



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

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des sciences de la matière  
Filière de Chimie

Spécialité Chimie pharmaceutique

Présenté et soutenu par :  
**ABIR BEN ZATTA & AMINA BEGHOURA**

---

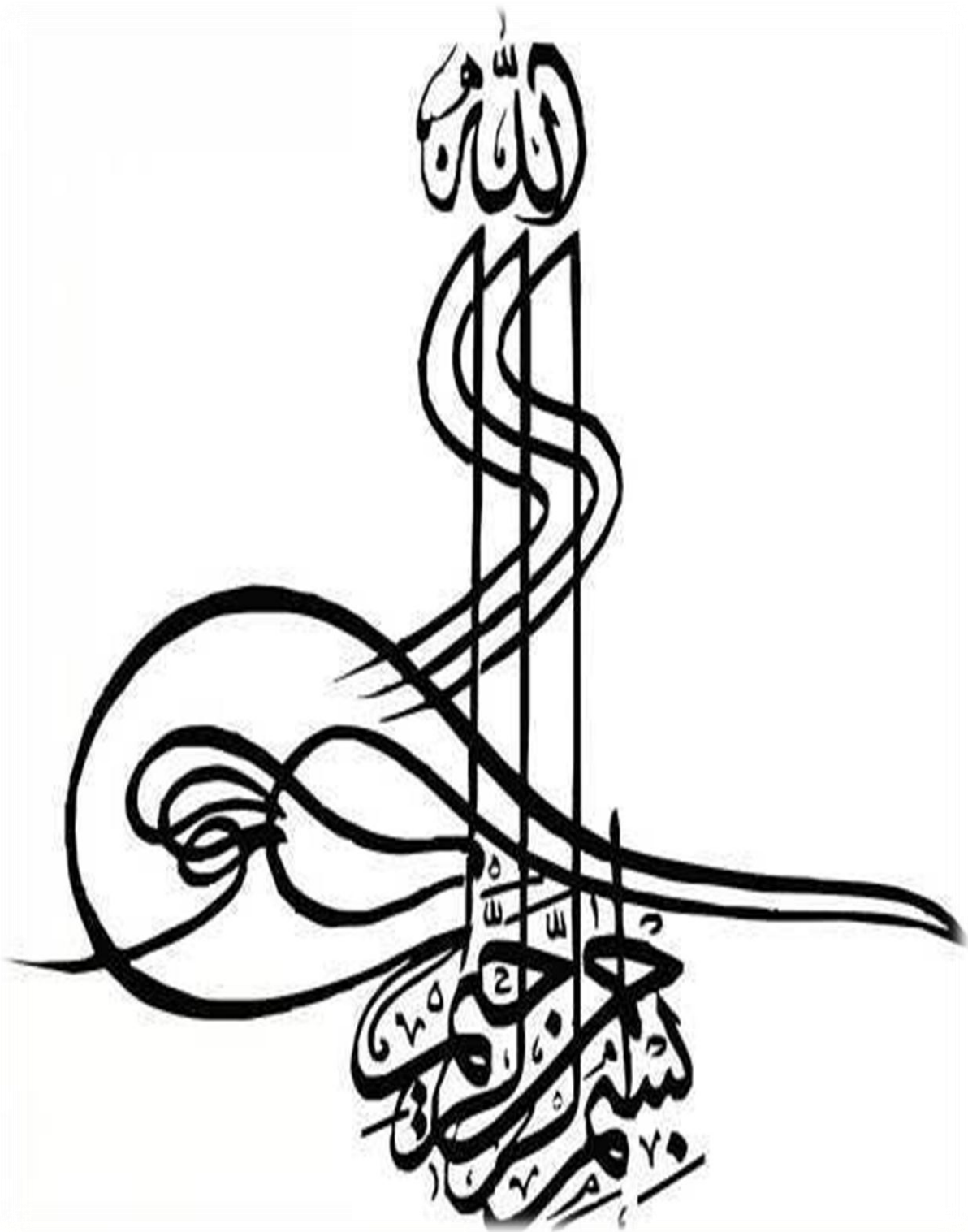
*Etude physico-chimique comparative entre  
l'hydroxyapatite élaboré à partir des  
précurseurs naturel et synthétique*

---

## Jury :

Dr	KRIBAA OUM KALTOUM	MCA	Université de Biskra	Encadreur
Dr	FERHATI SAMIHA	MAA	Université de Biskra	Président
Dr	FETTAH ASSMA	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020-2021



## **Remerciement**

*Après avoir rendu grâce à DIEU tout puissant qui*

*Nous a donné le courage, la volonté, la patience et la santé durant toutes ces années d'étude et que grâce à lui ce travail a peut-être réalisé.*

*Les travaux de ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire de chimie-physique de la faculté des sciences de la matière de la faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie de l'université de Biskra.*

*Nos remerciements en premier lieu Dr. Kribaa Oum Keltoum, qui nous encadré tout au long de notre mémoire. Nous sommes entièrement reconnaissants des compétences et des encouragements que nous a été transmis pendant notre travail. Plus particulièrement, Merci pour votre patience durant cette année, votre gentillesse, votre aide précieuse et votre écoute permanente. Vous avez accepté de présider la soutenance de ce mémoire.*

*Je voudrais également exprimer ma reconnaissance aux membres de notre jury de mémoire qui ont accepté d'évaluer notre travail :*

**M<sup>ME</sup> FETIAH ASSMA**

**M<sup>ME</sup> FERHATI SAMIHA**

*Enfin, nous adressons nos sincères remerciements à tout le personnel du laboratoire, particulièrement M<sup>me</sup> Ben machiche Hayat, pour nous soutenir, et fournir le matériel dont nous avons besoin pour ce travail de recherche.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce présent travail :0*

*À Mes chers parent, leurs prières pour moi ont été un pont vers mon succès, je prie dieu de les protéger pour moi et de prolonger leur vie.*

*À mes frères et sœurs ainsi à toute ma famille.*

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

*À tous mes amis, et groupe de chimie pharmaceutique MASTER 2*

*Amina & Abir*



## *Résumé*

L'hydroxyapatite (HAP), de formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  est parmi les principales biocéramiques utilisées en orthopédie et odontologie grâce à sa formule chimique très proche à celle de la phase minérale du tissu osseux. L'objectif visé dans ce travail consiste à préparer la poudre d'hydroxyapatite par différents précurseurs (naturels et synthétique). Nous avons procédé à l'élaboration de l'hydroxyapatite par la méthode de double décompositions, le précurseur naturel utilisé est l'Hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  synthétisé à partir de coquille d'œuf, et le précurseur synthétique est Hydroxyde de calcium de laboratoire, La poudre préparée a été caractérisées par les techniques: diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et caractérisation physique par mesure de la densité de la solution solide élaboré.

**Mots-clés :** L'hydroxyapatite, biocéramiques, tissu osseux, double décompositions, coquille d'œuf

# *Liste de la figure*

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I.1	Les différentes échelles d'organisation de l'os naturel.	5
I. 2	Schéma de la dynamique du remodelage osseux.	7
II.1	Surfaces d'un cristal d'Hydroxyapatite	12
II.2	Projection sur le plan de base (001) de la maille de L'Hydroxyapatite selon Yong.	13
II.3	quelque source de hydroxyapatite naturelle	15
II.4	synthèse de l'hydroxyapatite par méthode Hydrothermale	17
II.5	méthode sol-gel.	17
II.6	méthode par précipité.	19
II.7	Implants dentaires.	19
II.8	joint artificiel.	20
II.9	Mise en place d'une cale en Hydroxyapatite, après Ostéome tibiale.	20
III.1	Condition de Bragg, principe de diffraction de rayons X	25
III.2	l'appareille de l'infrarouge.	26
III.3	Synthèse de CaO à partir de la coquille d'œuf.	28
III.4	Organigramme des étapes de préparation de HAP.	32
IV.1	Diffractionogramme de l'hydroxyapatite synthétique.	35
IV.2	Diffractionogramme de l'hydroxyapatite Naturel.	36
IV .3	le spectre IR de la poudre CaOH naturel.	37
IV.4	le spectre d'infrarouge de CaOH synthétique.	38
IV.5	le spectre IR de la poudre d'hydroxyapatite préparé par source Natural.	39
IV.6	Spectre IR de la poudre hydroxyapatite synthétique.	39
IV.7	spectres IR de Ca(OH) <sub>2</sub> naturelle et synthétique.	40
IV.8	spectres IR de HAP naturelle et synthétique.	40

# *Liste des tableaux*

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>III.1</b>	Les produits chimiques utilisés.	27
<b>IV.1</b>	Calcul de densité avant et après calcination et frittage des pastilles	34

# *Liste des abréviations*

**HAP** : Hydroxyapatite

**MEC** : la matrice extracellulaire.

**BMU** : unité multicellulaire de base.

**A/W** : l'apatite/wolastonite.

**PE-HA** : polyéthylène-hydroxapatite.

**Ca/P** : calcium sur phosphore.

**TCP** : Phosphates tricalciques.

**TCP b** : Le phosphate tricalcique béta.

**Sr/Ca** : le rapport strontium sur calcium.

**IR-TF**: Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.

**IR**: Infrarouge.

**DRX**: Diffraction des rayons X.



# Sommaire

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE ..... 01

Références bibliographiques

## PARTIE 01 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### **Chapitre I : Généralités Sur Les Biomatériaux**

**I.1.le système osseux** ..... 04

**I.1.1.** La structure et les propriétés de l'os..... 04

**I.1.2.**Composition de l'os naturel..... 04

**I.1.3.**Les cellules osseuses..... 05

**I.1.3.1.** Les cellules ostéoblastiques..... 05

**I.1.3.2.** Les ostéoclastes..... 06

**I.1.4.**Le remodelage osseux..... 06

**I.2.Les biomatériaux** ..... 07

**I.2.1.**Introduction..... 07

**I.2.2.**Propriétés des biomatériaux..... 08

**I.2.2.1.**La biocompatibilité ..... 08

**I.2.2.2.**La propriété de bioactivité ..... 08

**I.2.3.**Les biomatériaux céramiques ..... 09

**I.2.3.1.** Les biomatériaux céramiques inertes..... 09

**I.2.3.2.** Les biomatériaux céramiques résorbables..... 09

**I.2.3.3.** Céramiques bioactives..... 09

**I.2.4.**Phosphates de calcium..... 10

Références bibliographiques

### **Chapitre II : L'hydroxyapatite**

**II.1.** Hydroxyapatite (HAP)..... 12

**II.2.** Structure de l'Hydroxyapatite..... 12

**II.3.** Propriétés de L'Hydroxyapatite..... 13

**II.3.1.** Stabilité thermique..... 13

<b>II.3.2. Stabilité chimique.....</b>	<b>14</b>
<b>II.3.3. Solubilité de l'hydroxyapatite.....</b>	<b>14</b>
<b>II.4. Méthode d'élaboration :.....</b>	<b>15</b>
<b>II.4.1. Hydroxyapatite naturelle.....</b>	<b>15</b>
<b>II.4.2. Hydroxyapatite synthétique .....</b>	<b>16</b>
<b>II.4.2.1. Synthèse par voie solide (sèche) .....</b>	<b>16</b>
<b>II.4.2.2. Méthode hydrothermale.....</b>	<b>16</b>
<b>II.4.2.3. Méthode sole-gel .....</b>	<b>17</b>
<b>II.4. 2.4. Méthodes par précipitation .....</b>	<b>18</b>
<b>II.5. Domaines d'application (HAp).....</b>	<b>19</b>
<b>II.5.1. Applications médicales .....</b>	<b>19</b>
<b>II.5.2. Applications en archéologie et climato-paléontologie .....</b>	<b>21</b>
<b>II.5.3. Autres application chimique .....</b>	<b>21</b>
<b>II.5.4. Applications dans le domaine de traitement de l'eau .....</b>	<b>21</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

## **PARTIE 02 : PARTIE EXPERIMENTALE**

### **Chapitre III : Méthodes de synthèses et techniques de caractérisations**

<b>III.1.Les techniques de caractérisations.....</b>	<b>24</b>
<b>III.1.1.Mesure de la densité d'une solution solide.....</b>	<b>24</b>
<b>III .1.2.Diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>24</b>
<b>III .1.3.Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IR-TF).....</b>	<b>25</b>
<b>III.2. La méthode de synthèse .....</b>	<b>26</b>
<b>III.2.1.Matériels.....</b>	<b>26</b>
<b>III.2.2.Réactifs chimiques.....</b>	<b>27</b>
<b>III.2.3.Mode opératoire.....</b>	<b>27</b>

#### **Références bibliographiques**

### **Chapitre IV : Interprétation des résultats expérimentaux**

<b>IV.1. Caractérisation physique par mesure de densité .....</b>	<b>34</b>
<b>IV.2. Diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>35</b>
<b>IV.3. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IR-TF).....</b>	<b>37</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>41</b>

#### **Résumé**

**ملخص**

**Abstract**

**Annexe**

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Reproduire un organe biologique tel que le tissu osseux n'est pas chose aisée que ce soit du point de vue de sa composition chimique ou encore de son métabolisme. Dans certaines pathologies (congénitales, traumatiques, infectieuses...), le processus naturel de restauration de l'os peut être mis en échec. Pour permettre à l'organisme un meilleur remodelage du tissu osseux altéré, la médecine actuelle emploie de plus en plus des substituts synthétiques.<sup>[1]</sup>

Au cours des trois dernières décennies, le processus de préparation de composés phosphatés pour le calcium et l'étude des propriétés physiques de produit chimique est d'une grande importance en raison de ses diverses utilisations médicales, car il est inclus dans la chirurgie orthopédique et dentaire et est classé .Ces composés font partie des composés biochimiques en raison de leurs caractéristiques: biocompatible, activité bioactif et capacité à former des liaisons avec l'os qui dépend principalement de la cécité au phosphate de calcium:( HA, TCP:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ ).

(HAP de formule :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) est largement utilisé dans les opérations de réparation, de remplissage et d'allongement, et de reconstruction du tissu vital endommagé, Il possède une composition chimique étroitement liée de l'endommagé, de la composition chimique du tissu minéralisant des vertébrés et du révélateur minéral de l'os.<sup>[2]</sup>

La préparation de l'hydroxyapatite est l'un des sujets très important à l'heure actuelle en termes d'économie et d'application. Il est préparé soit à partir d'os et de corail, soit en laboratoire ; session de réactions chimiques et de plusieurs manières, nous les mentionnons : Méthode hydrothermale ; Méthode sol-gel ; Méthode par précipitation...etc.

Ainsi, le processus de préparation est basé sur les ressources biodisponibilité naturelle pure à faible cout économique l'un des facteurs importants pour préparer l'HAP à partir d'une source d'origine biologique naturelle (coquille d'œuf de poule) qui contient une grande quantité de  $\text{CaCO}_3$ , qui sera extraite et transformée en acétate de calcium, sera utilisée dans les zones ; il est appliqué en chirurgie buccale et maxillo-faciale et est économiquement avantageux en fournissant des coupes étrangères et environnementales en éliminant le pelage les œufs.<sup>[3]</sup>

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

L'objectif de notre travail est de synthétiser l'hydroxyapatite à partir des précurseurs naturel et synthétique, ensuite, nous comparons le comportement structural des matériaux élaborés par l'utilisation des techniques de caractérisation structural telle que la diffraction des rayons X, la spectroscopie IRTF et physique telle que la mesure de densité avant et après traitement thermique.

Ce mémoire est structuré en deux parties, '' théorique' 'et'' expérimentale'', chaque partie est divisée en deux chapitres différents :

- La première partie est divisée en deux chapitres, le premier est une étude générale sur les biomatériaux.
- Le deuxième chapitre présente une étude sur l'hydroxyapatite, leur structure, propriétés, méthode de synthèses ...
- Le troisième chapitre sera consacré aux méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse de l'hydroxyapatite et un aperçu sur les techniques de caractérisation utilisé au sein de laboratoire de chimie : DRX et FTIR.
- Le quatrième 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.

## Références

---

### Références bibliographiques

- [1] Antoine BOYER ; « synthèse, caractérisation et évaluation biologique d'apatites phosphocalciques carbo-silicatees » ; THÈSE Docteur de Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne ; (2014) p1.
- [2] Guzman Vazquez. C, Pina Barba.C, Munguia.N. Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes, JUNIO, Mexico (2005) .p.284
- [3] Dr. Mounzer Asaad ,Dr. Nizar Ghannam ,Dr. Ali Khali, « The chemical compound hydroxyapatite preparation depending on the peel chicken eggs as a natural resource to be used medically » ;Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies -Basic Sciences Series Vol. (38) No. (6) (2016).

