



Université Abderrahmane Mira – Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master
en Génie des Procédés des matériaux

Présenté par :

KENDI Fahima

MAZOUZI Aziza

Thème

**Elaboration et caractérisation d'une apatite naturelle:
Effet de l'ajout d'un porogène**

Devant le jury composé de :

M^{me} D. INGRACHEN-BRAHMI	Présidente
M^{me} S. ZIANI	Examinatrice
M^{me} D.SIDANE	Examinatrice
M^{me} S. YALA	Encadreur
Mr H. KHIREDDINE	Co-encadreur

Année universitaire
2017- 2018

Remerciement

Au terme de ce travail, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour effectuer ce travail ;

Nous tenons à remercier toutes celles et tous ceux qui ont participé à sa réalisation ;

Nos vifs remerciements à Mme S. YALA pour nous avoir guidés avec patience, pour ses précieux conseils, pour son soutien et aussi pour sa gentillesse ;

Nous remercions Mr. H. KHIREDINE d'avoir accepté de diriger ce travail. Nous lui témoignons aussi notre reconnaissance, pour tous les conseils assez utiles et fructueux, qu'il nous a prodigués ;

Nous tenons également à remercier Mme D. INGRACHEN-BRAHMI pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mme D. SIDANE et Mme S. ZIANI pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail ;

Nous remercions Mme N. MALEK de nous avoir fournie la matière première (phosphate) ;

Sans oublier, tous les membres du Laboratoire de Génie de l'Environnement particulièrement Mme K. BEN SAADI et Mr N. SLIMANI qui n'ont pas hésité à nous prêter aide ;

Enfin, ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes ingénieurs et techniciens du laboratoire de Génie des Procédés. Nous tenons à leur témoigner notre gratitude.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Ma très chère mère qui m'a tant donné et à qui je ne rendrais jamais assez, celle qui a tant prié pour moi ;

Mon très cher père, à qui j'ai tout le respect ;

Vous, sources de ma fierté, trouvez dans ce travail, l'expression de mon profond amour, que Dieu vous garde ;

Mon cher mari, qui ma beaucoup soutenu ;

Ma chère grand-mère, mes frères et sœur et leurs familles ;

Mes chers: HOUDA, MALAK, ILYAS et AMINE

Ma belle mère et toute ma belle famille ;

Enfin, à toutes mes amies particulièrement Lila et Hanane.

Fahima

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments.

À mes sœurs.

À Tous ceux qui me sont chers à mon cœur.

À tous ceux qui m'ont aidée à préparer ce travail, de prêt ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

Aziza

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Coupe longitudinale schématique d'un os long	5
Figure I.2 : Schéma de l'os cortical et spongieux	6
Figure I.3 : Coupe transversale schématique d'une molaire	7
Figure I.4 : Principe d'action des cellules osseuses	8
Figure I.5 : Représentation schématique d'une unité de remodelage osseux	10
Figure I.6 : Les différentes échelles d'organisation de l'os naturel	10
Figure I.7 : Aperçu historique d'apparition des biomatériaux	13
Figure I.8 : Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite	16
Figure I.9 : Projection de la structure de CA-HA sur les plans (001) et (010)	18
Figure I.10 : Environnement des atomes de calcium, sites CaI (a) et CaII (b), dans la structure de l'hydroxyapatite	18
Figure I.11 : les différentes sources naturelles et biologiques d'hydroxyapatite	21
Figure I.12 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une fluoroapatite en fonction du pH	23
Figure I.13 : (a) Micrographie MEB des porosités étudiées, (b) Schématisation des différents types de pores (c) et (d) Nomenclatures relatives à la taille des pores	26
Figure I.14 : Spectre infrarouge (IR) de l'HAP	35
Figure I.15 : Diagramme de diffraction des rayons x de l'HAP	36
Figure I.16 : Carte de Situation Géographique de Djebel Onk Wilaya de Tébessa	36

Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure II.1 : Organigramme schématique des étapes du procédé d'extraction d'HAP à partir du phosphate brut	43
Figure II.2 : Organigramme schématique des étapes de synthèse des composite HAP/CTAB	45
Figure II.3 : principe de la diffraction des rayons X	47

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X du phosphate brut a) $100 < D < 400$ et b) $50 < D < 100 \mu\text{m}$.	51
Figure III.2 : Spectre IR du phosphate naturel.	52
Figure III.3 : Diffractogramme de diffraction des rayons X de l'HAP naturelle	53
Figure III.4 : Diffractogramme de diffraction des rayons X de l'HAP non calcinée et celles calcinées à 500, 600 et 800 °C.	54
Figure III.5 : Spectre IR de la poudre d'HAP naturelle.	55
Figure III.6 : Spectre IR de la poudre HAP non calcinée et celles calcinées à 500, 600 et 800°C.	56
Figure III.7 : Diffractogrammes DRX des composites HAP/ urée séchés à 100 °C.	57
Figure III.8 : Diffractogrammes DRX des composites HAP/urée comparé à celui de HAP, calcinés à : a) 500 °C, b) 600 °C et c) 800 °C.	59
Figure III.9 : Diffractogrammes DRX des composites HAP/urée calcinés à 500, 600 et 800 °C de rapport massique égal : a)1, b) 1,5 et c)2.	61
Figure III.10 : Spectre IR de l'urée.	62
Figure III.11 : Spectres IR des composites HAP/urée séchés à 100 °C.	63
Figure III. 12 : Spectres IR des composites HAP/urée calcinés à : a) 500, b) 600 et c) 800 °C	66
Figure III. 13 : Spectres IR des composites HAP/urée de rapport massique égal : a)1, b) 1,5 et c)2.	68
Figure III. 14 : Pastilles de HAP et des composites HAP/urée, calcinés à 600 °C	68
Figure III.15 : Diffractogrammes DRX des composites HAP/CTAB séchés à 100 °C.	69
Figure III.16 : Diffractogrammes DRX des composites HAP/CTAB comparé à celui de HAP, calcinés à : a) 500 °C, b) 600 °C et c)800 °C.	71
Figure III.17 : Diffractogrammes DRX des composites HAP/CTAB calcinés à 500, 600 et 800 °C de rapport massique égal : a) 16 g/L, b) 32 g/L et c) 64 g/L.	72
Figure III.18 : Spectre IR de CTAB.	73
Figure III.19 : Spectres IR des composites HAP/CTAB séchés à 100 °C.	75

Figure III.20 : Spectres IR des composites HAP/CTAB calcinés à : a) 500, b) 600 et 780 c) 800°C.

Figure III. 21 : Spectres IR des composites HAP/urée calcinés à : a) 16 g/L, b) 32 g/L et c) 65 g/L.

Chapitre I : Synthèses bibliographiques

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques de l'os cortical, de l'os trabéculaire, de la dentine et de l'émail dentaire	5
Tableau I.2 : Les principales classes de biomatériaux avec leurs applications médicales.	11
Tableau I.3 : Classification des matériaux de substitution osseuse	15
Tableau I.4 : Exemples de substitutions dans la structure apatitique	19
Tableau I.5 : Différents phosphates de calcium	20
Tableau I.6 : Position, intensité et attribution des bandes d'adsorption infrarouge de l'hydroxyapatite	33
Tableau I.7 : Distances interréticulaires et intensités des principales raies de diffraction de l'hydroxyapatite	34

Chapitre III : Résultats & discussion

Tableau III.1 : Position et attribution des bandes de l'HAP	55
Tableau III.2 : Position et attribution des bandes au composite HAP/urée	64
Tableau III.3 : Position et attribution des bandes au composite HAP/CTAB	76

ATR : Réflexion totale atténuée ;

BET : Méthode Brunauer, Emmett et Teller;

C: Concentration;

CTAB: CetylTrimethylAmmonium Bromide

D: diamètre;

DRX : Diffraction des rayons X;

HAP : Hydroxyapatite;

HAP/CTAB : composites Hydroxyapatite/CTAB;

HAP/urée : composite Hydroxyapatite :urée;

ICP: spectrométrie à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma);

FTIR : Spectroscopie d'absorption infrarouge à Transformée de Fourier;

M: molaire;

MEB : Microscopie électronique à balayage;

pH: potentiel d'hydrogène;

t : Temps (min) ;

T : Température (°C, K) ;

µm: micro mètre;

Introduction	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : synthèses bibliographiques

I.1. L'os	4
I.2. Constitution du tissu osseux	4
I.2.a. L'os naturel	4
I.2.b. La dent	7
I.2.c. Le remodelage osseux	8
I.3. Les cellules osseuses	9
I.4. Notion générales sur les biomatériaux	11
I.4.1. Les différents types de biomatériaux	11
I.4.2. Caractéristiques des substituts osseux	13
I.5. Classe des biomatériaux de comblement osseux	14
I.6. Hydroxyapatite (HAP)	16
I.6.1. Structure de l'HAP stœchiométrique	16
I.6.2. Sources des apatites	19
I.6.3. Propriétés physico-chimiques des hydroxyapatites	22
I.6.3. 1.Solubilité	22
I.6.3.2. Origine de la charge de la surface de l'hydroxyapatite	22
I.6.3.3. Stabilité thermique	24
I.6.3.4. Stabilité chimique	25
I.6.3.5. Surface spécifique	25
I.6.3.5.a. porosité	25
I.6.4. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite	27
I.6.4.1. Synthèse par voie sèche	27
I.6.4.2. Synthèse par voie humide	27
I.6.4.3. Voie sol-gel	29
I.7. Domaines d'applications des HAP	29
I.7.1. Applications biologiques et médicales.	29
I.7.2.Applications en archéologie et climato-paléontologie	30
I.7.3.Les applications chimiques	31

I.7.4. Applications en catalyse	31
I.8. Caractérisation de l'Hydroxyapatite	32
I.8.1. Spectre Infra Rouge de l'hydroxyapatite	32
I.8.2. Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite	33
I.9.Extraction des phosphates naturels	34
I.9.1. Phosphates de Djebel Onk	34
I.9.1.1.Aperçu historique	34
I.9.1.2.Situation géographique	35
I.8.1.3.Caractéristiques générales des phosphates de Djebel Onk	36
I.10.Différents gisements de phosphate de Djebel Onk	37
Références bibliographiques	38

Chapitre II : Matérielles et méthodes

II.1. Préparation de la poudre d'hydroxyapatite naturelle	42
II.2. Synthèse des composites HAP/porogène	44
II.2.1. Synthèse de composites HAP /urée	44
II.2.2. Synthèse de composites HAP /CTAB	44
II.3. Techniques d'analyses et de caractérisation utilisée	46
II.3.1 Diffraction de rayons X (DRX)	46
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)	47
II.3.3. Mesures structurales (méthode BET)	47
Références bibliographiques	49

Chapitre III : Résultats & discussion

III. 1. Caractérisation du phosphate naturel et de l'hydroxyapatite extraite	50
III. 1.1. Caractérisation du phosphate naturel	50
III. 1.1.1. Caractérisation par diffraction des Rayon X (DRX)	50
III.1.1.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (IR)	52
III. 1.2. Caractérisation de l'hydroxyapatite naturelle	53
III.1.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	53
III.1.2.2. Analyse Spectroscopique - Infrarouge	54
III.1.2.3. Mesure structurale (méthode BET)	57
III.2. Caractérisation des composites	57

III.2.1. Caractérisation du composite HAP/urée	57
III.2.1.1. Analyse par diffraction des Rayon X (DRX)	57
III.2.1.2. Analyse Spectroscopique- Infrarouge	62
III.2.2. Caractérisation des composites HAP/CTAB	69
III.2.2.1. Analyse par diffraction des Rayons X (DRX)	69
III.2.2.2. Analyse Spectroscopique -Infrarouge	73
Références	81
Conclusion	83
Annexes	

Introduction

Depuis quelques décennies, la médecine ne s'intéresse plus uniquement à la guérison des malades, son enjeu majeur est focalisé essentiellement sur l'amélioration de la qualité de vie et au confort des patients. Ainsi, les chirurgiens qui sont appelés à prendre en charge des patients confrontés à des pertes de substances osseuses, causées principalement par une multiplicité de pathologies et de traumatismes, ont vu émerger au cours du temps, la science des biomatériaux [1].

Ces dernières années, d'importants progrès ont été réalisés concernant la conception et le développement de nouveaux biomatériaux de substitution osseuse. Les biomatériaux de nouvelle génération sont désormais capables de se lier au tissu osseux et de stimuler son processus de régénération. Chirurgiens, chimistes, biologistes et physiciens travaillent ainsi en étroite collaboration sur cette nouvelle génération de biomatériaux qui permettra à la médecine de continuer à progresser dans le domaine des substituts osseux [2].

Le biomatériau élu idéal, doit présenter au moins quatre propriétés essentielles:

- être biocompatible [3],
- être biodégradable à terme et être substitué par un os néoformé [4],
- pouvoir être façonné sous une forme et une taille appropriées [5]
- posséder des propriétés mécaniques suffisantes pour une mise en charge rapide [5, 6].

Les phosphates de calcium se sont imposés depuis une vingtaine d'années dans le domaine des biomatériaux à usage orthopédique et ont montré des propriétés intéressantes de bioactivité et d'osteoconduction. Les apatites sont des minéraux secondaires qui existent à l'état naturel, mais leur concentration n'est pas suffisante pour une exploitation industrielle. Afin de répondre au besoin industriel, différents précurseurs ont été utilisés [7]. Parmi les phosphates de calcium, l'hydroxyapatite (HAP) de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, est une céramique de phosphate de calcium qui possède une composition et une structure très similaire à la matrice minérale des os, est principalement utilisée comme revêtement ou ciment[2].

La porosité de l'hydroxyapatite doit être contrôlée afin de permettre aux cellules de bien coloniser les implants et permettre leur remodelage en profondeur, leur microstructure doit être poreuse [8]. Cette porosité doit aussi être interconnectée pour permettre aux fluides biologiques de baigner la totalité de l'implant et apporter les éléments nécessaires au développement et à la vie des cellules.

Dans ce travail nous nous sommes intéressées à l'amélioration de la porosité de l'hydroxyapatite par ajout de porogène, nous avons sélectionné deux agents porogènes très utilisés dans le domaine du biomédical, qui sont l'urée et le Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB). Pour cela, nous avons utilisé le phosphate naturel du gisement de la mine de Djebel El Onk situé à Tébessa comme source des précurseurs calcium et phosphore pour la préparation de la poudre d'hydroxyapatite à laquelle nous avons associé l'agent porogène.

Afin d'atteindre nos objectifs, nous avons articulé notre mémoire en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique des thèmes abordés à savoir la substitution osseuse, des généralités sur l'HAP et une brève section sur le phosphate de Djebel Onk.

Le deuxième chapitre présente les méthodes de préparation des matériaux à savoir la poudre d'hydroxyapatite naturelle et les composites hydroxyapatite/porogène, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.

Enfin, le troisième chapitre de ce mémoire est consacré à la discussion des résultats de caractérisation des matériaux obtenus.

Ainsi, le travail s'achève par une conclusion qui va permettre de donner quelques constats sur notre étude.

- [1] S. Ziani, Synthèse, Etude Physico-chimique et Comportement Microbiologique D'une Hydroxyapatite Modifiée Et Greffée Par La B-Cyclodextrine, Thèse Doctorat, Université de Bejaia, 2015.
- [2] S.Yala, Modification De La Surface D'hydroxyapatite Par Greffage De Polymère (Polypyrrole), Mémoire De Magistère, Univ A-Mira, 2010.
- [3] R. N. Borşa, Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [4] E. Le Roy. Dispositifs médicaux et Progrès en Orthopédie. Edition SNITEM ,2014.
- [5]E. Goyenvalle, O. Gauthier, J. M. Bouler, J. C. L. Nihouannen, G. Daculsi, E. Agvad, Intérêts et limites des céramiques phosphocalciques en chirurgie orthopédique vétérinaire. Revue de Médecine Vétérinaire, 151, pp 291-302, 2000.
- [6] I. S. Kim, P. N. Kumta, Sol-gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder, Materials Science and Engineering B, pp 232-236, 2004.
- [7]S.Barkou, S. Ankik, Fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite par greffage de chitosane, Mémoire Master, Université de Bejaia, 2013.
- [8] F. Pecqueux, Elaboration et propriétés mécaniques de biocéramiques macroporeuses pour la substitution osseuse, École Polytechnique, Université de Nantes, 2009.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

L'os est une structure dynamique qui possède la propriété de se renouveler et de se reconstruire. Les capacités de régénération sont cependant limitées et il arrive dans certaines circonstances qu'un comblement osseux soit nécessaire pour obtenir une reconstruction complète de la zone lésée. C'est le cas notamment lorsque la taille de la zone à reconstruire est importante (pseudarthrose, résection de tumeurs ou de kystes osseux, forte perte de substance lors d'un traumatisme, ...) ou lorsque la reconstruction est lente (union retardée, maladie, patient âgé...) [1].

I.1. L'os

L'os est un tissu conjonctif dynamique soumis à un renouvellement régulier, appelé remodelage, et qui possède la capacité de se régénérer lorsqu'il est endommagé. Il est composé d'une matrice extracellulaire minéralisée et de cellules qui participent à son remodelage et à sa réparation [1].

I.2. Constitution du tissu osseux

Le tissu osseux naturel est assimilable à un matériau « composite » constitué de fibres organiques (le collagène) inscrites dans une matrice minérale qui a été identifiée comme étant un phosphate de calcium apatitique poly-substitué. La répartition massique des deux phases dans le tissu est variable suivant la partie du corps considérée et a ainsi amené à distinguer deux types de tissus osseux : l'os et la dent. Une autre particularité des tissus osseux réside dans leur aptitude à constamment évoluer au cours de leur existence afin de s'adapter le mieux possible aux contraintes auxquelles ils sont soumis (mécaniques ou autres). Ce phénomène, engendré par l'activité cellulaire, est appelé « remodelage osseux » [2].

I.2.a. L'os naturel

La composition massique moyenne de l'os naturel est la suivante : 60% de phase minérale, 15% de phase organique et 25% d'eau. La résistance et la légèreté de l'os s'expliquent par son architecture associant deux types de macrostructures osseuses [2].

- **Os compact** (os cortical ou Haversien) : dur et dense, il constitue la coque externe des os et comprend des ostéons. Ces derniers sont des canaux neurovasculaires dont la paroi est formée de plusieurs couches concentriques de fibres de collagènes sur lesquelles se développent les cristaux d'apatites. L'os cortical représente 80 % de la masse osseuse chez l'adulte (surface

d'échange de 3,5 m²), mais de part sa structure dense et compacte, il n'intervient que très peu dans les échanges métaboliques.

