.

Echantillons	FWHM à mi-hauteur 2 théta( $\beta$ )	Plan (hkl)	2théta(°)	$\lambda$ (Å°)	D nm
<b>HAP-n (900°C)</b>	0.0035	(211)	32.1269	1.54	<b>36.9785</b>
<b>HAP<sub>S-g</sub> (900°C)</b>	0.0031	(211)	31.9456	1,54	46.5027
<b>HAP<sub>P</sub> (900°C)</b>	0.0031	(211)	32.0545	1.54	<b>46.6481</b>

Ce tableau nous permet de comparer la taille des grains des trois méthodes où on note que la taille des grains de HAp-n est moins importante que celle des deux méthodes restante qui sont presque semblable.

En comparant les diagrammes de diffraction des rayons X des trois méthodes naturelle, synthétique traité thermiquement à 900 °C nous obtenons ce que suit :





**Figure III.9** Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite naturelle et synthétique traités à 900 °C.

Dans la figure III.9 Les diagrammes d'apatite calcinée de HAp-s (par sol-gel) ou de HAp-n ont presque les mêmes pics. Cela signifie qu'il a la même structure d'hydroxyapatite et la même cristallisation. En ce qui concerne les spectres du diagramme de rayons X de la troisième méthode (par précipitation), on note qu'il diffère légèrement des autres diagrammes, cela signifie que l'hydroxyapatite a été formée avec une autre phase qui est le  $(\alpha -\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)[5]$ .

## **REFERENCES**

### **CHAPITRE III**

[1] :D.badar eddin, (effet de traitement thermique sur la stabilité de la structure de l'hydroxyapatite), mémoire de master, université med Khider Biskra ,2014/2015

[2] : D. SIDANE, Synthèse et Caractérisation des Dépôts d'Hydroxyapatite sur l'Acier 316 L : Structure & Adhérence, Mémoire de Magister, Mémoire de Magister, 2010.

[3] ع. عبد الكريم العماري، خ. صادق جعفر الحسيني، استعمال قشور ببيض المائدة في إزالة صبغة المثلث البرتقالي، مجلة الكوفة للعلوم الزراعية، جامعة البصرة، 0570-029، 2018،

[4]: K. Himanshu, P. Satya, Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Eggshell, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2016, 4, 119-126.

[5] :L. Ben Salah, L'effet des additions sur la stabilité structurale de l'hydroxyapatite synthétique, mémoire de mester, Université de Biskra, 2016-2017.

[6] : y. benkhetta, l'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (zno) déposées par spray ultrasonique, mémoire de fin d'étude en master, université de Biskra, 2012-2013.

# CONCLUSION

L'objectif de ce manuscrit été la préparation de l'hydroxyapatite avec trois méthodes différentes : deux par l'utilisation des précurseurs naturels, pour la valorisation de certains des déchets biologiques : (os bovin et coquillé d'œuf), et les comparé avec une troisième méthode synthétique (la méthode sol-gel).

Cette étude à été mené en deux parties essentielles :

→ La première partie a été consacrée à la préparation des poudres d'hydroxyapatite à partir de différentes méthodes :

1. L'os bovin qui est un précurseur naturel a été traité thermiquement seulement pour éliminer tous matière organique et le carbone.
2. Par précipitation, à partir d'un précurseur naturel qui est la coquillé d'œuf traité thermiquement pour synthétisé le CaO suivi d'une réaction chimique avec l'acide phosphorique où le précipité obtenu a été traité thermiquement.
3. Par la méthode Sol-gel, qui consiste à mélanger deux produits chimiques le pentoxyde phosphorique et le nitrate de calcium, veillé et suivi des traitements thermique jusqu'à 900°C.

→ La deuxième partie a été destinée à la caractérisation de nos échantillons, par deux méthodes d'analyses à savoir : DRX et FTIR

Les résultats de la caractérisation des poudres conclusions suivantes :

La méthode de préparation de la matière influe énormément les résultats obtenus ; cela veut dire que le choix de la méthode (par traitement thermique ou synthétique (sol-gel et précipitation) peut jouer un rôle décisif sur les paramètres structuraux du matériau final.

Le spectre infrarouge illustre la formation de toutes les liaisons chimiques de l'hydroxyapatite telles que les bandes P-O, O-H et C-O des groupements de calcium et des phosphates, ce qui caractérise la structure de l'hydroxyapatite et indique la formation de la phase d'HAP dans tous les échantillons traité thermiquement à 900°C.

Les diagrammes d'HAP calcinée à 900 °C issu des trois méthodes indiquent presque les mêmes pics, qui identifier belle et bien la même structure de l'hydroxyapatite

Mais le diagramme de rayons X de la troisième méthode (par précipitation), indique la présence d'une autre phase ( $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>).