PARTIE 01

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

# Chapitre I

## Généralités sur les biomatériaux

---

*Le squelette est la partie principale du corps humain, où il peut arriver des fissures ou des ruptures à lui, le domaine des biomatériaux distingué par la conception et le développement de nouveaux matériaux qui doivent former des liens chimiques avec le tissu osseux, donc ce chapitre présente un rappel sur le système osseux, en plus des généralités sur les biomatériaux de substitution osseuse.*



## **I.1. Le système osseux**

### **I.1.1. La structure et les propriétés de l'os**

Le système osseux forme une charpente où s'assemblent les organes du corps. Il assure notamment :

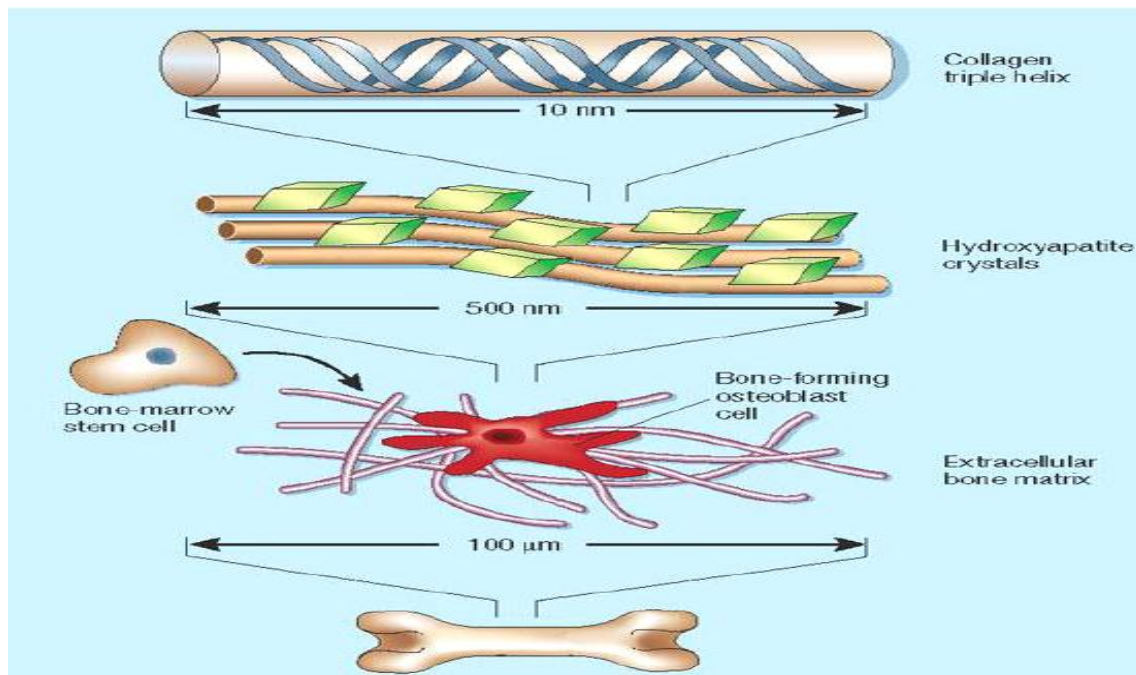
- Le soutien aux organes mous du corps.
- Le mouvement en servant de points d'attache aux muscles.
- Le stockage d'ions calcium et phosphore dans la structure même de l'os (le squelette Renferme 99% du calcium de l'organisme).
- La protection des organes internes : le crâne et la colonne vertébrale protègent le Cerveau et la moelle épinière, la cage thoracique protège le cœur et les poumons et le Bassin protège les organes de la reproduction.
- La formation des globules rouges dans les cavités de certains os <sup>[1]</sup>.

### **I.1.2. Composition de l'os naturel**

L'os naturel est approximativement composé de 67% de phase minérale, 21% de phase organique et 12% d'eau <sup>[2]</sup>

-La partie minérale de l'os est essentiellement constituée de phosphate de calcium dont la composition chimique est proche de l'hydroxyapatite phosphocalcique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Le tissu calcifié peut se définir comme une apatite mal cristallisée, déficiente en calcium et partiellement substituée par des ions hydrogénophosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) et carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) <sup>[3]</sup>, Une des formules chimiques de la partie minérale de l'os proposée dans la littérature est la suivante <sup>[4]</sup> :  $\text{Ca}_{8,3}(\text{PO}_4)_{4,7}(\text{HPO}_4, \text{CO}_3)_{1,3}(\text{CO}_3, \text{OH})_{0,3}$

-La matrice organique est composée à 90% de collagène principalement de type I, Il s'agit de la protéine la plus abondante du corps humain. Le collagène est une protéine fibreuse, rigide, qui une fois superposée, agglomérée et agencée parallèlement les unes aux autres, assure l'élasticité et la résistance à la traction du tissu osseux <sup>[5]</sup>.



**Figure I.1 :** Les différentes échelles d'organisation de l'os naturel. [6]

### I .1.3. Les cellules osseuses

On distingue deux catégories de cellules osseuses : les cellules ostéoformatrices (cellules bordantes, ostéoblastes et ostéocytes), et les cellules ostéorésorbantes (ostéoclastes). Les ostéoblastes, les ostéoclastes et les cellules bordantes de l'os se retrouvent à la surface des tissus osseux, alors que les ostéocytes sont intégrés à l'intérieur de la matrice osseuse

#### I .1.3. 1. Les cellules ostéoblastiques

Les cellules de la lignée ostéoblastique sont issues de cellules souches non spécialisées dérivées du mésenchyme. Ces cellules souches se multiplient par mitose et conduisent à la formation des pré-ostéoblastes, cellules allongées situées au contact des ostéoblastes matures. Elles peuvent se différencier en ostéoblastes dont la fonction est, d'une part, de synthétiser les constituants organiques de la matrice extracellulaire (MEC) et, d'autre part, d'initier la calcification. L'ostéoblaste mature est une cellule mononucléée de 20 à 50 μm de diamètre, alignée perpendiculairement le long de la matrice osseuse qu'elle synthétise. Après déposition de la MEC par les ostéoblastes, trois possibilités sont envisageables [7] :

- A mesure que les ostéoblastes s'entourent de MEC, ils restent prisonniers de leurs sécrétions et se transforment en ostéocytes. Ces cellules fusiformes sont les principales cellules du tissu osseux constitué. Elles sont reliées entre elles et avec les cellules de la surface osseuse par

des extensions de la membrane cytoplasmique. Elles maintiennent les activités cellulaires quotidiennes du tissu osseux, par exemple ses échanges de nutriments et de déchets avec le sang.

- D'autres ostéoblastes deviennent progressivement aplatis et forment une couche de cellules bordantes tapissant les surfaces osseuses, leur activité métabolique est alors très réduite.
- Enfin, les ostéoblastes peuvent mourir par mort programmée du cellulaire « apoptose ».

Les ostéocytes sont les cellules les plus abondantes dans l'os, ils représentent 95% de toutes les cellules osseuses. Ils communiquent entre eux et avec les autres cellules (cellules bordantes, ostéoblastes et ostéoclastes) par inter digitations formant un réseau dense de canalicule dans la matrice osseuse. Ce réseau fonctionnel permet de « sentir » les tensions mécaniques appliquées sur les os et de sécréter les différents facteurs qui vont activer ou inhiber les ostéoblastes et les cellules bordantes. Ces senseurs du stress mécanique sont donc importants pour le maintien de la structure osseuse en détectant aussi les microlésions et en coordonnant un remodelage osseux ciblé. <sup>[8]</sup>

### **I .1.3.2. Les ostéoclastes**

Les ostéoclastes De l'os sont, avec les odontoclastes de la dentine, les seules cellules Capables de résorber la matrice extracellulaire. Ce sont des cellules volumineuses (50 à100 µm), et polynucléaires (4 à 20 noyaux), d'origine hématopoïétique <sup>[9]</sup>. La fraction minérale se dissout par un abaissement local du pH au 9 voisinage de 5, dû à la libération extracellulaire des protons sous l'action d'anhydrase carbonique. La dégradation de la matrice organique se réalise par clivage enzymatique <sup>[10, 11,12]</sup>

### **I .1.4. Le remodelage osseux**

Le tissu osseux doit permettre la formation adaptée du squelette durant la croissance, la conservation de ses propriétés mécaniques et leur adaptation aux contraintes, la réparation des fractures et la mise à disposition du calcium qu'il stocke. Pour assurer toutes ces fonctions, l'os est en perpétuel renouvellement : le remodelage osseux; De l'os ancien est détruit ou résorbé par les ostéoclastes et remplacé grâce aux ostéoblastes par de l'os nouveau. Par an, environ 10% de l'os du squelette adulte est renouvelé. Ce remodelage a lieu dans une structure définie appelée unité multicellulaire de base (BMU) ayant pour dimension 1 à 2 mm de long et 0,2 à 0,4 mm de large. A tout moment, un million de ces unités sont actives chez l'adulte. Les acteurs principaux du remodelage osseux sont les cellules ostéoclastes et

ostéoblastes qui agissent de façon concertée dans l'espace et le temps. Ce renouvellement se divise en plusieurs étapes : une phase d'activation suivie d'une phase de résorption puis de réversion et enfin une phase de formation. La durée de la phase de résorption est comprise entre une et deux semaines tandis que la phase de formation s'étale sur environ deux mois et demi. Ce cycle de remodelage osseux est illustré par la figure I.2. [13]

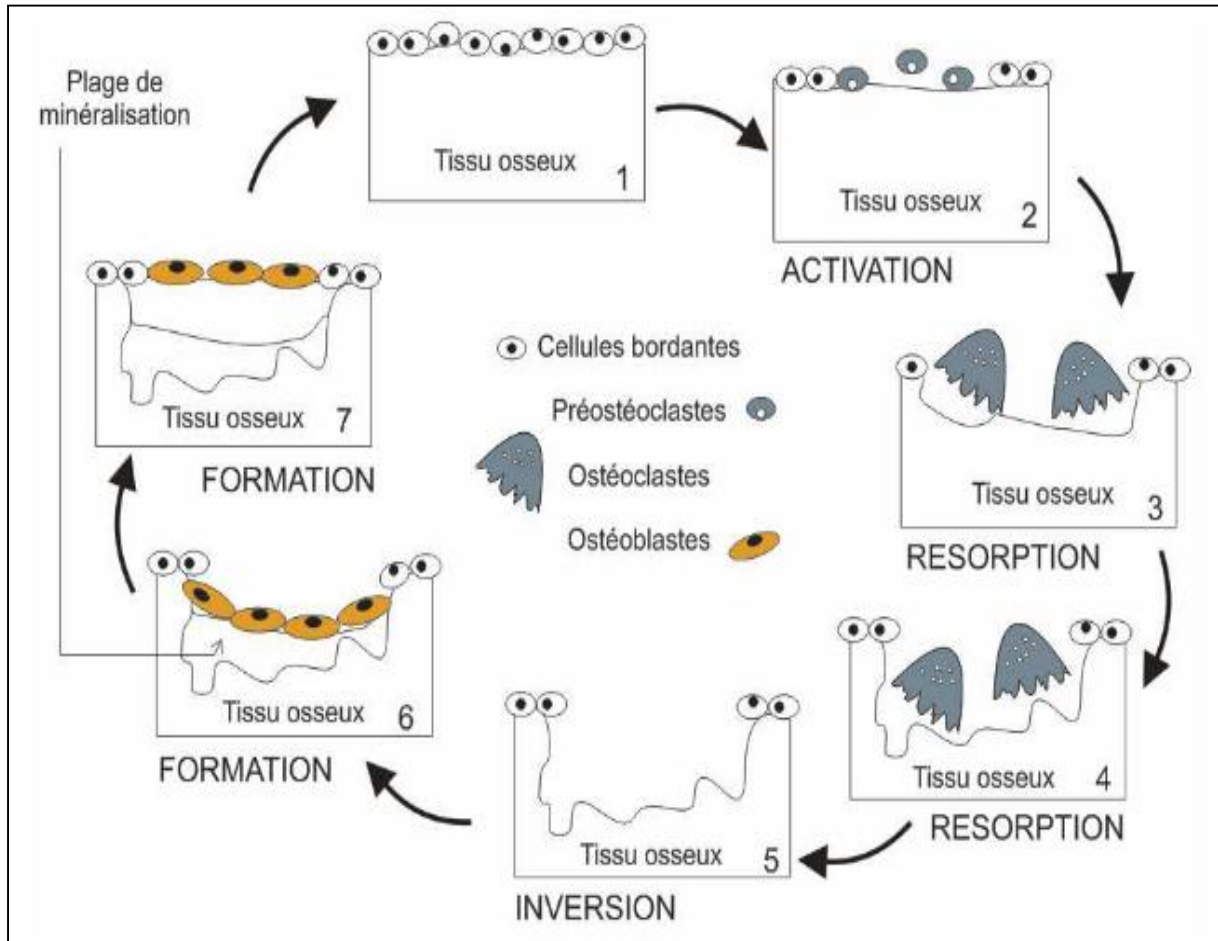


Figure I.2 : Schéma de la dynamique du remodelage osseux. [13]

## I. 2.les biomatériaux

### I.2.1. Introduction

Un biomatériau est défini comme : **“Un matériau non vivant utilisé et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques”**.

Les Biomatériaux recouvrent une grande variété d'applications biomédicales puisqu'ils peuvent être à la fois des matériaux de réparation des lésions tissulaires, des matériaux implantables et être constitutifs de systèmes d'assistance extra corporelle.

L'objectif de leur développement est de permettre la fabrication de dispositifs d'assistance corporelle capables de suppléer les fonctions des organes lésés. Ils ne se définissent donc pas par une nature particulière mais par l'usage auquel on les destine : ils regroupent aussi bien des matériaux issus du génie de l'homme (métaux, alliages métalliques, céramiques, matières plastiques) que des matériaux d'origine naturelle (collagène et cellulose), mais aussi des matériaux d'un nouveau type associant un des matériaux précités à une matrice biologique<sup>[14]</sup>.

## **I.2.2. Propriétés des biomatériaux**

### **I.2.2.1. La biocompatibilité :**

Actuellement, en médecine, la biocompatibilité des implants est une condition indispensable à leur usage. La biocompatibilité peut être définie par « la capacité d'un biomatériau à induire une réponse appropriée de l'hôte dans une application spécifique » Elle est caractéristique de l'endommagement que pourrait provoquer l'implant sur les tissus l'avoisnants<sup>16</sup>. Si les cellules ne sont pas endommagées par le biomatériau ou par des produits libérés par la corrosion ou le frottement, le matériau est considéré comme compatible avec l'organisme<sup>[15]</sup>.

### **I.2.2.2. La propriété de bioactivité :**

La bioactivité a été défini de la manière suivante : un matériau bioactif induit une réponse biologique spécifique à l'interface, ce qui le conduit à former un lien avec les tissus. Un matériau bioactif crée donc un environnement compatible à la croissance de l'os (ostéogenèse) avec le développement d'une interface minérale qui joue le rôle d'un lien naturel entre les matériaux vivant et non vivant. Ce concept a été étendu pour inclure un grand nombre de matériaux bioactifs avec une large gamme de vitesse de liaison et d'épaisseur de la couche de liaison inter faciale. Ils incluent des verres bioactifs tels que le bio verre 45S5, des vitrocéramiques bioactives telles que l'apatite/wolastonite (A/W), des céramiques denses en phosphate de calcium tels que l'hydroxyapatite synthétique (HAP), des composites bioactifs, comme un mélange polyéthylène-hydroxapatite (PE-HA), et une série de matériaux bioactifs de revêtements<sup>[16]</sup>.

### **I.2.3. Les biomatériaux céramiques**

Une famille très importante pour la médecine est celle des matériaux biocéramiques. Leur variété de structures, de compositions, de propriétés de surface et de porosité permettent une large gamme d'utilisations en dépit de leurs propriétés mécaniques souvent faibles. Selon leurs réactivités vis-à-vis du corps humain, les biocéramiques peuvent être classées en 3 catégories : bioinertes, bioactives en surface et bio résorbables. <sup>[17,18]</sup>

#### **I.2.3.1. Les biomatériaux céramiques inertes :**

Leur inertie par rapport aux tissus environnants leur confère une biocompatibilité empêchant le rejet (pas de risque d'infection, de réaction immunitaire ou inflammatoire). Ces céramiques ne sont pas solubles dans le milieu physiologique et par conséquent stables dans le temps. La liaison développée entre le substitut et le tissu osseux se fait par accroche mécanique via une fine capsule fibreuse située autour de l'implant. Les deux céramiques les plus utilisées dans ce domaine sont l'alumine  $Al_2O_3$  et la zircone  $ZrO_2$ . Leur champ d'applications principal est le remplacement articulaire, et plus particulièrement la prothèse de hanche.

#### **I.2.3.2. Les biomatériaux céramiques résorbables**

Comme leur nom l'indique, la solubilité des matériaux biorésorbables est très importante. En fait, leur dégradation dans l'organisme est totale. Le phosphate tricalcique bêta ( $Ca_3(PO_4)_2$  b, TCP b) est le représentant le plus connu. Cependant, à cause de sa résorbabilité totale et rapide, il est souvent associé à un autre matériau, l'hydroxyapatite (HA). Enfin, le sulfate de calcium ( $CaSO_4$ ) ou plâtre de Paris (forme hydratée du sulfate de calcium,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) est intégré dans cette catégorie du fait d'une analogie d'utilisation et de comportement in vivo avec le TCP b <sup>[19,20]</sup>.

#### **I.2.3.3. Céramiques bioactives**

Ces céramiques ont été développées afin que leurs caractéristiques chimiques tendent vers celles de l'OS, autrement dit, elles doivent présenter une composition chimique la plus proche possible de celles de l'os naturel. Des travaux récents ont montré que les matériaux céramiques et les verres à base de phosphore et de calcium présentent une excellente bioactive. En effet, de structures et de rapport calcium sur phosphore (Ca/P) comparables à ceux de la matière osseuse (l'os contient 60 à 70 % d'hydroxyapatite), les céramiques

hydroxyapatites (HAP) et phosphates tricalciques (TCP) de formules chimiques respectives :  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  et  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  sont essentiellement utilisés comme revêtements d'épaisseurs proches. Ce revêtement a pour rôle de faciliter l'incorporation de la prothèse dans le tissu humain sans ciment. Il est à noter cependant que les prothèses particulièrement métalliques, sont souvent assemblées à l'os par des ciments polymères (PMMA) <sup>[21]</sup>.

