

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique

جامعة أكلي محند أولحاج - البويرة

Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE

SPECIALITE : *Chimie*

OPTION : *Chimie des matériaux*

THEME :

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES BIOMATERIAUX
NANOSTRUCTUREES PHOSPHOCALCIQUES MODIFIEES**

Réalisé par :

M^{elle} YOUNSI Sabrina

M^{elle} SEBBAH Ouardia

Soutenu le **23 /09/2018** devant le **JURY :**

Mme IDJERI Nadia

MAA

Président

Mme MANSOURI Sadia

MCB

Promoteur

Mr SBARGOUD Kamal

MCB

Examineur

ANNÉE UNIVERSITAIRE: 2017-2018

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre promotrice Madame **Sadia MANSOURI** épouse **CHEKNOUN**, Maitre de Conférences à l'Université de Bouira pour ses précieux conseils et son aide tout le long de la réalisation de ce mémoire.

Nous sommes très honorées de la présence de Madame **Nadia IDJERI**, Maitre Assistante à l'Université de Bouira, comme présidente dans ce jury.

Nos vifs remerciements vont également à Monsieur **Kamal SBARGOUD** Maitre de Conférences à l'Université de Bouira, pour l'intérêt qu'il a porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par ses propositions.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, en particulier Madame **Kahina LANASRI** Maitre Assistante à l'Université de Bouira, sans oublier nos familles qui nous ont encouragées et contribué par tous les moyens à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES	2
CHAPITRE I	
I-1- INTRODUCTION	3
I-2- BIOMATERIAUX PHOSPHOCALCIQUES	3
I-2-1- Biomatériaux	3
I-2-2- Biomatériaux Synthétiques	5
I-3- LES PHOSPHATE DE CALCIUM	9
I-4- LES HYDROXYAPATITES	10
I-4-1- Structure	11
I-4-2- Propriétés physicochimiques des hydroxyapatites	12
I-4-3- Différentes méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite	15
I-4-3-1- Réactions en phase aqueuse	15
I-4-3-2- Réactions en phase solide	16
I-4-3-3- Réactions en sels fondus	16
I-4-3-4- Réactions sol – gel	17
I-4-3-5- Réaction liquide / solide : la voie des ciments	17
I-4-4- Applications des hydroxyapatites	17
REFERENCES	19

CHAPITRE II

II-1- METHODE ET MATERIEL 24

II-2- SYNTHÈSE D'HYDROXYAPATITE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_2$ 27

II-3- SYNTHÈSE DES HYDROXYAPATITES MODIFIÉES 29

II-3-1- Synthèse de l'hydroxyapatite substitué

 $\text{Ca}_5\text{M}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 29

II-3-2- Synthèse de l'hydroxyapatite mixte

 $\text{Cu}_5\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 31

REFERENCES 34

CHAPITRE III

III-1- SPECTROSCOPIE DE VIBRATION INFRAROUGE 35

III-2- ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) 39

III-3- MESURE DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE 40

III-4- CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE 41

REFERENCES 43

CONCLUSION GÉNÉRALE 45

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Premier constituant minéral des os et des dents, l'hydroxyapatite (HAp) est un phosphate de calcium biocompatible, stable thermiquement et modulable en composition. Ces propriétés confèrent à ce matériau disponible à l'état naturel ou synthétique et respectueux de l'environnement un très fort potentiel en tant qu'adsorbant et / ou catalyseur hétérogène pour répondre à des enjeux sociétaux majeurs. En particulier, ce système s'avère efficace comme adsorbants des métaux lourds (Co, Cd, Pb...) présents dans les eaux polluées [1], et comme supports et catalyseurs dans des réactions d'oxydation et de déshydrogénation [2,3,4].

Le but de notre travail est la synthèse et la caractérisation physicochimique de biomatériaux nano-structurés phosphocalciques modifiés en substituant partiellement ou complètement les atomes de calcium dans la structure de l'hydroxyapatite.

Notre étude s'articulera de la manière suivante :

Le chapitre I est consacré à des rappels des données bibliographiques concernant les biomatériaux, les phosphates de calcium et en particulier les hydroxyapatites.

Le deuxième chapitre traite la préparation des hydroxyapatites modifiées de type $\text{Ca}_5\text{M}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (M= Cu ou Zn) et $\text{Cu}_5\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

La caractérisation des solides synthétisés par différentes méthodes (IRTF, DRX, UV-Visible, BET) est présentée dans le chapitre III.

Enfin une conclusion résume les résultats essentiels de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1]: M. MIYAKE, K. WATANABE, Y. NAGAYAMA, H. NAGASAWA, T. SUSUJI, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86 (1990) 2303.

[2]: A.VENUGOPAL, M.S. SCURELL, Appl. Catal. 245 (2003) 137.

[3]: Z. OPRE, J.D. GRUNWALDT, M. MACIEJEWSKI, D. FERRI, T. MALLAT, A. BAIKER. Catal. 230(2005) 406

[4]: N.S. RESENDE, M. NELE, Salim. VERRA MARTINS. Thermochim Acta 451 (2006) 16.

CHAPITRE I

I-1- INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons un aperçu bibliographique sur les biomatériaux nanostructurés phosphocalciques en se basant sur les phosphates de calcium apatitiques (Hydroxyapatites HAp) :

- ✓ Définition.
- ✓ Structure.
- ✓ Mode de synthèse.
- ✓ Propriétés.
- ✓ Applications.

I-2- BIOMATERIAUX PHOSPHOCALCIQUES

I-2-1- Biomatériaux

Les biomatériaux sont des matériaux non vivants conçus et utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques. Cette définition a été retenue au cours de la conférence de chester de la société européenne en 1986 [1-4]. Les biomatériaux peuvent faire partie partiellement ou intégralement d'un dispositif médical créé pour effectuer, améliorer ou remplacer une fonction naturelle de l'organisme humain [5]. Le facteur le plus important qui distingue un biomatériau est sa capacité de pouvoir être maintenu en contact avec des tissus du corps humain, sans causer d'endommagement [6,7]. Le biomatériau doit être stérilisé avant l'usage et doit résister à certaines interventions physiques (radiations ionisantes), ou chimiques (exemple d'oxyde d'éthylène) ou encore thermiques (autoclave) [4]. Le biomatériau utilisé médicalement est soumis à des contraintes telles que ; prothèses ou implants qui ne doivent pas présenter d'infection ou d'inflammation. La différence entre un biomatériau et d'autres types de

matériaux est l'habilité de rester en milieu biologique sans léser le tissu d'accueil et sans le détériorer pendant le processus d'implantation [2].

L'efficacité d'un biomatériau ne se base pas seulement sur sa biocompatibilité qui est la capacité d'un matériau à être accepté par un être vivant [2,3], mais aussi sur ses qualités osteoinductrice, osteoconductrice et d'osteoformation [8]. Ces dernières sont définies ainsi [2,3,9]:

- **Ostéoinduction:** c'est la capacité d'induire la formation osseuse en site extra osseux.

- **Ostéoconduction:** c'est la capacité d'un matériau à permettre une croissance osseuse lorsqu' il est en contact avec l'Os. C'est le matériau qui peut engendrer la formation d'un tissu au contact de l'Os.

- **Ostéoformation:** c'est la construction de la matrice osseuse. Les biomatériaux peuvent être d'origine naturelle ou artificielle [10].

Les deux types de biomatériaux dégradables (synthétisés) et non dégradables sont classés ainsi [2,4,5]:

- **Bio inertes:** ce sont des matériaux biocompatibles mais ne forment pas de liaisons entre le tissu et l'implant. Ils sont biologiquement inactifs car il y a formation d'une encapsulation fibreuse non-adhérente.
- **Bioactifs:** ce sont des matériaux qui interagissent d'une façon positive avec l'organisme. Ils permettent une fixation bioactive par formation de liens intimes entre le biomatériau et le tissu osseux.
- **Bio résorbables:** ce sont des matériaux biocompatibles qui résorbent graduellement, étant remplacés à la fin avec de nouveaux tissus régénérés. Ils sont implantés dans le but d'être progressivement remplacés par le tissu vivant.

Les biomatériaux nanostructurés conçus par l'assemblage d'atomes ou de molécules dont au moins une dimension entre 0.1 et 100 nanomètres possèdent un grand nombre d'atomes et de particules cristallines à la surface

de contact et qui ont un rapport de surface par le volume (S/V) plus élevé (donc une surface spécifique très importante) [8].