- **Os spongieux** (os trabéculaire) : résistant aux contraintes de flexion, de traction, de compression et de cisaillement, il s'appuie sur l'os compact auquel il transmet les forces. Il occupe la part la plus volumineuse du tissu mais ne représente que 20% de sa masse, soit une surface d'échange métabolique de 7 m². À l'échelle cellulaire, l'os trabéculaire renferme différents types de cellules responsables du remodelage osseux : ostéoblastes, ostéoclastes et ostéocytes. [3]

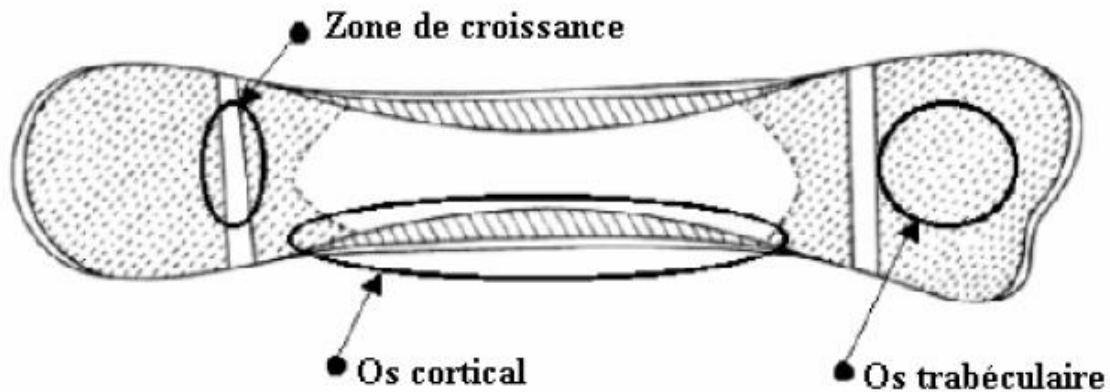


Figure I.1 : Coupe longitudinale schématique d'un os long [2].

La résistance aux contraintes mécaniques est assurée par l'os cortical, localisé en surface du tissu (Figure I.1). Ses caractéristiques mécaniques sont données dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques de l'os cortical, de l'os trabéculaire, de la dentine et de l'émail dentaire [2].

	Module d'élasticité (MPa)			Module d'élasticité (MPa)
	Compression	Tension	Flexion	Compression
Os cortical	167	122	168 ± 11	15450
Os trabéculaire	9,1 ± 1,3	/	/	84 ± 14
Dentine	297	/	/	17500 ± 1500
Email	382 ± 4	/	/	81000 ± 3000

Sa microstructure peut être décrite comme un empilement lamellaire compact d'unités de construction appelées ostéons (Figure I.2).

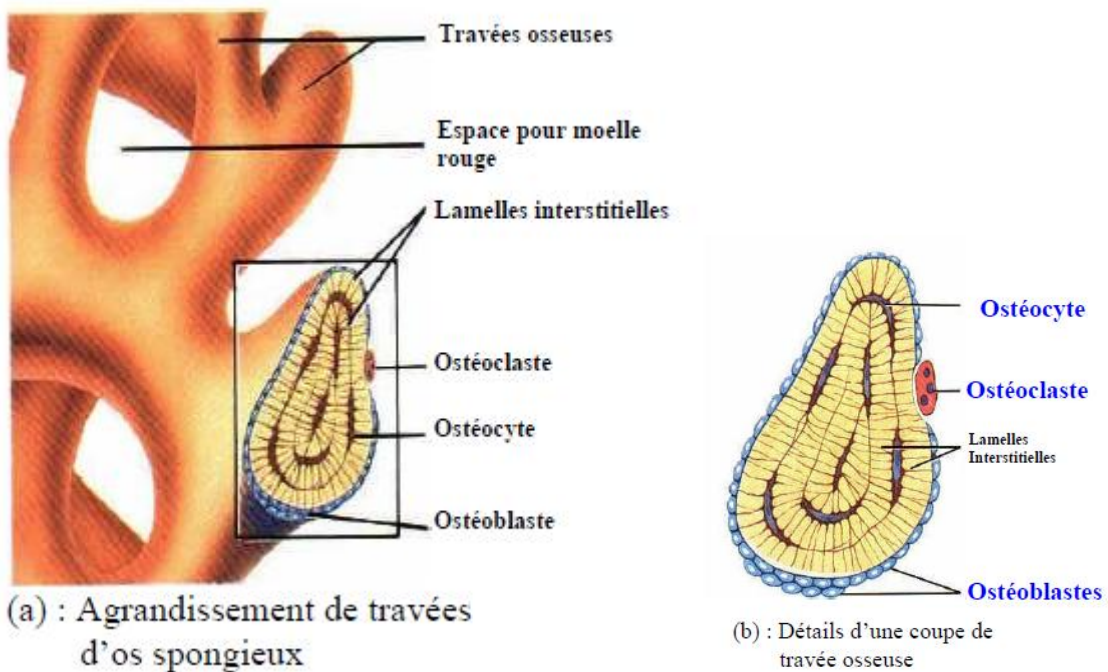
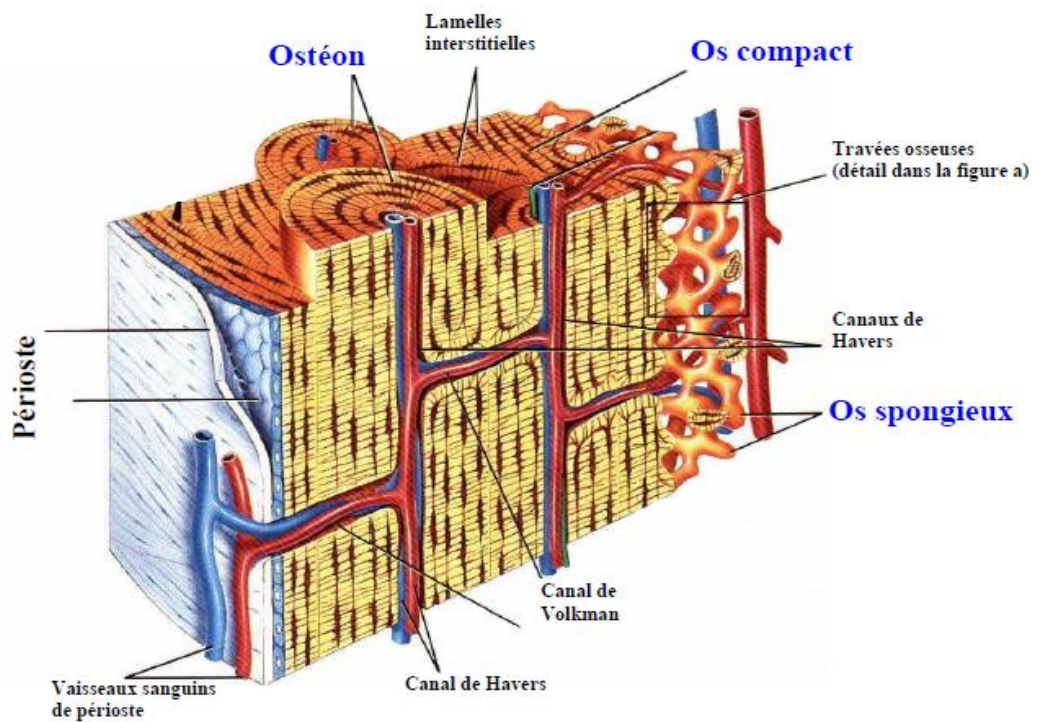


Figure I.2 : Schéma de l'os cortical et spongieux [3].

L'ostéon est un canal neurovasculaire dont la paroi est formée de plusieurs couches concentriques de fibres de collagènes sur lesquelles se développent les cristaux d'apatites. Les différentes couches ont une épaisseur comprise entre 3 et 7 μm . L'os cortical représente environ 80% de la masse osseuse chez l'adulte, mais, de par sa structure dense et compacte, il n'intervient que très peu dans les échanges métaboliques. Cette deuxième fonction du tissu osseux est assurée par l'os trabéculaire (Figure I.2). Ce dernier occupe la part la plus volumineuse du tissu mais ne représente que 20% de sa masse. Sa structure macroporeuse tridimensionnelle offre une surface d'échange métabolique importante [2].

I.2.b. La dent

Les dents ont toutes une même structure de base. Outre la pulpe dentaire qui est un tissu mou très innervé et vascularisé, la dent se compose de deux tissus osseux distincts : la dentine et l'émail (Figure I.3) [2].

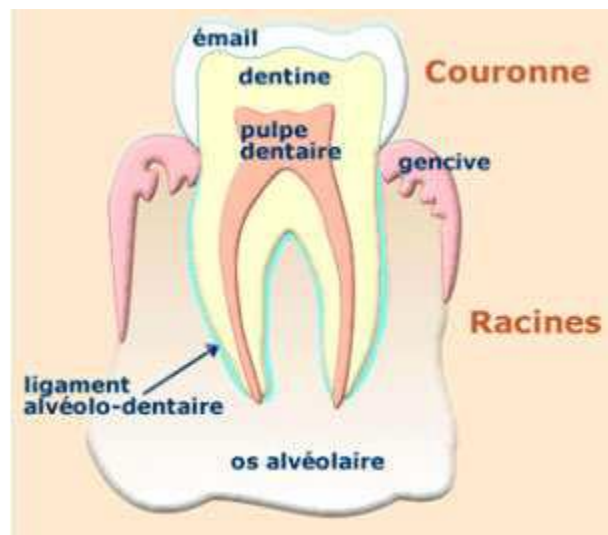


Figure I.3 : Coupe transversale schématique d'une molaire [2].

La dentine (ou ivoire) recouvre et protège la pulpe dentaire. Elle se compose en masse de 75% de phase minérale, de 20% de phase organique et de 5% d'eau. C'est le deuxième tissu le plus dur de l'organisme. C'est un tissu mécaniquement isotrope ; son module d'élasticité est comparable à celui de l'os cortical et sa résistance en compression légèrement supérieure (Tableau I.1). L'émail dentaire recouvre la dentine au niveau de la couronne. C'est un tissu osseux quasiment minéral. Il ne contient que 0,5% en masse de phase organique et 2% d'eau. Il est le tissu le plus dur de l'organisme avec un module d'élasticité et une contrainte à la rupture supérieurs à ceux de la dentine.

La microstructure de l'émail dentaire correspond à l'empilement compact de "colonnes" de 3 à 10 μm de diamètre sur 50 à 150 μm de hauteur constituées de cristallites lamellaires d'apatites. Contrairement à tous les autres tissus osseux, l'émail ne contient pas de collagène et ne se régénère pas une fois endommagé [2].

I.2.c. Le remodelage osseux

Durant la vie, le tissu osseux subit un remodelage continu. La finalité de ce remodelage est, d'une part, d'assurer la réparation d'infimes dégâts du squelette et, d'autre part, de contrôler le taux de calcium libéré dans l'organisme par échange métabolique. Le remodelage est dû à l'action couplée de deux cellules osseuses distinctes : les ostéoclastes et les ostéoblastes ; les premières résorbent le tissu et les secondes le reforment. La figure I.4 présente une suite chronologique de schémas retraçant le principe d'action des cellules mises en jeu lors de la résorption et le remplacement d'une unité de remodelage [2].

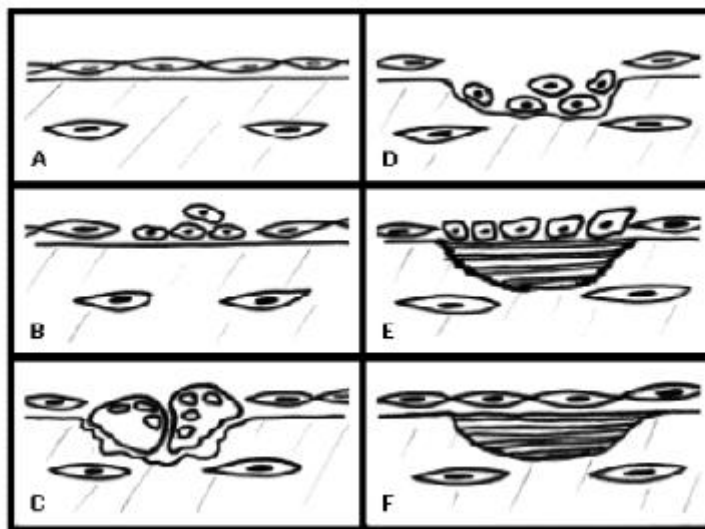


Figure I.4 : Principe d'action des cellules osseuses.

Au « repos », la surface de l'os est recouverte de cellules dites bordantes de forme allongées et très fines (A) (Figure I.4). Au cours de la phase d'activation (B), des cellules mononucléées, percent le lit de cellules bordantes et se regroupent sur une surface minéralisée du tissu. La phase de résorption (C) est caractérisée par l'excavation d'un petit volume de tissu osseux par les ostéoclastes nés de la fusion des cellules mononucléées. Les ostéoclastes sont des cellules polynucléées qui, en libérant des protons, résorbent le tissu minéralisé par dissolution. Après résorption, des cellules mononucléées préparent la surface de la lacune (D) à l'arrivée des ostéoblastes (cellules mononucléées d'environ 30 μm de diamètre). Ces dernières

engendrent la formation d'un jeune tissu minéralisé (E). Le processus se poursuit alors jusqu'à ce que l'os jeune ait entièrement comblé la lacune (F) [2].

I.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 (Figure I.5).

- **Les ostéoblastes**, d'origine mésenchymateuse, sont responsables de la synthèse de la matrice osseuse dite non-minéralisée (ou ostéoïde) en sécrétant le collagène de type 1 pendant leur différenciation (Figure I.6). Ils jouent également un rôle essentiel dans la régulation de la minéralisation par le biais de la sécrétion de phosphatase alcaline (enzyme clé qui augmente les concentrations de phosphate au niveau du site de dépôt minéral) ou d'autres protéines (*e.g.* BSP, l'ostéocalcine, l'ostéopontine) [4].

Les ostéoblastes possèdent quatre voies différentes de différenciation :

- soit, ils finissent emmurés dans la matrice osseuse et deviennent des ostéocytes incorporés à la matrice minéralisée ;
 - soit, ils deviennent métaboliquement moins actifs et forment les cellules bordantes ;
 - soit, ils entrent en apoptose ;
 - soit, ils se différencient en cellules déposant le cartilage (ou chondrocytes).
- **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 interdigitations formant un réseau dense de canaliculi 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.
 - **Les cellules bordantes sont des ostéoblastes** devenus plats et métaboliquement moins actifs. Leur rôle est de protéger le tissu osseux, mais également de le remodeler car elles peuvent redevenir des ostéoblastes en fonction des besoins tissulaires.

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 à 100 μm), et polynucléaires (4 à 20 noyaux), d'origine hématopoïétique [4].

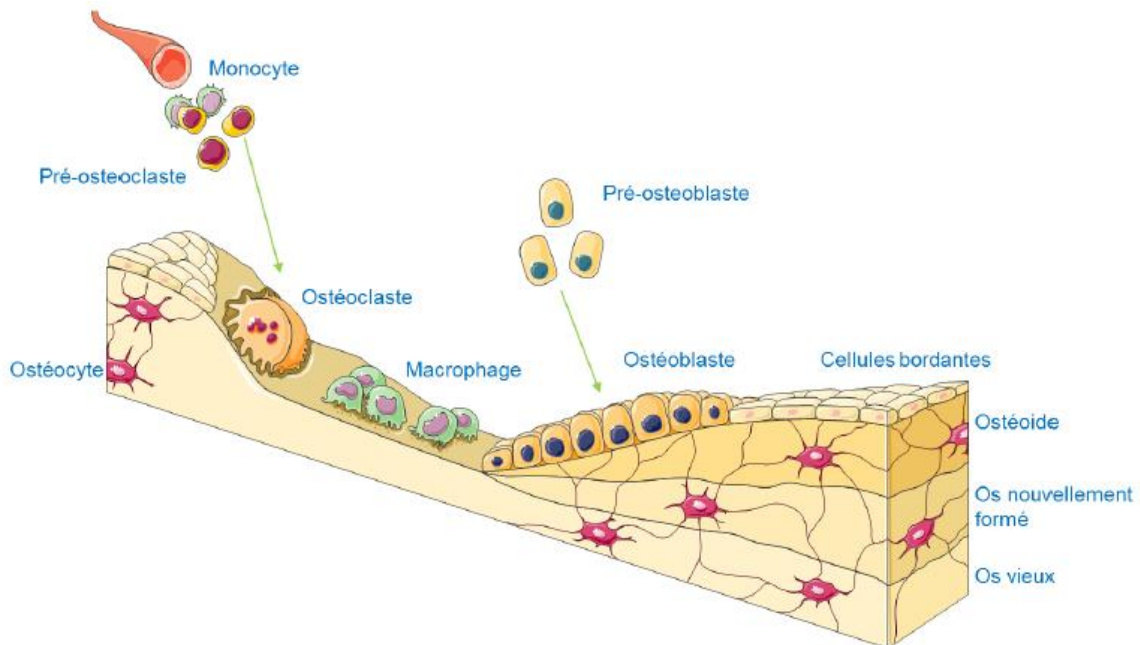


Figure I.5 : Représentation schématique d'une unité de remodelage osseux [4].

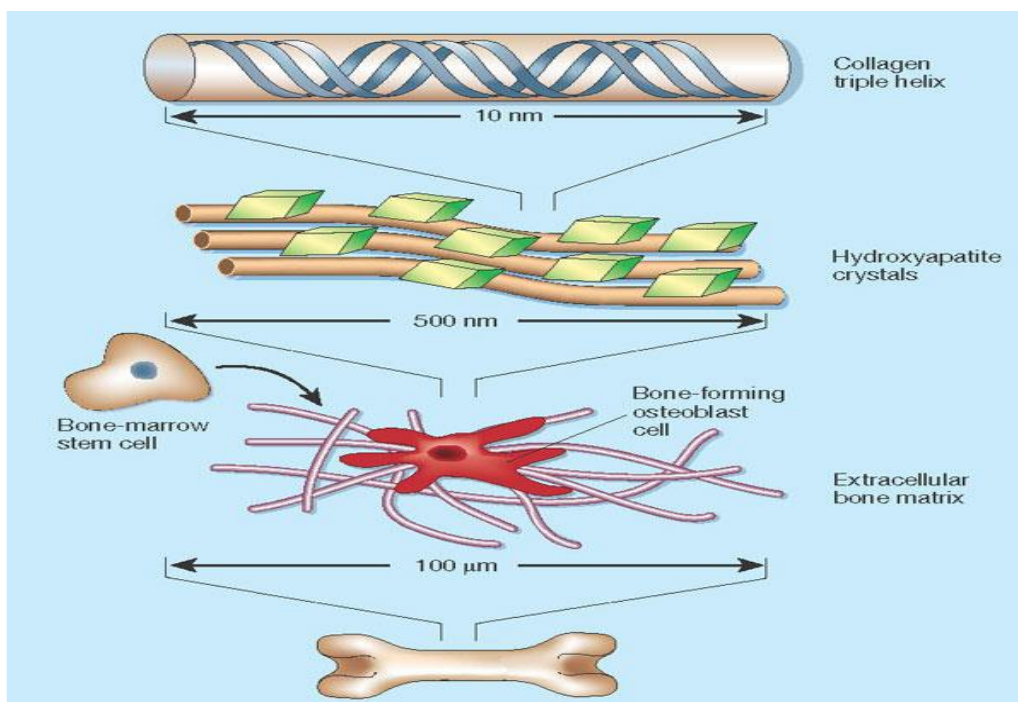


Figure I.6 : Les différentes échelles d'organisation de l'os naturel [4].

I.4. Notion générales sur les biomatériaux

Des nombreuses définitions ont été développées pour le terme de “biomatériaux“. Selon la définition retenue en 1986 par la société Européenne des biomatériaux (European society for biomaterials, ESB).

Puis complétée en 1991, lors de la conférence de Chester (GB), dite de consensus : un biomatériau et un << matériau non vivant d’origine naturelle ou synthétique utilisé dans un dispositif medical, destiné à interagir avec les systèmes biologiques, qu’il participe à la constitution d’un dispositif à visée diagnostique ou à celle d’un substitut de tissu ou d’organe ou encore à celle d’un dispositif de suppléance (ou d’assistance) fonctionnelle>> [5].