#### **I.2.4. Phosphates de calcium**

La plupart des études menées sur les apatites ont porté leur plus grand intérêt aux phosphates de calcium, en raison notamment de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline, permettant diverses substitutions de cations et/ou d'anions. En effet, les phosphates de calcium ont souvent une forte capacité d'immobiliser des ions, quand elles sont mises en contact de solutions aqueuses <sup>[22]</sup>.

Ils forment une famille de composés chimiques de structures et de compositions variables, ils peuvent apparaître sous différentes formes : hydratés, hydroxydes ou anhydres <sup>[23]</sup>

Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico - chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, de la structure cristallographique et de la surface spécifique. Ainsi, en fonction du rapport molaire Ca/P. <sup>[24]</sup>

## Références bibliographiques

---

### Références bibliographiques

- [1] H. Petite, *Medecine/ sciences*, Vol. 18 (2002), pp. 995- 1002.
- [2] G. Chomette, M. Auriol, *Ency. Med. Chir., Stomatologie et odontologie*, Editions: Techniques, Paris (1992).
- [3] Holden J. L., Clement J. G. et Phakey P. "Age and temperature related changes to the ultra-structure and composition of human bone mineral." *Journal of Bone and Mineral Research* **10** (1995). 1400-1409.
- [4] Elliot J. C. *studies Inorganic chemistry*, 1st Edition, "Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates", (1994) 18
- [5] Ruhé, P.Q., Wolke, J., Spauwen, P, Jansen, J. *Calcium Phosphate Ceramics for Bone Tissue Engineering*. In J. Bronzino, ed. *Tissue Engineering and Artificial Organs*.CRC Press, (2006) p38.
- [6]Taton, T.A. *Nanotechnology: Boning up on biology Nature*. 412 (2001) 491–492
- [7] Yamaguchi A. Komori T. et SudaT."Regulation of osteoblast differentiation mediated by bone morphogenetic proteins, hedgehogs, and Cbfa1." *Endocrine Reviews* **21**(2000). 393-411.
- [8] Clarke, B. *Normal bone anatomy and physiology. Clinical Journal of the American Society of Nephrology*. 3 Suppl 3,(2008) S131–139
- [9] Raisz, L.G. *Pathogenesis of osteoporosis: concepts, conflicts, and prospects*.*Journal of Clinical Investigation*. 115(12), (2005) 3318–3325
- [10] A. Stevens ET J.S. Lowe, « *Histologie* », Edition: Pradel, Paris (1992)
- [11] C.V. Gay and W.J. Mueller, *Science*, Vol. 183(1974), pp. 432-434
- [12] D. Kuntz, P. Marie et L. Miravet, *Ency. Med. Chir., Appareil locomoteur*, Paris (1981)
- [13] C. Dupuy, G. Bréart, C. Cormier, C. L. Galès and M. C. D. Vernejoul. (2000).
- [14] Belilita Kamel, « *caractérisation optique des biomatériaux soumis a la fatigue* », mémoire de master, Université Ferhat Abbas – Sétif ;(2012) p16.



## Références bibliographiques

---

- [15] Laing P. G., Ferguso A. B., Hodge E. S. Tissue reactions in rabbit muscle exposed to metallic implants. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1: (1967), 135-149.
- [16] P. Tongnuanchan, S. Benjakul, & T. Prodpran, Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils. *Food Chemistry* 134 (2012) 1571-1579
- [17] Bongio M., Van den Beucken J.J.J.P., Leeuwenburgh S.C.G., et al, « Development of bone substitute materials: from “biocompatible” to “instructive” », *J Mater Chem*,(20)(2010), p. 8747-8759,
- [18] D. Bernache-Assolant, « Les biomatériaux », Laboratoire des matériaux céramiques et traitement de surface, (2003).
- [19] L. L. Hench, Bioceramics: From concept to clinic, *Journal of the American Ceramic Society*, (1991), 74, 1487-1510.
- [20] D. Bernache-Assolant, Les biomatériaux, Laboratoire des matériaux, Céramiques et traitement de surface, (2003).
- [21] Mr. Belghrras Mohammed Elnedhir, Comportement mécanique du ciment orthopédique sous chargement dynamique, Thèse, Univ Djillali Liabes Sidi Bel-Abbes, (2018) p54.
- [22] N. YAHIAOUI, «Etude de l’adsorption des composés phénoliques des margines d’olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif», Mémoire magistrale Université de Mouloud MAMMERI Tizi ousou, (2012).
- [23] L. EL HAMMARI. «Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffes par des molécules organiques : structure et processus d’adsorption », Thèse de doctorat, Université Mohammed V- Agdal,(2007).
- [24] O. BRITEL, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d’expériences de la synthèse : de l’hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- AGDAL (2007).

## Chapitre II

# Hydroxyapatite

---

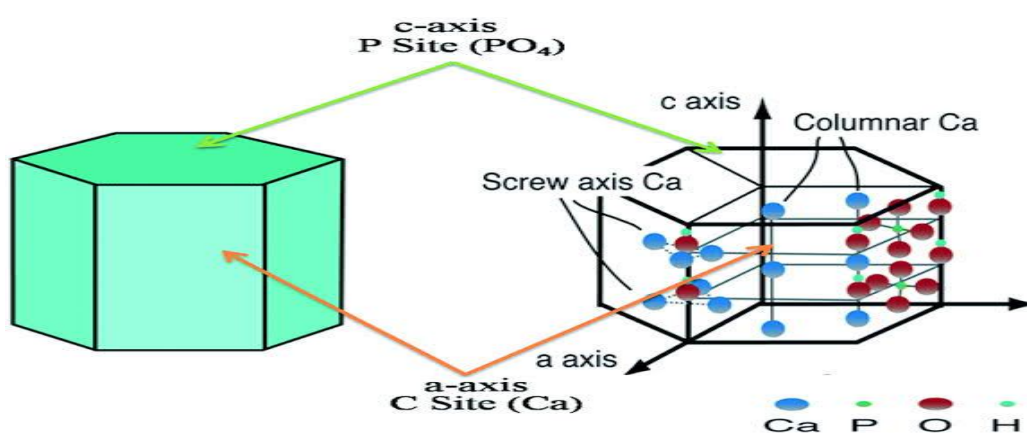
*Dans ce chapitre, nous présentons une revue de la littérature sur l'hydroxyapatite, en commençant par la présentation de l'hydroxyapatite et de ses propriétés cristallines. Ensuite, nous citons les différentes méthodes de synthèse de ce matériau et leur domaine d'application.*

## II.1. Hydroxyapatite

Les Hydroxyapatite (HAP)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie<sup>[1]</sup>. Les HAP biologiques sont les phosphates de calcium cristallins les plus fréquents<sup>[2]</sup>, premier constituant minéral des os, de l'émail dentaire et de la dentine, ils sont très modulables en terme de composition et morphologie. Les HAP synthétiques, souvent utilisées en tant que biomatériau, ont également un nombre d'applications croissantes en tant que catalyseur hétérogène pour un certain nombre de réactions organiques importantes. Afin de mieux cerner le fonctionnement de ces matériaux qui présentent souvent une réactivité basique atypique mais très intéressante en terme de conversion et de sélectivité, il faut s'intéresser aux différents paramètres (structure, substitution, stœchiométrie...) qui font de ce matériau un système singulier tant pour des applications en catalyse hétérogène que dans divers autres domaines.<sup>[3]</sup>

## II.2. Structure de l'Hydroxyapatite

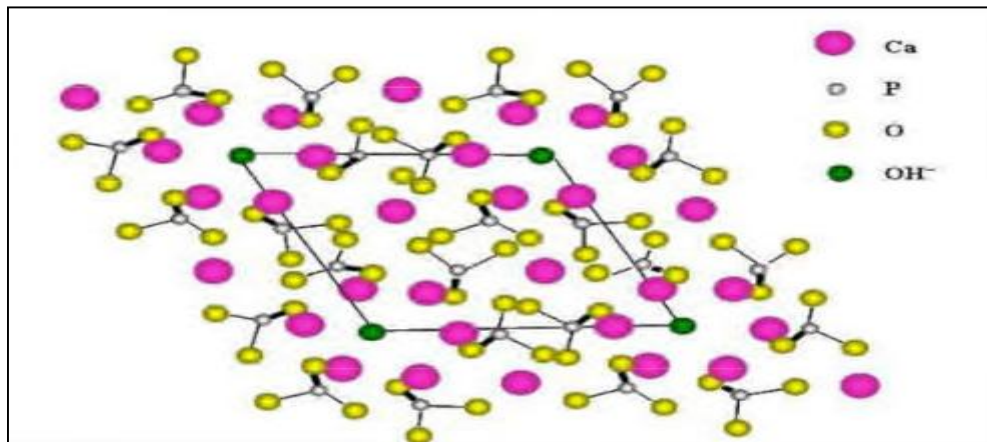
La forme apatitique la plus connue est la fluor apatite de forme idéale  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  ; Lorsque les ions fluor sont substitués par des ions  $\text{OH}^-$  dans la fluor apatite, on obtient l'Hydroxyapatite, dont la maille cristalline contient un motif  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .<sup>[4]</sup> 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  $\text{Ca}^{2+}$ <sup>[5]</sup>, représenté dans la figure 3.<sup>[6]</sup>



**Figure II.1** : Surfaces d'un cristal d'Hydroxyapatite.<sup>[6]</sup>

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. [7] La maille cristalline de l'Hydroxyapatite est représentée sur la figure



**Figure II.2** : Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'Hydroxyapatite selon Yong. [8]

Dans le premier tunnel, 4 ions calcium Ca(I) se positionnent à  $z=0$  et  $\frac{1}{2}$ . Ces cations Ca(I) sont entourés de 9 atomes d'oxygène qui forment un tunnel de diamètre de 2,5 Å environ. Le second type de tunnel, d'un diamètre de 3 à 4,5 Å contient les 6 autres cations Ca(II) qui se localisent à  $z = \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  en formant 2 triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Les ions  $\text{OH}^-$  se logent le long de cet axe. La coordination des ions Ca(II) est égale à 7. En tenant compte des sites cristallographiques du calcium, on peut donc représenter l'HAP par la formule suivante :  $[\text{Ca(I)}]_4[\text{Ca(II)}]_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . [9]

### II.3. Propriétés de l'Hydroxyapatite

Les propriétés physico-chimiques des matériaux dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration. Leurs caractéristiques physico-chimiques déterminantes sont en particulier leur surface spécifique et leur composition chimique. [10]

Parmi les facteurs qui influent sur la stabilité des apatites, nous citons en particulier la température, la pression et la composition chimique. [11]

#### II.3.1. Stabilité thermique :

Les hydroxyapatites possèdent une structure très stable, elles ne se décomposent qu'à des températures très élevées (au-delà de 1300°C) et en l'absence de vapeur d'eau. Les phosphates de calcium apatitiques se comportent différemment à haute température selon leur

composition chimique de départ. Deux méthodes d'analyse sont utilisées pour déterminer le rapport atomique Ca/P d'un composé après un traitement à haute température: La diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge. Ainsi, lors de la calcination à 900°C pour une longue durée (pendant 12h) d'un solide phosphocalcique, si le rapport atomique Ca/P est:

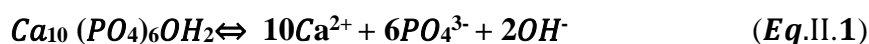
- a. Supérieur à 1,67: formation d'une HAP de rapport Ca/P=1,67 avec formation de chaux(CaO).
- b. Egal à 1,67: formation d'une HAP de rapport Ca/P=1,67 seulement. C'est-à-dire que l'HAP stœchiométrique n'est pas modifiée lors de la calcination.
- c. Compris entre 1,50 et 1,67: l'apatite non stœchiométrique se décompose en phosphate tricalcique  $\beta$  de rapport Ca/P=1,50 et en HAP de rapport Ca/P=1,67.
- d. Inférieur à 1,50: le solide se décompose en phosphate de calcium de rapport Ca/P=1 et phosphate tricalcique  $\beta$  de rapport Ca/P=1,50. <sup>[12]</sup>

### II.3.2. Stabilité chimique :

L'hydroxyapatite possède une stabilité chimique très importante, en milieux de Ph neutres et basiques, qui est liée à sa faible solubilité rétrograde : elle diminue quand la température augmente, et aux groupes fonctionnels de sa surface. Ces deux derniers sont considérés comme les principaux facteurs de rétention des métaux lourds. De plus, le réseau apatitique se restaure naturellement par accumulation d'énergie. <sup>[13]</sup>

### II.3.3. Solubilité de l'hydroxyapatite :

L'équilibre de solubilité de l'HAP s'écrit sous forme :



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation  $K_{dp}$ , appelée produit de solubilité, défini comme suit:

$$K_{dp} = [Ca^{2+}]^{10}[PO_4^{3-}]^6[OH^-]^2 = 6.62 \cdot 10^{-126} \quad (Eq.II.2)$$

La solubilité de l'HAP dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité...). Notons par exemple que la présence de carbonates dans l'HAP augmente sa solubilité tandis que la présence de fluorures la diminue. <sup>[14]</sup> La solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque le pH ou la température de précipitation augmente.

II.4. Méthode d'élaboration

L'hydroxyapatite peut être d'origine naturelle ou synthétique. Elle est préparée par plusieurs méthodes.

II.4.1. Hydroxyapatite Naturelle :

Il existe deux types de source d'apatites : une biologique comme l'os, les dents, les coquilles d'œufs, Les coquillages et une autre obtenue à partir de dépôts minéraux comme les roches de phosphate tel que le phosphate noir. [15]

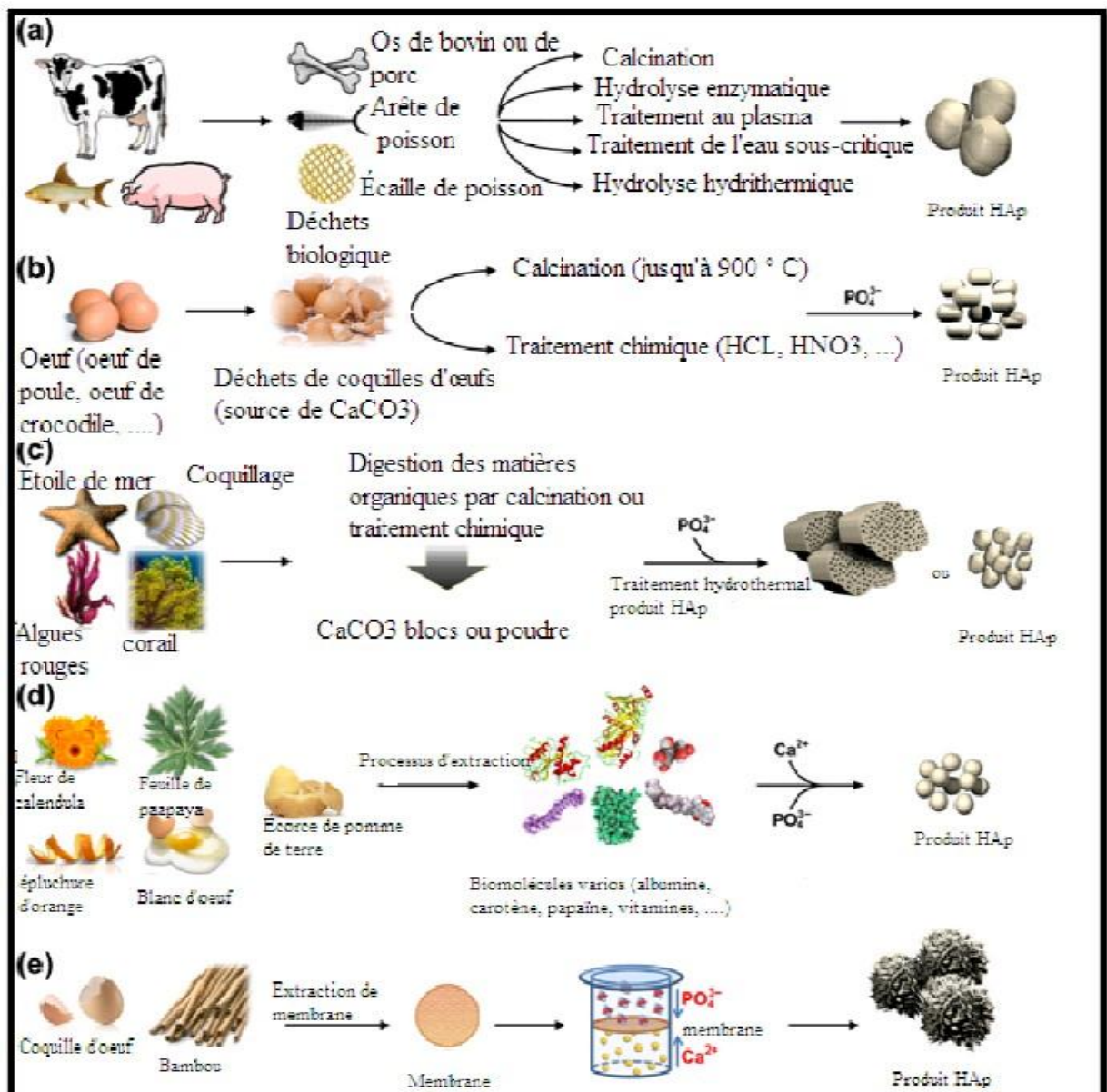


Figure II.3 : quelques source d'hydroxyapatite naturelle. [16]

(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. <sup>[16]</sup>

### **II.4.2. Hydroxyapatite Synthétique**

De nombreuses méthodes de préparation des apatites sont proposées dans la littérature. Toutefois, les différentes synthèses peuvent être classées en deux grandes catégories; la voie fait intervenir des réactions en phase solide qui requiert des températures relativement élevées et des traitements thermiques assez longs. Ce mode de synthèse permet en revanche d'obtenir des poudres stœchiométriques bien cristallisées. Par contre, la voie humide fait intervenir des réactions de précipitation en phase aqueuse. <sup>[17]</sup>

#### **II.4.2.1. Synthèse par voie solide (Sèche) :**

Cette méthode se distingue des autres car elle ne fait pas partie des méthodes de synthèse par voie humide mais par voie sèche. Le principe repose sur la calcination, généralement entre 900°C et 1100°C de réactifs solides en quantités stœchiométriques. <sup>[2]</sup> Les précurseurs utilisés peuvent être un mélange des carbonates de calcium et de TCP de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  <sup>[18]</sup>. Pour l'obtention d'une HAP pure, cette méthode n'est pas nécessairement idéale car elle demande beaucoup d'énergie (très haute température), mais elle permet en revanche d'obtenir assez facilement des composés biphasiques type TCP/HAP ou HAP/CaO ce qui permet d'obtenir des ratios  $\text{Ca}/\text{P} > 1.67$ . <sup>[2]</sup>

#### **II.4.2.2. Méthode hydrothermale :**

Elle est basée sur des réactions acido-basiques entre des phosphates de calcium à caractère acide et des phosphates de calcium à caractère basique à basse température (200°C) pendant 45h cela conduit à une phase unique qui est l'Hydroxyapatite. <sup>[19]</sup>

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



contre ion un cation possiblement insérable dans la structure apatite et qui peut avoir une influence intrinsèque sur les propriétés acido-basiques du matériau.