La taille des grains d'HAP des trois méthodes sont presque semblable

# **Annexe**

## **Annexe : Exemple d'application de l'hydroxyapatite**

### **Revêtement de l'acier inoxydable par une couche d'hydroxyapatite :**

#### **III.1. Introduction :**

L'utilisation de l'hydroxyapatite dans le revêtement des matériaux d'implant est l'une des applications courantes et innovante dans le domaine médical.

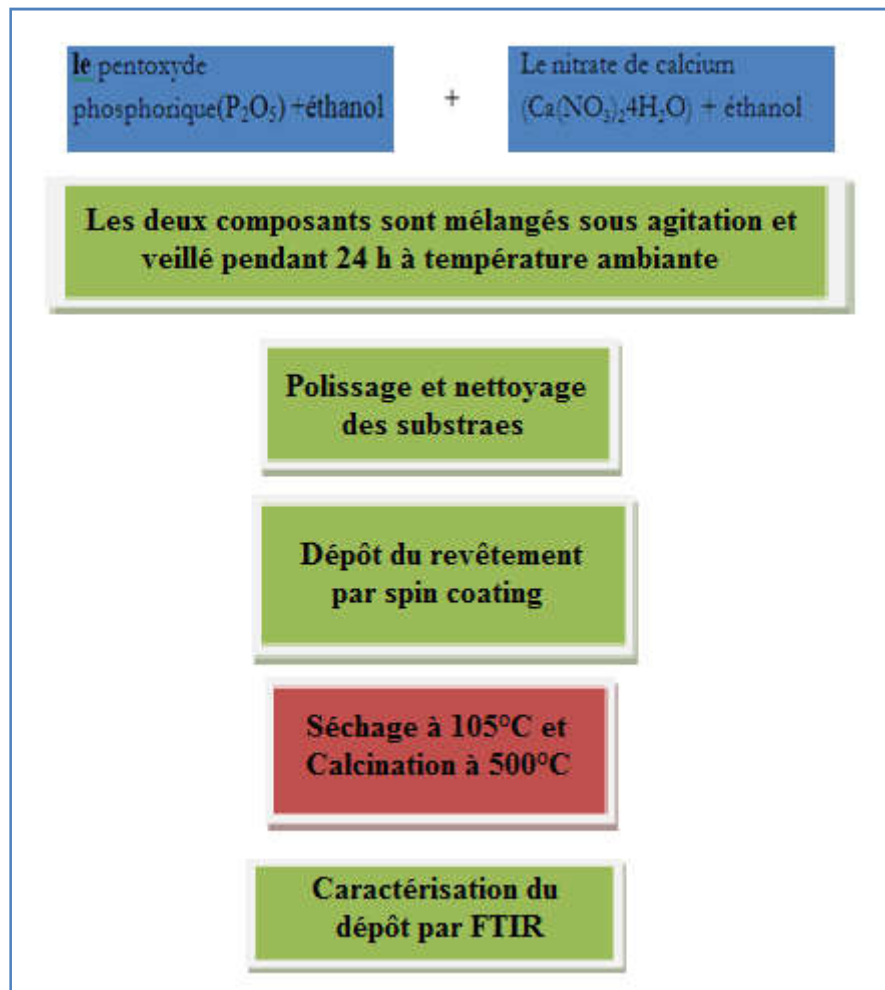
En effet, l'hydroxyapatite (HAp) contrairement à de nombreux autres matériaux,. Elles sont utilisées en orthopédie comme substituts osseux, sous forme dense, soit comme revêtement d'autres matériaux, l'intégration des implants métalliques au tissu hôte peut ainsi être améliorée par application d'hydroxyapatite, le recouvrement par de l'hydroxyapatite d'un implant métallique permet ainsi d'établir une liaison directe avec le tissu osseux sans apparition de tissu fibreux. [1]

La fonction première des recouvrements pour les implants est d'établir une barrière protectrice entre le métal et l'environnement biologique, afin d'éliminer tout problème engendré par les phénomènes de corrosion. Les recouvrements ont aussi pour objectif de créer des surfaces ayant des caractéristiques spécifiques (biocompatibilité). [2]

Le recouvrement par le procédé sol-gel est une des techniques de fabrication de revêtements existantes la plus répondeuse, c'est la raison pour laquelle nous avons suivi les étapes mentionnées sur la Figure III.1 pour mettre en évidence une des applications de l'hydroxyapatite. Pour ce faire nous avons procédé de la manière suivante :

- Choix de substrat pour déposer la couche.
- Traitements de surface (polissage, nettoyage, séchage).
- Préparation de solution.
- Recouvrements de surface avec une solution d'hydroxyapatite.
- Traitement thermique.