Cette notion de biomatériaux est donc très vaste et regroupe de nombreux produits d’origine naturelle ou issus de la synthèse de matériaux. Le biomatériau est destiné à être implanté dans le corps humain où il sera, à moyen ou à long terme, en contact avec les tissus (tissus mous et durs) et fluides biologiques [6].

I.4.1. Les différents types de biomatériaux

Le choix de la nature d’un implant se fait en fonction de ses propriétés chimiques, biologiques et mécaniques qui doivent correspondre aux critères imposés par la demande.

Ainsi, les matériaux artificiels peuvent être organiques (polymères), minéraux (céramiques) et métaux ou encore organo-minéraux (composites). Dans le Tableau I.2 sont regroupées les principales classes de biomatériaux avec leurs applications médicales [7].

Tableau I.2 : principales classes de biomatériaux avec leurs applications médicales [7].

Groupe	Matériaux	Domaine d’application
Matériaux d’origine naturelle	Os autogène	Substituts osseux. Système de libération (excipient),
	Cellulose	tampon hémostatique, oblitération d’anévrisme
	Chitosane	Biogels (cicatrisation et délivrance contrôlée de principes actifs)
	Collagène	Remplacements tissulaires (tissus durs et mous), cornée, cicatrisation
	Acide hyaluronique	Protections oculaires (lubrifiant), fluide synovial.
	Corail	Substituts osseux.
	Alliages chrome-cobalt	Implants articulaires, implants dentaires, valves Cardiaques
	Titane Ti-6Al-V ₄	Implants articulaires et dentaires, plaques et vis d’ostéosynthèse, pacemaker, élément de chirurgie

Métaux		reconstructive.
	Acier inoxydable 316L	Pacemaker (électrodes), plaques et vis d'ostéosynthèse, agrafes diverses, implants articulaires
	Alliages nickel-chrome et nickel-titane	Réparation dentaire.
Polymères	Polyuréthane (PU)	Urologie, implants mammaires, valves cardiaques, pacemaker (isolant).
	Polyéthylène (LDPE, UHWPE)	Sutures, chirurgie faciale et dentaire, tendons, prothèses de hanches et genoux.
	Polyméthylméthacrylate (PMMA)	Lentilles intraoculaires, ciment orthopédique
	Polypropylène (PP)	Sutures, ligaments.
	Polyamide	Sutures.
	Acides polyactiques (PLA) et polyglycoliques (PGA)	Sutures, implants biodégradables (vis, agrafes, broches, matrice pour reconstruction cellulaire), support de médicaments implantables.
	Silicone	Implants mammaires, urologie, implants testiculaires, pacemaker (isolant), chirurgie faciale, chirurgie de la main
	Polyéthylène téréphtalate (PET)	Implants vasculaires, ligaments, chirurgie du tube Digestif
	Polytétrafluoroéthylène	Implants vasculaires, chirurgie faciale, régénération tissulaire guidée.
Polyester	Sutures, implants vasculaires.	
Verres et céramiques	Phosphates de calcium	Implants orthopédiques, ciments, support de médicaments implantables, chirurgie maxillofaciale, comblement osseux.
	Alumine Al_2O_3	Prothèses articulaires, ongles, têtes et cotyles pour prothèses de hanches, osselets de l'oreille moyenne, pacemaker (isolant).
	Zircone ZrO_2	Prothèses articulaires, ongles, têtes et cotyles pour prothèses de hanches, osselets de l'oreille moyenne, implants dentaires
	Bioverres	Implants orthopédiques et dentaires, disques vertébraux, prothèses de genoux.
Autres	Carbone	Valves cardiaques, ligaments

Historiquement, les premiers biomatériaux sont apparus au XVI^{ème} siècle. Il s'agissait de cuir bouilli, de bois, de métaux ou encore d'or ou de platine. Ensuite, au cours du XXI^{ème} siècle, les premières greffes naturelles sont tentées afin d'éviter une éventuelle amputation des membres. L'arrivée du pétrole permet le développement des polymères au début du XX^{ème} siècle. Puis avec le développement des techniques d'élaboration de matériaux, les alliages et les céramiques entre autres apparaissent au cours des 70 dernières années. La figure I.7 montre l'apparition de quelques biomatériaux au cours du temps et notamment l'apparition des verres bioactifs en 1971 [8].

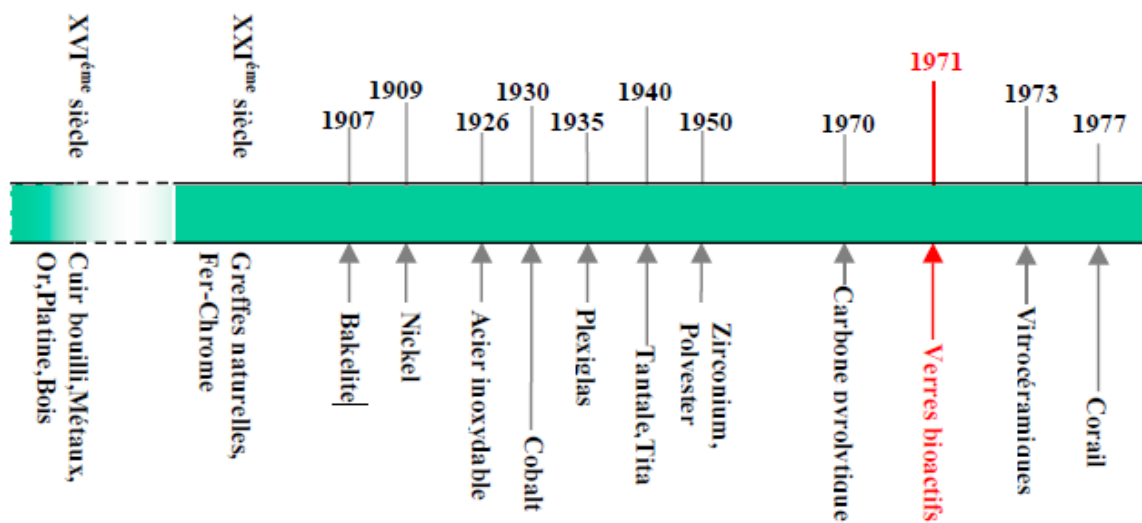


Figure I.7 : Aperçu historique d'apparition des biomatériaux.

I.4.2. Caractéristiques des substituts osseux

En vue de leur utilisation en clinique, les substituts osseux doivent répondre à certains critères. Ces caractéristiques définissent l'efficacité du matériau de comblement.

- **Biocompatibilité :** un biomatériau mis en contact avec l'os, la moelle osseuse, le sang, le tissu musculaire, voire la partie profonde du derme, doit être parfaitement biocompatible et ne pas provoquer d'effets secondaires nocifs de divers types (allergiques, cytotoxiques, mutagènes, cancérigènes, encapsulation). Les phosphates de calcium ainsi que d'autres biocéramiques sont des matériaux qui présentent une très bonne biocompatibilité, que ce soit *in vitro* ou *in vivo* [4].

- **Bioactivité** : le concept de biocompatibilité complété par la notion très actuelle de bioactivité. Un matériau est bioactif lorsqu'il a la capacité d'interagir de façon positive avec l'organisme en accélérant les processus de réparation tissulaire, en apporte aux cellules environnantes, les éléments chimiques (Ca, P, Sr, Mg, Zn,...) dont elles ont besoin pour se développer. Cela dépend directement des propriétés physico-chimiques, mécaniques, morphologiques et biologiques du matériau et elle s'oppose à la bioinertie (matériau biocompatible mais inerte) [4].
- **Porosité** : Compte tenu des propriétés biologiques, la morphologie des substituts osseux est un paramètre majeur qui conditionne leur efficacité. La présence des micropores ($\leq 10 \mu\text{m}$), des macropores ($\geq 100 \mu\text{m}$) et de pores interconnectés en particulier, augmente la surface spécifique du biomatériau, sa rugosité et résorbabilité, ce qui crée un microenvironnement qui assure en effet sa colonisation par les cellules ostéogéniques et les fluides physiologiques, et favorise ainsi la formation de nouveaux tissus osseux.

De ce fait, et selon certains auteurs, pour avoir une bonne circulation des fluides biologiques, le diamètre des interconnexions doit être compris entre 20 et 50 μm et la taille des macropores doit se situer entre 300 et 600 μm [9].

- **Autre propriété de biomatériaux**

Ostéoconduction : propriété passive d'un matériau à recevoir la repousse osseuse, par invasion vasculaire et cellulaire à partir du tissu osseux receveur au contact du matériau [4,8].

Ostéoinduction : capacité d'induire la formation de la matière osseuse en site extraosseux par des cellules ostéoformatrices [8].

Ostéoforamation : formation de la matrice osseuse par des cellules ostéomatrices que sont les ostéoblastes (cellule qui fabrique du collagène et forme autour d'elle une matrice qui se calcifie ensuite) [8].

I.5. Classe des biomatériaux de comblement osseux

Les biomatériaux de comblement osseux sont classés suivant des critères biologiques plus que fonctionnels. Le classement proposé dans les années 80-90, Hulbert et al. [10], Hench, [11] ; et Cao et al., [12], basé essentiellement sur les différents phénomènes observés à l'interface os/ implant, nous donne trois types de biomatériaux : Inertes, Bioactifs et

Biorésorbables. Bongio [13] conforte ce classement et situe les matériaux inertes dans les biomatériaux de 1ère génération, et les matériaux bioactifs, ostéointégrateurs et ostéoconducteurs dans la 2ème génération. Les biomatériaux biodégradables viennent élargir la gamme des substituts osseux de la seconde génération, et esquissent la 3ème et toute récente génération, en cours de développement. Le Tableau I.3 regroupe les générations de biomatériaux différenciés par leur comportement dans le corps humain selon la classification de L. Hench et M. Bongio [11, 13].

Tableau I.3 : Classification des matériaux de substitution osseuse [9].

Génération	type de matériau	Définition	Attachement os/implant
1ère génération*	Matériaux inertes*	Ces matériaux ne subissent aucune modification Chimique ni réaction inflammatoire une fois introduits en place dans l'organisme. De plus, ils ne développent aucune liaison avec les tissus hôtes.	Fixation morphologique : Formation d'une capsule fibreuse non adhérente
2ème génération*	Matériaux bioactifs**	Ces matériaux ont la propriété d'accélérer la réparation tissulaire. Leur contact avec l'organisme est intime, leur interface est également fonctionnelle.	Fixation bioactive : Formation de liaisons chimiques à l'interface implant/tissu.
	Matériaux résorbables	Ces matériaux se dégradent avec le temps et doivent posséder une cinétique de résorption voisine de la cinétique d'ossification. Leur interface doit rester stable et résistante pendant toute la période de résorption/régénération	Absence de fixation : Remplacement progressif par l'os néoformé (tissu régénéré).
3ème génération	Matériaux ostéoinducteurs*	Cette gamme de matériaux intègre l'ensemble des considérations multidisciplinaires élaborées par les experts du milieu médical et ceux du milieu scientifique afin d'influencer l'environnement physiologique du site d'implantation pour obtenir une réponse biologique spécifique en vue d'une réelle intégration du matériau au sein du tissu osseux hôte.	fixation cellulaire : Amorçage actif du processus de formation du tissu osseux (ostéoinduction) et du système vasculaire (angiogénèse).

*[Bongio2010],

** [Hench1991, Cao1996]

I.6. Hydroxyapatite (HAP)

Les hydroxyapatites (HAP) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie. Les HAP biologiques sont les phosphates de calcium cristallins les plus fréquents. 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, 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 biomédicales et en catalyse hétérogène et dans divers autres domaines [6].

I.6.1. Structure de l'HAP stœchiométrique

L'hydroxyapatite phosphocalcique a pour formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, de rapport atomique théorique ($\text{Ca/P} = 1,67$) et de densité théorique de $3,156 \text{ g/cm}^3$. Elle se cristallise dans le système hexagonal selon le groupe d'espace $P63/m$ (figure I-8).

Les valeurs des paramètres de maille du réseau cristalline a , b et c sont :

$$a = b = 9,432 \text{ \AA}, c = 6,881 \text{ \AA} \quad [14].$$

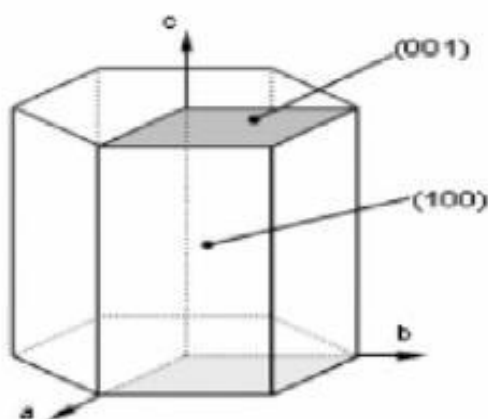


Figure I.8 : Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite [14].

La structure cristallographique d'HAP est élaborée, comme combinaison remarquable il faut retenir l'existence des tunnels dans lesquels se trouvent les groupements OH^- par l'intermédiaire desquels se font les réactions chimiques.

La formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ représente la maille élémentaire de l'HAP synthétique, cette maille contient 10 ions Ca^{+2} , 6 PO_4^{-3} et 2 OH^- , sa structure peut être décrite comme suit :

- Les dix atomes de Ca^{2+} occupant des sites définis par Ca(I) ou Ca(II) dépendant de leur environnement. Quatre ions de calcium occupent la position de Ca(I) en deux couches situées aux niveaux 0 et 1/2 de la maille. Les six ions restants occupent la position de Ca(II) en deux couches : trois situés aux niveaux 1/4 et trois autres aux niveaux 3/4.
- Les six ions tétraédriques PO_4^{3-} se trouvent en deux couches où ils sont situés aux niveaux 1/4 et 3/4 de la maille.
- Les deux ions OH^- se situent approximativement à la même hauteur que les plans contenant les atomes Ca(II) (1/4 et 3/4). Si nous considérons la structure parallèlement à l'axe c, les ions PO_4^{3-} constituent des colonnes, liées les unes aux autres. En fait un atome de phosphore est lié à trois atomes d'oxygène d'une colonne et à un atome d'oxygène d'une colonne voisine. Les assemblages d'ions PO_4^{3-} sont sous la forme de nid d'abeille qui constitue l'armature du réseau et fournit une grande stabilité à la structure de l'apatite. Cet assemblage est parallèle à l'axe c et contient des tunnels ouverts.

Ces tunnels jouent un rôle très important dans les propriétés physico-chimiques des HAP.

Donc ces derniers peuvent se comporter soit comme des échangeurs d'ions, soit comme des composés dans lesquels différents ions peuvent se substituer (figure I.9) [14, 15].

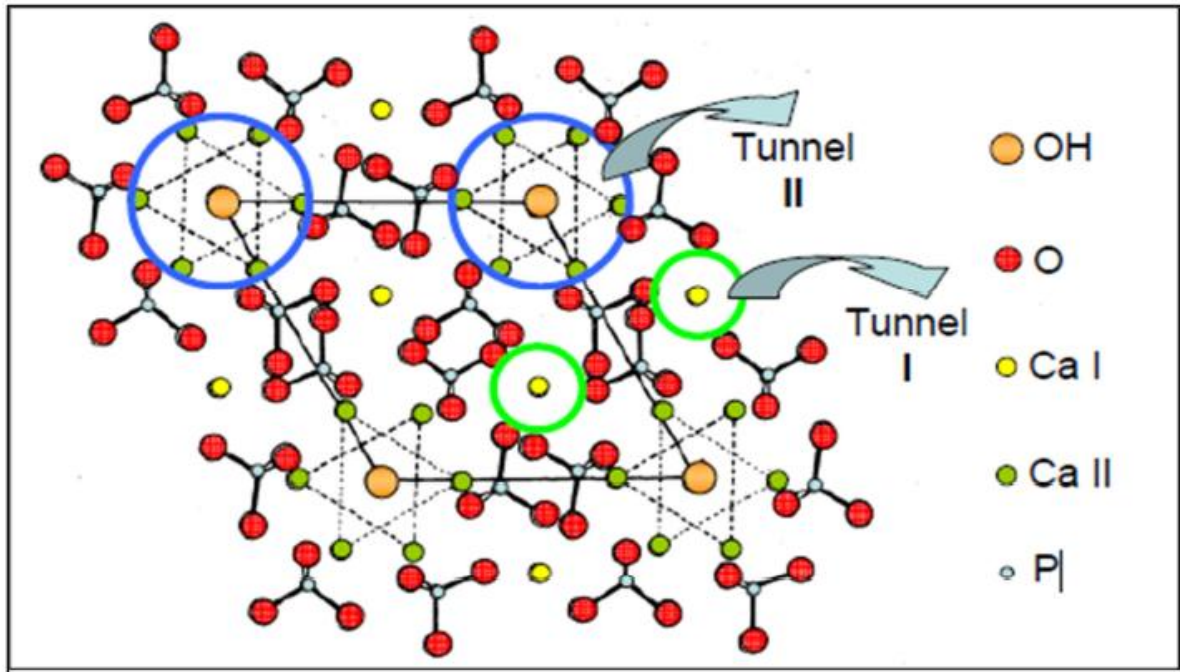


Figure I.9 : Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'HAP [14].

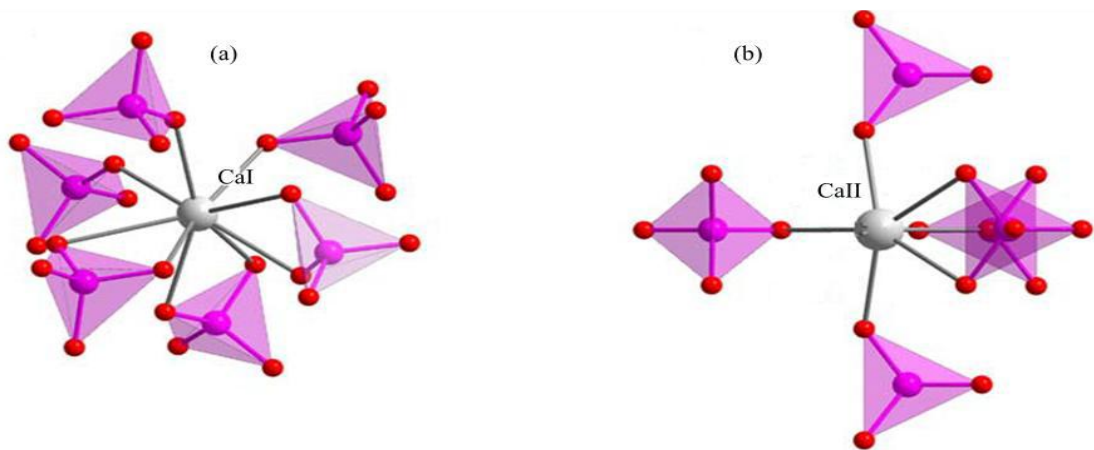


Figure I.10 : Environnement des atomes de calcium, sites CaI (a) et CaII (b), dans la structure de l'hydroxyapatite [9].

De composition et de structure beaucoup plus complexes, l'hydroxyapatite biologique, lacunaire en calcium, à peine hydroxylée et dont la carbonatation dépend des individus, continue son challenge suscite de plus en plus l'intérêt de plusieurs chercheurs. Ainsi, dans le contexte de se rapprocher plus de l'os naturel et afin d'améliorer ses propriétés biologiques (bioactivité limitée), l'hydroxyapatite synthétique, de structure particulièrement stable, a connu d'importants écarts à sa stœchiométrie au cours de ces dernières années. Sa capacité de substitution pour de nombreuses espèces anioniques ou cationiques qui se traduit

généralement par une cristallinité médiocre, une solubilité accrue et une variation du rapport atomique Ca/P entre 1,5 et 1,67, a été largement étudiée et décrite dans la littérature. Le Tableau suivant répertorie, de manière non exhaustive, des exemples de substitutions en rapport avec les éléments présents dans la phase minérale de l'os. [9].