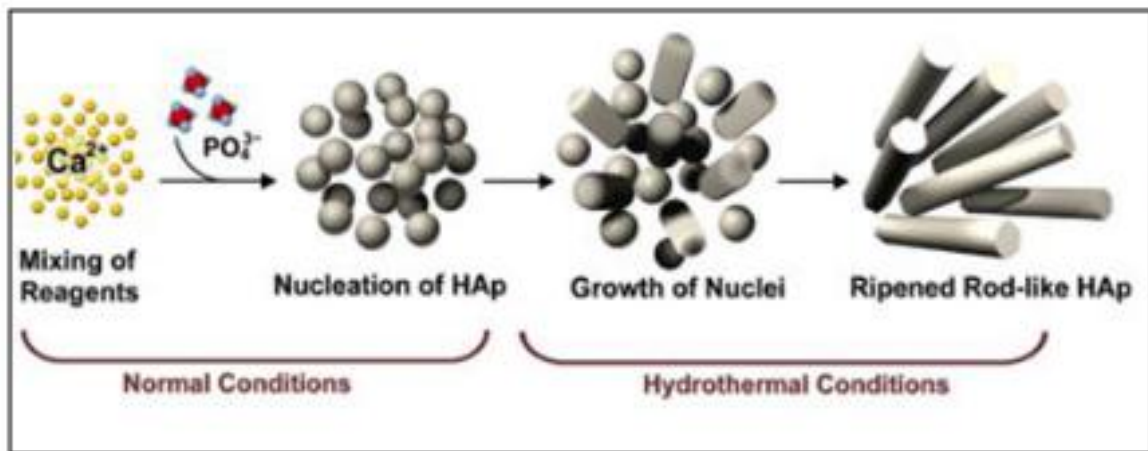


Figure II.4 : synthèse de l’hydroxyapatite par méthode Hydrothermale. [16]

II.4.2.3. Méthode sol-gel :

Le procédé sol-gel est une technique appropriée pour synthétiser des poudres de grande pureté grâce au contrôle précis des paramètres du procès. Les particules primaires ainsi obtenues sont caractérisées par des nano-dimensions. De plus, la forte réactivité de la poudre sol-gel autorise une réduction de la température du procédé, et empêche les phénomènes de dégradation lors du frittage.

La majeure limitation de ce procédé réside dans la possibilité d’hydrolyse des phosphates et le coût élevé des réactifs. [23,24]

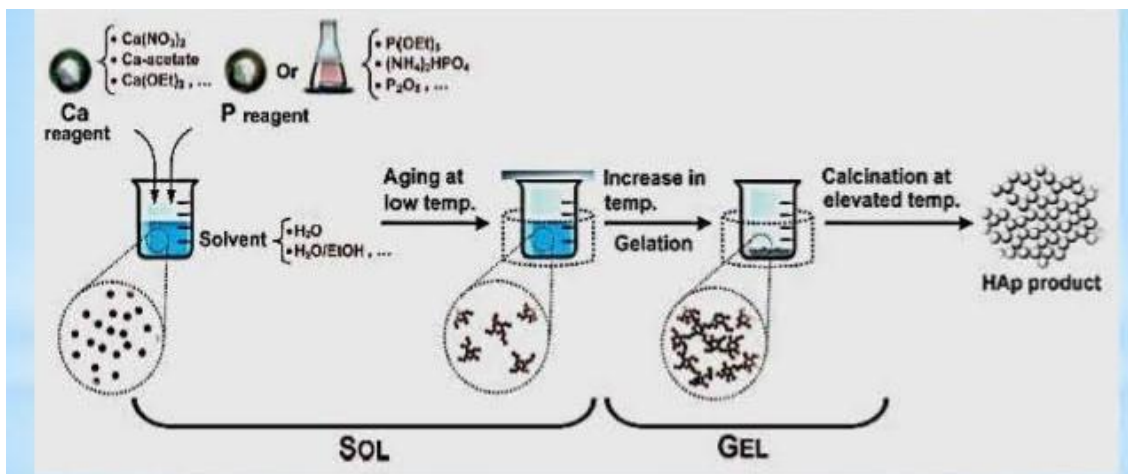


Figure II.5 : méthode sol-gel. [25]



#### II.4.2.4. Méthode par précipitation :

La méthode par précipitation est la seule ne faisant pas intervenir des hautes températures, elle permet par conséquent d'obtenir des apatites peu cristallisées présentant des surfaces spécifiques élevées. Cette méthode sévère donc être la plus adéquate à notre étude, car elle fournit des poudres modulables de point de vue de leur réactivité. [26]

Le principe général de cette méthode est d'ajouter goutte à goutte ou d'un seul coup un réactif en phase aqueuse à l'autre réactif en phase aqueuse avant de laisser le mélange, mis au pH voulu, sous agitation à une température comprise entre 25°C et 100°C généralement pendant un temps variant de 5h à 24h. [27]

Les réactifs communément utilisés peuvent être de deux types :

##### a. Premier type :

Dans le cas d'une neutralisation directe  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vont être les réactifs privilégiés et ce choix présente l'avantage de ne pas laisser de contre-ions résiduels [2] En revanche les HAP résultantes sont souvent assez carbonatées ce qui peut rendre complexe l'évaluation de leur réactivité basique.

##### b. Deuxième type :

Dans le cas d'une double décomposition par précipitation continue on utilisera plutôt  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , ou  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  car bien qu'il soit possible de trouver des traces de nitrates et d'ions ammonium dans les HAP finales, ces ions sont facilement éliminés par le chauffage [28].

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans les risques d'irreproductibilité surtout en termes de stœchiométrie. En effet le nombre de paramètre à contrôler avec précision est plus important pour cette méthode que pour les autres (pH, vitesse d'ajout, température de synthèse, réactifs de départ, vitesse d'agitation...). Mais cette versatilité est aussi l'avantage principal de cette technique puisqu'il est possible de faire varier un à un ces paramètres pour étudier leur impact sur le matériau final en terme de morphologie, de stœchiométrie ou d'activité catalytique et donc d'obtenir une grande variété d'échantillons [29]. Avec cette méthode de synthèse les particules obtenues sont souvent plus fines et les surface spécifiques plus élevées que celles obtenues pour une synthèse par méthode sèche qui nécessite des températures élevées. [30]

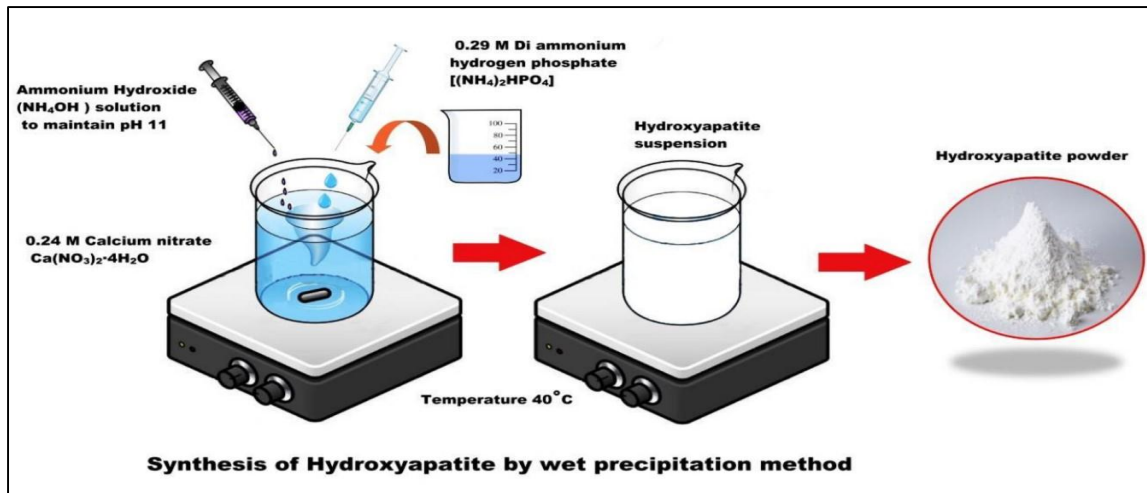


Figure II.6 : méthode par précipité. [31]

## II.5. Domaines d'application(HAP)

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

### II.5.1. Applications médicales

Comme évoqué précédemment, les HAP en tant que constituant minéral principal des os et de l'email dentaire [32], 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. [33,34]



Figure II.7: Implants dentaires.

Les remplacements osseux sont indiqués si la prothèse est manquante, lorsqu'une perte osseuse sévère (ostéolyse) est observée autour de l'implant d'origine (alors il est utilisé

directement comme blocs de remplissage), ou si le tibia est coupé (alors ils sont utilisés pour restaurer la inclinaison de l'articulation du genou). Enfin, il peut être indiqué dans une tumeur osseuse, ou une partie de l'os doit être enlevé <sup>[35]</sup>, tels que le remplissage de joints artificiels avec une couche d'Hydroxyapatite à utiliser comme alternative artificiel. <sup>[36]</sup>

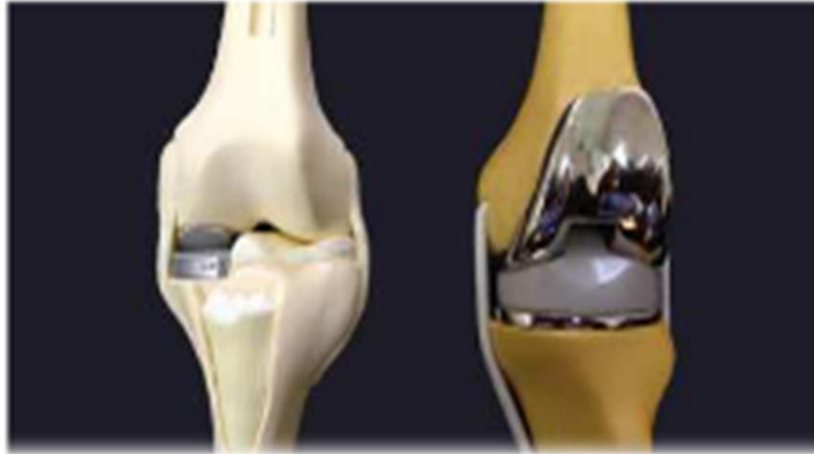


Figure II.8 : joint artificiel. <sup>[36]</sup>

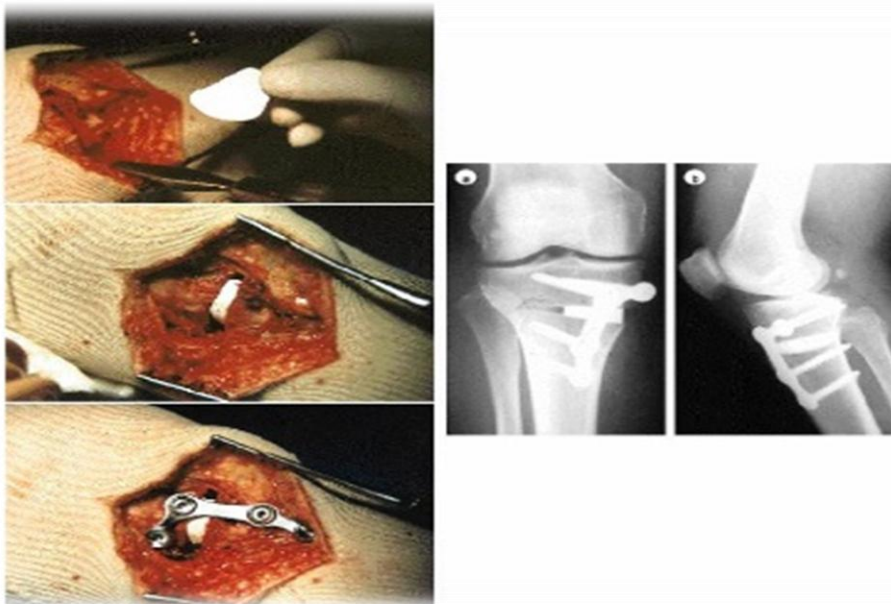


Figure II.9 : Mise en place d'une cale en Hydroxyapatite, après Ostéotomie tibiale. <sup>[35]</sup>

### **II.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. <sup>[37]</sup>

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. <sup>[15]</sup>

### **II.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. <sup>[15]</sup>

### **II.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 <sup>[38]</sup>. 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 [39].

# Référence bibliographiques

---

## Références bibliographiques

- [1] M. Markovic, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., Préparation et caractérisation complète d'un matériau de référence d'hydroxyapatite de calcium, 109 (2004) 553.
- [2] C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, Comprehensive Biomaterials, Elsevier, Oxford, (2011) p. 187.
- [3] Bahlali ibtisssem « extraction de l'hydroxyapatite a partir de l'os bovine » mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2013/2014).
- [4] A. Ben Cherifaa, A. Nounahb, J.L. Lacoutc, M. Jemala, « Synthèse et thermochimie de phosphates au cadmium Partie II: Enthalpie standard de formation de fluorapatites » (2005)
- [5] D. Marchat, « Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université de limoges, (2005).
- [6] J. Kirkham, S.J.Brookes, R..C. Shore SR. Wood, DA Smith, J. Zhang, H. Chen «Propriétés physico-chimiques des surfaces cristallines dans les interactions matrice-minéraux lors de la biominéralisation des mammifères »univ Kyungpook Natianal, 702-701, (2002)
- [7] F. N. Sima, « synthèse de nanostructures hybrides diomométriques (phosphates de calcium+ protéines) par techniques laser avancées : études structurales, biochimiques et biologiques», Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, (2011).
- [8] M. Banu, « Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005).
- [9] I. Demnate, «Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2011).
- [10] M. Arioua, « élaboration et caractérisation d'un substitut osseux poreux à base de verre bioactive», thèse d'état, institut national des sciences appliquées de Lyon, (2007).
- [11] Larbi EL Hammari, «Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques: processus d'adsorption», thèse de doctorat, Université MOHAMMED V-AGDAL, (2007).
- [12] YOUNSI Sabrina et SEBBAH Ouardia « synthèse et caractérisation des biomatériaux nanostructures phosphocalciques modifiées » ; Université Bouira, (2017/ 2018)

## Référence bibliographiques

---

- [13] B. Bourvellec, « Elaboration et caractérisation de céramiques hydrothermales d'apatite et de phosphate de zirconium chargé en césium -Application au conditionnement du césium radioactif », Ecole supérieur d'ingénieurs de Chambéri, (2003).
- [14] Fatima, SAHLAMEN. Immobilisation de l'Uranium et des Terres Rares par l'Hydroxyapatite et les Sulfates de Calcium: Conditions, Quantifications et Mécanismes. Thèse de doctorat. Chimie Minérale. Université MOHAMMED V-AGDAL: Rabat. (2012).281P
- [15]AGGOUN Kahina& BENMOUFFOK Hamida, Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe pour la rétention du Cadmium en milieu aqueux, Université A.MIRA-BEJAIA (2013/2014).
- [16] S.Shojai, M. Khorasani, D.Khoshdargi, E. Jamshidi, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, Actabiomaterialia 9, 7591-7621. (2013)
- [17] F. Yataghene Ferguene, «préparation de l'hydroxyapatite a partir de différents précurseurs: application pour l'adsorption du plomb», Mémoire d'ingénieur, université de Bejaia, (2009)
- [18] R.R. Rao, H.N. Roopa and T.S. Kannan, J Mater. SCI.-Mater. M., 8 (1997) 511.
- [19] M. Hadioui, «Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse», Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2007)
- [20] J.S. Earl, D.J. Wood and S.J. Milne, J. Phys.: Conf. Ser., 26 (2006) 268.
- [21] M. Andrés-Vergés, C. Fernández-González and M. Martínez-Gallego, J. EUR. Ceram. Soc., 18 (1998) 1245.
- [22] X. Du, Y. Chu, S. Xing and L. Dong, J. Mat. SCI., 44 (2009) 6273.
- [23] S. Meski, «Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites: Modélisation du procédé de sorption et élaboration des apatites par les plans par des expériences», Thèse de Doctorat université de Bejaia, (2012).
- [24] C. Verwilghen, « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incineration d'Ordures Ménagères», Thèse de Doctorat, Université Paul SABATIER de Toulouse III, (2006).