- Caractérisation des surfaces de substrat par FTIR



**Figures III.1 :** schéma de la procédure de dépôt de couche sol gel.

### III.2. Procédure expérimentale :

#### III.2.1. Choix du substrat

Le substrat destiné à la réalisation de dépôt d’hydroxyapatite par le procédé sol- gel est une plaque d’acier inoxydable de 6 mm d’épaisseur, de type 304, sa composition chimique est représenté sur le tableau 01

**Tableau 01 :** La composition chimique de l’acier inoxydable 304.

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Pb	Ti	Fe
----------	---	----	----	---	---	----	----	----	----	----

<b>Mass (%)</b>	0.07	1.00	2.00	0.045	0.015	17-19.5	-	8-10.5	-	Balance
-----------------	------	------	------	-------	-------	---------	---	--------	---	---------

,

### III.2.2. Préparation des substrats

Les échantillons de l'acier inoxydable 304, destinés au dépôt ont une forme rectangulaire, de surface (20 x 10) mm<sup>2</sup>, ont été découpés à partir d'une plaque de 6mm d'épaisseur.

Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, Les substrats doivent être dépourvus de rayures, de graisses et d'impuretés comme la poussière. C'est la raison pour laquelle que nous avons adopté les étapes de préparation suivantes :

### III.2.3. Polissage des substrats

Pour éliminer les rayures et les imperfections de la surface de nos échantillons, un polissage mécanique à l'aide du papier abrasif a été employé afin d'avoir une surface miroir. Figure III.2.



**Figure III.2 :** Etat de surface avant et après polissage.

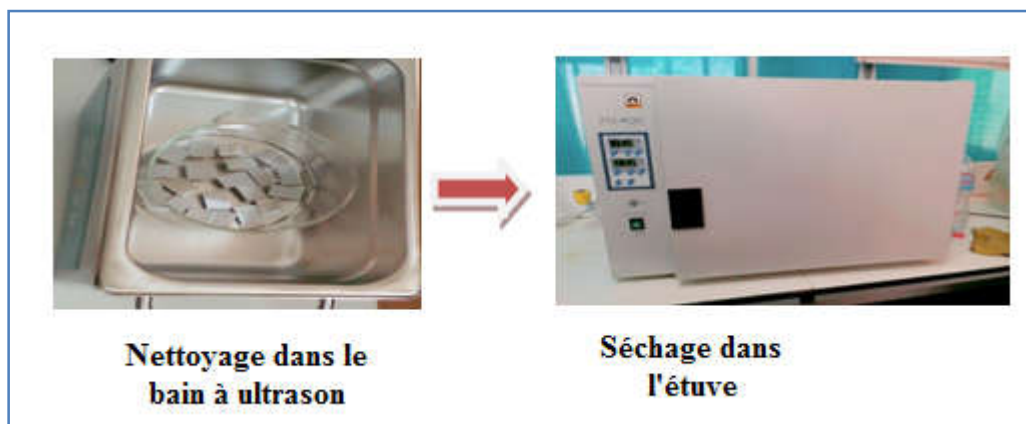
### III.2.4. Nettoyage des substrats

Afin de décontaminer les surfaces de nos échantillons de toutes salissures, les plaques sont immergées dans l'eau distillée puis l'acétone dans un bain à ultrasons (à une



fréquence de 18 KHz) à la température ambiante, puis séché dans l'étuve de la manière suivante : Figure III.3.

- 1) Premier rinçage dans de l'eau distillée durant 10 min.
- 2) Dégraissage avec de l'acétone, durant 15 min.
- 3) Trempage dans un troisième bain d'eau distillée durant 15 minutes.
- 4) Séchage des plaques dans l'étuve à une température de 150°C durant 30 min, le séchage doit être le plus rapide possible, car l'eau a tendance à absorber les particules présentes dans l'air ambiant et à les redéposer en surface.



**Figure III.3 :** Nettoyage et séchage des substrats.

### **III.2.5. Préparation de la solution :**

Les étapes de préparation de la solution à déposer par la méthode sol-gel ont été détaillées dans le chapitre II.

Pour déposer une couche d'hydroxyapatite (HAP), sur l'acier inoxydable poli et nettoyé nous avons utilisé le procédé de recouvrement sol-gel. Ce dernier regroupe deux techniques de recouvrements qui sont le "dip-coating" et le "spin-coating".