Tableau I.4 : Exemples de substitutions dans la structure apatitique [16].

Me ²⁺			XO ₄ ³⁻	Y ⁻
Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	PO ₄ ³⁻	F ⁻
Cd ²⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	AsO ₄ ³⁻	Cl ⁻
Eu ²⁺	Ed ⁴⁺	Mg ²⁺	VO ₄ ³⁻	OH ⁻
Cu ²⁺	Al ³⁺	La ³⁺	SO ₄ ²⁻	Br ⁻
Nd ³⁺	Na ⁺	Li ⁺	CO ₃ ²⁻	I ⁻
K ⁺	U ⁴⁺	Th ⁴⁺	HPO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
lacune			GeO ₄ ⁴⁻	O ²⁻
			SiO ₄ ⁴⁻	S ²⁻
			CrO ₄ ³⁻	-

I.6.2. Sources des apatites

➤ Source naturelle

L'apatite naturelle se rencontre surtout dans les dépôts secondaires et dans les roches métamorphiques (roches sédimentaires et magmatiques) [17].

Les apatites sont des minéraux secondaires qui existent à l'état naturel, mais leur concentration n'est pas suffisante pour une exploitation industrielle. Afin de répondre au besoin industriel, différents précurseurs ont été utilisés à savoir les nitrates de calcium, les carbonates de calcium, la chaux et les produits à base de phosphore. La cherté de ces produits a poussé les chercheurs à trouver des alternatives naturels tels que les coquilles des œufs, les coquillages, le corail et la nacre [18].

✚ 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 avec des solutions aqueuses [19].

Ils forment une famille de composés chimiques de structures et de compositions variables.

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, nous pouvons définir plusieurs familles de phosphate de calcium résumés dans le tableau I.5 [20].

Tableau I.5 : Différents phosphates de calcium [21].

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	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
OCP	Phosphate octocalcique	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6,5\text{H}_2\text{O}$	1,33
DCPD	Phosphate dicalciquedihydraté	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
DCPA	Phosphate dicalcique anhydre	$\text{CaH}(\text{PO}_4)$	1,00
PPC	Pyrophosphate de calcium	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}$	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

➤ Source biologique

Le souci de biocompatibilité des implants a orienté les chercheurs vers des matériaux logiquement biocompatibles puisque d'origine naturelle. Ces substituts osseux sont de l'os d'origine animale (généralement bovin) débarrassé de sa moelle osseuse. Selon les différents traitements subits par ces substituts osseux d'origine animale, on peut les classer en fonction de la conservation ou non de la matrice protéinique, en particulier du collagène de type I. Seuls les produits conservant en partie la matrice protéinique ou le collagène de type I sont considérés comme des substituts osseux d'origine animale. Parmi eux, on trouve les greffes en général (autogreffes, allogreffes, hétérogreffes), le collagène, d'origine animale (extrait de la peau) ou humaine (extrait du placenta humain) et dont les applications existantes ou envisageables sont très nombreuses [22,23]

Les autres qui ne conservent pas leur matrice protéinique, sont assimilés à l'hydroxyapatite (HAP), ainsi on trouve les répliques de corail en HAP, qui pourrait être utilisés en chirurgie orthopédique et/ou maxillo-faciale, grâce à la possibilité de recolonisation de ce matériau par les cellules osseuses [24].

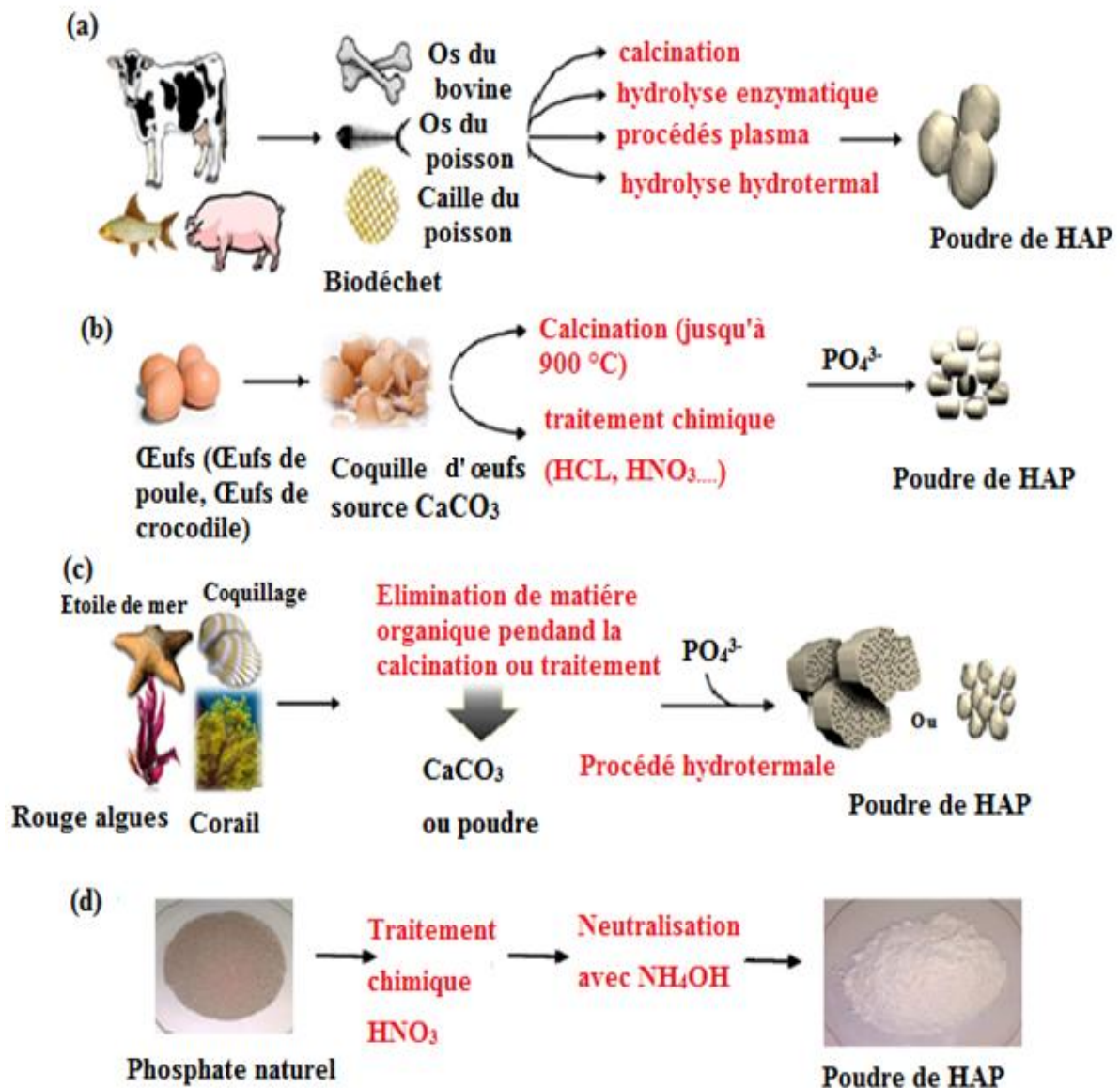


Figure I.11 : les différentes sources naturelles et biologiques d'hydroxyapatite [25].

I.6.3. Propriétés physico-chimiques des hydroxyapatites

I.6.3.1. Solubilité

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



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation, appelée produit de solubilité, défini comme suit [26]: $K_{sp} = (\text{Ca}^{2+})_{10}(\text{PO}_4^{3-})_6(\text{OH}^-)_2 = 2,35 \cdot 10^{-59}$ à 37 °C.

Les parenthèses représentent l'activité de l'espèce en solution.

La solubilité est contrôlée par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation mais également par les équilibres acido/basiques des ions phosphates et calcium, et par le processus interfacial d'adsorption-désorption. En effet, l'hydroxyapatite placée au contact d'une solution aqueuse est capable de libérer ou de fixer des quantités non négligeables d'ions calcium et phosphates avant d'atteindre l'équilibre de dissolution-précipitation. Il a été montré que ces ions contrôlent en partie l'équilibre de dissolution, et sont à l'origine des dissolutions incongruentes observées par certains auteurs.

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. La solubilité de l'hydroxyapatite diminue lorsque le pH ou la température de précipitation augmente [27].

I.6.3.2. Origine de la charge de la surface de l'hydroxyapatite

La réactivité chimique des minéraux est liée aux propriétés de leur surface. À la surface des minéraux, le réseau cristallin est cassé, laissant les atomes de la surface insaturés du point de vue de leur coordination. En milieu aqueux, la tendance à satisfaire la coordinence de ces ions est le moteur de la chimisorption de l'eau qui entraîne sa dissociation et sa combinaison, laissant apparaître les groupes fonctionnels de surface.

Il apparaît ainsi à la surface des minéraux une charge électrique variable, déterminée par la densité des sites de surface chargés et contrôlés par le pH. La charge nette du minéral est nulle appelée le pH de point de charge nulle (PH_{PCZ}). Supérieur et inférieur de cette valeur de pH, la charge de surface du minéral est respectivement négative et positive. Toutefois, cette dénomination (PH) n'est valable qu'en l'absence d'adsorption spécifique. Dans le cas

contraire, le pH correspondant est appelé point isoélectrique, noté p_i ou iep (isoelectric point).

L'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de nature différente : des groupements fonctionnels phosphaté et hydroxylé et des propriétés amphotères, qui est responsable de la charge de surface hydroxyapatite [26].

Selon la littérature il y a deux hypothèses :

1^{ère} hypothèse: est basée sur la détermination du pH_{PCZ} où il existe les sites suivants:

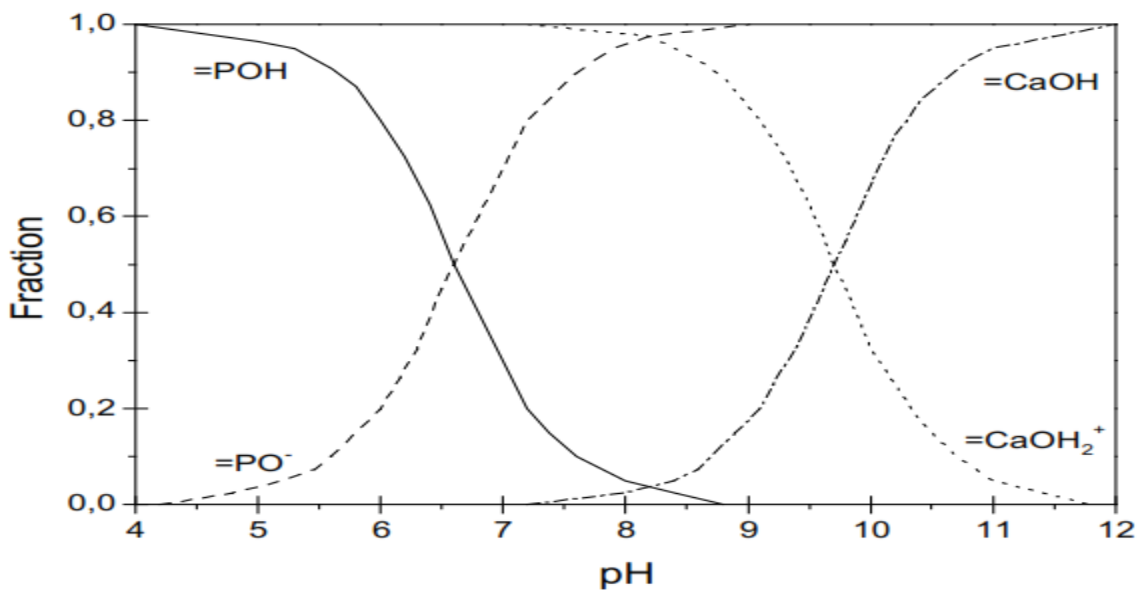
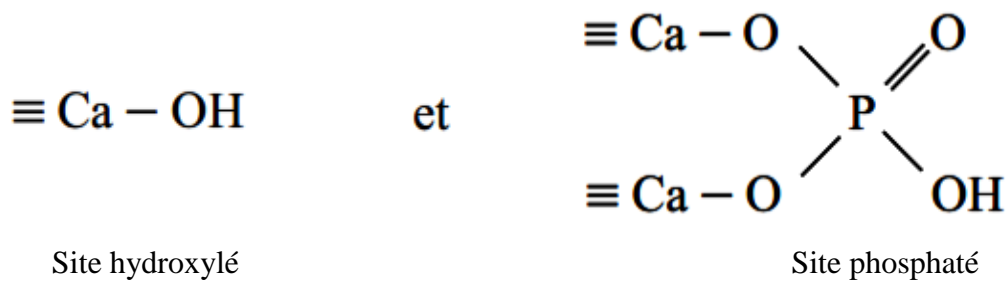
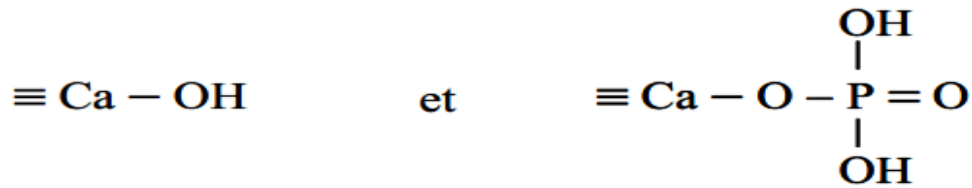
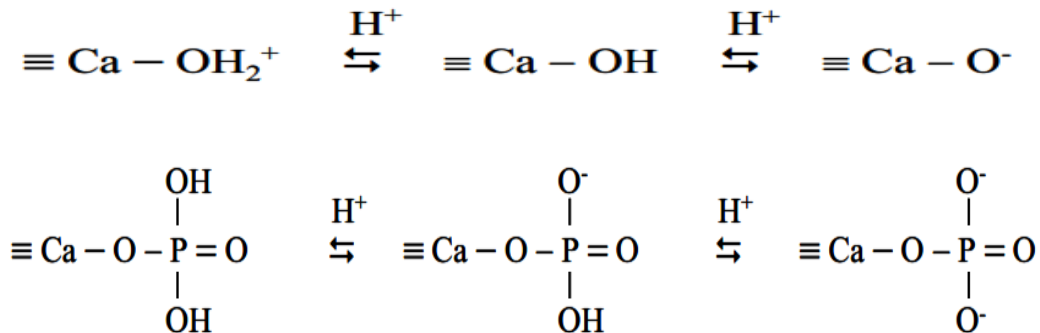


Figure I.12 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une fluoroapatite en fonction du pH

2^{ème} hypothèse: est basée sur ces considérations d'ordre cristallographique, études de solubilité de l'hydroxyapatite et évaluation de la concentration en sites de surface à l'aide de traceurs radioactifs ^{45}Ca et ^{32}P , dont l'existence des sites suivants :



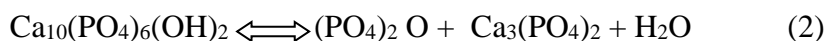
Les équilibres de protonation et déprotonation des groupements de surface ont été définis comme suit :



Les groupements phosphatés sont liés à un seul atome de calcium de surface pour assurer l'électroneutralité de l'interface. Les deux types de sites calcium ont un comportement différent, les hydroxylés ont une nature amphotère tandis que les phosphatés sont complètement ionisés pour une valeur de pH > 5 [26].

I.6.3.3. Stabilité thermique

La stabilité des phases dépend essentiellement de l'environnement et de la température de frittage. L'hydroxyapatite est thermodynamiquement stable. En chauffant l'hydroxyapatite à des températures élevées ; certains auteurs remarquent une déviation du rapport molaire Ca/P en prenant une valeur inférieure à sa valeur théorique (1,67) ; l' α ou le β -phosphate de calcium peut être éventuellement formé suivant la réaction (2), ce qui gêne le frittage à ces températures élevées et cause une décroissance de la densité du matériau et une dégradation de ses propriétés mécaniques



Les articles décrivant la décomposition de l'hydroxyapatite au cours du frittage sont incertains quant à la température minimale de décomposition. Quelques résultats montrent

que l'HAP est stable sous air au dessus de 1300°C et ne se décompose qu'à 1400°C ou entre 1350°C et 1500°C dans un environnement humide. D'autres auteurs trouvent que l'hydroxyapatite peut même commencer à se décomposer en phases secondaires dès qu'on fritte le matériau huit heures à 1300°C [27].

I.6.3.4. Stabilité chimique

L'hydroxyapatite est d'une très grande stabilité à divers pH, elle est soluble en solutions acides ; d'une solubilité très faible dans l'eau distillée, qui augmente avec l'augmentation de la concentration en électrolytes. La vitesse de solubilité de l'hydroxyapatite est fonction de nombreux paramètres comme la différence de forme, la porosité la taille des cristaux [27].

I.6.3.5. Surface spécifique

La calcination d'apatite augmente leur cristallinité et élimine les impuretés. Cette calcination augmente le rapport Ca/P de l'apatite, qui engendre une diminution de la surface spécifique [16]. L'augmentation de la température du milieu réactionnel active la croissance des particules et entraîne une diminution de surface spécifique [26].

I.6.3.5.a. Porosité

Selon le glossaire international d'hydrologie, la porosité peut être définie comme étant la propriété d'un milieu, d'un sol ou d'une roche de comporter des pores, c'est à dire des vides interstitiels interconnectés ou non. Elle peut être exprimée comme étant le rapport du volume de ces vides au volume total du milieu.

La porosité est donc définie à la fois comme une propriété caractéristique d'un milieu poreux et comme un paramètre qui l'exprime quantitativement (rapport de volumes, sans dimension). D'après cette définition, il est possible de se représenter le défaut de porosité dans un matériau composite comme étant de très petites cavités emprisonnant à priori de la matière gazeuse (tâches noires sur la figure I-13 (a)). Distingue deux catégories de pores représentés sur la figure I-13 (b) :

- les porosités ouvertes composées de vides intercommunicants connectés à la partie extérieure du matériau.
- les porosités fermées, isolées à l'intérieur du matériau et ne permettant aucune perméabilité.

Les pores pénétrants sont des pores ouverts qui ont la particularité de relier au moins deux faces du matériau poreux.

Les nombreuses applications des matériaux poreux font appel à des tailles de pores qui peuvent varier de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a recommandé la nomenclature relative à la taille des pores présentée sur la figure I-13 (c). En se référant à la gamme des tailles moyennes des interstices d'un milieu poreux et aux états physiques de l'eau contenue en leur sein, une seconde classification des porosités avait préalablement été proposée. Celle-ci définit un micropore (ou pore matricielle) comme une cavité de diamètre inférieur à $0,1\mu\text{m}$ et un macropore (ou porosité structurale) comme une cavité de diamètre supérieur à $2,5\text{ mm}$. Les mésoporosités (ou porosité texturale ou capillaire) sont donc les interstices de diamètre intermédiaire compris entre $0,1\ \mu\text{m}$ et $2,5\ \text{mm}$ (figure I-13 (d)).

La porosité est donc un concept indépendant de la forme et des connexions entre les pores.

Seuls les volumes sont considérés. Néanmoins, il est important de signaler que pour les matériaux composites, le concept de porosité correspond à des interstices de petites tailles (ordre millimétrique et inférieur) par rapport aux fissures, diaclases ou délaminages.