## Référence bibliographiques

---

- [25] Fei Peng, Mei Wei, « synthesis of hydroxyapatite nanoparticles » Published on Dec 7, (2012).
- [26] O. Britel, « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique ; du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-AGDAL, (2007)
- [27] Sarah Diallo Garcia « Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs », Thèse de Doctorat, Université PIERRE ET MARIE CURIE, (2012) p9
- [28] Santos MH, d'Oliveira M, de FreitasSouza P, Mansur HS, Vasconcelos WL. Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. Mater Res.; 7 (2004) 625-630.
- [29] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, J. Catal., 259 (2008) 183.
- [30] H.S. Liu, T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, K.H. Chung, C.S. Chang and M.T. Lui, Ceram. Int.23 (1997) 19.
- [31] Low temperature wet-chemical synthesis of spherical hydroxyapatite nanoparticles and their in situ cytotoxicity study, Advances in Nano Research, Vol. 4, No. 4 (2016) 295-307
- [32] M. Palard, synthèse, caractérisation et évolution biologique d'apatites phosphocalciques carbosilicatées (2007).
- [33] Saïd. LAASRI. Étude comparative physicochimique et mécanique des biomatériaux à base de phosphate de calcium et de zircon: caractérisation et modélisation. Thèse doctorat. Université IBN ZOHR: faculté des sciences Agadir. Génie des matériaux. (2013).136P
- [34] Ansri. Mojtba. SEYED, Morteza Naghib, Fathollah. MOZTARZADEH, Amin. SALTI. Synthesis and Characterization of hydroxyapatite-calcium hydroxyde for dental composite. Faculty of biomedical Engineering Amirkabri University of technology Tahrán, Iran. (2011).123-126.
- [35] P. Guigui, P. Plais. B. Flautre, évaluation de la fusion vertébrale obtenue avec du corail ou avec une céramique biphasique, 2798-2803, (1994).



## Référence bibliographiques

---

[36] Boussaria Soumia& Djebabri Hadda « préparation et caractérisation de hydroxyapatite » mémoire université Mohamed khider de Biskra (2019)

[37] A.M. Pollard and C. Heron, Archaeological Chemistry: Second Edition, the Royal Society of Chemistry, (2008).

[38] Goel, P. Water pollution: causes, effects and control. Ed. New Age International. (2006).

[39] BOUDJENOUN Meriem « Traitement de l'eau de mer par hydroxyapatite synthétisée à partir de coquilles d'œufs » Université Djilali (2017)

Partie 02

**ETUDE EXPERIMENTALE**

## Chapitre III

# Méthode de synthèse et techniques de caractérisations

---

*Ce chapitre décrit les procédures expérimentales suivies pour préparer l'hydroxyapatite avec une brève description des techniques de caractérisation utilisées. Les poudres d'hydroxyapatite étaient caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), pour la caractérisation physique nous avons mesuré la densité de la solution solide durant calcination et frittage.*

### **III.1. Les techniques de caractérisations**

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments qui le constituent. Elles existent depuis longtemps mais ont considérablement progressé depuis le développement de l'informatique et de l'électronique.

- Mesure de la densité d'une solution solide.
- Diffraction des rayons X (DRX).
- Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).

#### **III.1.1. Mesure de la densité d'une solution solide**

La mesure de la densité apparente des produits (sous forme des pastilles) a été effectuée soit par la méthode directe ou par la poussée d'Archimède. La méthode directe consiste à mesurer la masse et les dimensions de la pastille (diamètre:  $d$  et épaisseur:  $e$ ) <sup>[1]</sup>; elle est définie comme suit:  $d = M/V$

$d$ : la densité en ( $g/cm^3$ ),  $M$ : la masse de l'échantillon en ( $g$  ou  $Kg$ ) et  $V$ : le volume de l'échantillon en ( $cm^3$  ou  $m^3$ ) avec :  $V = \pi r^2 e$ . (Avec  $r$  : demi diamètre).

La méthode de la poussée d'Archimède consiste à réaliser la pesée de l'échantillon dans l'air, ensuite dans un liquide de densité connue (l'eau distillée) avec une balance programmable qui nous donne directement la valeur de la densité. Cette méthode n'est pas conseillée en cas d'un échantillon poreux, l'intrusion de l'eau progressive dans les pores de l'échantillon tend à fausser la mesure dans l'eau. <sup>[1]</sup>

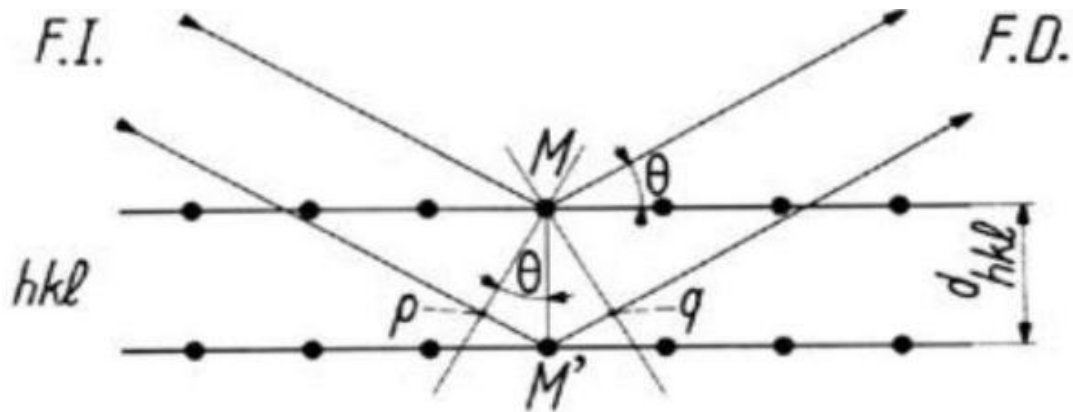
#### **III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique, elle permet d'identifier les différentes phases dans la matière cristallisée; elle permet aussi de différencier les structures cristallographiques de même composition chimique dans un produit polyphasique. <sup>[1]</sup> La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10nm$ ) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal. <sup>[2]</sup>

##### **Principe :**

Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde  $\lambda$ ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide

sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté. Figure III.1.<sup>[3,6]</sup>



**Figure III.1 :** Condition de Bragg, principe de diffraction de rayons X.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg:<sup>[3,4]</sup>

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

**Avec :**

$d_{hkl}$  : la distance interréticulaire;

$n$  : l'ordre de la diffraction;

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

$\theta$ : angle d'incidence des rayons X sur la famille de plan.

(hkl) famille de plans réticulaires ;

F.D.faisceau de rayons X diffractés ;

F.I. faisceau de rayons X incidents.

### III.1.3. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier(IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie «IRTF » est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux<sup>[5]</sup>, Le domaine infrarouge s'étend de 0,8µm à 1000 µm Il est arbitrairement divisé en 3 catégories,

le proche infrarouge( $0,8 \mu\text{m}$  à  $2,5\mu\text{m}$  soit  $12500\text{cm}^{-1}$  à  $4000 \text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge( $2,5\mu\text{m}$  à  $25\mu\text{m}$  soit  $4000\text{cm}^{-1}$  à  $400 \text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge( $25 \mu\text{m}$  à  $1000\mu\text{m}$  soit  $400\text{cm}^{-1}$  à  $10 \text{cm}^{-1}$ ).<sup>[6]</sup>

L'échantillon à analyser se présente sous forme de poudre. Cette dernière va être broyée en présence de KBr sec dans un mortier en agate pour réaliser un mélange qui est ensuite comprimé pour former une pastille translucide<sup>[7]</sup>. La pastille ainsi obtenue est fixée délicatement sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge, dont l'interaction avec la substance conduit à des états vibrationnels excités des molécules traduites par l'apparition des bandes d'absorptions<sup>[8]</sup>



**Figure III.2 :** l'appareille de l'infrarouge.


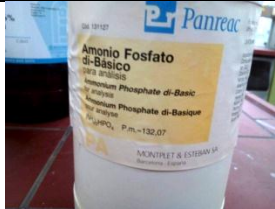

### III.2. Méthode de synthèse

#### III.2.1. Matériels

- ✓ Bécher 200 ml ,100ml
- ✓ Balance électrique
- ✓ Agitateur magnétique
- ✓ Éprouvette graduée
- ✓ Burette graduée
- ✓ Fiole à vide
- ✓ Spatule, mortier, Büchner
- ✓ PH mètre

### III.2.2. Réactifs chimiques

Tableau III.1.: Les produits chimiques utilisés.

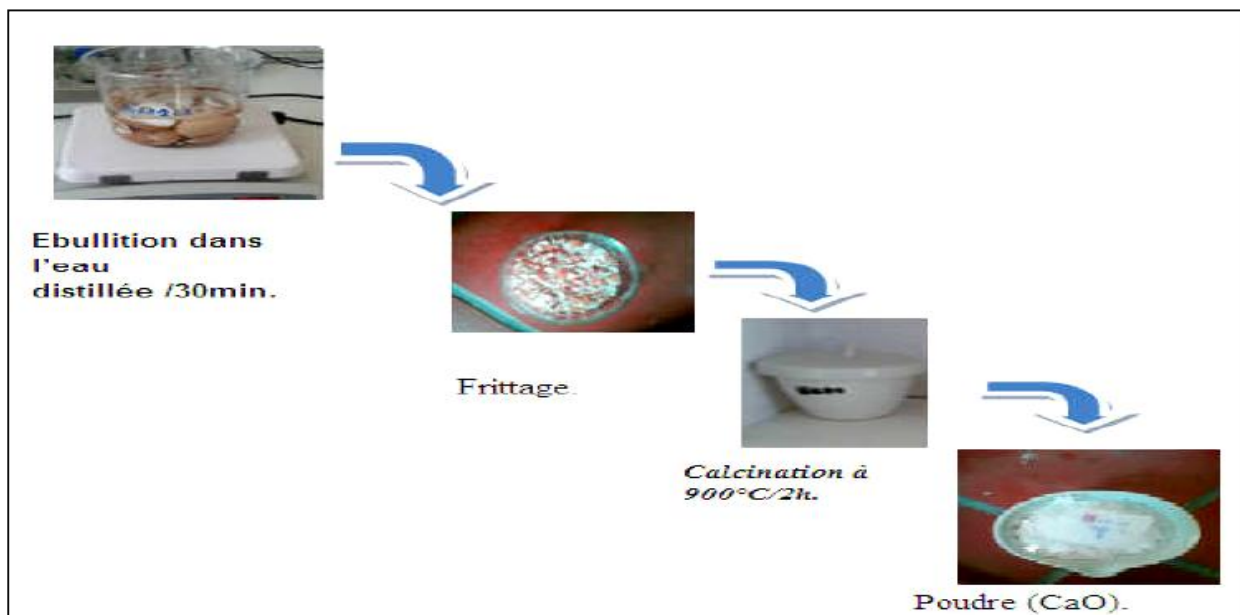
Produit chimique	L'établissement	Masse molaire (g/mol)	La pureté (%)	
Hydroxyde de calcium ( $\text{Ca(OH)}_2$ )	Riedel-de haën	74,09	97	
Hydrogénophosphate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ )	Panreac	132,06	98	
L'acétone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )	Biochemchemopharma	58,08	99.5	
L'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	Biochemchemopharma	46,07	96	
L'eau distillée ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Enpec	18	/	

### III.2.3. Mode opératoire

- **Synthèse de CaO à partir de coquille d'œuf**

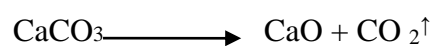
Une coquille d'œuf est une enveloppe minéralisée externe plus ou moins résistante recouvrant les œufs elle est composée de carbonates et de phosphates de calcium et de magnésium. Dans le cas de l'œuf de poule, elle est constituée à 95,1 % d'éléments minéraux, notamment de carbonate de calcium sous forme 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.<sup>[9]</sup>

- 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 à 80 °C dans une étuve pendant 1 heure.
- 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 deux heures. Toutes ces étapes sont illustrées dans la figure :<sup>[10]</sup>



**Figure III.3** : Synthèse de CaO à partir de la **coquille d'œuf**<sup>[10]</sup>.

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



- **Synthèse de L'hydroxyapatite HAP**

L'hydroxyapatite est préparée à partir de deux sources de calcium :




- La première : A partir de  $\text{Ca(OH)}_2$  synthétique,
- La deuxième : A partir de l'extrait de coquilles d'œufs.

La synthèse de la poudre **HAP** au niveau de laboratoire, passe par plusieurs étapes et elles sont les mêmes pour chaque source de calcium.




- **Préparation de la solution (A)** : mélange d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_2$  avec l'eau distillée et l'éthanol




### Chapitre III Méthode de synthèse et technique de caractérisations

		
Peser de $\text{Ca(OH)}_2$	100 mL d'eau distillé et 100 mL d'éthanol	Agitation de SA pendant 1 h

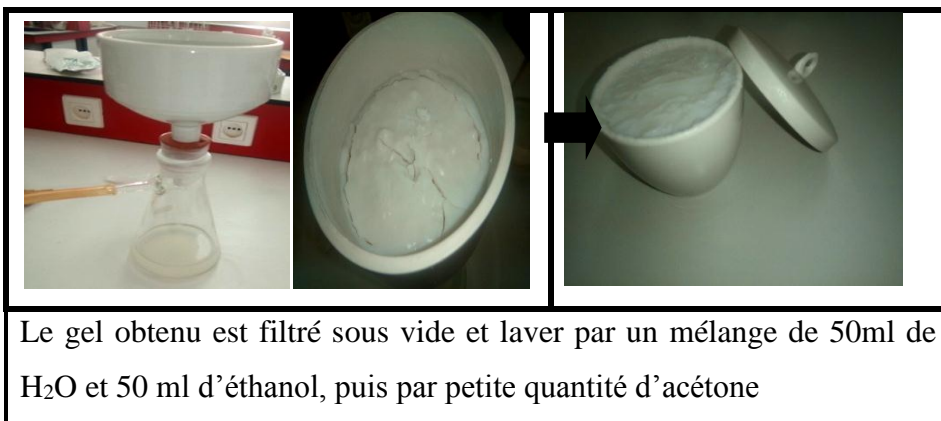
- Préparation de la solution (B) : mélange d'hydrogénophosphate diammonique  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  avec l'eau distillé et l'éthanol

		
Peser de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	100 mL d'eau distillé et 50 mL d'éthanol	Agitation de SB pendant 01 h