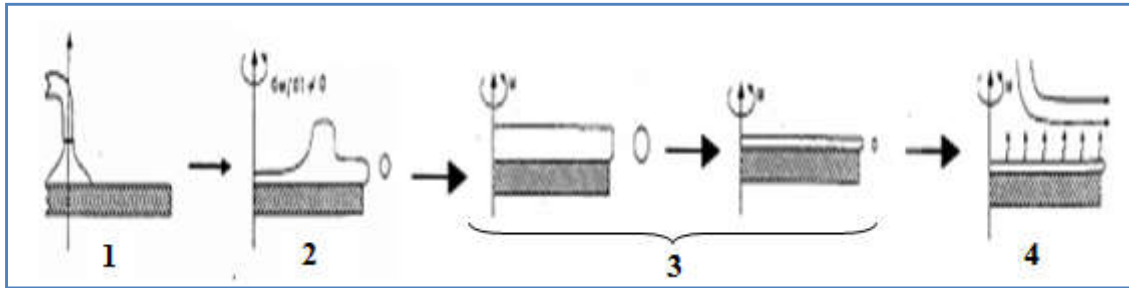
La technique choisie dans ce travail c'est le spin coating :

### **III.2.6. Le mécanisme du dépôt par la méthode Spin coating (centrifugation) :**

Cette méthode de dépôt comporte quatre étapes schématisées sur la Figure III.4.

- 1) le dépôt de la solution sur le substrat.

- 2) le début de la rotation : l'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support.
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film.



**Figure III.4 :** Revêtements par méthode Spin coating (centrifugation) :

### III.2.7 .Procédure de dépôt de couche de HAP sur l'acier :

Après la préparation des substrats et la solution à déposer; nous avons réalisé les étapes suivantes : Figure III.5.

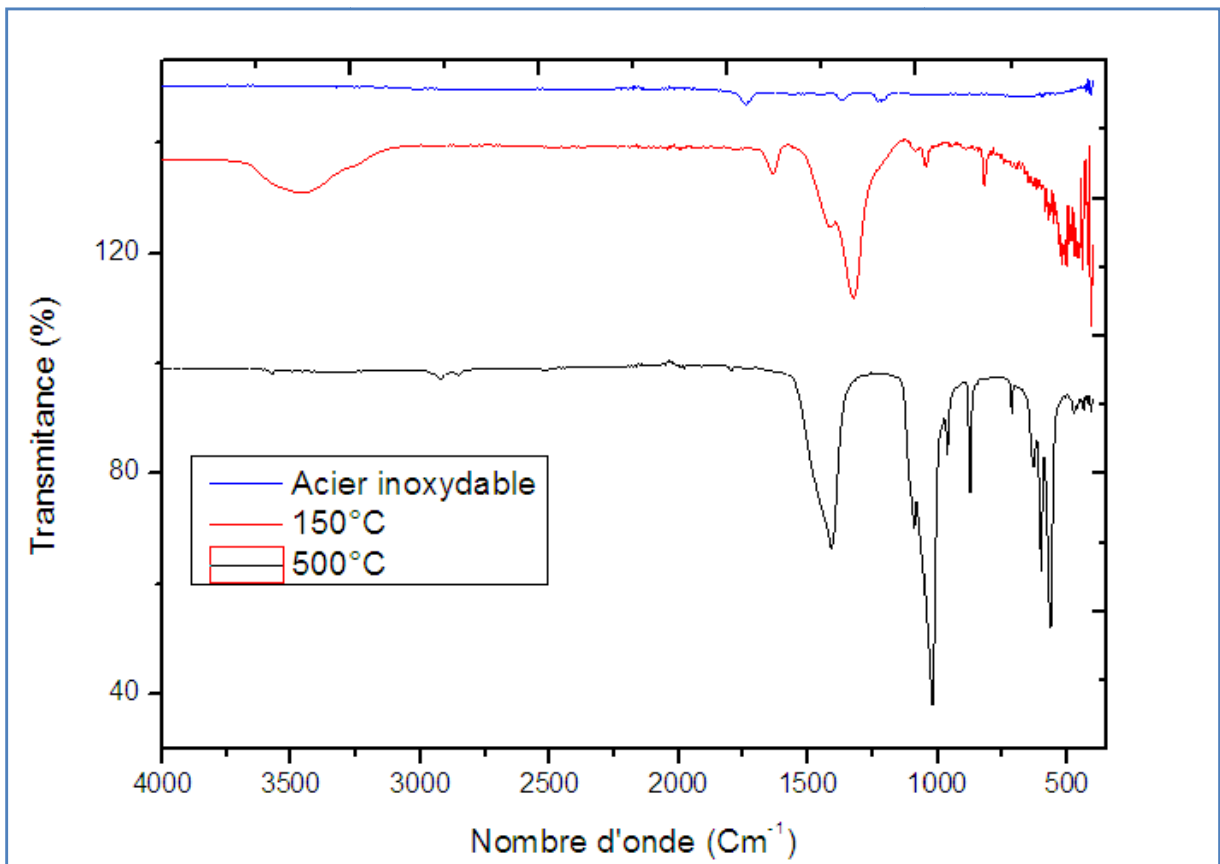
1. Remplir la pipette par la solution préparée suivant le procédé (Sol-gel)
2. Placez le substrat après le nettoyage ou cœur d'un appareil spin coating.
3. Verser la solution goutte à goutte sur le substrat de l'acier inoxydable à l'aide de la pipette
4. Fermer l'appareil et cliquer sur le bouton de démarrage. L'appareil spin coating tourne à une vitesse de centrifugation : 2000 tr par 30 s
5. Enlever l'échantillon et poser le à l'intérieur de l'étuve pour le séchage à 150°C pendant 10 min.
6. Ces étapes ont été répétées trois fois pour avoir une épaisseur excellente de revêtement.
7. Calciner les plaques revêtu et séché dans un four à 500°C pendant 60 min avec une vitesse de chauffage de 5°C/min.