I-2-2- Biomatériaux Synthétiques

Les biomatériaux synthétiques présentent une alternative aux biomatériaux naturels. Le choix de la nature d'un implant se fait en fonction de ses propriétés chimiques, biologiques et mécaniques qui doivent répondre aux critères imposés par la dentine [10]. Ils sont utilisés pour la restauration osseuse. Larry Hanche [4] a classé ces biomatériaux en quatre catégories bien distinctes selon leur capacité de se lier au tissu vivant (inertes, bioactifs, résorbables ou poreux) :

➤ **Métaux et alliages métalliques:** ce sont des ancêtres utilisés pour faire des implants, comme les alliages à base de nickel qui sont très utilisés pour la fabrication des prothèses dentaires.



Figure I.1: Implant dentaire en alliage CoCr

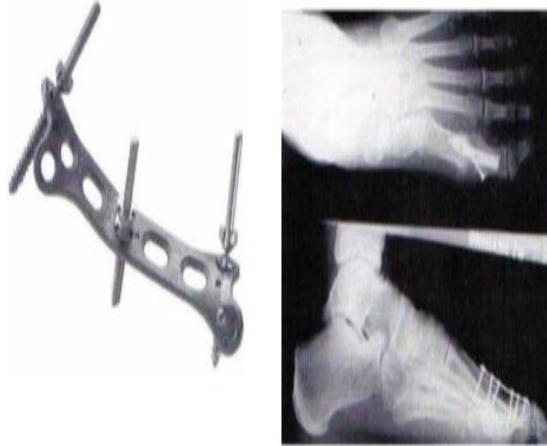


Figure I.2: Plaques et vis de métal (fractures en orthopédie, image en RX)

➤ **Polymères:** ils sont utilisés en implantologie, grâce à leur usinage aisé sous diverses formes. Les polymères fonctionnels sont capables d'avoir une réaction chimique sur l'interface matériau-tissu vivant. Et les polymères résorbables sont utilisés en chirurgie traumatologique.

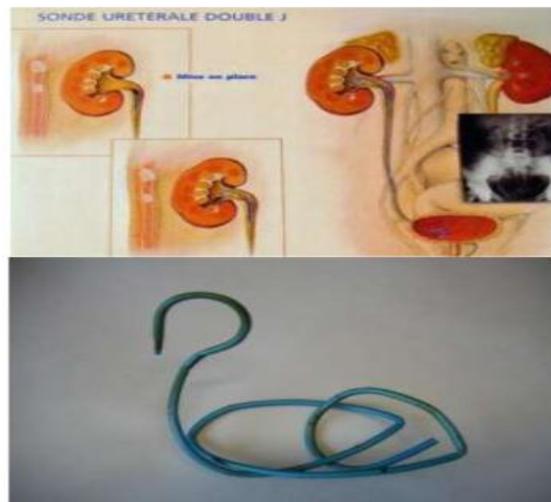


Figure I.3: Sonde urinaire en plastique souple ou en silicone



Figure I.4: Matériaux des lentilles cornéennes souples

➤ **Composites:** ils présentent l'intérêt d'avoir la même structure que l'Os.



Figure I.5: Greffage d'un biomatériau composite



Figure I.6: Biomateriau composite et ceramique TCP

(Tri-calcium phosphate) pose sur le femur

➤ **Ceramiques :** les biomateriaux ceramiques se caracterisent par une temperature de fusion elevee. Ils sont inertes, actifs en surface et resorbables. Les ceramiques a base de phosphate de calcium comme l'hydroxyapatite, et phosphate tricalcique sont bioactifs et aussi sont caracterises par leur composition qui se rapproche de celle de l'Os.



Figure I.7: Prothese totale de hanche zircone-zircone



Figure I.8: Prothèse d'HAp $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

I-3- LES PHOSPHATES DE CALCIUM

Les phosphates de calcium constituent la phase minérale majeure des tissus durs des vertébrés. Dès 1926, De Jong [11], en utilisant la diffraction des rayons X, a montré l'analogie du minéral osseux avec les minéraux de phosphate de calcium possédant une structure apatitique.

Pendant plus de vingt ans, les phosphates de calcium de synthèse, choisis parmi les biomatériaux existants, ont fait l'objet de plusieurs travaux fondamentaux qui ont débouché sur des applications biologiques et cliniques [12,14]. Ils sont parmi les plus utilisés en chirurgie osseuse et dentaire lorsque des apports de matériaux de comblement sont nécessaires [15,17].

En effet, leurs compositions chimiques sont proches de celle du tissu dur des Os et des dents, leurs propriétés de biocompatibilité et de bioactivité les rendent utilisables comme substitut osseux permettant un comblement lors de défaut et une libération de principe actif [18].

Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P [19], de la structure cristallographique et de la surface spécifique. Ainsi, en fonction

du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'orthophosphates de calcium.

Tableau I-1: Les différents orthophosphates de calcium [20]

Symbole	Nom	Formule	Ca/P
TTCP	Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$	2,00
HAp	Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
β-TCP	Phosphate tricalcique anhydre β	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
OCP	Phosphate octacalcique	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6,5\text{H}_2\text{O}$	1,33
DCPD	Phosphate dicalcique dihydraté	$\text{CaHPO}_4,2\text{H}_2\text{O}$	1,00
DCPA	Phosphate dicalcique anhydre	$\text{CaH}(\text{PO}_4)$	1,00
PPC	Pyrophosphate de calcium	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
MCPM	Phosphate monocalcique mono hydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	0,50
PCP	Phosphate monocalcique anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,50

I-4- LES HYDROXYAPATITES

Les hydroxyapatites (HAp) sont des matériaux inorganiques sous forme de nano poudres très importantes en chimie et en biologie [21,22]. Elles appartiennent à une grande famille de composés isomorphes des orthophosphates de calcium où elles présentent une des formes les plus stables de phosphate de calcium [23]. L'hydroxyapatite peut être d'origine animale ou synthétique [2].

Au XIX^{ème} siècle, des études par diffraction des rayons X ont montré que les HAp présentent le constituant minéral (inorganique) principal des Os

(pour une part de presque 50% de masse et 70% en volume) [6], de l'émail dentaire et de la dentine et des tissus durs [22].

I-4-1- Structure

Les hydroxyapatites constituent une famille de composés ioniques décrite par la formule chimique $Me_{10}(XO_4)_6(Y)_2$ dans laquelle Me est un métal bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ...), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} ...) et Y un anion monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ...). Une particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substituants anioniques et cationiques [24].

Ainsi, les cations bivalents (Me^{2+}) peuvent être remplacés par d'autres cations bivalents, mais également par des cations monovalents (Na^+ , K^+) ou trivalents (La^{3+} , Eu^{3+} , Ga^{3+} ...).

Les anions XO_4^{3-} peuvent également être substitués par des anions bivalents (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...) ou tétravalents (SiO_4^{4-}).

Enfin, les groupements Y^- , peuvent aussi être substitués par des ions bivalents (CO_3^{2-} , O^{2-} , S^{2-} ...) et / ou par des lacunes [25]. Les mécanismes de compensation de charges mis en jeu lorsque des ions de valences différentes coexistent sur un même site, impliquent des modifications structurales et la création de lacunes cationiques (sites Me) et / ou anioniques (sites Y). Aucune apatite possédant des lacunes sur les sites XO_4 n'a cependant été observée.

La stœchiométrie des solides HAp est définie par le rapport Ca/P qui peut varier de 1,50 à 1,67. La valeur 1,67 correspond à celle d'une HAp stœchiométrique ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) [26].

Les hydroxyapatites sont généralement cristallisées dans un système hexagonale où les paramètres de maille a, b et c dépendent de la nature des ions Me, XO_4 et Y [27] où le composé le plus répandu est la fluoroapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ et le plus utilisé est l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (surtout en biologie).