- le titrage PH métrique : il faut garder le PH=10


Titration de la Solution (A) avec la solution (B) avec l'agitation Pendant 24 h

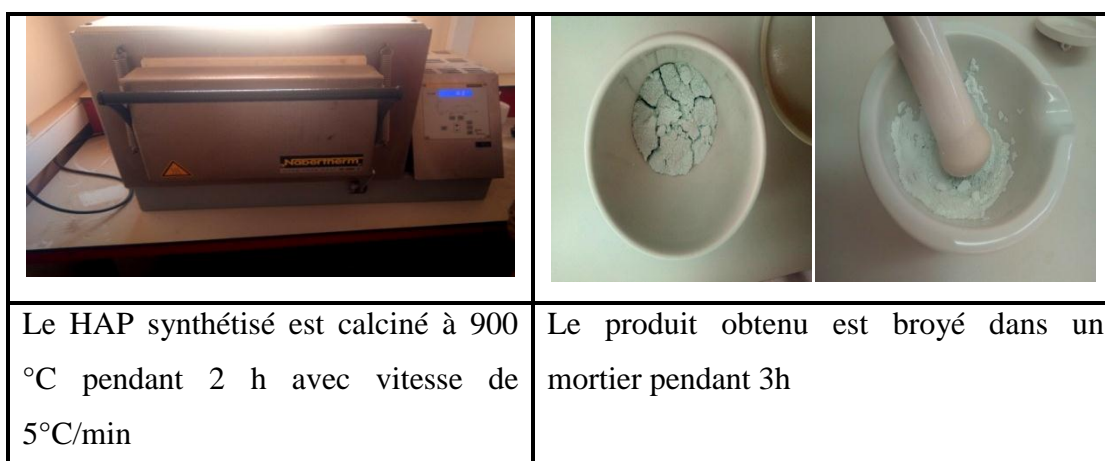
### ➤ Le Filtration



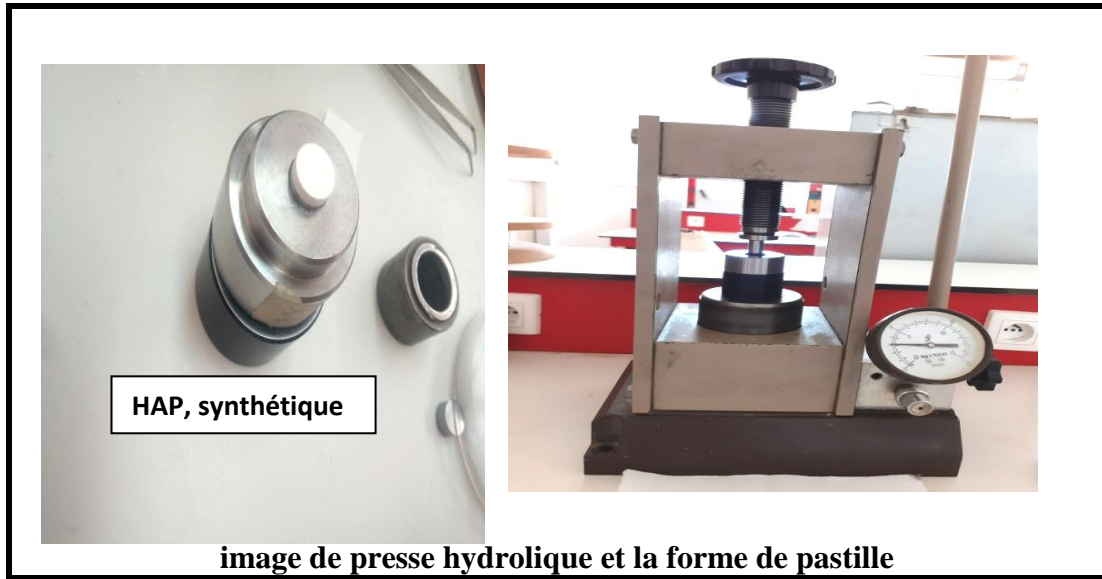
### ➤ Le séchage et broyage



### ➤ La calcination de la poudre



➤ **Préparation des pastilles**



**image de presse hydraulique et la forme de pastille**

Les étapes de préparation sont regroupées sur l'organigramme suivant :

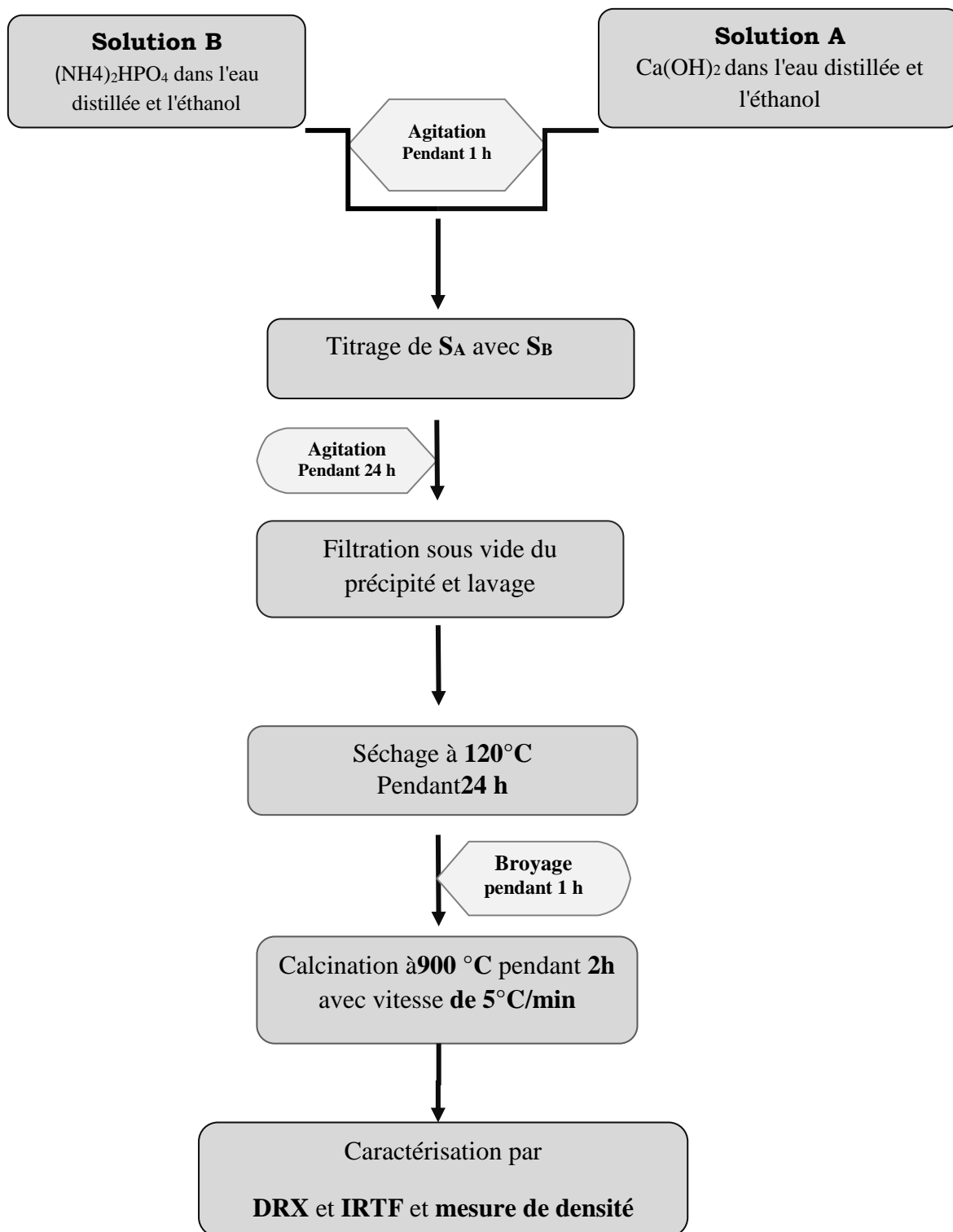


Figure III.4 : Organigramme des étapes de préparation de HAP.

## Référence bibliographiques

---

### Références bibliographiques

- [1] FATIMA-ZOHRA MEZAHY « Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel », thèse univ. Mentouri, Constantine, (2009) p43
- [2] J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography et Radiographie, (2000).
- [3] GRINE Amel, Elaboration et caractérisation par RX d'oxydes sous forme de couches minces, Prof. Université Frères Mentouri, (2015).
- [4] GRINE Amel « Elaboration et caractérisation par RX d'oxydes sous forme de couches minces » ; Prof. Université Frères Mentouri (2015)
- [5] P. Griffiths et J.A. de Haseth, Fourier Transform InfraRed Spectrometry, éditeur Wiley-Blackwell, 2<sup>nd</sup> éd, ISBN 0-471-19404, (2007).
- [6] MAHROUG Hanane « formulation des composites macroporeux PAM-PVP-Hydroxyapatite-Applications à la fixation des métaux lourds et des micropolluants » THÈSE LMD, Université de Tlemcen (2019) p51
- [7] C, Emmanuelle. Mise en œuvre de méthodes nucléaires et de diffraction pour l'analyse de la structure de l'hydroxyapatite dopée et des transferts d'éléments métalliques à partir de biomatériaux implantés in vivo. NDLTD Union Catalog (United States) (2001).
- [8] R, Kamel. Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes  $LA_1-XMxCO_3$  (M= Sr Et Ce). Université Mentouri de Constantine. (2008)
- [9] M. Eric Rivera, M. Araiza, W. Brostow, M. Victor Castano, J.R. Diaz-Estriaz-Estrada, R. Hernandez, J. Rogelio Rodriguez, Synthèses of hydroxyapatite from eggshells, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico Materials Letters 41 (1999) 128–134.
- [10] Boussaria Soumia & Djebabri Hadda « préparation et caractérisation de hydroxyapatite » mémoire université Mohamed khider de Biskra (2019).

# Chapitre IV

## Interprétation des résultats expérimentaux

---

*Ce dernier chapitre présente les résultats obtenus à travers les techniques de caractérisation réalisées, en plus l'analyse et l'interprétation des enquêtes concernant la structure, la composition et morphologie de l'hydroxyapatite préparée.*

Nous intéressons à la caractérisation physique et chimique des poudres d'hydroxyapatite élaborés par (des précurseurs naturel et synthétique) à travers diverses techniques d'analyse: mesure de la densité, diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge (FTIR).

### IV.1. Caractérisation physique par mesure de densité

Pendant cette étape, nous avons réalisé deux mesures de densité de la solution solide préparée (HAP) avant et après le traitement thermique sur les pastilles préparées en vue d'étudier son effet sur le comportement physique du matériau.

D'abord avant et après la calcination à 900 °C pendant 2 h, puis avant et après le frittage à 1100°C pendant 2h, et chaque fois on mesure la masse et le diamètre, et l'épaisseur de la pastille préparée. Les résultats sont illustrés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1** : Calcul de densité avant et après Calcination et frittage des pastilles.

	La densité d (g/cm <sup>3</sup> )	
	HAP naturel	HAP synthétique
<b>Avant calcination</b>	1,943	1,742
<b>Après calcination</b>	1.907	1.788
<b>Avant frittage</b>	1,597	1,539
<b>Après frittage</b>	2.718	2.277

$$\boxed{d=m/v} \quad \longrightarrow \quad V=\pi*r^2*e \quad V: \text{volume de la pastille (cm}^3\text{)}$$

e: l'épaisseur (mm)

r: demi diamètre (mm)

D'après les résultats du tableau IV.1, on remarque une augmentation de la valeur de densité après le traitement thermique que ce soit pour calcination ou frittage mais l'augmentation est plus prononcée en cas de frittage.

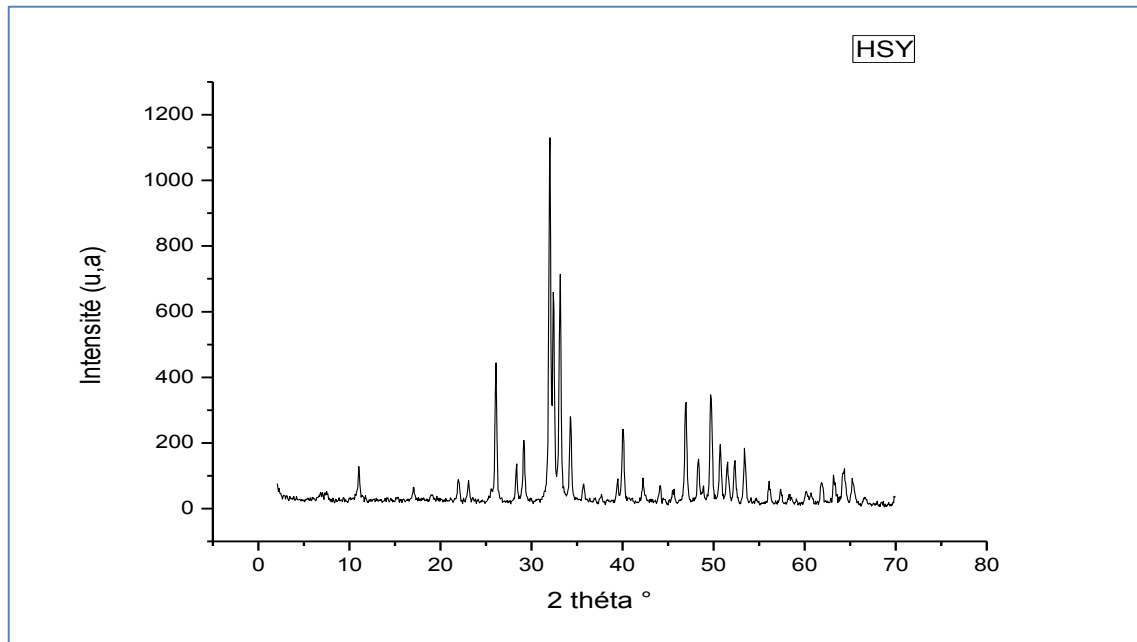
Le frittage est un traitement thermique effectué à une température au-dessous de la température de fusion des composants principaux du matériau qui permet la génération des liaisons entre les particules par diffusion de matière <sup>[1]</sup>. Ce frittage s'accompagne

généralement d'un retrait linéaire par rapport à l'échantillon cru (élimination de la porosité) et donc d'une densification du matériau ce qui explique l'augmentation de la densité après frittage.

## IV.2. Etude structurale par diffraction des rayons X « DRX »

L'analyse des phases cristallines présentes au sein des poudres est effectuée par diffraction des rayons X (DRX). Les Diffractogramme sont acquis avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre sur un diffractomètre  $\theta/2\theta$  Siemens D 5000. Les clichés DRX sont enregistrés dans l'intervalle  $00- 70^\circ$  (en  $2\theta$ ) avec un pas compris entre  $0,01$  et  $0,04^\circ$  et des temps de comptage compris entre 2 et 10 s en fonction des informations requises. Les phases sont identifiées par comparaison avec les références du fichier A.S.T.M.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre HA synthétisé calcinée à  $900^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous air (poudre brute) est présenté sur la **Figure IV.1**. Le profil est caractéristique d'une phase apatitique (**PDF n°98-015-1414**). Aucune phase secondaire cristalline n'est détectée. Les pics de diffraction sont fins ce qui révèle une grande cristallinité des poudres et/ou la petite taille des cristallites.



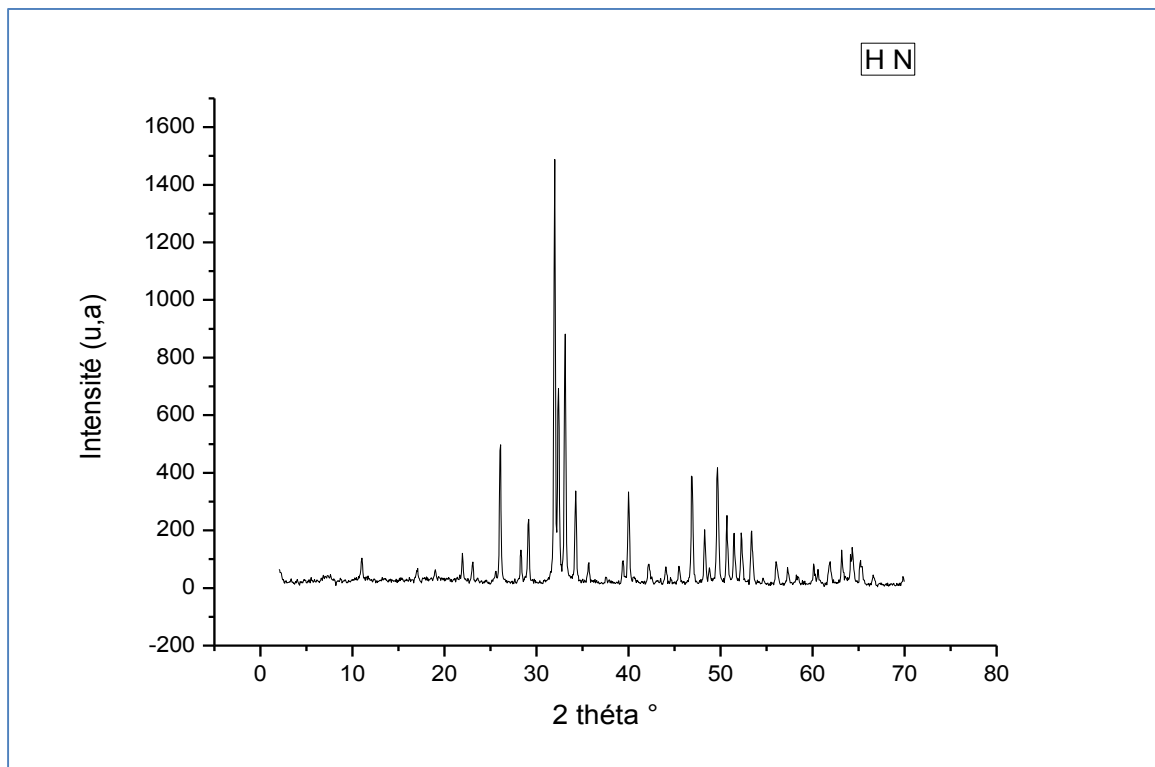
**Figure IV.1 :** Diffractogramme de l'hydroxyapatite synthétique.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre HA naturel calcinée à  $900^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous air (poudre brute) est présenté sur la **Figure IV.2**.



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 plus intenses situées à : ( $2\theta=31,766^\circ$ ,  $32,195^\circ$ ,  $32,897^\circ$ ). Cette carte représente la détermination des angles  $2\theta$  permet de trouver les distances 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) (voir annexe).

L'identification des pics des diagrammes en question de l'hydroxyapatite. Nous avons constaté l'existence de la phase (apatite) : la carte N° (**98-015-1414**) est la plus appropriée entre plusieurs d'autres, dont la structure est hexagonale avec les paramètres du réseau suivants : ( $a=b=9,3980\text{Å}$ ,  $c=6,8680\text{Å}$ ), groupe d'espace: P63/m.



**Figure IV.2 :** Diffractogramme de l'hydroxyapatite Naturel.

Alors on peut dire d'après les spectres DRX, que nous avons synthétisé au laboratoire un biocéramique (hydroxyapatite) de même comportement structurale que l'hydroxyapatite naturel élaboré par précurseur naturel.