Donc on a une couche sur l'acier inoxydable. Les mêmes étapes sont suivies jusqu'à ce qu'un plus grand nombre de couches minces formées soient obtenues.



**Figure III.5 :** les étapes de dépôt d'une couche d'HAP sur l'acier inox.

### III.2.8.Caractérisation de ce revêtement par FTIR :



**Figure III.6 :** spectre d' infrarouge de acier inoxydable sans et avec revêtement.

La figure III.6 montre le spectre infrarouge de l'acier inoxydable sans revêtement, où on remarque deux bandes d'absorption de carbone à 1750, 1250°C.

En revanche le spectre infrarouge de l'acier inoxydable avec le revêtement séché à 150°C indique les bandes suivantes :

- ✓ Groupe d'hydroxyle OH<sup>-</sup> à l'intervalle 3700-3350 cm<sup>-1</sup>
- ✓ Une bande d'absorption de nitrate de calcium à 1700 cm<sup>-1</sup>
- ✓ Une bande d'absorption de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> à 1000 cm<sup>-1</sup>

La lecture du spectre FTIR nous a permis de conclure que l'hydroxyapatite n'est pas encore formée à ce stade de l'expérience : après séchage à 150°C.

En revanche l'analyse d'un revêtement par FTIR après traitement thermique à 500°C, montre des bandes d'absorption caractéristiques de l'hydroxyapatite :

- ✚ OH<sup>-</sup> à 3585 cm<sup>-1</sup> et 650 cm<sup>-1</sup>(libre) et à 2902 et 1760 cm<sup>-1</sup>(eau moléculaire ou d'adsorption).
- ✚ PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> à 600, 515, et 494, 1135, 1015 cm<sup>-1</sup>.
- ✚ NO<sub>3</sub> à 1383 cm<sup>-1</sup>.
- ✚ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> à 1494,870 cm<sup>-1</sup>.

Toutes les bandes d'absorption apparaissant dans ce spectre correspondent à ce qui était précédemment mentionné dans la spectroscopie infrarouge de l'hydroxyapatite. Et pour cela, nous pouvons dire qu'une couche mince d'HAp a été formée sur la surface de l'acier inoxydable.

Remarque :

- ❖ Compte tenu des contraintes de temps, l'analyse infrarouge de cette couche mince est tout ce que nous avons pu faire.

## Name and formula

Reference code: 01-086-0740

Mineral name: Hydroxyapatite  
Compound name: Calcium Phosphate Hydroxide  
ICSD name: Calcium Phosphate Hydroxide

Empirical formula:  $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$   
Chemical formula:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

## Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal  
Space group: P63/m  
Space group number: 176

a (Å): 9,3520  
b (Å): 9,3520  
c (Å): 6,8820  
Alpha (°): 90, 0000  
Beta (°): 90, 0000  
Gamma (°): 120, 0000

## Subfields and quality

Subfiles: Corrosion  
ICSD Pattern  
Inorganic  
Mineral  
Pharmaceutical

Quality: Calculated (C)

## References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: Tomita, K., Kawano, M., Shiraki, K., Otsuka, H., *J. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **91**, 11, (1996)

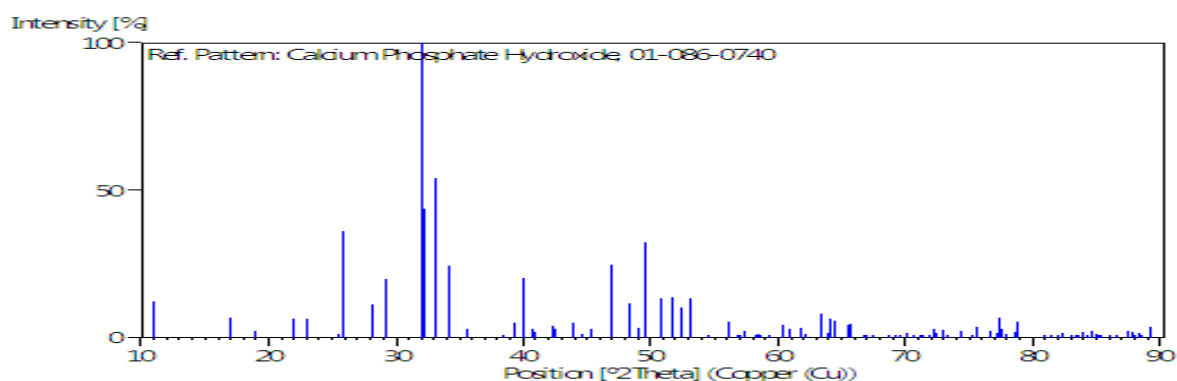
## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8,09907	10,915	12,5
2	1	0	1	5,24437	16,892	6,9
3	1	1	0	4,67600	18,964	2,2