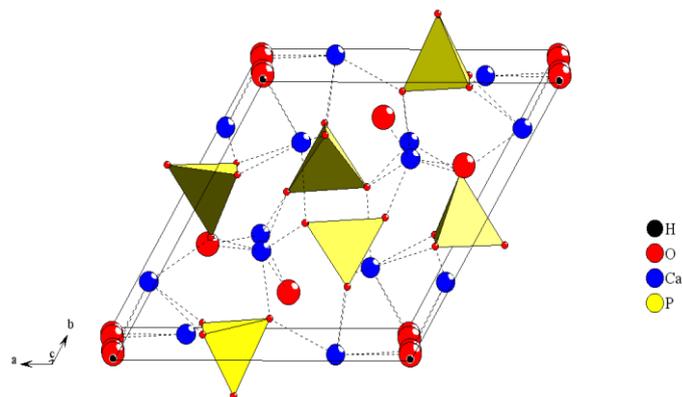


Figure I-9: Maille élémentaire de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

I-4-2- Propriétés physicochimiques des hydroxyapatites

❖ 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 [28]. 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 :

- Supérieur à 1,67 : formation d'une HAp de rapport Ca/P=1,67 avec formation de chaux (CaO).
- 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.
- Compris entre 1,50 et 1,67 : l'apatite non stœchiométrique se décompose en phosphate tricalcique β 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 β de rapport Ca/P=1,50.

❖ **Stabilité en milieu neutre ou alcalin**

La solubilité des HAp se généralise par l'équation suivante [29] :



L'HAp a le produit de solubilité le plus faible des orthophosphates de calcium. De point de vue physicochimique, elle est le composé le plus insoluble et le plus basique de cette famille (tableau I-2). Elle est plus soluble en milieu acide qu'en milieu neutre ou basique. La dissolution de l'hydroxyapatite dépend du rapport molaire Ca/P, de la structure cristallographique ainsi que de la surface spécifique [30].

Tableau I-2: Principaux phosphates de calcium classés par ordre de solubilité décroissante du haut vers le bas [31]

Phosphate de calcium	Solubilité
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	115,0 g/L
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$	146,7 mg/L
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	82,0 mg/L
$\text{Ca}(\text{HPO}_4)$	74,5 mg/L
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	49,6 mg/L
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	22,6 mg/L
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	5,7 mg/L

❖ Stabilité sous rayonnement radioactif

Les apatites qui contiennent dans leur structure des éléments radioactifs, tels que les actinides, sont thermiquement et chimiquement stables, même en milieu fortement radioactif où ces apatites résistent dans les conditions de stockage de déchets radioactifs jusqu'à plus de 1000°C [31].

❖ propriétés structurales

L'HAp cristallise dans deux structures cristallographiques différentes :

- * Structure hexagonale avec un groupe d'espace $P6_{3/m}$ (très stable).
- * Structure monoclinique de groupe spatial $P2_{1/b}$.

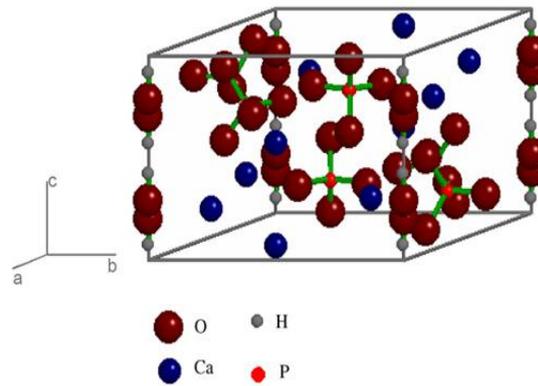


Figure I-10 : Structure monoclinique d'une HAp

Les cristaux obtenus après synthèse des HAp ont des tailles nanométriques très fines (entre 1 et 100nm) et cette taille reste inchangée même pour une longue durée de chauffage. La cristallinité et la morphologie de l'HAp dépendent fortement du processus et des conditions de synthèse.

I-4-3- Différentes méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

Les phosphates de calcium suscitent un vif intérêt en tant que substituts osseux grâce à une composition chimique voisine de celle de la phase inorganique du tissu calcifié. Ils forment une famille de composés chimiques de structures et de compositions variables. Ils peuvent apparaître sous différentes formes : hydrates, hydroxydes ou anhydres. Ils sont habituellement décrits par leur rapport molaire Ca/P.

Plusieurs voies de synthèse sont utilisées pour la préparation des apatites : la précipitation par voie aqueuse, la réaction solide - solide (voie sèche), la réaction en sels fondus, le procédé sol – gel et la voie des ciments.

I-4-3-1- Réactions en phase aqueuse

Les synthèses en phase aqueuse se font selon deux procédés différents : la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation. Ces

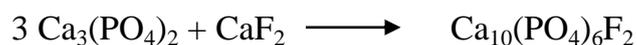
procédés sont actuellement utilisés pour la production industrielle d'apatite [22].

- La méthode par double décomposition [18-32]. Consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation Me dans une solution du sel de l'anion XO₄. Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me₁/Me₂. Les cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport Me₁/Me₂ désiré, cela permet d'éviter une ségrégation lors de la précipitation. Les principaux inconvénients de cette méthode viennent de sa mise en œuvre qui nécessite beaucoup de matériel et de sa vitesse de synthèse qui est plutôt lente.

- La méthode par neutralisation consiste à neutraliser une solution de lait de chaux en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique avec peu de matériel. Il est également possible de synthétiser des fluorapatites.

I-4-3-2- Réactions en phase solide

La synthèse par réaction solide-solide consiste à chauffer un mélange réactionnel, constitué des divers sels des cations et des anions, dans un rapport Me/XO₄ égal à 1,67. Ce mélange doit être parfaitement homogène pour permettre une réaction totale. La synthèse d'une fluoroapatite phosphocalcique peut être effectuée, par exemple, à partir de phosphate tricalcique et de fluorure de calcium selon la réaction suivante:



Cette réaction s'effectue à 900°C pendant plusieurs heures. Dans le cas d'une réaction solide/gaz, le gaz provient soit de la sublimation d'un sel solide contenu dans le mélange réactionnel (la synthèse peut alors s'effectuer dans une enceinte fermée), soit par un apport extérieur sous forme d'un balayage du gaz réactif par exemple.

I-4-3-3- Réactions en sels fondus

Cette méthode permet de se rapprocher des conditions de synthèse de certaines apatites naturelles. Des phosphates métalliques à structure apatitique ont ainsi été préparés. On a pu ainsi obtenir des cristaux qui sont le plus souvent mélangés à l'excès de réactifs de départ [33].

I-4-3-4- Réactions sol - gel

Le procédé sol - gel est basé sur la polymérisation des précurseurs organométalliques de type alcoxydes $M(OR)_n$. Après une hydrolyse contrôlée de cet alcoxyde en solution, la condensation des monomères conduit à des ponts oxo puis à un oxyde organique. La polymérisation progressive de ces précurseurs forme des oligomères puis des polymères en augmentant ainsi la viscosité. Ces solutions polymériques conduisent à des gels qui permettent une mise en forme aisée des matériaux (films denses et transparents, poudres ultra - fines, céramiques, ...) avec de nombreuses applications technologiques [34].

I-4-3-5- Réaction liquide / solide : la voie des ciments

Les ciments phosphocalciques sont des ciments hydrauliques minéraux qui font prise grâce à des réactions acido-basiques entre des phosphates de calcium à caractère acide et des phosphates de calcium à caractère basique pour donner une hydroxyapatite phosphocalcique en phase unique [35].

I-4-4- Applications des hydroxyapatites

❖ Domaine biologique et médical

Les HAp sont utilisées dans le domaine biologique et médical:

- Dans le remplacement de tissu malade ou endommagé, par coulage d'une HAp [9].

- En chirurgie faciale, afin de remplacer les greffes osseuses androgènes [9].
- Pour le recouvrement des parties métalliques de la prothèse des hanches ou de genoux [10].
- Sous forme d'un revêtement des implants métalliques pour les applications curatives de l'Os [10].
- Pour le remplissage rapide de défauts, par la formation d'Os et offre une alternative aux greffes osseuses [8].

❖ Application en archéologie et climato-paléontologie

Les HAp provenant des restes d'humains ou d'animaux, permettent une reconstruction des modes d'alimentation de l'époque en question, et même reconstituer la flore et de remonter ainsi le climat [10].

❖ Application en catalyse

Dans le domaine de la catalyse, les HAp sont utilisées :

- Dans l'oxydation des alcools et de méthane [10].
- Comme support de particule de l'Or (Au) [9].
- Dans la réaction de FRIEDEL-CRAFTS.

❖ Autres applications

- Séparation des protéines et autres biomolécules [32] en chromatographie [9].
- Séparation des mélanges complexes grâce à leur sélectivité pointue [9].