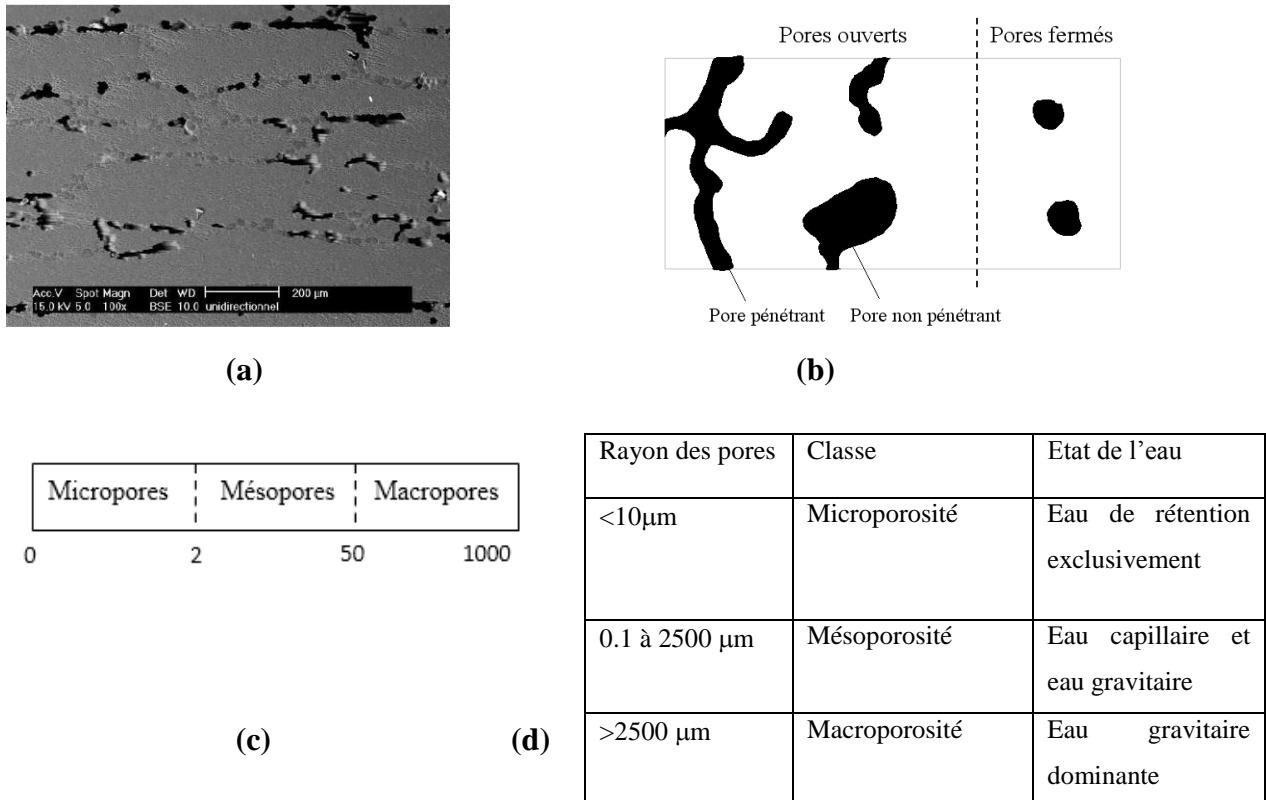


Figure I.13 : (a) Micrographie MEB des porosités étudiées, (b) Schématisation des différents types de pores (c) et (d) Nomenclatures relatives à la taille des pores [28].

I.6.4. Méthodes de synthèse de l'hydroxyapatite

La synthèse de l'hydroxyapatite est en général effectuée par précipitation en conditions basiques puis frittage à une température excédant les 1000°C.

Plusieurs grandes voies de synthèse sont utilisées pour la préparation des apatites, nous pouvons citer : la voie sèche, la voie aqueuse, la réaction en sels fondus, le procédé sol – gel et la voie des ciments. La voie aqueuse (humide) est caractérisée par l'emploi des solvants alors que la voie sèche (solide-solide) n'emploie que le traitement thermique des poudres. La pureté, la morphologie et le degré de cristallinité des produits obtenus diffèrent selon la méthode employée et les conditions expérimentales imposées [29].

I.6.4.1. Synthèse par voie sèche

Classiquement, les apatites phosphatées sont obtenues par voie sèche à des températures comprises entre 700 et 1000°C. Par cette voie, les méthodes de préparation font généralement appel au chauffage [30].

La synthèse par réaction solide-solide consiste à chauffer un mélange réactionnel, constitué de divers sels de cations et d'anions dans un rapport Me/XO₄ égal à 1,67. Ce mélange doit être parfaitement homogène pour permettre une réaction totale. Dans la littérature, il existe différents protocoles expérimentaux employant différents couples de réactifs. Les principaux protocoles des réactions mises en jeu sont [31] :



Ces méthodes permettent d'obtenir des produits de grande pureté, elles ne sont envisageables que dans le cas d'une production de produits à haute valeur ajoutée, tels que les biomatériaux utilisés pour les prothèses à cause de leur coût énergétique qui reste très élevé.

I.6.4.2. Synthèse par voie humide

La synthèse des apatites par voie humide (aqueuse) est la méthode la plus utilisée ; Cette voie de synthèse regroupe plusieurs méthodes, nous citons les plus répandues : la méthode l'hydrothermale, par précipitation et la méthode sol –gel [29].

❖ **Voie hydrothermale**

Le principe de la synthèse hydrothermale consiste à chauffer au-dessus de 100°C un mélange de réactifs en solution sous pression suffisamment haute (>1atm) de telle sorte à permettre une élévation de la température tout en empêchant l'eau de s'évaporer. Cette méthode conduit à l'obtention de poudres d'HAP fines, homogènes et bien cristallisées. Cette technique permet la synthèse des poudres d'hydroxyapatite de cristallinité et de morphologie désirées. Les réactifs utilisés sont variés, nous citons à titre d'exemple les couples (CaO, H₃PO₄) et (Ca(OH)₂, CaHPO₄, 2H₂O) qui se réagissent selon les réactions suivantes [29]:



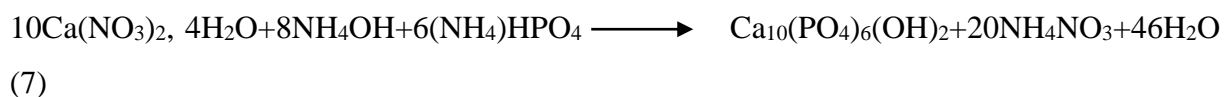
Le coût énergétique très élevé de cette méthode dans un système fermé reste l'handicape limitant son application industrielle [29].

❖ **Méthode de précipitation**

La précipitation est la technique de synthèse de l'HAP la plus utilisée, certainement grâce aux faibles coûts engendrés. Il existe deux approches de synthèse : la précipitation par double décomposition et par neutralisation de l'acide orthophosphorique [32].

• **Voie par double décomposition**

La méthode par double décomposition consiste à ajouter de façon contrôlée une solution d'un sel cationique des ions Ca²⁺ dans une solution des ions PO₄³⁻ à une température de 80°C. 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 sels des deux cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport atomique Me₁/Me₂ désiré. L'étude bibliographique révèle une variété de réactifs de sels de calcium et de phosphore employés par cette méthode. La préparation la plus courante est celle décrite par la réaction suivante [18] :



La plupart des études citées dans la littérature ne s'intéressent pas seulement à l'emploi des réactifs mais aussi aux divers paramètres influençant la synthèse, nous citons en particulier [18] :

- ✓ Le temps de la réaction de précipitation et de la maturation.
- ✓ La température de la réaction de synthèse.
- ✓ Le pH du milieu réactionnel.
- ✓ Le type d'agitation (mécanique ou magnétique).
- ✓ Le rapport atomique Ca/P.
- ✓ La vitesse d'ajout des réactifs.
- ***Voie par neutralisation***

Elle consiste à neutraliser une solution de lait de chaux Ca(OH)_2 en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique. La réaction mise en jeu est la suivante :



I.6.4.3. Voie 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 [32].

I.7. Domaines d'applications des HAP

I.7.1. Applications biologiques et médicales.

Comme évoqué précédemment, les HAP en tant que constituant minéral principal des os et de l'email dentaire, possèdent de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou des protéines [33].

Elles sont donc utilisées fréquemment dans le domaine de la médecine et de la pharmacie. Les HAP servent par exemple de matériaux de substitution pour le remplacement ou la régénération de tissus malades ou endommagés. Par couplage d'une HAP à un polymère il est

possible de créer des implants composites céramique-polymère bioactifs et mieux tolérés par l'organisme [34].

Les HAP sont également fréquemment utilisées comme « revêtement » sur des prothèses en titane pour faciliter l'ostéointégration ou encore pour empêcher l'usure due à des micromouvements oscillatoires à l'interface entre l'implant et l'os conduisant même parfois à une rupture de la prothèse.

On trouve quelques exemples d'utilisation en tant que ciment employé dans la chirurgie faciale afin de remplacer les greffes osseuses autogènes et un nombre croissant d'applications en tant que vecteur de médicaments grâce à une structure présentant des micropores interconnectés [35].

Néanmoins, sous certaines conditions, ce même matériau peut présenter un caractère pathogène pour l'organisme : suite à des dysfonctionnements, le corps peut produire des HAP de morphologies particulières qui peuvent être cause de la formation de calculs rénaux ou de la calcification de cartilages qui s'avère dangereux pour l'organisme.

Dans toutes ces applications, c'est finalement la réactivité de surface de la HAP avec le milieu biologique qui est le point clé. C'est la raison pour laquelle nombre d'études fondamentales traitent de l'interaction de molécules biologiques (souvent des acides aminés) avec la HAP, l'objectif étant de rationaliser les propriétés d'adhésion des protéines sur ce support (à l'origine de sa biocompatibilité). Sans entrer dans le détail de ces études, on peut souligner le lien qui est fait entre la capacité d'adsorption ou de désorption des protéines selon le pH du milieu, ce qui joue non seulement sur la spéciation de la molécule biologique, mais aussi sur la charge de surface de l'HAP. Pour autant, alors que ces interactions traduisent au niveau moléculaire des interactions acide base (tout comme on le verra pour les applications catalytiques), peu d'études posent le problème en ces termes [36].

I.7.2. Applications en archéologie et climato-paléontologie

Les HAP sont des matériaux qui sont également étudiés en archéologie et en paléontologie. L'analyse des HAP provenant de restes humains ou animaux (dents, os), permet une reconstitution des modes d'alimentation de l'époque en question, et par là même de reconstituer la flore et de remonter ainsi au climat. 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 la distinction entre carnivores, herbivores et omnivores. De la même façon, il est reporté que la quantité et la répartition (site A ou B) des carbonates au sein de ces apatites

fossiles doit permettre d'identifier, en étudiant le ratio isotopiques de ces carbonates, la nature des plantes ingérées par les animaux, et là encore et donc d'en déduire des données climatologiques de l'époque à l'endroit où ils vivaient [36].

I.7.3. Les applications chimiques

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

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 [36].

I.7.4. Applications en catalyse

Depuis une période relativement récente, les HAP sont des matériaux très prisés dans le domaine de la catalyse hétérogène.

Elles sont par exemple utilisées dans l'oxydation sélective d'alcools ou du méthane, mais en co-action avec un métal de type ruthénium ou Nickel. Dans ce type de réactions les espèces actives sont les espèces métallique ($\text{Ru}(\text{OH})_2$ ou Nickel sous forme partiellement métallique et oxydée et la HAP sert simplement de support qui se révèle d'une grande stabilité à la fois texturale et aussi en terme d'interaction entre ces métaux et la structure apatite, et ce même dans les conditions de la catalyse. De même, dans la réaction de water gas shift, la HAP est utilisée comme support de particules d'or (la HAP n'ayant aucune activité en elle-même dans cette réaction même pour des températures supérieures à 400°C), et cette combinaison Au/HAP permet une bonne activité dans cette réaction pour des températures aussi basses que 110°C [36].

I.8. Caractérisation de l'Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite peut être caractérisée par de nombreuses méthodes. Ces techniques incluent :

- le dosage des ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^- par absorption atomique (flamme et four), spectroscopie UV-visible, . . . Il existe également une méthode par DRX pour déterminer le rapport atomique Ca/P des poudres calcinées à 1000°C pendant 15h.
- l'Analyse ThermoGravimétrique (pouvant être couplée à la mesure du flux de chaleur) pour évaluer la stabilité thermique des poudres, la quantité et la nature des sous-produits contenus dans les poudres ;
- la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton H^1 et essentiellement P^{31} .
- la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) pour visualiser la morphologie des cristaux.

Cette section n'abordera que les deux principales méthodes rencontrées couramment dans la littérature. Les spectres infrarouges par transformée de Fourier (IRTF) ainsi que les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) sont principalement utilisés afin de valider la présence de HAP [14].

I.8.1. Spectre Infra Rouge de l'hydroxyapatite

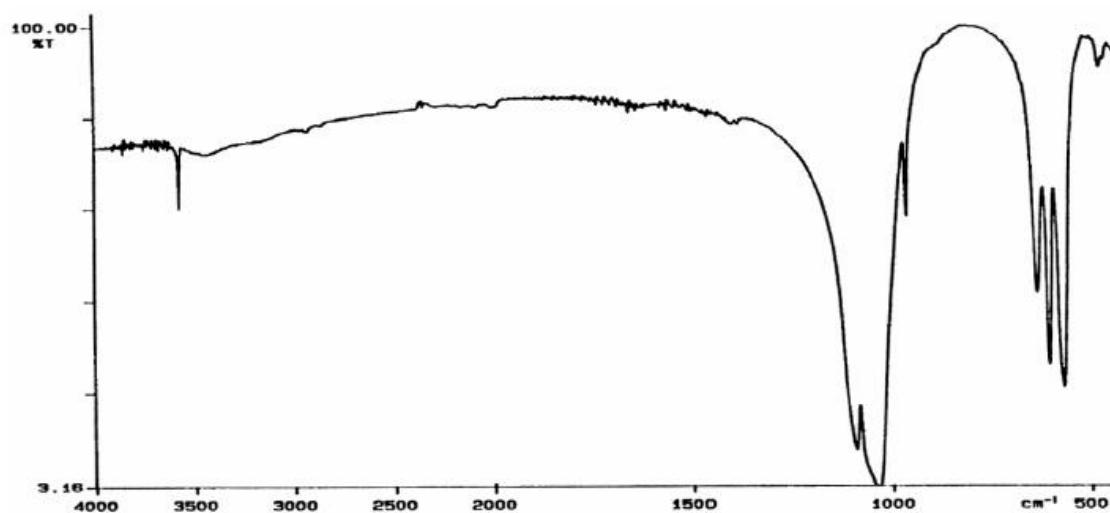


Figure I.14 : Spectre infrarouge (IR) de l'HAP [37].

L'adsorption IR de l'HAP est due aux vibrations des ions PO_4^{3-} et OH^- [38]. Le spectre IR de l'HAP est caractérisé par deux pics pour OH^- à 3562 et 631 cm^{-1} et un groupe de pics pour PO_4^{3-} à $474, 570, 601, 954, 1030$ et 1081 cm^{-1} comme le montre la figure (I.15).

Le tableau ci-dessous rassemble les bandes caractéristiques des modes de vibration des groupements ioniques de l'hydroxyapatite phosphocalcique, leur attribution et également les bandes des impuretes pouvant accompagner l'hydroxyapatite.

Tableau I.6 : Position, intensité et attribution des bandes d'adsorption infrarouge de l'hydroxyapatite [21].

<i>Nombre d'ondes (cm-1)</i>	<i>Intensité</i>	<i>Attributions</i>
3562	Moyenne	$(\nu_s) \text{OH}^-$
1081	Forte	$(\nu_3) \text{PO}_4^{3-}$
1030	Très forte	$(\nu_3) \text{PO}_4^{3-}$
954	Forte	$(\nu_1) \text{PO}_4^{3-}$
631	Moyenne	$(\nu_s) \text{OH}^-$
601	Forte	$(\nu_4) \text{PO}_4^{3-}$
570	Forte	$(\nu_4) \text{PO}_4^{3-}$
474	Moyenne	$(\nu_2) \text{PO}_4^{3-}$

I.8.2. Spectre de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'HAP est reporté sur la figure I.16

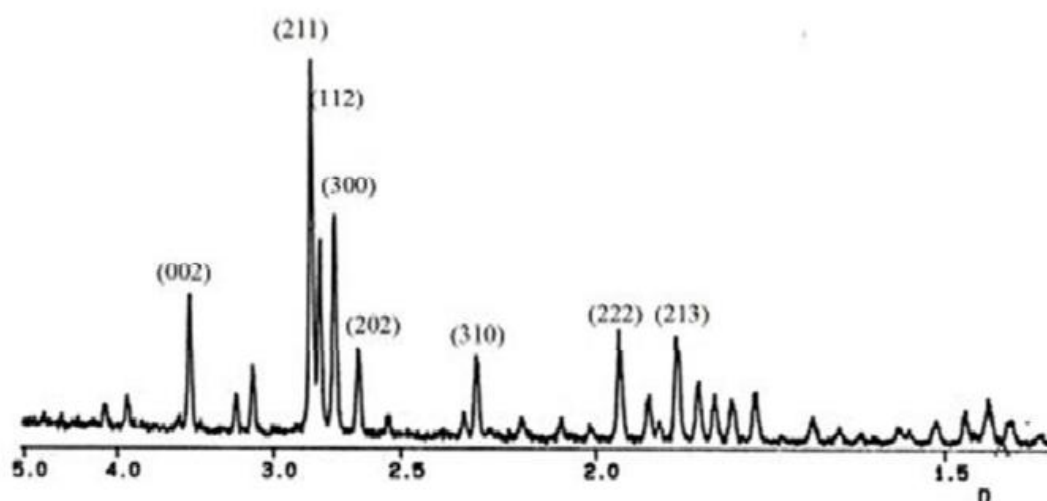


Figure I.15 : Diagramme de diffraction des rayons x de l'HAP [21].

Tableau I.7 : Distances interréticulaires et intensités des principales raies de diffraction de l'hydroxyapatite [39].

D Théorique (Å°)	I/I₀	h k l
3,44	40	002
2,81	100	211
2,78	60	112
2,72	60	300
2,63	25	202
2,26	20	310
1,94	30	221
1,84	40	213

I.9. Extraction des phosphates naturels

L'extraction minier se fait à partir des gisements, est produit un phosphate brute qui n'est pas utilisé directement comme engrais phosphaté, mais il doit subir plusieurs traitements tel que : épierrage, criblage, concassage, broyage et séchage et ainsi on obtient un produit marchand. Cependant, pour avoir un gisement plus riche et augmenter les teneurs en phosphate, on lui fait subir d'autre opération tel que : le dépoussiérage, le lavage dans des hydrocyclones qui permettent l'entraînement des particules inférieur à 50 et a 20 microns, qui sont principalement constituées par des argiles. La calcination dans des fours à une température de 700 à 900°C permet de réduire les traces de matière organique et l'élimination de l'anhydrique carbonique CO₂ issu de carbonate de calcium. Le produit fini livré en usines transformatrices et à l'exportation peut être l'objet d'autres traitements ayant pour but de le diviser plus finement avant son utilisation [40, 41].