4	2	0	0	4,04953	21,931	6,6
5	1	1	1	3,86769	22,976	6,4
6	2	0	1	3,49014	25,501	1,4
7	0	0	2	3,44100	25,872	36,1
8	1	0	2	3,16701	28,154	11,2
9	2	1	0	3,06116	29,149	19,8
10	2	1	1	2,79695	31,973	100,0
11	1	1	2	2,77146	32,275	43,7
12	3	0	0	2,69969	33,157	54,3
13	2	0	2	2,62219	34,167	24,5
14	3	0	1	2,51323	35,697	3,1
15	2	2	0	2,33800	38,473	0,2
16	2	1	2	2,28712	39,364	5,1
17	1	3	0	2,24628	40,110	20,3
18	2	2	1	2,21374	40,726	3,0
19	1	0	3	2,20717	40,852	1,9
20	1	3	1	2,13541	42,290	4,1
21	3	0	2	2,12400	42,528	2,9
22	1	1	3	2,05951	43,928	5,2
23	4	0	0	2,02477	44,722	1,3
24	2	0	3	1,99599	45,402	3,2
25	2	2	2	1,93385	46,947	24,8
26	1	3	2	1,88097	48,350	11,6
27	2	3	0	1,85805	48,985	3,3
28	2	1	3	1,83574	49,620	32,3
29	2	3	1	1,79382	50,861	13,4
30	1	4	0	1,76736	51,679	13,9
31	4	0	2	1,74507	52,388	10,2
32	0	0	4	1,72050	53,195	13,5
33	1	0	4	1,68295	54,479	0,4
34	3	2	2	1,63493	56,218	5,4
35	5	0	0	1,61981	56,790	0,2
36	1	1	4	1,61467	56,988	0,6
37	3	1	3	1,60496	57,364	2,5
38	2	0	4	1,58351	58,215	0,1
39	5	0	1	1,57673	58,490	1,2
40	4	1	2	1,57212	58,678	0,8
41	3	3	0	1,55867	59,234	0,3
42	2	4	0	1,53058	60,434	4,3
43	3	3	1	1,52017	60,891	3,0
44	1	2	4	1,49984	61,806	3,3
45	2	4	1	1,49408	62,071	1,2
46	5	0	2	1,46555	63,418	8,3
47	5	1	0	1,45464	63,950	1,7
48	3	0	4	1,45091	64,134	6,4
49	3	2	3	1,44385	64,485	5,8
50	5	1	1	1,42319	65,537	4,4
51	3	3	2	1,41980	65,714	4,6
52	4	1	3	1,40004	66,761	0,7
53	4	2	2	1,39847	66,846	0,8

54	2	2	4	1,38573	67,543	0,1
55	1	3	4	1,36588	68,660	0,4
56	1	0	5	1,35694	69,176	0,1
57	6	0	0	1,34984	69,593	0,2
58	1	5	2	1,33984	70,188	1,6
59	4	3	0	1,33148	70,694	0,2
60	6	0	1	1,32319	71,204	0,2
61	1	1	5	1,32039	71,378	0,2
62	4	0	4	1,31109	71,963	0,5
63	4	3	1	1,30724	72,209	2,9
64	2	0	5	1,30318	72,469	1,5
65	5	2	0	1,29689	72,877	2,7
66	3	3	3	1,28923	73,380	0,3
67	5	2	1	1,27446	74,373	1,7
68	2	4	3	1,27320	74,459	2,3
69	2	3	4	1,26241	75,205	0,7
70	2	1	5	1,25534	75,703	3,7
71	3	4	2	1,24176	76,680	2,3
72	6	1	0	1,23510	77,170	1,7
73	1	4	4	1,23281	77,340	6,9
74	5	1	3	1,22848	77,663	3,0
75	3	0	5	1,22623	77,833	1,4
76	6	1	1	1,21567	78,639	1,9
77	2	5	2	1,21356	78,802	5,4
78	2	2	5	1,18612	80,997	0,3
79	5	0	4	1,17937	81,558	0,4
80	3	1	5	1,17360	82,045	0,4
81	4	4	0	1,16900	82,438	1,7
82	1	6	2	1,16248	83,002	0,4
83	7	0	0	1,15701	83,483	0,3
84	3	3	4	1,15513	83,649	0,4
85	4	3	3	1,15156	83,967	2,1
86	0	0	6	1,14700	84,378	1,1
87	2	4	4	1,14356	84,691	2,5
88	5	3	1	1,14100	84,925	1,4
89	4	0	5	1,13830	85,174	0,2
90	1	0	6	1,13567	85,418	0,5
91	5	2	3	1,12896	86,049	0,9
92	2	6	0	1,12314	86,604	0,2
93	1	1	6	1,11398	87,495	2,3
94	5	1	4	1,11082	87,808	2,1
95	2	6	1	1,10847	88,042	1,0
96	2	3	5	1,10600	88,290	1,8
97	2	0	6	1,10359	88,533	1,0
98	5	3	2	1,09668	89,239	3,6