Références Bibliographiques

[1]: Imane, DEMNATI. Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie : application aux implants biomédicaux .Thèse de doctorat. Science et génie des matériaux. Toulouse : Institut National polytechnique de Toulouse.2011.246p.

[2]: Fatima Zohra, MEZAH. Caractérisation physico-chimique et cinétique de bioactivité des biomatériaux : hydroxyapatite & verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel. Thèse doctorat. Physique des matériaux : MENTOURI Constantine : 2009.195P.

[3]: Sybille, FACCA. Développement de biomatériaux nanostructurés pour la régénération osseuse et ostéo-articulaire. Thèse doctorat. Université de LORRAINE : école doctorale BioSE (Biologique-Santé- Environnement). Science de la vie et de la santé.2012.206P.

[4]: Eric, WERS. Elaboration d'un biomatériau poreux à base d'une matrice vitreuse induisant un phénomène d'Ostéoconduction. Thèse de doctorat. Université de RENNES 1: sous le sceau de l'université européenne de Bretagne. Science des matériaux.2017.341P.

[5]: Cristina, LAINAPOPA. Caractérisation physicochimique et ultrason de matériau céramique pour application biomédical .Thèse doctorat. Université Havre et Bucarest : 2017.145p.

[6]: Ramona-Nicoleta, BORȘA. Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux. Thèse de doctorat. Sciences et génie des matériaux. Toulouse : institut national polytechnique de Toulouse.2008.246P.

[7]: Loubna, CHETIBI. Elaboration et étude des biomatériaux nanostructurés de type hydroxyapatite/MWCTs/TiO₂. Science des matériaux .Thèse doctorat. Constantine: 2014.109P.

[8]: Hélène, AUTOFAGE. Rôle d'osteoinducteur d'un revêtement d'apatite carbonatée nanocristalline sur des céramiques de phosphate de calcium biphasique. Thèse de doctorat. Science et génie des matériaux. Toulouse : université Toulouse 3 Paul Sabatier. 2009.204.

[9]: 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.

[10]: Saïd. LAASRI. Étude comparative physicochimique et mécanique des biomatériaux à base de phosphate de calcium et de zircone : caractérisation et modélisation. Thèse doctorat. Université IBN ZOHR : faculté des sciences Agadir. Génie des matériaux.2013.136P.

[11]: W.F. DEJONG. La substance minérale dans les os, Recueil des travaux chimiques. Pays-Bas, 1926, 45, p. 445-448.

[12]: D.E GROOT. Ceramic of calcium phosphates : preparation and properties, Bioceramics of Calcium Phosphate, De Groot K. ed, CRC, Press, Boca Raton, 1983, p. 100-114.

[13]: M.I. KAY, R.A. YOUNG, A.S. POSNER. Crystal structure of Hydroxyapatite nature, 1964, vol. 204, p. 1050-1052.

[14]: Kazuhisa, SHIMAZAKI . Vert MOONEY, Comparative study of porous hydroxyapatite and tricalcium phosphate as bone substitute J. Orthop. Res, 1985, vol. 3, p. 301-310.

[15]: D.C. MOORE, M.W. CHAPMAN MANSKED. The evaluation of a biphasic calcium phosphate ceramic for use in grafting long-bone diaphyseal defects, J. Orthop. Res, 1987, vol. 3, n°5, p. 356-365.

[16]: E.B. NERY, K.L. LYNCH, G.E. ROONEY. Alveolar ridge augmentation with tricalcium phosphate ceramic. 1978, vol. 6, n°40, p. 668-675.

- [17]: MC. ANDREW, M.P. GORMAN, P.W. LANGE, T.A. Tricalcium phosphate as a bone graft substitute in trauma : preliminary report, J. Orthop. Trauma., 1988, vol. 4, n°2, p. 333-339.
- [18]: B. SALLEK. Les phosphates de calcium, support potentiel des médicaments implantables : étude de leur mécanisme de dissolution et d'absorption, Thèse, INP, Toulouse 1993.
- [19]: A. HINA. Etude de la réactivité en milieu aqueux d'apatites phosphocalciques d'intérêt biologique, Thèse, INP, Toulouse 1996.
- [20]: J.C. ELLIOT. Structure and chemistry of the apatite and other calcium orthophosphates series, 1994, Amsterdam, Elsevier. Editor.
- [21]: Ibtisam, BAHLALI. Extraction d'hydroxyapatite à partir de l'os bovine. Mémoire Master. Medkheider Biskra : physique des matériaux.2013 2014.63P.
- [22]: Ouafae, BRITEL. Modélisation et Optimisation par la Méthodologie de Plans d'Expériences de la synthèse : d'Hydroxyapatite Phosphocalcique, d'Phosphate Tricalcique Apatitique, du Phosphate de Calcium Apatitique Carbonaté. Thèse de doctorat. Chimie Physique. Université Mohammed V-AGDAL : Rabat.2007.168P.
- [23]: Nicolas, VANDECANDELAERE. Elaboration et caractérisation des biomatériaux osseux innovants à base d'apatite phosphocalcique dopée. Thèse de doctorat. Science et Génie des Matériaux. Université de Toulouse : INP Toulouse.2012.400P.
- [24]: N. PASSUTI, G. DACULSI, ROGEZ J.M. ET AL. Macroporous calcium phosphate ceramic performance in human spine fusion, Clin. Orthop, 1989, vol 248, p. 169-176.
- [25]: S.A. BOUALI. Etude de la fluoration gazeuse et aqueuse de l'hydroxyapatite, Thèse, INP, Toulouse 1993.

[26]: A, ALRHILASSI, M. MOURABET, H. EL BOUJAADY, A. TAITAI. Adsorption des acides mines essentiels et leurs mélanges sur l'hydroxyapatite mal cristallisée (Adsorption of some essential amino acids and their mixto onto poorly cristalline hydroxyapatite). j. Matter. 2014.1442-1453.

[27]: Quentin, PICARD. Biomatériaux hybrides : tissu de fibres de carbone / phosphate de calcium synthèse, caractérisation et biocompatibilité. Thèse de doctorat. Chimie des matériaux. Université d'ORLEANS : 2015.233P.

[28]: Frédéric, CABANES. Dephosphatation des effluents : précipitation et valorisation du phosphore. Thèse de doctorat. Science et Génie des Matériaux. Institut national polytechnique de Toulouse : 2006.219P.

[29]: Karima, ACHELHI. Organo-apatites et nano composites zirc hydroxyapatite pour le piégeage des métaux. Thèse de doctorat. Chimie des Matériaux-Matériaux et Environnement. Université pierre et marie curie et université V-Agdal : 2012.133P.

[30]: Wahiba, LEMLIKCHI. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation de co-précipitation. Thèse de doctorat. Chimie appliquée. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou : 2012.177P.

[31]: 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.

[32]: J. GOMEZ-MORALES , J. TORRENT-BURGUES, J. BOIX, T. Et AL. precipitation of stoichiometric hydroxyapatite by a continuos method, Crys. Res. Technol., 2001, Vol. 36, p. 15-26.

[33]: O. BRITEL. Possibilités de substitution dans les apatites et défloration de la pression par voie thermique du fluor apatite synthétique et naturelle, thèse de 3^{ème} Cycle, Rabat, 1990.

[34]: K. CHENG, S. ZHANG, W. WENIG. The F content in sol-gel derived FHA coatings : an XPS study, Surface and Coatings Technology, 2005, vol. 198, p. 237-241.

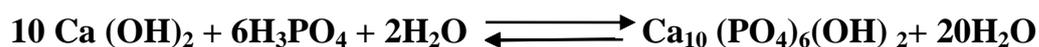
[35]: M, SCHMITT. Contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux biphasés en phosphates de calcium, Thèse de Doctorat : Université de Nantes, 2000.

CHAPITRE II

Ce chapitre sera consacré à la description détaillée de la synthèse par voie aqueuse des hydroxyapatites phosphocalciques modifiées à partir de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et/ou acétate de zinc ou de cuivre et l'acide phosphorique H_3PO_4 .

II-1- METHODE ET MATERIEL

Parmi les diverses méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite phosphocalcique, dans notre travail nous avons utilisé la méthode de précipitation. Cette dernière est basée sur deux types de réactions : neutralisation (acide-base) ou réaction entre deux sels selon les réactions suivantes [1] :



La synthèse de l'hydroxyapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ notée HAp par la méthode de précipitation consiste en l'ajout d'une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4) à une solution d'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), sous agitation et chauffage à une température de 90°C pendant 30 minutes, tout en ajustant le pH entre 9 et 10,5 par l'ajout d'ammoniaque (NH_4OH) si nécessaire. Le mélange est ensuite laissé au repos pendant 12 heures. Après filtration et rinçage, le précipité obtenu est ensuite séché puis calciné.