I.9.1. Phosphates djebel Onk

I.9.1.1. Aperçu historique

Les phosphates algériens ont été découverts à Boukhari par Ph. Thomas en 1873, un peu avant les phosphates de GAFSA (1885). Ce n'est qu'en fin 1906 débuts 1907 que L.JOLEAU découvre le gisement de Djebel Onk dans le Sud-Est constantinois.

M.D DUSSERT (1924), fournit des coupes lithologiques détaillées des gites de phosphates de la zone de Djebel Onk, et publie les premières analyses chimiques des minerais.

En 1931, ces phosphates font l'objet d'une première concession par la compagnie des phosphates Constantine qui était le principal producteur en Algérie.

En 1951 et 1952, L.VISSE étudie pour la société de Djbel Onk (S.D.O), le gisement de phosphate de Djemi Djema dont il reprend avec beaucoup de détails la stratigraphie et évalue les réserves (110 MT de 24,80% P₂O₅), pour un total de 600MT dans toute la zone du Djbel prioritaire. En 1963, les études géologiques et minières précédentes l'exploitation du gisement de Djemi-Djema sont réalisées par la société d'études et de réalisation minières industrielles (SERMI), pour la société du Djebel Onk. Ce n'est qu'en février 1965, que débute l'exploitation de Djemi Djema (société de Djbel Onk).

De 1971 à 1974, la société SONAREM, relance la prospection du phosphate dans l'Est de l'Algérie. Ces investigations sont suivies par une compagnie de prospection et d'évaluation du district minier du Djbel Onk, afin de mettre en évidence des réserves complémentaires et de mieux caractériser les gisements connus.

De 1985 à 1987, l'EN.FERPHOS a confié à L'EREM des travaux de recherches et d'évaluation des ressources en phosphates de tous les gisements potentiels de la région du Djbel Onk [42].

I.9.1.2. Situation géographique

La région de Djebel Onk est située au Sud – Est de l'Algérie, à 100 km de la Wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro – Tunisienne, sur la route qui relie Tébessa à El Oued Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien [43].

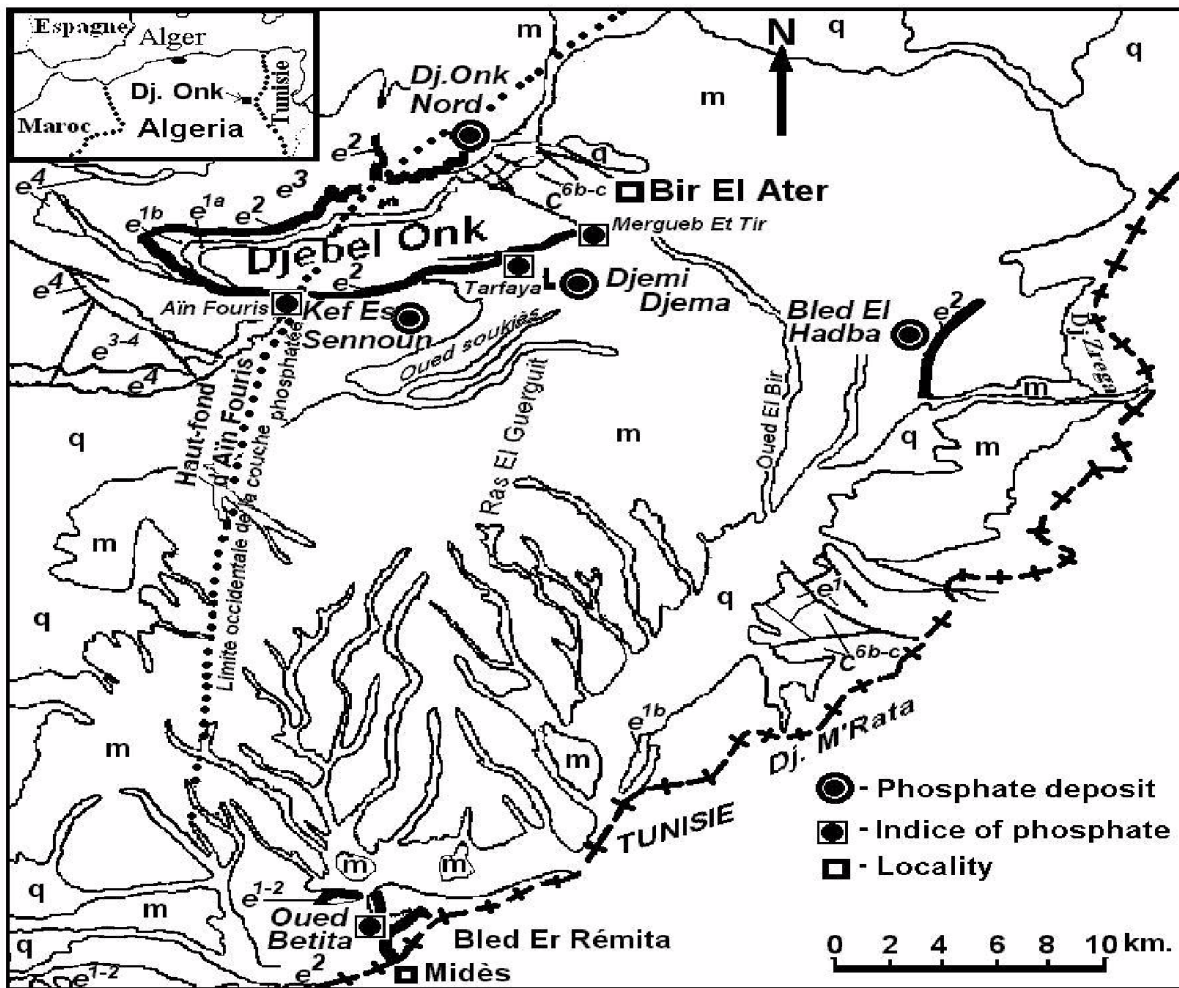


Figure I.16 : Carte de Situation Géographique de Djebel Onk Wilaya de Tébessa [36].

I.9.1.3. Caractéristiques générales des phosphates de Djebel Onk

Les minerais de Djebel Onk sont des phosphates en grains, sableux, à support organique, dont la granulométrie appartient le plus souvent à la classe des arénites (grains inférieur à 2mm), le plus rarement à celles des redites (proportion de grains supérieurs à 2mm).

Les faciès sont homogènes, à grains fins (200 à 300 μ m). Le ciment peut être argileux, calcique ou dolomitique.

Les faciès phosphatés ont une couleur généralement beige à brune, mais peuvent être gris foncé à noir à la base de la couche.

Les études minéralogiques préliminaires et des essais d'enrichissement du minerai de Djebel Onk ont montré, que trois composants principaux constituent le tout-venant : des particules de phosphates apatitiques (82%), une exogangue carbonatée dolomitique (11,5%) et une exogangue argilo-siliceuse (5 à 6%).

En terme de teneurs, le minerai tout venant titre de 23% à 28%, avec une moyenne de 25% de P_2O_5 . Il est très carbonaté et présente un rapport $CaO / P_2O_5 = 1.75$ à 1.90. Les teneurs en MgO , sont élevées (3 à 4%) en raison de la présence d'une exogangue dolomitique bien développée, les minerais sont généralement peu siliceux et peu ferreux [42].

I.10. Différents gisements de phosphate de djebel Onk

La région de Djebel-Onk présente une série de sept gisements qui sont soumis à l'expertise; trois sont attenants à l'exploitation (Djemi Djima Est et Ouest et Kef Es Sennoun) et trois en sont éloignés de 6 à 35Km (Djebel Onk nord, Bled el Helba, Oued Betita).

a) gisement de Djemi Djema : exploité depuis 1965 par l'ENFerphos est situé à 7Km à l'ouest de la ville de Bir El Ater, ville située à 20Km de la frontière Algéro-tunisienne.

b) gisements de Djemi Djema Est et Ouest : ils s'étendent jusqu'à environ 1Km au nord-ouest de celle-ci.

c) gisement potentiel de Kef Es Sennoun : est situé à 2Km de l'ouest de Djemi Djema et à 1Km de l'extrémité occidentale de la carrière du gisement de Djemi Djema Ouest.

d) gisement potentiels de Djebel –Onk Nord : est situé à 6Km au Nord du centre minier de Djemi Djema. il présente les meilleures ressources en phosphates dans tout le bassin phosphaté de Djebel –Onk.

e) gisement potentiel de Oued Betita : est le plus éloigné de tous les gisements étudiés il est situé à 35Km au sud de centre minier du gisement Djemi Djema et distant de 1Km de la série phosphatée de la Mide en Tunisie.

f) gîte de Bled El Hadba : situé à 14Km au Sud-Est du gisement du flanc Djebel Onk (Djemi Djema et Kef Es Sennoun) et à 6Km de la frontière Algéro-tunisienne [44]

- [1] H. Autefage, Rôle ostéoinducteur d'un revêtement d'apatite carbonatée nanocristalline sur des céramiques de phosphate de Calcium biphasique, Thèse Doctorat, l'université Toulouse III - Paul Sabatier, le 20 Juillet 2009.
- [2] 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 carbonate, Thèse Doctorat, université Mohammed v – agdal faculté des sciences rabat, 2007.
- [3] F. Errassifi, Mécanismes d'adsorption du risédronate par des phosphates de calcium biologiques : Applications aux biomatériaux matériaux, thèse doctorat, Marrakech, 2011.
- [4] A. Boyer, Synthèse, Caractérisation Et Evaluation Biologique D'apatites Phosphocalciques Carbo-Silicatées, thèse doctorat, Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne, Avril 2014.
- [5] F. Bir, Synthèse De Revêtements Prothétiques Par Electrodeposition : Structure Et Propriétés Antibactériennes, thèse doctorat, Université A. Mira – Bejaia, 2015.
- [6] I. Bahlali, extraction de l'hydroxyapatite à partir de l'os bovine, université med khider biskra, Mémoire de master, 2014.
- [7] R.N. Borşa, Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux ; Thèse Doctorat de l'université de Toulouse 2008.
- [8] Y.Sabha, Modification De La Surface D'hydroxyapatite Par Greffage De Polymère (Polypyrrole), Mémoire de Magistère, Université A-Mira Béjaia, 2010.
- [9] S. Ziani, Synthèse, Etude Physico-chimique et Comportement Microbiologique D'une Hydroxyapatite Modifiée et Greffée Par La B-Cyclodextrine, Thèse Doctorat, Université A. Mira Bejaia, 2015.
- [10] S. F. Hulbert, L.L. Hench, D. Forbers, L.S. Bowman, History of Bioceramics, *Ceramics International*, 8, pp 131-140, 1982.
- [11] L. L. Hench, Bioceramics: From Concept to Clinic, *Journal of the American Ceramic Society*, 74, pp 1487-1510, 1991.

- [12] W. Cao, L. L. Hench, Bioactive Materials, Ceramics International, 22, pp 493-507, 1996.
- [13] M. Bongio, J. J. J. P. Van den Beucken, S. C. G. Leeuwenburgh, J. A. Jansen, Development of bone substitute materials: from biocompatible to instructive, Journal of Materials Chemistry, 20, pp 8747-8759, 2010.
- [14] N. Kadim, Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnemental, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, 2014.
- [15] A.Y. Desai, Fabrication and characterization of titanium-doped Hydroxyapatite thin films, Mémoire de Magister, Université de Cambridge, 2007.
- [16] L. el Hammari, , synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption, thèse de doctorat , Université Mohammed v- agdal de rabat, 2007.
- [17] S. Meski, « Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences », Thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2012.
- [18] S. Barkou, S. Ankik, fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite par greffage dechitosane, Mémoire Master, université de Bejaia, 2013.
- [19] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive surcarbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire magistrale, Université de Mouloud Mammeri, Tizi ouzou, 2012.
- [20] 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.
- [21] F. Cabanes, Déphosphoration des effluents : précipitation et valorisation du phosphore, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [22] Substituts, ANDEM/Service Évaluation Technologique, Avril 1997.
- [23] S. Laurent, J. Christian, Biomatériaux, Cahier des charges de l'INSERM.

- [24] F.Z Mezahi, Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux : Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel, These Doctorat, Université Mentourille, Constantine, 2009.
- [25] M. Sadat-Shojai, M.T Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi, Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 7591–7621.
- [26] N. Filali, Utilisation des composés naturels (phosphate) dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds, thèse doctorat, Université Badji Mokhtar–Annaba, 2015.
- [27] H. Bendellali, S. Hamdaoui, élaboration d'un composite hydroxyapatite/zéolithe et son application à la rétention du mélange ternaire Pb-Cd-Ni en milieu aqueux, mémoire de master, université de Bejaia, 2015.
- [28] Y. Ledru, Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques, Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2009.
- [29] S. El Asri, Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse de Doctorat, université Mohammed V- AGDAL, 2009.
- [30] H. Saouli, Etude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement de rétention des métaux lourds sur des phosphates de calcium, Mémoire de magister, Université de Mouloud Mameri Tizi Ouzou.
- [31] 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.
- [32] C. Verwilghen, Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères, Thèse de Doctorat, Université Paul SABATIER de Toulouse III, 2006.
- [33] W.F. Zambuzzi, C.V. Ferreira, J.M. Granjeiro and H. Aoyama, *J. Biomed. Mater. Res.*, 97A (2011) 193.

[34] M. Wang, *Biomaterials*, 24 (2003) 2133.

[35] M.H. Hong, D.S. Oh and Y.K. Lee, *Bone*, 48 (2011) S186.

[36] S Diallo-Garcia, Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs, Thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, 2012.

[37] P. P. Mahapatra, H. Mishra and S.N Chickerur, Solubility and thermodynamic data of cadmium hydroxyapatite in aqueous media, thermo chemical, *Acta*, 54 pp 1-8, 1982.

[38] D. Marchat, Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université de limoges, 2005.

[39] P. J. Panteix, Synthèse et Caractérisation de Conducteurs Ioniques à Structure Apatitique, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2005.

[40] S. Djellal & S. Guendouzen, Valorisation de rejet de minerai de phosphate noir de gisement de kef Es Sennoun de la mine de Djebel Onk (Tebéssa-Algérie) dans l'élaboration d'une biocéramique, Mémoire de Master, Université de Bejaia, 2015.

[41] H. Benbalaid, S. Boudboub, Modélisation de la synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode Doehlert et sorption de cadmium, Mémoire de Master, Université Bejaia, 2012.

[42] H. Elmsellema, M. Elgadia, M. Kollib, Synthèse du phosphatetricalcique apatitique et sa céramisation en β -TCP, Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas Sétif, 2012.

[43] B. Ayadi, Caractérisation et choix d'un schéma de traitement du minerai cuivre-fer de Douamis (Ouenza), Mémoire de Magistère, Université d'Annaba ,2010.

[44] A. Zebboudji, F. Djouder, M. Jidjet, Influence des paramètres de broyage sur les caractéristiques minéralogiques de minerai de phosphate noir de Djbel Onk, Mémoire de Master, université de Bejaia, 2014.

Chapitre II : Matériels & méthodes

Au cours de ce chapitre nous décrivons les étapes d'extraction de la poudre d'HAP à partir du phosphate naturel, et puis nous détaillons les étapes d'insertion de deux porogènes qui sont l'urée et le CTAB dans la matrice hydroxyapatite.

Les matériaux ainsi obtenus sont caractérisés par différentes méthodes de caractérisation à savoir : la diffraction de rayons X (DRX), l'analyse spectroscopique IR et les mesures structurales (BET).

II.1. Préparation de la poudre d'hydroxyapatite naturelle

Deux fraction granulométriques de diamètre, $50 < D < 100 \mu\text{m}$ et $100 < D < 400 \mu\text{m}$ sont séparées par broyage et tamisage du phosphate brut. Nous avons procédé à l'extraction de la poudre d'HAP en utilisant ces deux fractions granulométriques afin de voir l'influence du diamètre du phosphate sur le rendement d'extraction. La méthode de préparation de la poudre d'HAP est basée sur les réactions de dissolution et de précipitation en utilisant le phosphate brut comme source des précurseurs calcium et phosphore.

Selon le protocole de S. El Asri et al [1]. Une masse de 30 g de phosphate naturel de Djebel Onk Tébéssa est introduite dans un réacteur batch de 1 L, la réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout d'un volume de 500 ml d'une solution d'acide nitrique à 1,5 M pour libérer particulièrement les ions Ca^{2+} et le H_3PO_4 dissout. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée optimale de 2 heures à la température ambiante (20°C). Après avoir une solution homogène du phosphate naturel brut, le mélange obtenu est filtré, le filtrat est ensuite neutralisé avec une solution d'hydroxyde d'ammonium à 25% de telle sorte à obtenir une valeur de pH comprise entre 10 et 11. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures. La poudre d'HAP précipitée est récupérée par une 2^{ème} filtration, lavée à l'eau distillée puis séchée à l'étuve à 100°C pendant 24 heures [2].

Nous notons que le rendement de production de l'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel de Djebel Onk est de 56% pour le phosphate de diamètre $50 < D < 100\mu\text{m}$ et 90 % pour le phosphate de diamètre $100 < D < 400\mu\text{m}$, cette dernière fraction granulométrique est utilisée pour la synthèse des composites HAP/porogène.

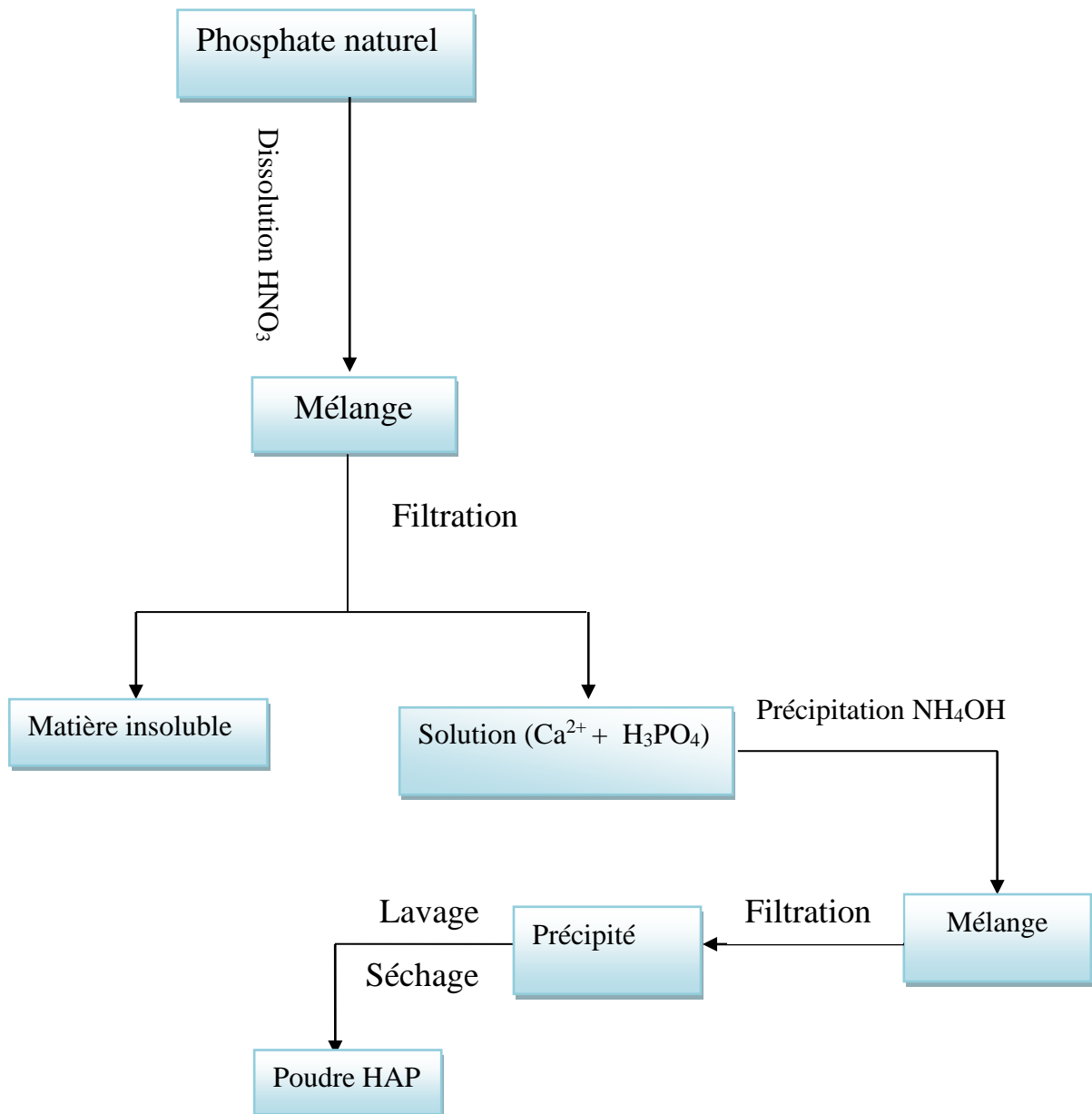


Figure II.1 : Organigramme schématisé des étapes du procédé d'extraction de l'HAP à partir du phosphate brut.