**Stick Patte :**



## **Name and formula**

Reference code:	00-009-0169
Mineral name:	Whitlockite, syn
Compound name:	Calcium Phosphate
PDF index name:	Calcium Phosphate
Empirical formula:	$\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$
Chemical formula:	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

## **Crystallographic parameters**

Crystal system:	Rhombohedra
Space group:	R-3c
Space group number:	167
a (Å):	10,4290
b (Å):	10,4290
c (Å):	37,3800
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	3,07
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	3,12
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	3520,91
Z:	21,00
RIR:	-

## **Subfiles and quality**

Subfiles:	Common Phase
	Corrosion
	Educational pattern
	Forensic
	Inorganic



Quality: Mineral  
Indexed (I)

### **Comments**

Color: Colorless, white, gray, yellow  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Color: Colorless, white, gray, yellow  
Optical Data: A=1.626, B=1.629, Sign=-  
Sample Source or Locality: Sample obtained by heating a commercial sample  
Structures: Nearly isostructural with cerite  
Additional Patterns: Validated by calculated pattern 00-042-0577  
Additional Patterns: See ICSD 6191 (PDF 01-070-2065).

### **References**

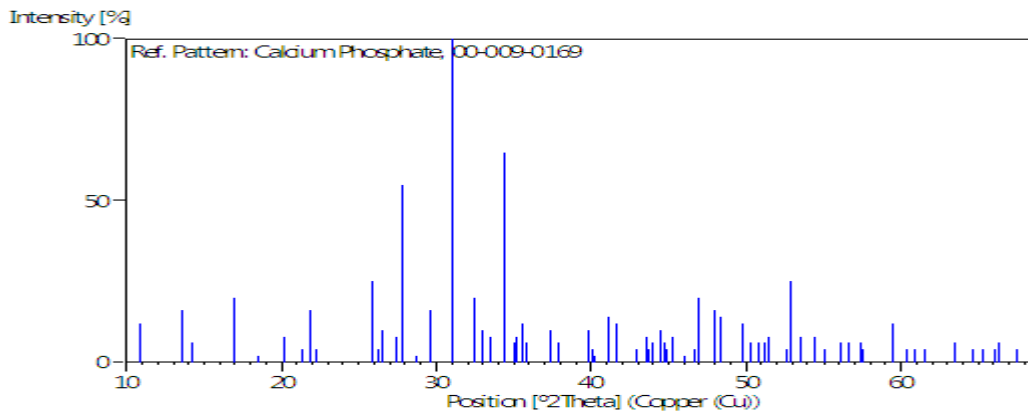
Primary reference: de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands., *ICDD Grant-in-Aid*, (1957)  
Structure: Calvo, C., Gopal, R., *Am. Mineral.*, **60**, 120, (1975)  
Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, **II**, 684, (1951)

### **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	8,15000	10,847	12,0
2	1	0	4	6,49000	13,633	16,0
3	0	0	6	6,22000	14,228	6,0
4	1	1	0	5,21000	17,005	20,0
5	1	1	3	4,80000	18,469	2,0
6	2	0	2	4,39000	20,212	8,0
7	0	1	8	4,15000	21,394	4,0
8	0	2	4	4,06000	21,874	16,0
9	1	1	6	4,00000	22,206	4,0
10	1	0	10	3,45000	25,803	25,0
11	2	1	1	3,40000	26,189	4,0
12	1	2	2	3,36000	26,507	10,0
13	1	1	9	3,25000	27,421	8,0
14	2	1	4	3,21000	27,769	55,0
15	1	2	5	3,11000	28,681	2,0
16	3	0	0	3,01000	29,655	16,0
17	0	2	10	2,88000	31,027	100,0
18	1	2	8	2,75700	32,449	20,0
19	3	0	6	2,71000	33,027	10,0
20	1	1	12	2,67400	33,485	8,0
21	2	2	0	2,60700	34,372	65,0
22	0	1	14	2,56200	34,995	6,0
23	2	2	3	2,55300	35,122	8,0
24	2	1	10	2,52000	35,598	12,0
25	1	3	1	2,49900	35,907	6,0
26	1	2	11	2,40700	37,329	10,0
27	3	1	5	2,37500	37,851	6,0
28	1	0	16	2,26300	39,801	10,0
29	1	1	15	2,24900	40,059	4,0
30	0	4	2	2,24100	40,209	2,0
31	4	0	4	2,19500	41,089	14,0
32	3	0	12	2,16500	41,685	12,0