II-1-a) Produits utilisés

Dans la synthèse des hydroxyapatites nous avons utilisé les produits chimiques cités dans le tableau suivant

Tableau II-1: Les produits utilisés lors de la synthèse des HAp

Produit	Formule chimique	Propriétés physicochimiques
Hydroxyde de calcium	Ca(OH)_2	Masse molaire:74,09g/mol Masse volumique:2,24g/cm ³ Pureté:96% pH=12,4
Acide phosphorique	H_3PO_4	Masse molaire:97,99g/mol Masse volumique:1,83g/cm ³ Pureté:85% pH=2~3
Acétate de cuivre monohydraté	$\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Masse molaire:195,65g/mol Masse volumique:1,88g/cm ³ Solubilité:72g/L pH=5,2~5,5
Acétate de zinc dihydraté	$\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Masse molaire:219,50g/mol Masse volumique:1,73g/cm ³ pH=6~8
Acétate de calcium monohydraté	$\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Masse molaire:176,18g/mol Masse volumique:1,5g/cm ³ pH=7,6

II-1-b) Matériel et verrerie

Au cours de la synthèse des hydroxyapatites nous avons utilisé le matériel et verrerie illustrés dans les tableaux suivants :

 <p>Balance</p>	 <p>Agitateur</p>	 <p>PH mètre</p>	 <p>Rompe à filtration</p>
 <p>Four a calcination</p>	 <p>Etuve</p>	 <p>Papier aluminium</p>	 <p>Papier filtre</p>

 <p>Becher de 100ml</p>	 <p>Becher de 500ml</p>	 <p>Pipette</p>	 <p>Verre de montre</p>
 <p>Burette</p>	 <p>Entonnoir</p>	 <p>Barreau magnétique</p>	 <p>Cristallisoir</p>
 <p>Mortier</p>	 <p>Creuset</p>	 <p>Spatule</p>	 <p>Pissette</p>

II-2- SYNTHÈSE D'HYDROXYAPATITE $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

L'HAp a été synthétisée selon la méthode décrite dans la littérature [2,3]. Elle consiste à verser goutte à goutte une solution d'acide phosphorique (3,8 ml de H_3PO_4 dans 100 ml d'eau distillée) dans une solution de 7,409 g d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissous dans 100 ml d'eau distillée et se met sous agitation et chauffage à 90°C . Le pH de la solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mesuré avant l'ajout de l'acide H_3PO_4 vaut 12,75.

Le montage de la synthèse est représenté sur la figure II-1.



Figure II-1: Synthèse de l'HAp par précipitation

L'acidification de la solution d'hydroxyde de calcium conduit à l'apparition d'un trouble. Après l'ajout de toute la solution d'acide phosphorique, le pH atteint la valeur 10,75 que nous avons ajustée à 9,57 par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl). Le mélange précédent est ensuite laissé sous agitation et chauffage à 90°C pendant 5h (Figure II-2). Finalement, la solution a été laissée au repos pendant 12h.



Figure II-2: La solution après 5h d'agitation

Après 12 heures de repos, la solution est filtrée à l'aide d'une pompe à filtration, pour obtenir le précipité sous rinçage avec de l'eau distillée (Figure II-3). Le précipité est séché à 60°C dans une étuve pendant 12h.



Figure II-3: Filtration du précipité

Après le séchage, nous avons procédé au broyage de produit jusqu'à l'obtention d'une poudre, avec un mortier.

Enfin, nous avons calciné le produit obtenu dans un four à calcination pendant 2h à 900°C et ceci dans le but d'éliminer toute impureté et l'évaporation des traces non désirées.



Figure II-4: La poudre d'HAp après la calcination

II-3- SYNTHÈSE DES HYDROXYAPATITES MODIFIÉES

Le remplacement d'un ou plusieurs atomes de calcium par d'autres métaux comme le cuivre et le zinc dans la structure de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ conduit à l'apparition des hydroxyapatites phosphocalciques substituées de formule $\text{Ca}_{10x}\text{M}_{10(1-x)}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ avec ($\text{M}=\text{Cu}$ et/ou Zn et $0 \leq x \leq 1$).

II-3-1- Synthèse de l'hydroxyapatite substituée



Les hydroxyapatites phosphocalciques $\text{Ca}_5\text{M}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ notées MHAp avec ($\text{M}=\text{Zn}$ ou Cu) ont été préparées selon le mode opératoire suivant [4] :

La première étape consiste à préparer une solution (A_1) par dissolution de 8,80g d'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ou 2 g d'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) et une masse de 10,97g d'acétate de calcium ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$) dans 100 ml d'eau distillée, sous agitation et chauffage à 90°C pendant 30 min.

Dans la deuxième étape, la solution(B) d'acide phosphorique H_3PO_4 de concentration 0,6 M a été préparée.

Par la suite, à l'aide d'une burette, la solution (B) a été ajoutée goutte à goutte dans la solution (A_1) sous agitation et chauffage. Sachant que le pH diminue lors d'addition de la solution(B) à la solution (A_1). A la fin de la neutralisation, le pH du mélange a été ajusté à une valeur comprise entre 8 et 9 avec l'ajout d'ammoniaque ($NH_4(OH)$).

La réaction de formation de l'apatite substituée est exprimée comme suit :



avec ($x= 0,5$)

Nous avons laissé la solution sous agitation et chauffage pendant 5h, ce qui donne le précipité. 5h passées la solution a été laissée au repos pendant 12h.

Ensuite, on a procédé à la filtration et le rinçage de précipité avec l'eau distillée, nous avons procédé au séchage de précipité à $60^\circ C$ à l'étuve pendant 12h. Après le séchage nous avons broyé le produit dans un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre.

A la fin nous avons fait la calcination de la poudre dans un four à calcination à $900^\circ C$ pendant 2h en utilisant un creuset en platine.



Figure II-5: Poudre ZnHAp obtenue après calcination



Figure II-6: Poudre CuHAp obtenue après calcination

II-3-2- Synthèse de l'hydroxyapatite mixte $\text{Cu}_5\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

L'hydroxyapatite mixte $\text{Cu}_5\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ notée CuZnHAp a été préparée selon la méthode décrite dans la littérature [5,6]. Elle consiste à verser goutte à goutte 100 ml d'acide phosphorique de concentration de 0,6 M dans une solution de 10,97g d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et 9,98g d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) dissous dans 100 ml d'eau distillée et ceci sous agitation forte et chauffage à 90°C. Après l'addition complète de la solution d'acide phosphorique, le pH a été ajusté à 8,00 par l'addition de la solution d'ammoniaque concentrée (NH_4OH) dans le but d'obtenir une HAp stœchiométrique.

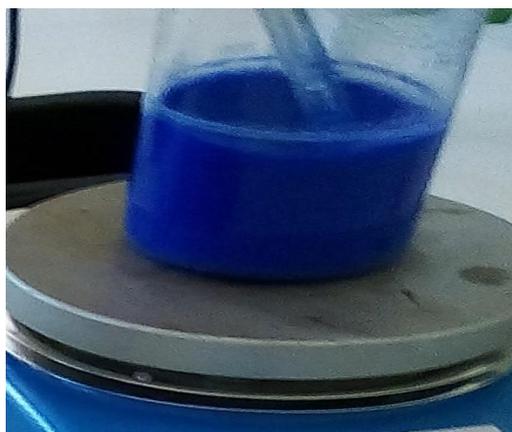


Figure II-7: Agitation et chauffage de la solution (apparition d'un trouble)

Nous avons obtenu une suspension qui a été maintenue à 90°C sous forte agitation pendant 5h, puis laissée au repos pendant 12h pour avoir une bonne précipitation.

Le mélange obtenu est ensuite filtré pour récupérer le précipité. Ce dernier a été lavé avec de l'eau distillée puis séché dans l'étuve à 60°C pendant 12h.

Enfin, l'hydroxyapatite mixte ainsi obtenue a été broyée afin d'obtenir une poudre très fine qui a été ensuite calcinée dans un four à calcination à 900°C pendant 2h.