II.2. Synthèse des composites HAP/porogène

II.2.1. Synthèse des composites HAP /urée

Les particules d'urée sous forme de petite bulle, d'environ 2 mm de diamètre, ont été utilisées comme porogène. Les particules d'urée sont broyées et tamisées de tels sorts à avoir une bonne homogénéité avec la poudre de l'HAP qui est de même diamètre.

La poudre d'urée et la poudre de HAP ont été soigneusement mélangées à sec puis pressés uniaxialement à l'aide d'une presse hydraulique (Specac) à la pression de 50 MPa pendant 1 minute pour former des pastille circulaires de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Trois compositions HAP/Urée de rapports massiques de 1, 1,5 et 2 sont préparées puis calcinées aux températures de 500°C ,600°C et 800°C [3].

II.2.2. Synthèse des composites HAP/CTAB

Une masse de 30 g du phosphate naturel de djebel Onk Tébéssa de granulométrie ($100 < D < 400 \mu\text{m}$) est introduite dans un réacteur batch de 1 L. La réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout d'un volume de 500 ml d'une solution d'acide nitrique HNO_3 à 1,5 M. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée de 2 heures à la température ambiante (20°C). Après dissolution totale du phosphate naturel, le mélange obtenu est filtré. 50ml de solution aqueuse de CTAB sont mélangés avec 50ml de filtrat, le mélange est mis sous agitation à 60°C pendant 2h, ensuite neutralisé avec une solution d'hydroxyde d'ammonium à 25% de telle sorte à obtenir une valeur de pH comprise entre 10 et 11. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures. Après agitation le précipité est filtré, lavé à l'eau distillée puis séché à l'étuve à 100°C pendant 24 heures. La poudre obtenue est ensuite calcinée à différentes températures (500°C ,600°C et 800°C). Trois compositions différentes de HAP/CTAB ont été préparées en utilisant des solutions aqueuses de CTAB à 16, 32 et 65g/L.

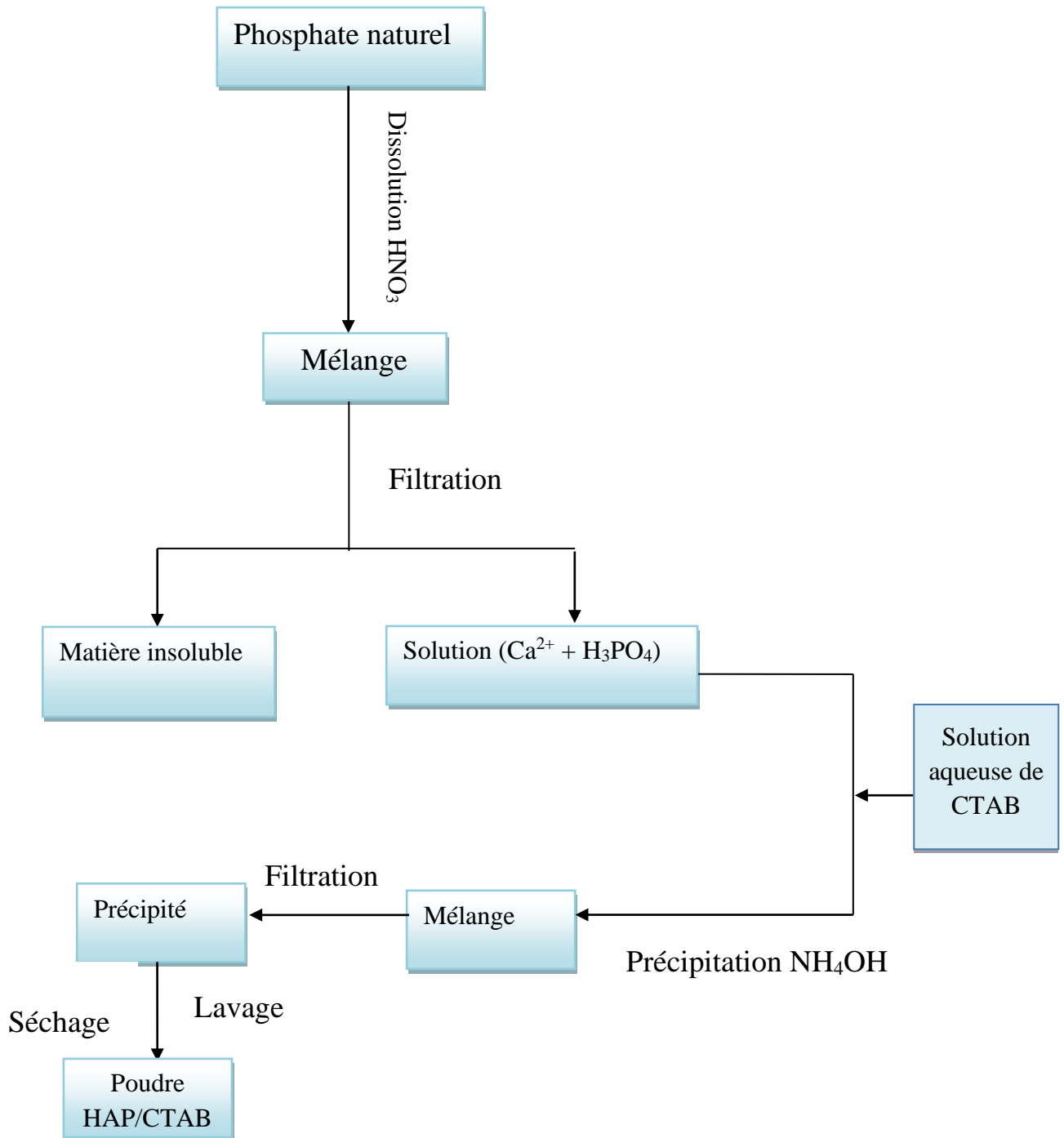


Figure II.2 : Organigramme schématique des étapes de synthèse des composites HAP /CTAB.

II.3. Techniques d'analyses et de caractérisation utilisées

II.3.1. Diffraction de rayons X (DRX)

L'appareil utilisé pour la caractérisation par DRX des échantillons d'HAP et ses composites est un diffractomètre X'pert prof panalytical.

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur l'arrangement atomique des matériaux étudiés. Le principe de la DRX est basé sur la réflexion d'un faisceau monochromatique de rayons X par le réseau cristallin d'un échantillon de matière. L'identification des phases ainsi que l'évaluation des paramètres de mailles, voire la détermination de la structure cristalline, sont autant d'informations accessibles par cette méthode.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique au sein des cristaux qui est unique d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance inter-réticulaire et est notée d_{hkl} , où les indices de Miller hkl désignent la direction considérée dans le cristal.

Si l'on considère un ensemble de plans réticulaires (hkl) équidistants de d_{hkl} , il y a interaction rayonnement - matière et donc diffraction selon la loi de Bragg, c'est-à-dire :

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

Ainsi, pour une certaine valeur de d_{hkl} , de n l'ordre à la réflexion et sous un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ unique), des intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles 2θ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (la figure II.3).

L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diagramme de DRX (positions et intensités des raies diffractées) avec des diagrammes de phases connues [4].

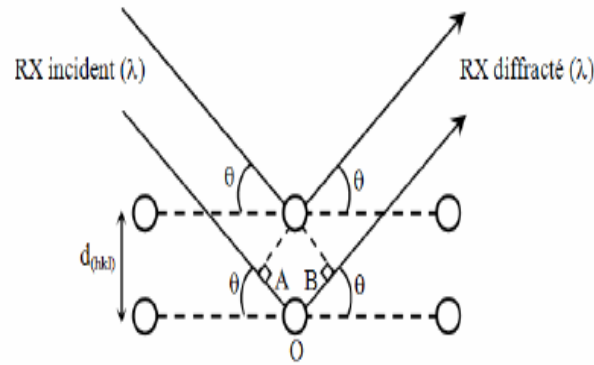


Figure II.3 : principe de la diffraction des rayons X.

II.3.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à réflectance totale atténuée -ATR est l'une des méthodes spectrales les plus efficaces et répandues pour l'identification des groupements fonctionnels présents dans une molécule à partir de leurs propriétés vibrationnelles, et plus utilisées pour caractériser un échantillon, plus précisément. Le domaine spectral étudié dans l'intervalle du nombre d'onde s'étend entre $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR (Agilent Technologies), "Cary 630 FTIR" piloté par un microordinateur. [5].

La poudre est placée sur le cristal ATR et en appliquant une pression sur l'échantillon, le spectre IR est généré. Les spectres sont obtenus à température ambiante dans le domaine du nombre d'onde de $[4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}]$ [4].

II.3.3. Mesures structurales (méthode BET)

L'adsorption-désorption d'un gaz (adsorbat) sur une surface solide (adsorbant) est une technique expérimentale employée pour caractériser des solides poreux de diverses natures (oxydes, zéolithes, polymères organiques). Cette méthode volumétrique exploite le phénomène d'adsorption physique (physisorption) qui se produit spontanément lorsque des molécules d'un gaz approchent de la surface d'un solide. Cette technique nous permet de déterminer la quantité du gaz adsorbé par le solide et donc la surface spécifique du matériau. La mesure de la surface spécifique des hydroxyapatites préparées a été réalisée par la méthode Brunauer-Emett-Teller (BET).

La surface développée par unité de masse du solide, qui tient compte de toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire, est l'une des caractérisations les plus importantes de ses propriétés physico-chimiques. La mesure de la surface spécifique des apatites préparées a été réalisée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) avec un Quantachrome Nova 1000 qui utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz d'azote à 77,3 K. Elle repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche monomoléculaire à la surface du solide. La connaissance du volume de ce gaz fixé, nous permet de déterminer la surface recouverte et donc l'aire spécifique du matériau étudié.

L'échantillon à analyser doit être évacué de toutes molécules d'eau ou de CO₂, qui peuvent être déposées sur la surface de l'échantillon. Pour ce faire, nous procédons à un dégazage de l'échantillon sous vide (à pression réduite $< 10^{-4}$ Torr) et à une température de 200°C (en prenant soin de respecter les propriétés physiques de l'échantillon). La masse de l'échantillon dégazé est notée afin d'en tenir compte lors du calcul final de la surface spécifique [5].

[1] S.EL Asri, A.Laghzizil, A.Saoiabi, A.Alaou, K.EL Abassi , R.M'hamdi, T.Coradin, a novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock,2009.

[2] N. Kadim, Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnementale, mémoire de magister université de Béjaia, 2015.

[3] H. Gang Zhang, Q. Zhu, Preparation of porous hydroxyapatite with interconnected pore architecture, 2007.

[4] S. Yala, Fonctionnalisation de la surface de l'hydroxyapatite par le P(D,L) LA: et capacité d'adsorption de la fibronectine, Thèse Doctorat, Université de Béjaia, 2017.

[5] H.Bendellali , S.Hamdaoui, Elaboration d'un composite hydroxyapatite/Zéolithe et son application à la rétention du mélange ternaire Pb-Cd-Ni en milieu aqueux, Mémoire de Master, Université de Béjaia, 2015.

Chapitre III : Résultats & discussions

Nous présentons dans ce chapitre les différents résultats des analyses effectuées sur la poudre d'hydroxyapatite et ses composites. La caractérisation de la poudre d'HAP et les composites HAP/urée et HAP/CTAB obtenus est faite principalement par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (IR).

Ce chapitre est subdivisé en deux parties, la première concerne la caractérisation du phosphate de la mine de Djebel El Onk et la poudre d'hydroxyapatite extraite à partir de ce minerai. La caractérisation des composites HAP/urée et HAP/CTAB par les méthodes de caractérisation citées ci-dessus fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

III. 1. Caractérisation du phosphate naturel et l'hydroxyapatite extraite

III. 1.1. Caractérisation du phosphate naturel

Avant d'entamer la préparation de la poudre d'HAP naturelle à partir du phosphate du gisement de Djebel Onk (Tébessa), une caractérisation de ce minerai est jugée utile pour déterminer ses caractéristiques minéralogiques, fiche technique du phosphate (voir annexe A).

III. 1.1.1. Caractérisation par diffraction des Rayon X (DRX)

Le phosphate naturel du gisement de Djebel Onk (Tébessa) est caractérisé par diffraction des Rayon X (DRX) afin d'identifier les différentes phases qui constituent ce minerai. (Figure III.1)

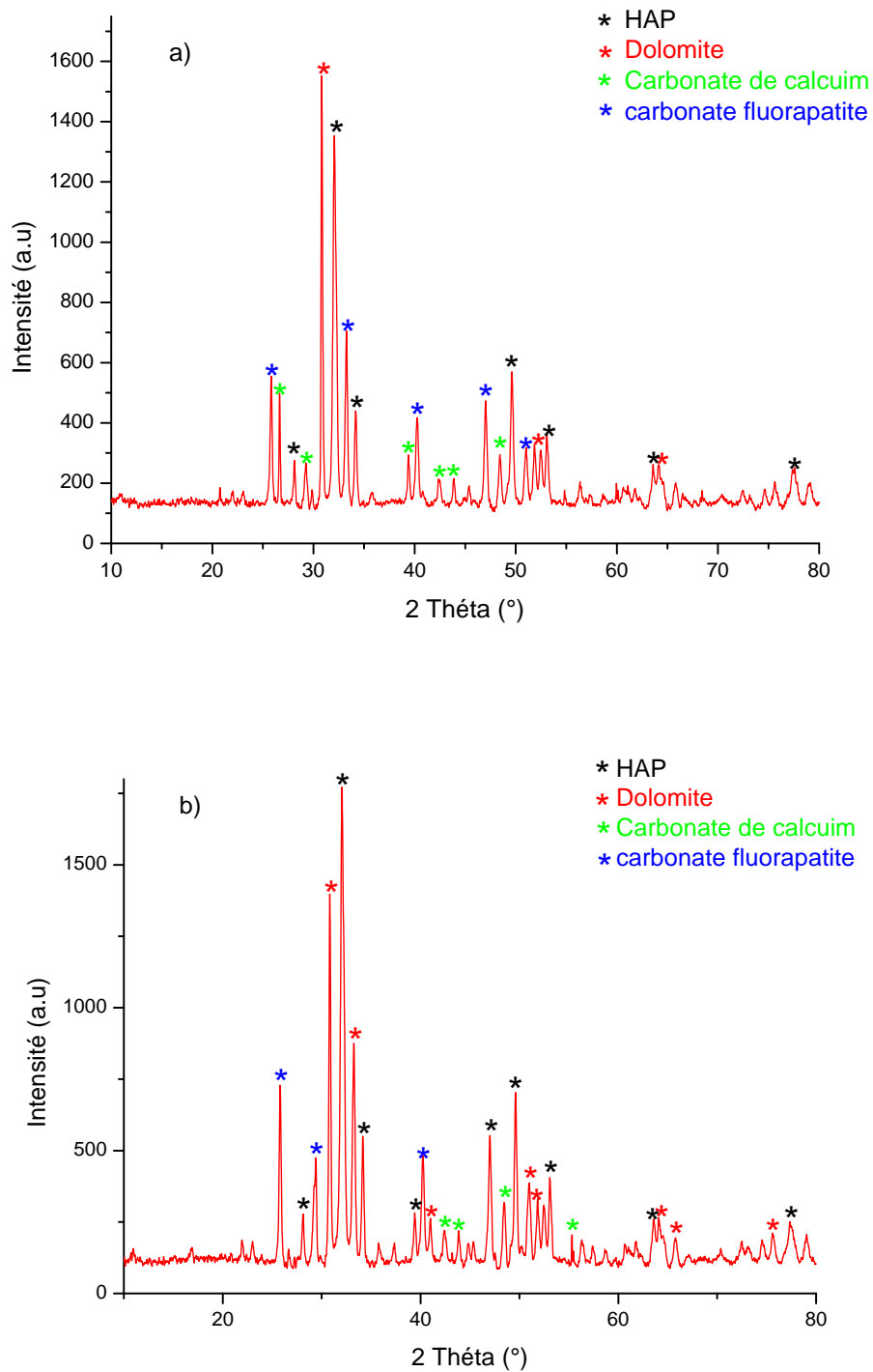


Figure III.1 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X du phosphate brut a) $100 < D < 400$ et b) $50 < D < 100 \mu\text{m}$.

Les résultats de l'analyse DRX des fractions granulométriques $100 < D < 400 \mu\text{m}$ et $50 < D < 100 \mu\text{m}$ du phosphate brut, montre la présence des pics de diffraction attribués à la phase hydroxyapatite, d'autres phases sont aussi présentes, à savoir la dolomite $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$, les carbonates de calcium (CaCO_3) et la phase carbonates fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$. Au vu de ces résultats, la phase minérale apatitiques recherchée qui est l'hydroxyapatite est présente dans les deux fractions granulométriques du phosphate naturel (voir annexe B).

III.1.1.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (IR)

Le spectre IR du phosphate naturel est représenté sur la figure III.2. Nous retrouvons différentes bandes d'absorption, ce qui indique la présence de différents groupements fonctionnels caractéristiques des différentes phases existantes dans le phosphate naturel.

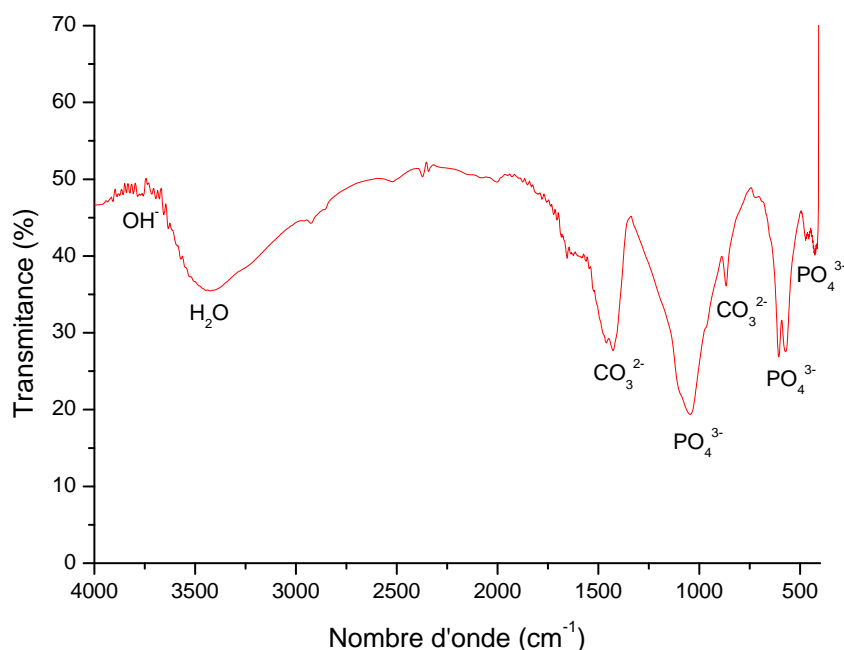


Figure III.2: Spectre IR du phosphate naturel.