33	1	2	14	2,10300	42,974	4,0
34	0	0	18	2,07600	43,561	8,0
35	3	2	1	2,06800	43,738	4,0
36	2	3	2	2,06100	43,894	6,0
37	0	4	8	2,03300	44,531	10,0
38	3	2	4	2,02300	44,763	6,0
39	3	1	11	2,01700	44,903	4,0
40	2	2	12	2,00000	45,306	8,0
41	4	1	0	1,97000	46,035	2,0
42	4	1	3	1,94600	46,636	4,0
43	4	0	10	1,93300	46,969	20,0
44	2	3	8	1,89500	47,969	16,0
45	4	1	6	1,87900	48,404	14,0
46	0	1	20	1,83000	49,787	12,0
47	3	2	10	1,81200	50,315	6,0
48	5	0	2	1,79800	50,735	6,0
49	4	1	9	1,78100	51,254	6,0
50	0	5	4	1,77400	51,471	8,0
51	3	3	0	1,73800	52,618	4,0
52	2	0	20	1,72800	52,946	25,0
53	3	0	18	1,71100	53,514	8,0
54	5	0	8	1,68500	54,407	8,0
55	4	1	12	1,66500	55,116	4,0
56	2	3	14	1,63700	56,141	6,0
57	2	2	18	1,62500	56,593	6,0
58	4	2	8	1,60300	57,441	6,0
59	5	1	4	1,60000	57,559	4,0
60	5	1	7	1,55200	59,515	12,0
61	1	5	8	1,53200	60,372	4,0
62	2	1	22	1,52000	60,899	4,0
63	6	0	0	1,50500	61,571	4,0
64	1	5	11	1,46500	63,445	6,0
65	0	4	20	1,44000	64,678	4,0
66	0	5	16	1,42900	65,238	4,0
67	3	4	8	1,41400	66,017	4,0
68	5	2	6	1,40900	66,282	6,0
69	1	5	14	1,38700	67,473	4,0

## Stick Pattern



[1] : A. Bigi, N. Nicoli-Aldini, B. Bracci, B. Zavan, E. Boanini, F. Sbaiz, S. Panzavolta, G. Zorzato, R. Giardino, A. Facchini, G. Abatangelo, R. Cortivo, In vitro culture of mesenchymal cells onto nanocrystalline hydroxyapatite-coated Ti13Nb13Zr alloy, J. Biomed. Mater. Res. A82 (2007) 213–221.

[2] : I: DEMNATI, Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux. 2011.



## ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تحضير و مقارنة مساحيق هيدروكسيباتيت بواسطة ثلاث طرق مختلفة : عظم البقر (HAp-n)، طريقة الترسيب (HAp-p) ، وطريقة هلام -سائل (HAp-s). تم تحليل المساحيق المعدة بواسطة الأشعة السينية (DRX) والأشعة تحت الحمراء (FTIR) بينت مخططات الأشعة السينية لمسحوق الهيدروكسيباتيت المعالج حراريا عند 900 درجة مئوية المعد من عظم البقر (HAp-n) و بطريقة سائل- هلام (HAp-s) أنها تتكون من نفس المركب و بنس البنية البلورية. أما فيما يتعلق بطيف انعراج الأشعة السينية للطريقة الترسيب، بالمقارنة مع المركبات السابقة لوحظ وجود مركب جديد ( $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) بالإضافة إلى الهيدروكسيباتيت الذي تم تشكيله في المساحيق الأخرى .

الكلمات المفتاحية : هيدروكسيباتيت عظم البقر ، قشور البيض ، هلام-سائل، الترسيب.

## Résumer:

L'objectif de ce travail consiste à préparer des poudres d'hydroxyapatite par trois méthodes différentes : l'os bovin (HAp-n), par précipitation (HAp-p), par sol-gel (HAp-s). Les poudres préparées ont été caractérisées par deux méthodes d'analyses : (DRX) et (FTIR). Les diagrammes d'HAp-s et d'HAp-n calcinée à 900 °C ont les mêmes pics. Cela signifie qu'ils ont la même structure d'hydroxyapatite et la même cristallisation. En ce qui concerne les spectres du diagramme de la troisième méthode (par précipitation), indique la présence d'une autre phase ( $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) à coté de l'hydroxyapatite détecté dans les deux méthodes précédentes.

**Mots-clés:** Hydroxyapatite, l'os bovin, les coquilles d'œufs, Sol-gel, précipitation.