## IV.3. Etude spectroscopique par IRTF

Les figures (IV.3, IV.4) présentent respectivement les spectres IF d'Hydroxyde de calcium naturelle ( $\text{Ca(OH)}_2$ , N) et synthétique ( $\text{Ca(OH)}_2$ , Sy) ; les deux spectres présentent les mêmes bandes d'absorption. La bande fine observée à  $3644.89 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à la liaison Ca-OH, <sup>[2]</sup> et autre bande large observée dans le domaine  $2978\text{-}3492 \text{ cm}^{-1}$  attribué à la liaison OH de la molécule d'eau. On remarque aussi une bande fine de forte intensité à  $1596.99 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation de liaison O-H (groupement hydroxyle), et à  $1409.65 \text{ cm}^{-1}$  une bande fine de forte intensité de la liaison C-O <sup>[3]</sup>, les bandes entre à  $1250\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$  les carbonates sont précipités sous forme de gypse.

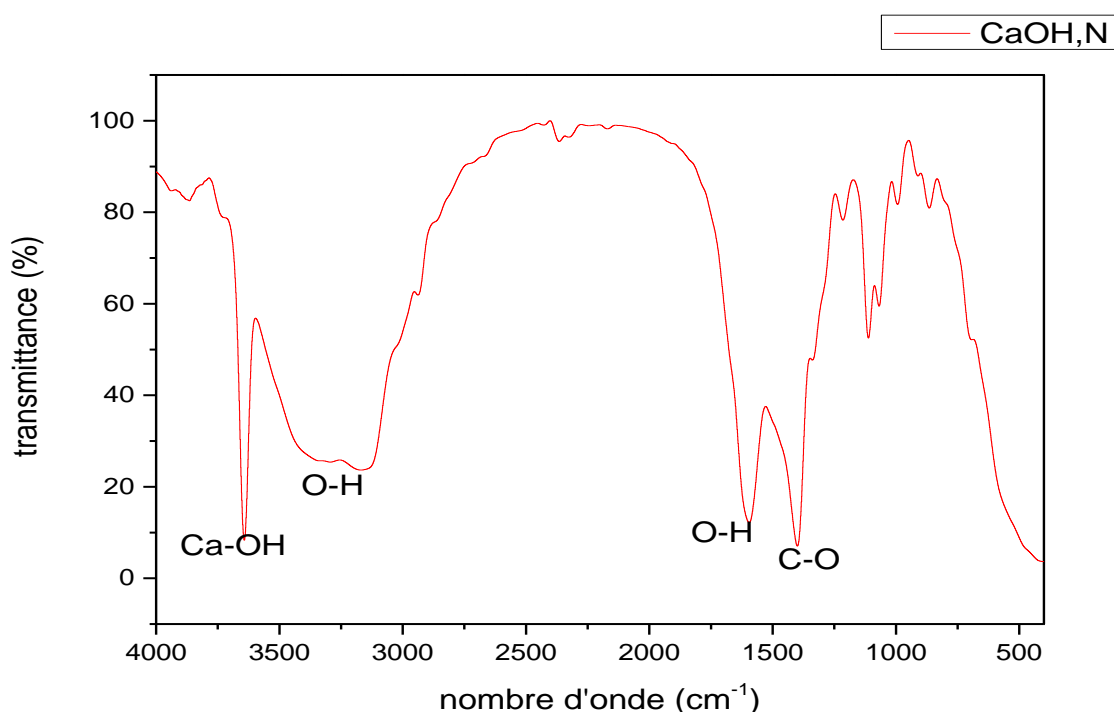
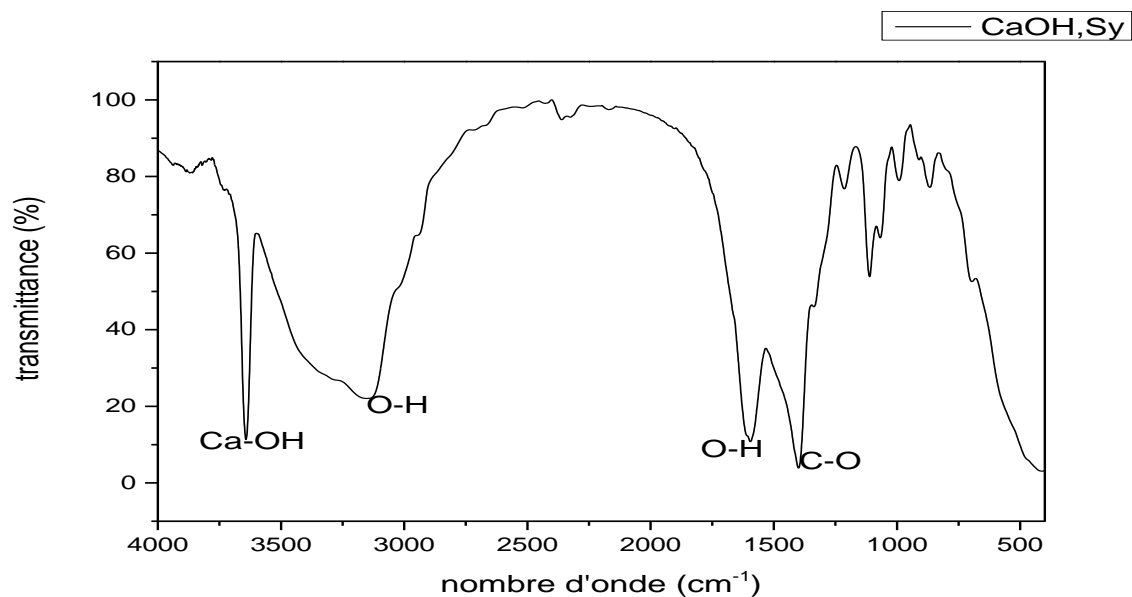


Figure IV .3 : le spectre IR de la poudre  $\text{Ca(OH)}_2$  naturel.



**Figure IV.4** le spectre d'infrarouge de  $\text{Ca(OH)}_2$  synthétique.

**Les Figures (IV.5 et IV.6)** représentent les spectres IR des poudres d'hydroxyapatite élaborés : naturelle (préparé par des précurseurs naturels) et synthétique. Le spectre de l'HAP se caractérise par deux bandes : large intense à  $3450 \text{ cm}^{-1}$  et fine intense à  $1654 \text{ cm}^{-1}$  dues à la présence d'eau dans le réseau solide <sup>[4,5]</sup>. Nous notons deux autres bandes à  $3492 \text{ cm}^{-1}$  et  $695 \text{ cm}^{-1}$  correspondantes à la vibration d'élongation des liaisons O-H des HAP et à  $1409.65 \text{ cm}^{-1}$  une bande fine de forte intensité de la liaison C-O, correspond au groupement  $\text{CO}_3^{2-}$ . Nous relevons également les bandes suivantes :  $\nu_1 = 962 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 473 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 1091 \text{ et } 1031 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_4 = 590 \text{ et } 613 \text{ cm}^{-1}$ . Toutes ces bandes sont attribuées au groupement  $(\text{PO}_4)^{3-}$  <sup>[6-7]</sup>.

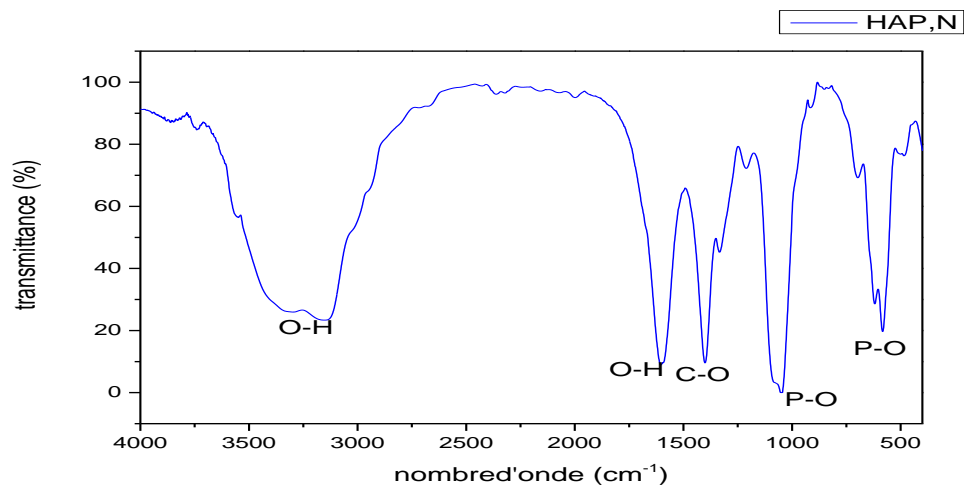


Figure IV.5 le spectre IR de la poudre d'hydroxyapatite préparé par source Natural

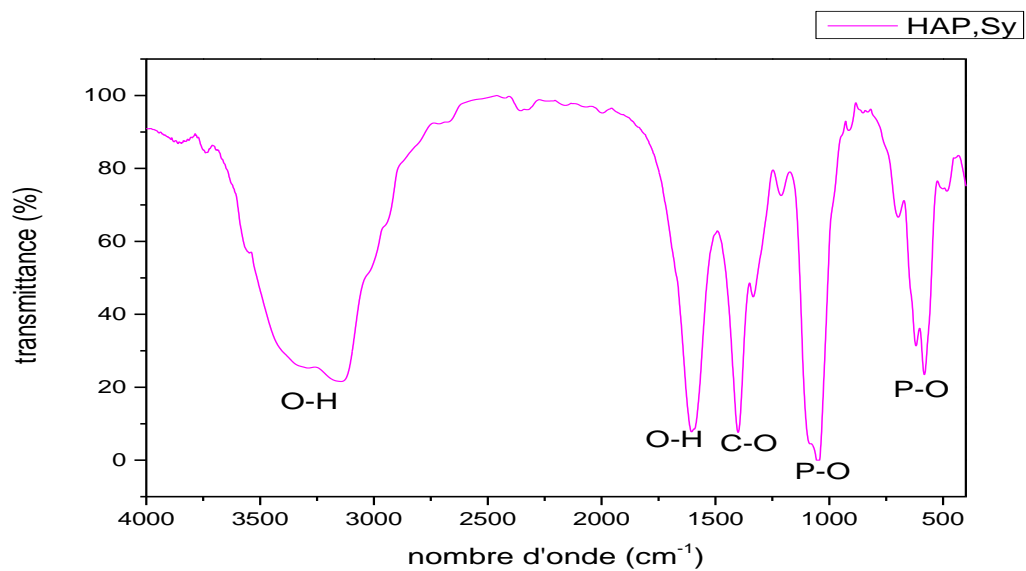


Figure IV.6 : Spectre IR de la poudre hydroxyapatite synthétique.

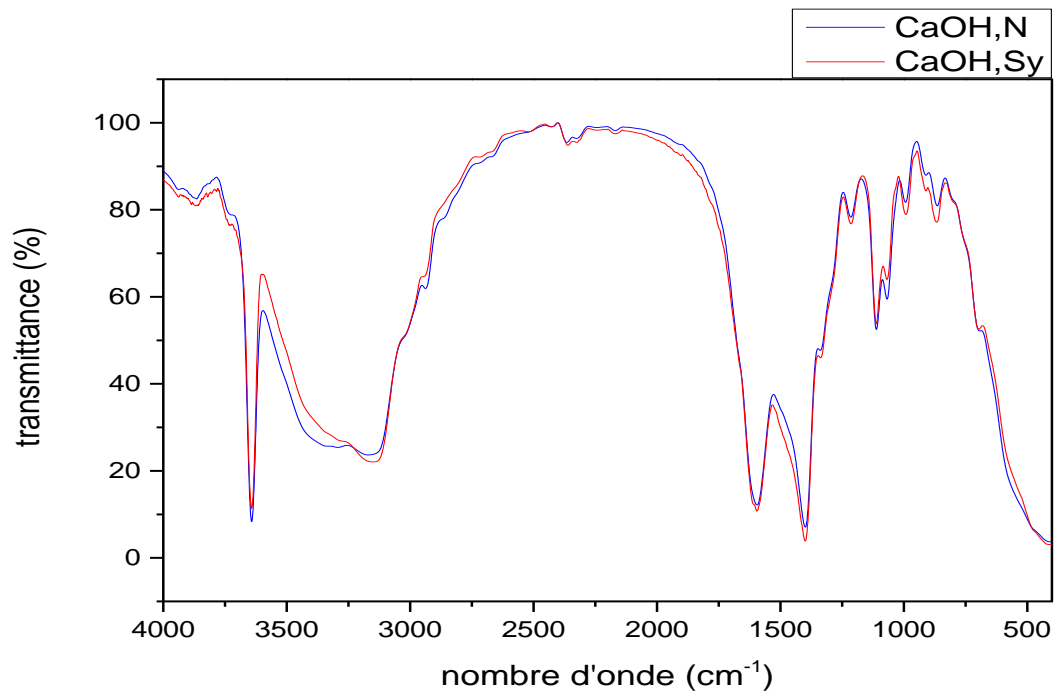


figure IV.7 : spectres IR de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  naturelle (CaOH, N) et synthétique (CaOH, Sy).

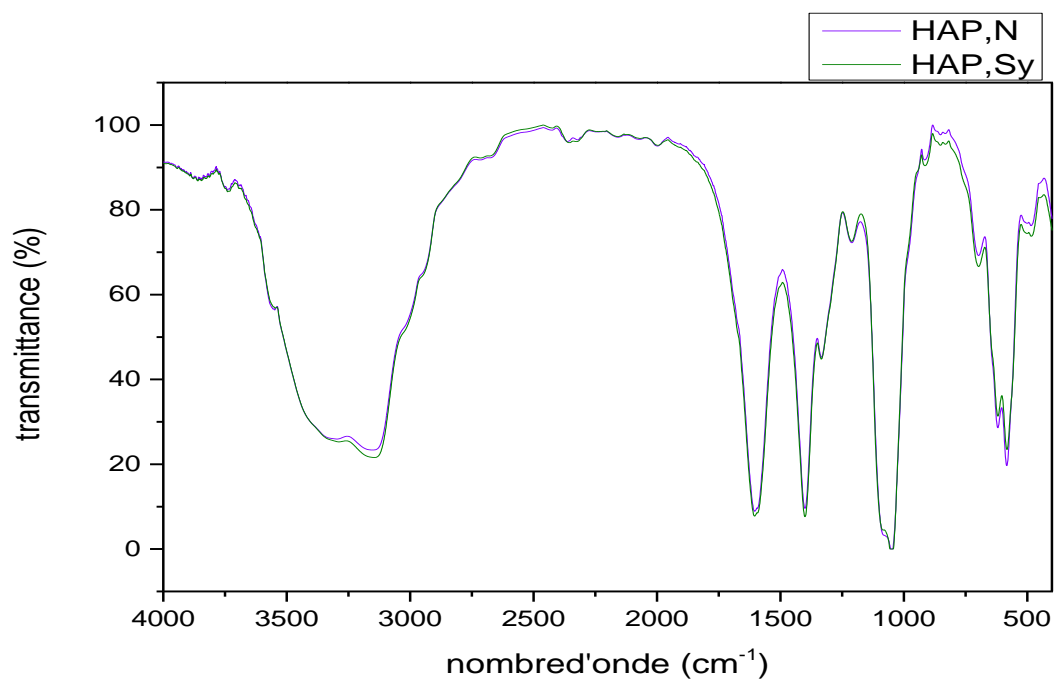


Figure IV.8 : spectres IR de HAP naturelle et synthétique

## Référence bibliographiques

---

### Références bibliographiques

- [1] L. R. O. Navarrete, «Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète», thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, France (2009).
- [2] Mathilde GRAND JEAN Étude de la réactivité et de l'hydratation des particules obtenus par carbonatation de saumures alcalines, Université de lorraine, thèse, (2018).
- [3] MAHROUG Hanane « Formulation des composites macroporeux PAM-PVP-Hydroxyapatite-Applications à la fixation des métaux lourds et des micropolluants », Université de Tlemcen, thèse(2019).
- [4] K. Nakamoto: John Wiley and Sons, New York, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* , Chichester, Brisbane, Toronto (1978).3.
- [5] Legeros, R.Z., Bonel, G., Legros, R., The unit-cell dimensions of human enamel apatite: effect of chloride ... The moisture content of calcified tooth tissues, Types of "H<sub>2</sub>O" in human enamel and in precipitated apatites. *Calcif. Tissue Res.* 26(1978) 111–118
- [6] Leung, Y., Walters, M.A., Le Geros, R.Z., Second derivative infrared spectra of hydroxyapatite. *Spectrochim. Acta*, 46(1990) 1453-1459.
- [7] Baddiel, C.B., Berry, E.E., Spectra Structure Correlations in Hydroxy and Fluorapatite., *Spectrochim. Acta.* 22(1966) 1407.

# **Conclusion générale**

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale

L'hydroxyapatite est une espèce inorganique (minéral) de la famille des phosphates, de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Elle a suscité un grand intérêt dans l'étude en raison de son activité biologique et de sa biocompatibilité et l'utilisations des HAP dans les implants dentaires, les obturations orthopédiques et les vaisseaux artificiels.

Le but de ce travail était la synthèse d'hydroxyapatite par deux manières : d'abord en utilisant le précurseur naturel (extrait de coquilles d'œufs), et en le comparant avec la méthode synthétique (en utilisant l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  comme source de calcium et l'hydrogène d'ammonium phosphate  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) comme source de Phosphore)

Cette étude a été menée en deux parties essentielles :

La première partie a été consacrée à la préparation des poudres d'hydroxyapatite par les deux méthodes, ces poudres ont été soumises à une calcination à  $900^\circ\text{C}$  et le frittage à  $1100^\circ\text{C}$ .