Figure II-8: La poudre CuZnHAp après séchage



Figure II-9: CuZnHAp après calcination

Références bibliographiques

- [1]: Meriem, BOUDJENOUN. Traitement de l'eau de Mer par HA synthétisée à partir de coquille d'œufs. Discipline master. Université Djilali Bounaamaa, khemis Miliana : analyse biologique et biochimique 2017.
- [2]: S. YOSHIKO, B. HIDEO, M. MINEO, S. HAJIME. Synthesis of composition ally regulated hydroxyapatite from calcium hydroxide and phosphoric acid, J. Ceram. Soc.JPN, 1993, vol. 101, p. 659-664.
- [3]: D.S. GOUVEIA, A.H.A. BRESSIANI, J.C. BRESSIANI. Phosphoric acid rate addition effect in the hydroxyapatite synthesis by neutralization method, Materials Science Forum Vols. 530-531 (2006) p. 593-598.
- [4]: Fumiaki. MIYAJI, Yoshiteru. KONO, Suyamaf. Yoko. Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite Materials Research Bulletin 40 (2005) p.209–220.
- [5]: Vojislav. STANI, Suzana. DIMITRIJEVI, Jelena. ANTIC-STANKOVI, Miodrag. MITRI, Bojan. JOKI, B. ILIJA, Plecas, Slavica. RAICEVI. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders, Applied Surface Science 256 (2010) p.6083–6089.
- [6]: V. AINA, G. LUSVARDI, B. ANNAZ, I.R. GIBSON, F.E. IMNIE, G. MALAVASI, L. MENABUE, G. CERRATO, G. MARTR. Magnesium- and strontium-co-substituted Hydroxyapatite: the effects of doped ions on the structure and chemico-physical properties 23, Springer, 2012, p. 2867-2879.

CHAPITRE III

La caractérisation par les méthodes (DRX, TFIR, BET et UV-Visible) a été réalisée sur les échantillons synthétisés, calcinés à 900 °C.

III-1- SPECTROSCOPIE DE VIBRATION INFRAROUGE

Les spectres d'absorption des composés HAp, CuHAp, CaZnHAp et CuZnHAp montrent la présence des bandes de molécules d'eau adsorbées, d'hydroxyle et d'espèces phosphatées qui sont caractéristiques d'une hydroxyapatite phosphocalcique (Figure III-1 à III-4). Les positions et les attributions des différentes bandes sont regroupées dans le tableau III-1.

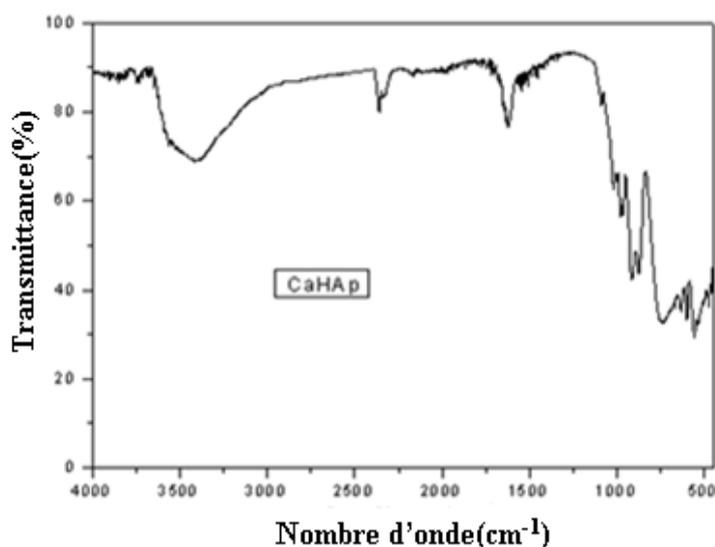


Figure III-1: Spectre d'absorption infrarouge de CaHAp

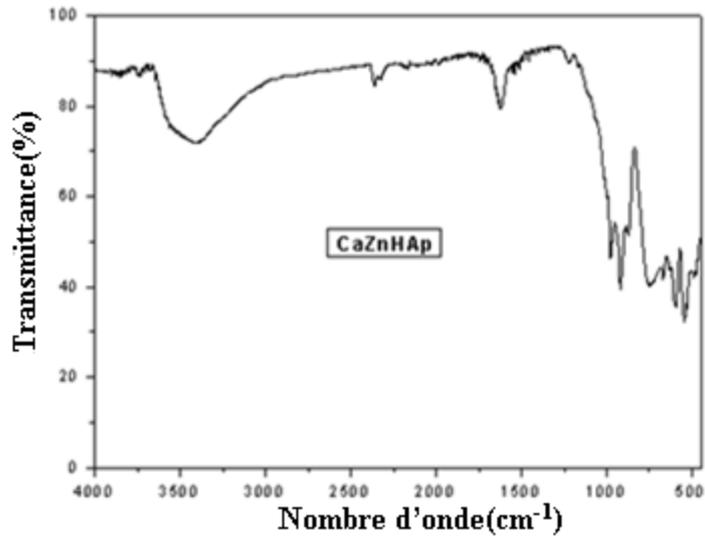


Figure III-2: Spectre d'absorption infrarouge de CaZnHAp
(ou ZnHAp).

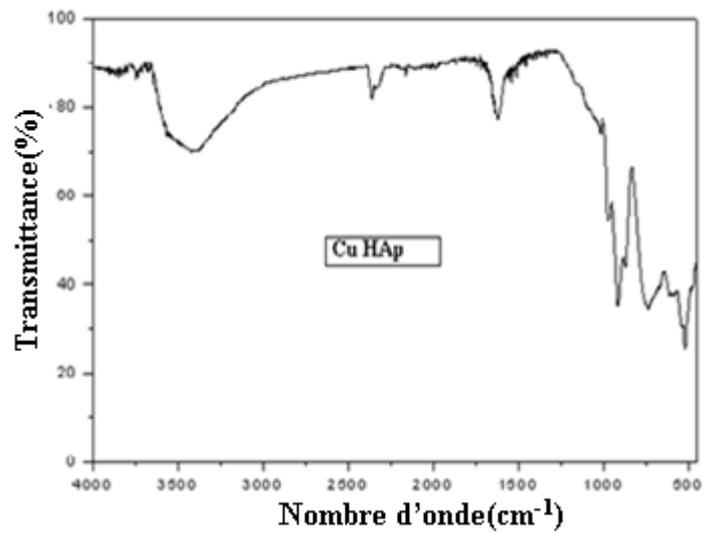


Figure III-3: Spectre d'absorption infrarouge de CuHAp

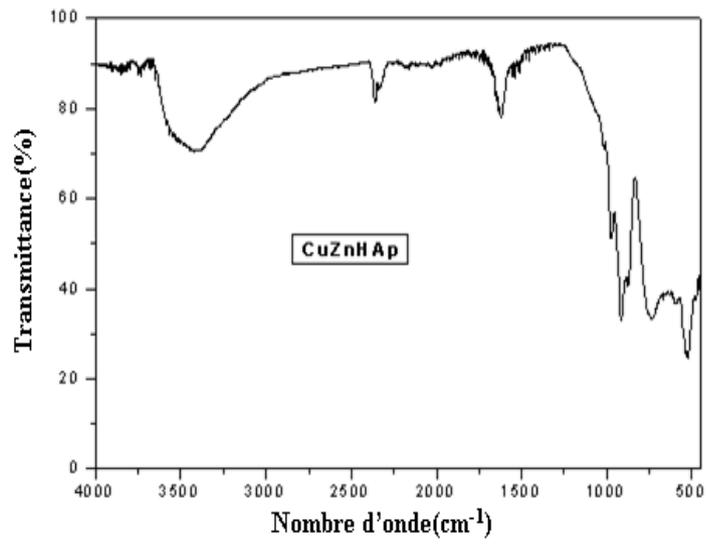


Figure III-4: Spectre d'absorption infrarouge de CuZnHAp

Tableau III-1: Position, intensité et attribution des bandes d'absorption infrarouge de l'hydroxyapatite phosphocalcique

Position des bandes (cm ⁻¹)	Intensité des bandes	Attributions
474	f	PO ₄ ³⁻ (v ₂ : déformation dans le plan)
571-601	F	PO ₄ ³⁻ (v ₄ : déformation hors le plan)
630	ep	OH ⁻ (v _L : bande de libration)
962	m	PO ₄ ³⁻ (v ₁ : élongation symétrique)
1046-1087	F	PO ₄ ³⁻ (v ₃ : élongation antisymétrique)
1630	f	H ₂ O(déformation dans le plan des molécules d'eau liées par des ponts H)
3000-3400	m	H ₂ O (élongation symétrique des molécules d'eau liées par des ponts H)
3560	ep	OH ⁻ (v _s : élongation symétrique)

f : bande de faible intensité

F : bande de forte intensité

m : bande de moyenne intensité

ep : épaulement

La bande large enregistrée entre 2500 et 3700cm^{-1} ainsi que la petite bande aux environs de 1635cm^{-1} sont dues à l'eau de rétention. L'épaulement situé approximativement à 3572cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du groupement OH^- . La bande d'absorption à environs 632cm^{-1} correspond au mode vibratoire de l'ion hydroxyle. Les bandes avec épaulement à $962\text{-}1105\text{cm}^{-1}$ ont été attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison P-O des groupes PO_4^{3-} . Les ions Ca (II), Cu (II) et Zn (II) sont situés dans les couches extérieures des cristaux de l'hydroxyapatite et peuvent être liés au dioxyde de carbone de l'air.

III-2- ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X(DRX)

L'étude par diffraction des rayons X de nos échantillons calcinés à 900°C indique la présence d'une phase unique identifiée à l'hydroxyapatite. Il ressort de cette étude que les hydroxyapatites dans lesquelles on a substitué les atomes de calcium par Cu et Zn cristallisent comme l'hydroxyapatite dans une maille hexagonale (Figure III-5).

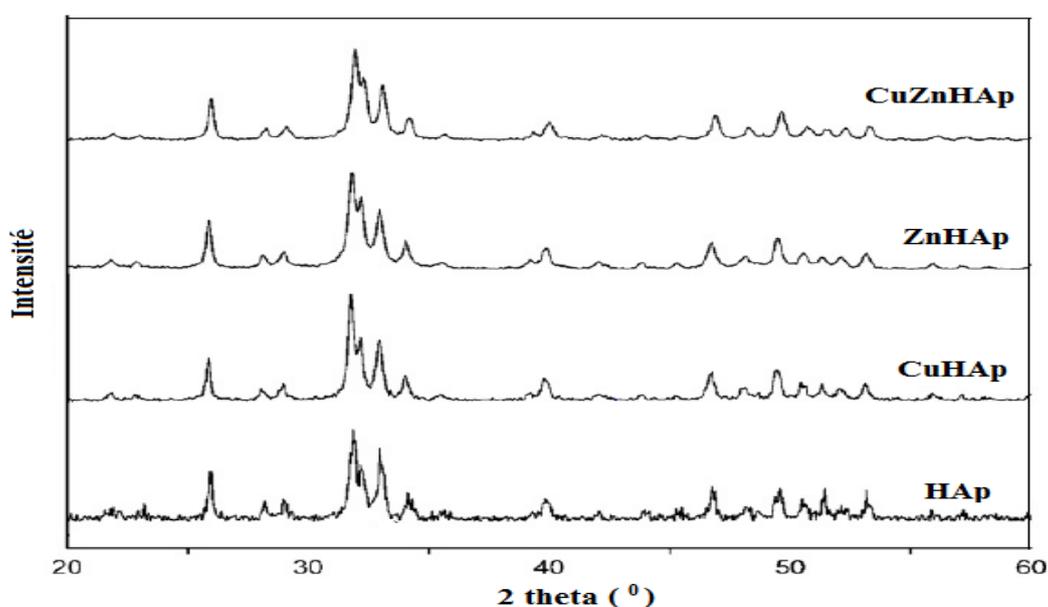


Figure III-5: Diffractogrammes des HAp

Les valeurs des paramètres cristallographiques a, b et c sont présentés dans le tableau III-2. Elles sont identiques à celles données par la littérature [1,2].

Tableau III-2 : Paramètres de maille des HAp nanostructurées

Hydroxyapatites	a=b (nm)	c (nm)	Volume (nm ³)
HAp	0,9441	0,6906	0,5330
CuHAp	0,9420	0,6876	0,5308
ZnHAp(CaZnHAp)	0,9416	0,6882	0,5306
CuZnHAp	0,9415	0,6870	0,5302

On a observé de légères diminutions des volumes et des paramètres de maille d'unité dans les HAp substituées, ce qui est dû au fait que les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} sont plus petits que le cation Ca^{2+} .

III-3- MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE

L'activité catalytique des échantillons HAp, CuHAp et CuZnHAp a été mesurée à l'aide de la méthode B.E.T.

L'allure des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 sur les HAp sont identiques. La figure III-6 montre que les isothermes de nos échantillons sont du type IV avec la boucle d'hystérésis H1 selon la classification d'IUPAC [3], ce qui suggère que les HAp examinées soient mésoporeuses.

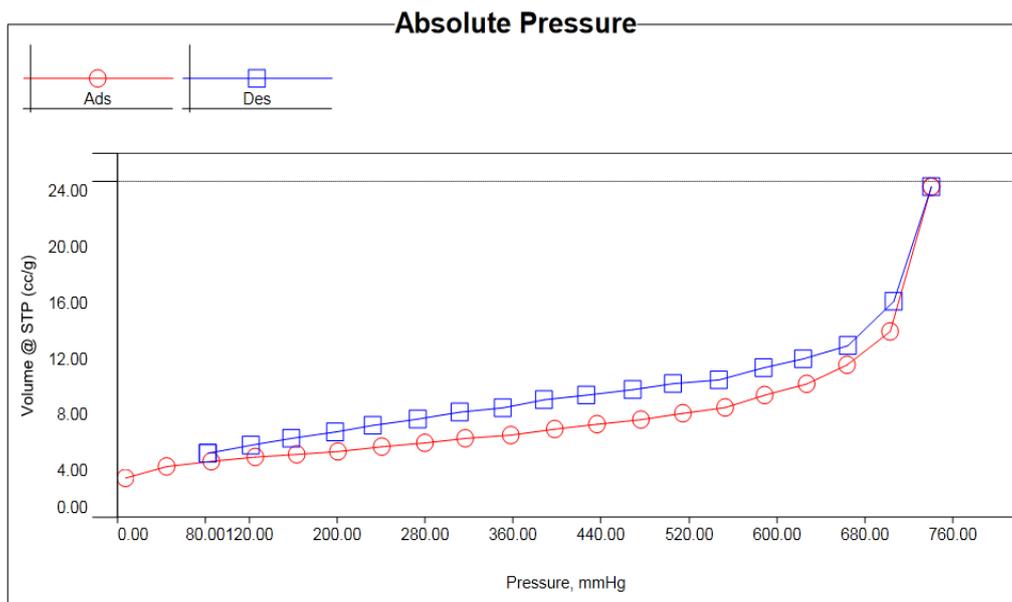


Figure III-6: Isotherme d’adsorption-désorption

Dans le tableau III-3, ont été rapportés le diamètre moyen de pore ainsi que la surface spécifique de la désorption par la méthode BJH des HAp préparées.

Tableau III-3: Le diamètre moyen des pores et la surface spécifique

Les HAp synthétisées	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Diamètre des pores (nm)
HAp	33,1	08,647
CuHAp	18	16
CuZnHAp	11,92	08,017

III-4- CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Les solutions sont obtenues après dissolution des hydroxyapatites dans l’acide perchlorique (HClO₄) 0,1M. Les spectres UV-Visible des échantillons préparés sont représentés sur les figures III-7 à III-9.