La deuxième partie a été destinée à la caractérisation de nos échantillons obtenus par les techniques d'analyses à savoir : mesure de densité, DRX, FTIR

La caractérisation des poudres nous a permis de tirer les résultats ci-dessous:

➤ L'analyse infrarouge des spectres ont démontré que les bandes observées sont attribuées aux groupements caractéristiques de l'hydroxyapatite et d'hydroxyde de calcium à la température de calcination. Soit pour la source de la coquille d'œuf ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , naturelle), soit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , synthétique). Les spectres infrarouges de l'HAP synthétique et naturelle présentent les bandes P-O et O-H des groupements phosphates et hydroxyles constitutifs de l'hydroxyapatite.

➤ L'analyse de la structure par diffraction des rayons X a montré la phase apatitique des poudres analysées. Dont la structure est hexagonale avec les paramètres du réseau suivants : ( $a=b=9,3980\text{Å}$ ,  $c=6,8680\text{Å}$ ), groupe d'espace: P63/m.

C'est pourquoi nous pouvons dire à partir des spectres XRD, que nous avons développé une biocéramique (hydroxyapatite) avec le même comportement structurel que l'hydroxyapatite naturelle.

Alors, on peut utiliser l'extrait de coquilles d'œufs comme source de Ca pour l'élaboration d'hydroxyapatite.



## Résumé

L'hydroxyapatite (HAP), de formule chimique  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , est parmi les principales biocéramiques utilisées en orthopédie et odontologie grâce à sa formule chimique très proche de celle de la phase minérale du tissu osseux. L'objectif visé dans ce travail consiste à préparer la poudre d'hydroxyapatite par différents précurseurs (naturels et synthétique). Nous avons procédé à l'élaboration de l'hydroxyapatite par la méthode de double décompositions, le précurseur naturel utilisé est le Hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$  extraite à partir de coquille d'œuf, et le précurseur synthétique est Hydroxyde de calcium synthétique, La poudre préparée a été caractérisées par les techniques: diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et caractérisation physique par mesure de la densité de la solution solide élaboré.

**Mots-clés :** L'hydroxyapatite, biocéramiques, tissu osseux, double décompositions, coquille d'œuf.

## ملخص

الهيدروكسي اباتيت ذو الصيغة الكيميائية  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  هو من بين السيراميك الحيوي الرئيسي المستخدم في جراحة العظام و طب الأسنان بفضل تركيبته الكيميائية القريبة جدا من الجزء المعدني لأنسجة العظام . الهدف من هذا العمل هو تحضير مسحوق هيدروكسياباتيت بواسطة سلانف مختلفة (طبيعية و صناعية) . لقد قمنا بتحضير الهيدروكسي اباتيت بطريقة التكوين المزدوج، السلف الطبيعي المستعمل هو هيدروكسيد الكالسيوم  $Ca(OH)_2$  محضر عن طريق قشور البيض ، و السلف الاصطناعي هو هيدروكسيد الكالسيوم الصناعي ، المسحوق المحضر يكشف عنه عن طريق التقنيات: انعراج الأشعة السينية (DRX)، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (IR-TF) ، والتوصيف الفيزيائي عن طريق قياس كثافة المحلول الصلب الناتج.

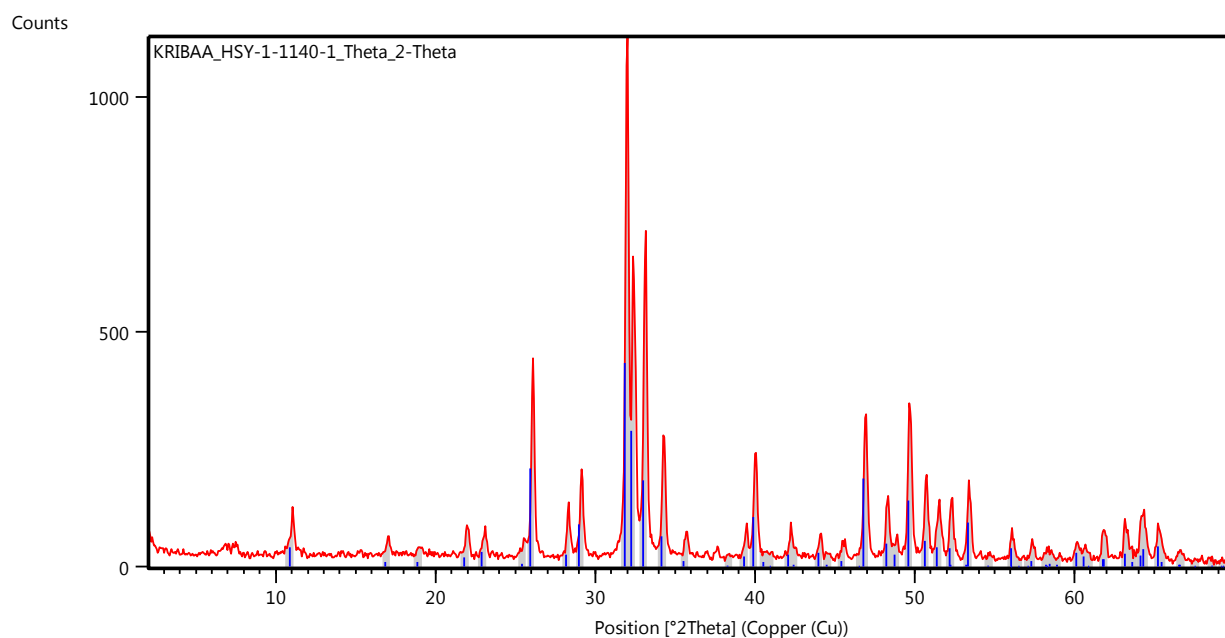
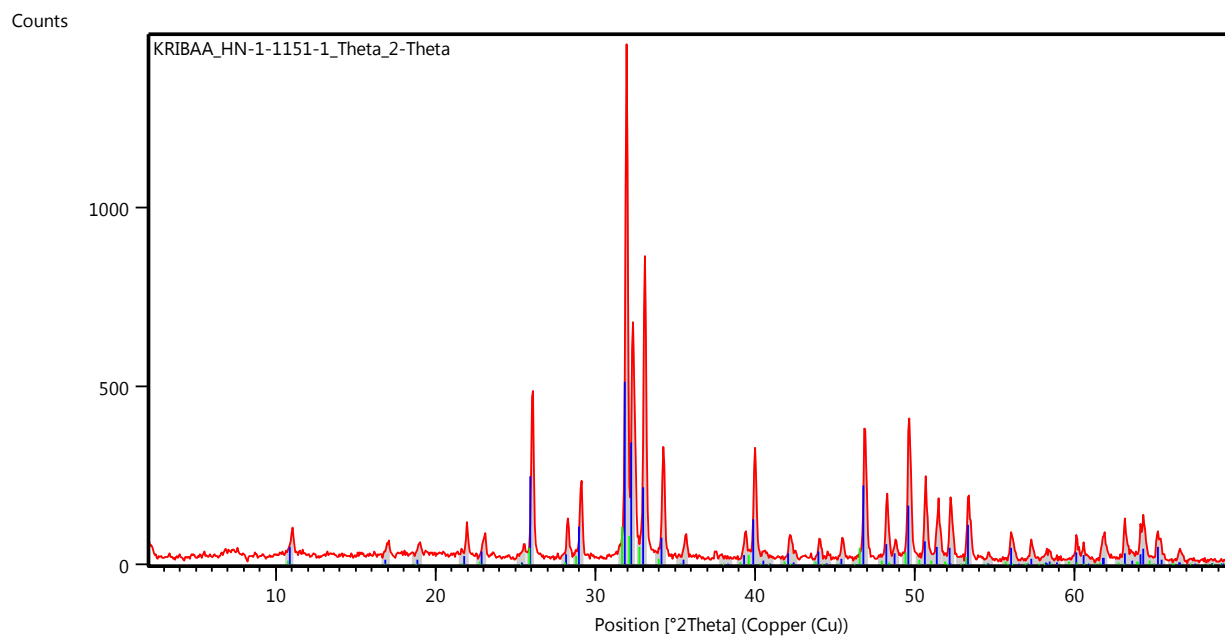
**الكلمات المفتاحية:** هيدروكسياباتيت ، السيراميك الحيوي ، أنسجة العظام ، تكوين مزدوج، قشر البيض.

## Abstract

Hydroxyapatite (HAP), with the chemical formula  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , is among the main Bioceramics used in orthopedics and dentistry thanks to its chemical composition very close to the mineral phase of bone tissue. The objective of this work is the preparation of hydroxyapatite powders by different precursors (natural and synthetic), we proceeded to develop hydroxyapatite by the double decomposition method, the natural precursor used is calcium hydroxide  $Ca(OH)_2$  manufactured from eggshell, and the synthetic precursor is the compound calcium hydroxide, and the prepared powder is characterized by the techniques : X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (TF-IR) spectroscopy, physical characterization By measuring the density of the resulting solid solution.

**Keywords :** Hydroxyapatite, Bioceramics, Bone tissue, double decomposition, Eggshell.

# Annexe



## **Name and formula**

Reference code: 98-015-1414

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

Chemical formula:  $H_1Ca_5O_{13}P_3$

## **Crystallographic parameters**

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

a (Å): 9,3980  
b (Å): 9,3980  
c (Å): 6,8680  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,18  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 525,33  
Z: 2,00

RIR: 1,12

## **Subfiles and quality**

Subfiles: User Inorganic  
User Mineral

Quality: User From Structure (=)

## **Comments**

Creation Date: 01/10/2006  
Modification Date: 30/12/1899  
Original ICSD space group: P63/M. A combination of maximum entropy with Rietveld methods is applied for refinement. The coordinates are those given in the paper but the atomic distances do not agree with those calculated during testing. The coordinates are probably correct.. X-ray diffraction (powder)

Structure type: Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied

Compound with mineral name: Apatite-(CaOH)  
Structure type: Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F  
Recording date: 10/1/2006  
Mineral origin: synthetic  
ANX formula: A3B5X13  
Z: 2  
Calculated density: 3.18  
R value: 0.0075  
Pearson code: hP44

Wyckoff code: i h 4 f e  
Structure TIDY: TRANS Origin 0 0 1/2  
Publication title: Synthesis and crystal phase evaluation of hydroxylapatite using the Rietveld - maximum entropy method

ICSD collection code: 151414

Structure: Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F

Chemical Name: PentacalciumTris(phosphate(V)) Hydroxide

Second Chemical Formula: Ca<sub>5</sub> (P O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (O H)

## References

Structure: Martinez Manent, S.;da Costa, E.;Ferreira Borges, C.P.;Tebcherani, S.M.;dos Santos Utuni, V.H.;Weber, C.;Paiva-Santos, C.O.;da Silva, J.C.Z.;de Andrade, A.V.C., *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **25**, 639 - 645, (2004)

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8,13891	10,862	9,4
2	1	0	1	5,24890	16,878	2,5
3	1	1	0	4,69900	18,870	2,5
4	0	2	0	4,06945	21,823	4,6
5	1	1	1	3,87816	22,913	7,2
6	0	2	1	3,50102	25,421	1,2
7	0	0	2	3,43400	25,925	48,2
8	0	1	2	3,16391	28,182	5,7
9	1	2	0	3,07622	29,003	20,7
10	1	2	1	2,80746	31,850	100,0
11	1	1	2	2,77255	32,262	66,7
12	0	3	0	2,71297	32,990	42,5
13	0	2	2	2,62445	34,136	14,8
14	3	0	1	2,52324	35,550	2,6
15	2	2	0	2,34950	38,278	0,3
16	1	2	2	2,29130	39,289	5,1
17	3	1	0	2,25733	39,905	24,5
18	2	2	1	2,22302	40,548	2,2
19	0	1	3	2,20381	40,917	0,2
20	3	1	1	2,14447	42,103	6,1
21	0	3	2	2,12878	42,428	0,9
22	1	1	3	2,05807	43,960	6,9
23	0	4	0	2,03473	44,491	0,8
24	2	0	3	1,99527	45,419	2,9
25	0	4	1	1,95091	46,512	0,1
26	2	2	2	1,93908	46,813	43,3
27	3	1	2	1,88628	48,205	11,1
28	3	2	0	1,86719	48,730	5,9
29	1	2	3	1,83656	49,597	32,3
30	2	3	1	1,80179	50,620	12,7
31	4	1	0	1,77605	51,407	9,6
32	0	4	2	1,75051	52,213	8,9
33	0	3	3	1,74963	52,241	0,8
34	1	4	1	1,71949	53,228	0,8
35	0	0	4	1,71700	53,312	21,7
36	0	1	4	1,68002	54,581	0,6
37	2	3	2	1,64038	56,015	9,1
38	2	2	3	1,63966	56,042	0,0
39	0	5	0	1,62778	56,487	0,1
40	1	1	4	1,61271	57,063	0,2
41	1	3	3	1,60737	57,270	2,9
42	5	0	1	1,58390	58,199	1,0

43	0	2	4	1,58195	58,278	0,2
44	1	4	2	1,57755	58,456	1,4
45	3	3	0	1,56633	58,916	1,1
46	4	2	0	1,53811	60,107	6,7
47	3	3	1	1,52712	60,585	5,1
48	4	0	3	1,52085	60,861	0,0
49	4	2	1	1,50093	61,756	3,8
50	2	1	4	1,49927	61,832	3,8
51	5	0	2	1,47090	63,161	6,2
52	1	5	0	1,46179	63,600	2,1
53	0	3	4	1,45085	64,137	5,5
54	2	3	3	1,44695	64,330	8,4
55	1	5	1	1,42976	65,199	9,8
56	3	3	2	1,42509	65,439	2,4
57	2	4	2	1,40373	66,563	1,1
58	4	1	3	1,40328	66,587	1,0
59	2	2	4	1,38627	67,513	0,0
60	1	3	4	1,36659	68,619	0,5
61	0	6	0	1,35648	69,203	0,2
62	0	1	5	1,35445	69,322	0,0
63	1	5	2	1,34500	69,879	1,9
64	3	4	0	1,33803	70,297	0,4
65	0	6	1	1,33078	70,737	0,0
66	0	5	3	1,32662	70,992	0,2
67	1	1	5	1,31843	71,501	0,3
68	3	4	1	1,31334	71,821	5,5
69	4	0	4	1,31223	71,891	0,3
70	2	5	0	1,30327	72,463	3,9
71	2	0	5	1,30146	72,580	0,2
72	3	3	3	1,29272	73,150	0,3
73	2	5	1	1,28042	73,969	2,2
74	4	2	3	1,27672	74,220	5,1
75	3	2	4	1,26387	75,103	1,7
76	0	6	2	1,26162	75,261	0,8
77	1	2	5	1,25424	75,781	5,3
78	4	3	2	1,24673	76,319	3,7
79	1	6	0	1,24117	76,723	1,8
80	4	1	4	1,23445	77,218	5,5
81	1	5	3	1,23205	77,396	5,5
82	3	0	5	1,22548	77,890	0,1
83	6	1	1	1,22139	78,200	0,7
84	5	2	2	1,21847	78,423	8,1
85	2	2	5	1,18581	81,022	0,4
86	0	5	4	1,18130	81,397	0,4
87	4	4	0	1,17475	81,948	3,0
88	3	1	5	1,17343	82,060	0,6
89	6	1	2	1,16727	82,587	0,9
90	6	0	3	1,16701	82,610	0,0
91	5	3	0	1,16270	82,983	0,6
92	4	4	1	1,15793	83,401	1,4
93	3	3	4	1,15717	83,468	1,0
94	3	4	3	1,15519	83,643	5,4
95	3	5	1	1,14639	84,433	0,1
96	4	2	4	1,14565	84,500	3,5
97	0	0	6	1,14467	84,590	2,2
98	0	4	5	1,13847	85,159	0,0
99	1	0	6	1,13351	85,620	0,2
100	2	5	3	1,13260	85,705	1,7
101	6	2	0	1,12866	86,077	0,3
102	2	6	1	1,11372	87,521	0,1
103	1	5	4	1,11305	87,587	3,5
104	1	1	6	1,11214	87,677	5,7

105	4	4	2	1,11151	87,739	0,6
106	3	2	5	1,10645	88,244	2,5
107	2	0	6	1,10190	88,704	0,1
108	3	5	2	1,10129	88,766	4,2
109	6	1	3	1,09113	89,815	0,6

## Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	BisofWyck.		
1	H1	H	0,00000	0,00000	0,05100	1,7680	0,5000	4e
2	O1	O	0,00000	0,00000	0,20500	1,6630	0,5000	4e
3	O2	O	0,34300	0,08560	0,06900	1,2420	1,0000	12i
4	O3	O	0,58860	0,12500	0,25000	1,1410	1,0000	6h
5	O4	O	0,15850	0,48500	0,25000	0,5910	1,0000	6h
6	P1	P	0,39950	0,03050	0,25000	1,0010	1,0000	6h
7	CA1	Ca	0,24590	0,25430	0,25000	0,6650	1,0000	6h
8	CA2	Ca	0,33333	0,66667	0,00260	0,8790	1,0000	4f

## Stick Pattern