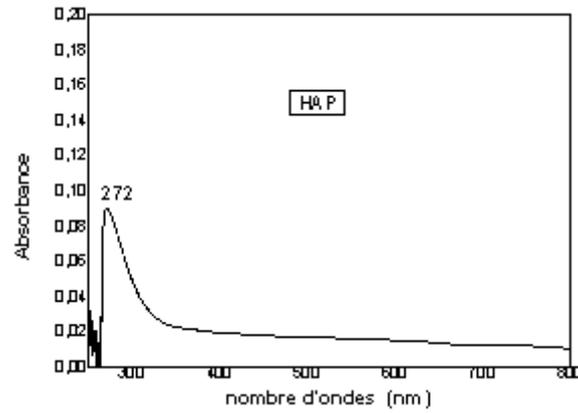


Figure III-7: Spectre UV-visible de l'HAP

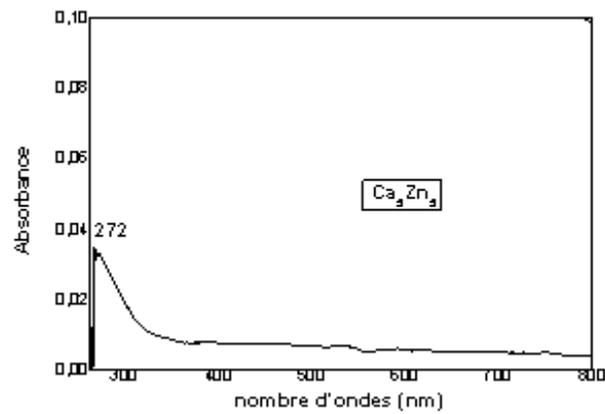


Figure III-8: Spectre UV de Ca_5Zn_5 (ou ZnHAP)

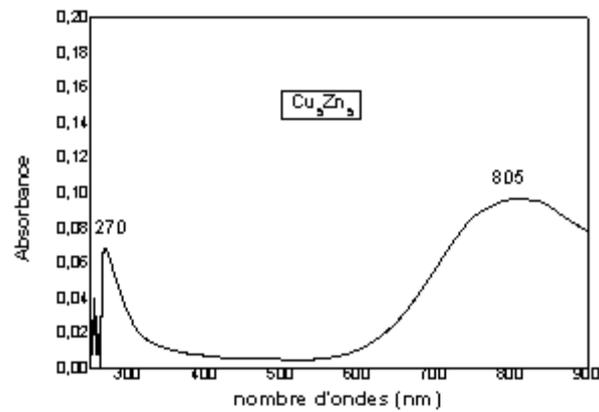


Figure III-9: Spectre de Cu_5Zn_5 (ou CuZnHAP)

Dans le proche UV, les hydroxyapatites montrent une bande d'absorption caractéristique vers 270 nm qui est attribuée selon la littérature [4] au transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Ca^{2+}$. Les hydroxyapatites substituées avec le cuivre présentent une large bande aux alentours de 805 nm ; elle correspond à la transition d-d de l'ion Cu^{2+} dans la coordination tétraédrique dans CuO.

Références bibliographiques

[1]: F. MIYAJI, Y. KONO, Y. SUYANA, Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite, Mater. Res. Bull. 40 (2005) 209–220.

[2]: M. MISONO, W.K. HALL. Oxidation–reduction properties of copper- and zinc substituted hydroxyapatites, J. Phys. Chem. 77 (1973) 791–800.

[3]: K.S.W. SING, D. EVERET, R.A.W. HAUL, L. MOSCOU, R.A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T.N. Siemieniowska, Pure Appl. Chem. 57(1985) 603–619.

[4]: Hassib. TOUNSI, Samir. DJEMAL, Carolina. PETITTO. Gérard DELAHAY. Copper loaded hydroxyapatite catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammoniac. Applied Catalysis B:Environmental 107 (2011) 158-163.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons préparé et caractérisé la structure des hydroxyapatites $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5\text{M}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ avec $\text{M} = \text{Cu}$ ou Zn et $\text{Cu}_5\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- 1- La préparation de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a été effectuée en solution par neutralisation d'une solution d'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) par une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4).
- 2- La synthèse des hydroxyapatites modifiées $\text{Ca}_5\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}_5\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a été effectuée par la neutralisation d'un mélange d'acétate de zinc, d'acétate de cuivre et d'acétate de calcium par une solution d'acide phosphorique.
- 3- D'un point de vue moléculaire, la présence d'une structure hydroxyapatite phosphocalcique a été confirmée pour toutes les hydroxyapatites préparées par la spectroscopie infrarouge, UV et par diffraction des rayons X.
- 4- La mesure de la surface spécifique des hydroxyapatites effectuée par la méthode B.E.T montre que ces dernières sont mésoporeuses.

LISTE DES ABRIVIATIONS

HAp : Hydroxyapatite phosphocalcique

IRTF : Fourier Transform InfraraRed Spectroscopy

DRX : Diffraction des rayons X

BET : Brunauer, Emmett et teller

S/V : Rapport de surface par le volume

Ca/P : Rapport de nombre de molécules de calcium par le nombre de molécules de phosphore

TTCP : Phosphate tétracalcique

β -TCP : Phosphate tricalcique anhydre β

OCP : Phosphate octacalcique

DCPD : Phosphate dicalcique dihydraté

DCPA : Phosphate dicalcique anhydre

PPC : Pyrophosphate de calcium

MCPM : Phosphate monoclinique monohydraté

PCP : Phosphate monoclinique anhydre

MHAp : Hydroxyapatite modifiée (substitué) par un métal M

MHAp : Hydroxyapatite modifiée (substitué) par un métal M

NOMENCLATURE DES ELEMENTS CHIMIQUES

$\text{Ca}_3(\text{PO})_2$: Phosphate de calcium

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$: Phosphate monocalcique

$\text{CaH}(\text{PO}_4)$: Phosphate dicalcique

$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Phosphate tricalcique α

$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Phosphate octacalcique

$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Phosphate tricalcique β

$\text{Ca}(\text{OH})_2$: Hydroxyde de calcium

H_3PO_4 : Acide phosphorique

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Acétate de cuivre monohydraté

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Acétate de zinc dihydraté

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Acétate de calcium monohydraté

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ou $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: Formule chimique de l'HAp

$\text{Ca}_{10x}\text{M}_{10(1-x)}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: Formule chimique de l'HAp modifiée

$\text{Ca}_5\text{M}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: Formule chimique d'une HAp substituée par un autre métal noté M

H_2O : Eau

NH_4OH : Ammoniaque

Ca_5Zn_5 , CaZnHAp ou ZnHAp : Hydroxyapatite substituée par le zinc

CuHAp : Hydroxyapatite substituée par le cuivre

Cu_5Zn_5 , CuZnHAp : Hydroxyapatite modifiée par les deux métaux (zinc et cuivre)

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

BJH : Barrett-Joyner-Halenda

HClO_4 : Acide perchlorique

HCl : Acide chlorhydrique

Ca^{2+} : Ion calcium

Sr^{2+} : Ion strontium

Ba^{2+} : Ion baryum

PO_4^{3-} : Ion phosphate

AsO_4^{3-} : Ion arsenate

VO_4^{3-} : Ion vanadate

CO_3^{2-} : Ion carbonate

F : Ion fluorure

Cl : Ion chlorure

Br : Ion bromure

I : Ion iodure

OH : Ion hydroxyle

Pb^{2+} : Ion plomb

La^{3+} : Ion lanthanum

Eu^{3+} : Ion europium

Ga^{3+} : Ion gallium

Na^+ : Ion sodium

K^+ : Ion potassium

SiO_4^{4-} : ion sulfure

HPO_4^{2-} : Ion hydrogénophosphate

SO_4^{2-} : Ion silicate

CO_3^{2-} : Ion carbonate

O^{2-} : Ion oxyde

S^{2-} : Ion sulfure

CaO : Chaux

RESUME

L'hydroxyapatite synthétique ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), est l'une des phosphates de calcium les plus prometteurs en raison de son biocompatibilité, bon taux d'échange cationique avec des métaux, et affinité élevée pour les micro-organismes pathogènes.

Les matériaux antimicrobiens basés sur les hydroxyapatites sont potentiellement utilisés dans une large variété d'applications médicales. La synthèse des hydroxyapatites modifiées $\text{Ca}_5\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}_5\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a été faite par la méthode de neutralisation.

La caractérisation par DRX, BET, spectroscopie FTIR et UV-Visible ont prouvé que les particules de tous les échantillons sont de taille nano et elles ne contiennent aucune impureté cristalline perceptible.

Mots clé : Hydroxyapatite, technique de précipitation, cuivre, zinc.

ABSTRACT

Synthetic hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), is the most promising calcium phosphates because of its biocompatibility, good cation exchange rate with metals, and high affinity for the pathogenic microorganisms. Antimicrobial materials based on hydroxyapatite are potentially attractive in a wide variety of medical applications. The synthesis of copper and zinc-doped hydroxyapatite ($\text{Ca}_5\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\text{Cu}_5\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) was done by neutralization method. Characterization studies from XRD, BET, FTIR and UV-Vis spectra showed that particles of all samples are of nano size and they do not contain any discernible crystalline impurity.

Keywords: Hydroxyapatite ; Precipitation technique; copper ; zinc.