Le spectre met en évidence une bande intense située vers 1045 cm^{-1} , attribuée au groupement PO_4^{3-} correspondant à la vibration antisymétrique de la liaison P-O [1,2]. Le doublet observé vers 570 et 602 cm^{-1} , ainsi que le pic situé à 420 cm^{-1} sont attribués au mode de vibration de déformation de la liaison P-O [3,4]. Les bandes d'absorption enregistrées vers

862, 1428 et 1462 cm^{-1} sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature indiquant la présence des ions CO_3^{2-} [5,6]. Le pic faible situé à 3770 cm^{-1} indique la présence des groupements hydroxyles de l'HAP [5,6]. Une large bande d'absorption située dans le domaine [3700-3000 cm^{-1}] indique la présence des molécules d'eau à la surface de la poudre d'HAP [7].

III. 1.2. Caractérisation de l'hydroxyapatite naturelle extraite

III.1.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes de l'analyse par diffraction des rayons X de la poudre d'HAP préparée à partir du phosphate de diamètre $100 < D < 400 \mu\text{m}$ est représenté sur la figure III .3.

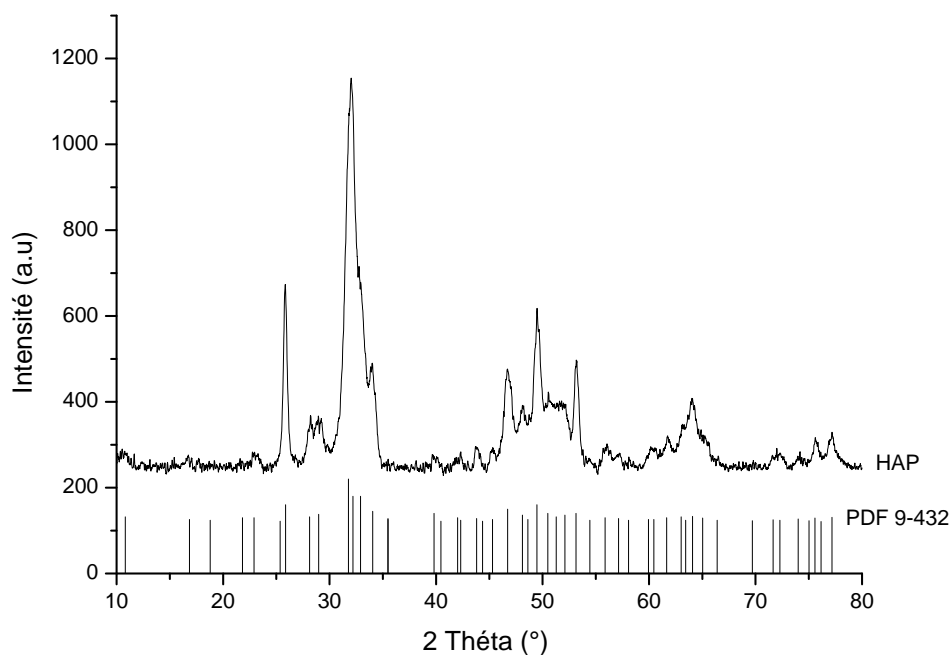


Figure III.3 : Diffractogramme DRX de l'HAP naturelle.

En comparant ces diagrammes avec la fiche ASTM n° 00-009-0432 de l'HAP (voir annexe B), nous remarquons que tous les pics inscrits dans le diffractogramme de la fiche ASTM sont présents dans celui de la poudre d'HAP naturelle ce qui montre que la poudre extraite à partir du phosphate brut est bien une hydroxyapatite.

Afin de voir l'effet de la température de calcination sur la cristallinité de la poudre d'HAP extraite, cette dernière a été calcinée aux températures de 500°C, 600°C et 800°C pendant 3h et les résultats de l'analyse DRX sont représentés sur la figure III.4.

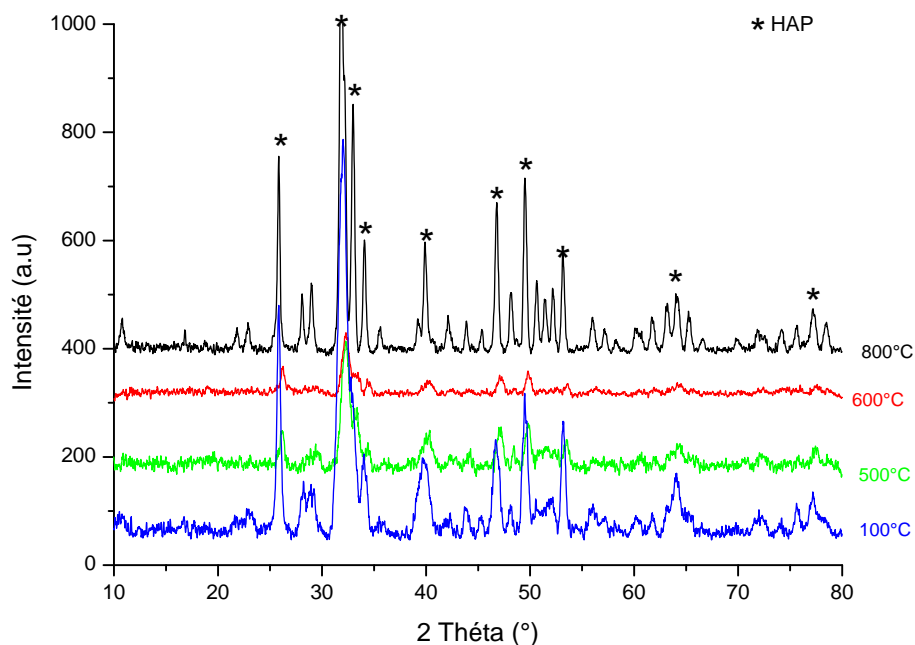


Figure III.4 : Diffractogramme DRX de l'HAP non calcinée et celles calcinées à 500, 600 et 800 °C.

Le traitement thermique de la poudre d'HAP à 800°C conduit à une hydroxyapatite bien cristallisée contrairement à la poudre non calcinée et celles calcinées à 500 et 600 °C, en augmentant donc la température de calcination, les pics de diffraction s'affinent et deviennent de plus en plus intenses. L'analyse indique que la cristallinité de l'apatite n'est nette qu'à la température de 800 °C. Pour les spectres de l'HAP calcinée à 500 et 600°C on remarque que les pics de diffraction ne sont pas intenses ceci peut être dû à la différence de quantité de poudre analysée.

III.1.2.2. Analyse spectroscopique - Infrarouge

Cette technique de caractérisation nous permet de mettre en évidence les différents groupements fonctionnels présents dans la poudre d'HAP extraite. Le spectre infrarouge est réalisé dans le domaine allant de 400 à 4000 cm^{-1} et en réflexion totale atténuée (ATR).

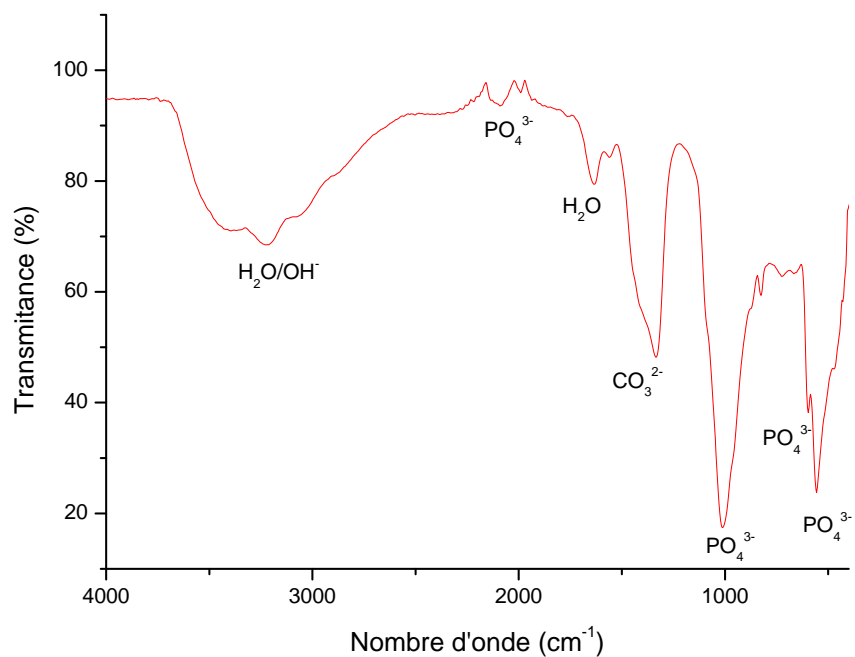


Figure III.5 : Spectre IR de la poudre d'HAP naturelle.

Tableau III.1: Position et attribution des bandes de l'HAP [8,9].

Position des bandes (cm ⁻¹)	Attribution
557	PO ₄ ³⁻ (déformation symétrique)
596	PO ₄ ³⁻ (élongation symétrique)
668	OH ⁻ (bande de libration)
1011	PO ₄ ³⁻ (élongation antisymétrique)
1338	CO ₃ ²⁻ (déformation dans le plan des groupements carbonates)
1630	H ₂ O (déformation des molécules d'eau liées par des ponts H)
2075-1990	PO ₄ ³⁻ (vibration harmonique)
3600-3000	H ₂ O (élongation symétrique des molécules d'eau liées par des ponts H)
3600	OH ⁻ (élongation symétrique)

Nous observons une large bande entre 3000 et 3600 cm^{-1} et une autre de faible intensité à 1630 cm^{-1} caractéristiques des groupements OH de la molécule d'eau. D'autres bandes enregistrées vers 1338 et 822 cm^{-1} correspondent à la vibration des groupements CO_3^{2-} . Par ailleurs, la bande d'absorption caractéristique des ions OH^- du réseau apatitique est située à 668 cm^{-1} , par contre on n'a pas enregistré de bande vers 3600 cm^{-1} , celle-ci peut être confondue avec celle de l'eau d'adsorption. À 2075 et 1990 cm^{-1} , nous avons les bandes des harmoniques des groupements phosphates [8]. Les Bandes situées vers 1010, 596 cm^{-1} et 557 cm^{-1} correspondent aux modes vibrationnels ν_3 , ν_2 et ν_4 respectivement des groupements phosphate de l'apatite.

La figure III.6 regroupe les spectres IR de l'hydroxyapatite non calcinée et celles calcinées à 500,600 et 800°C.

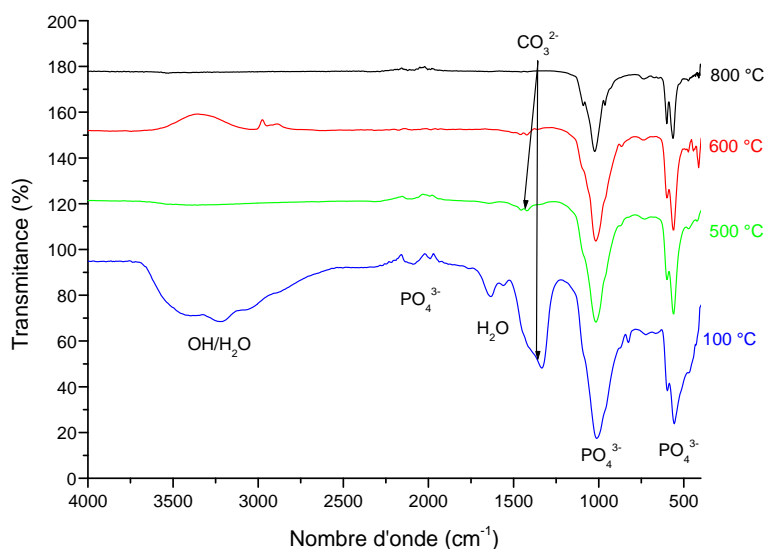


Figure III.6 : Spectre IR de la poudre HAP non calcinée et celles calcinées à 500, 600 et 800°C.

Les résultats montrent que tous les spectres présentent la même allure c'est-à-dire des bands liées aux groupements phosphate et hydroxyles de l'HAP. Cependant la bande des carbonates diminue d'intensité jusqu'à s'annuler pour l'échantillon calciné à 800 °C, car en augmentant la température de calcination les groupements carbonates s'éliminent par décomposition en donnant du gaz carbonique [9]. Les bandes liées aux groupements phosphate enregistrées dans le domaine [2150-1970 cm^{-1}] diminuent d'intensité au fur et à mesure que la température de calcination augmente et apparaissent aux nombres d'ondes de 1092 et 960 cm^{-1} dans l'échantillon calciné à 800 °C.

III.1.2. 3. Mesures structurales (méthode BET)

La surface spécifique de la poudre d'HAP extraite a été mesurée selon la méthode BET, en utilisant des données d'adsorption dans la gamme de pression relative (P/P_0) allant de 0,01 à 0,09. La surface spécifique de l'échantillon est estimée à 69,290 m²/g.

III.2. Caractérisation des composites

III.2.1. Caractérisation des composites HAP/urée

L'urée insérée dans la matrice HAP et après un traitement thermique des composites HAP /urée permet de créer des vides correspondant aux pores de cette façon la porosité de l'HAP est améliorée.

III.2.1.1. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

La figure III. 7, ci-dessous, regroupe les spectres DRX des composites HAP/urée à différentes compositions (1, 1.5 et 2) comparés à celui de l'HAP, séchés à 100 °C.

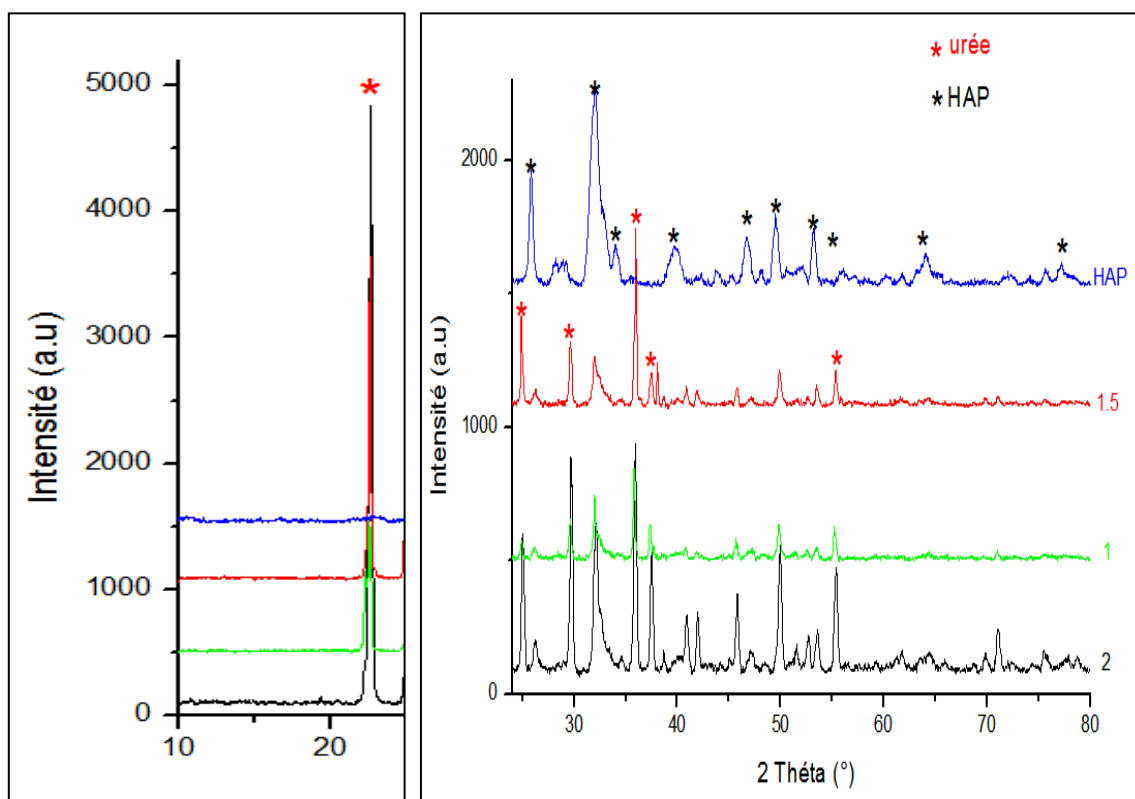
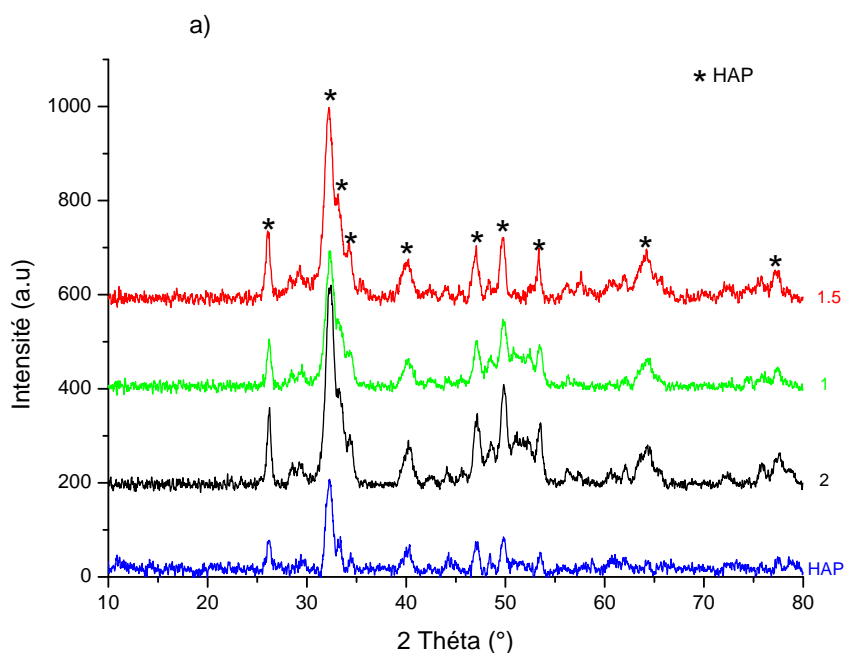


Figure III.7 : Diffractogramme DRX des composites HAP/ urée séchés à 100 °C.

Le diagramme de diffraction de l'HAP séchée à 100°C, représenté sur la figure III.7 montre les pics caractéristiques de l'HAP. Après insertion de l'urée, des pics supplémentaires sont enregistrés dans les composites HAP/urée. Les résultats montrent que l'intensité des pics de l'HAP augmentent après ajout de l'urée, ceci peut être expliqué par le caractère cristallin de l'urée qui fait augmenter la cristallinité de la poudre de l'HAP.

La figure suivante regroupe les spectres DRX des composites HAP/urée à différentes compositions (1, 1.5 et 2), comparés à celui de l'HAP, calcinés à des températures de 500, 600 et 800 °C.



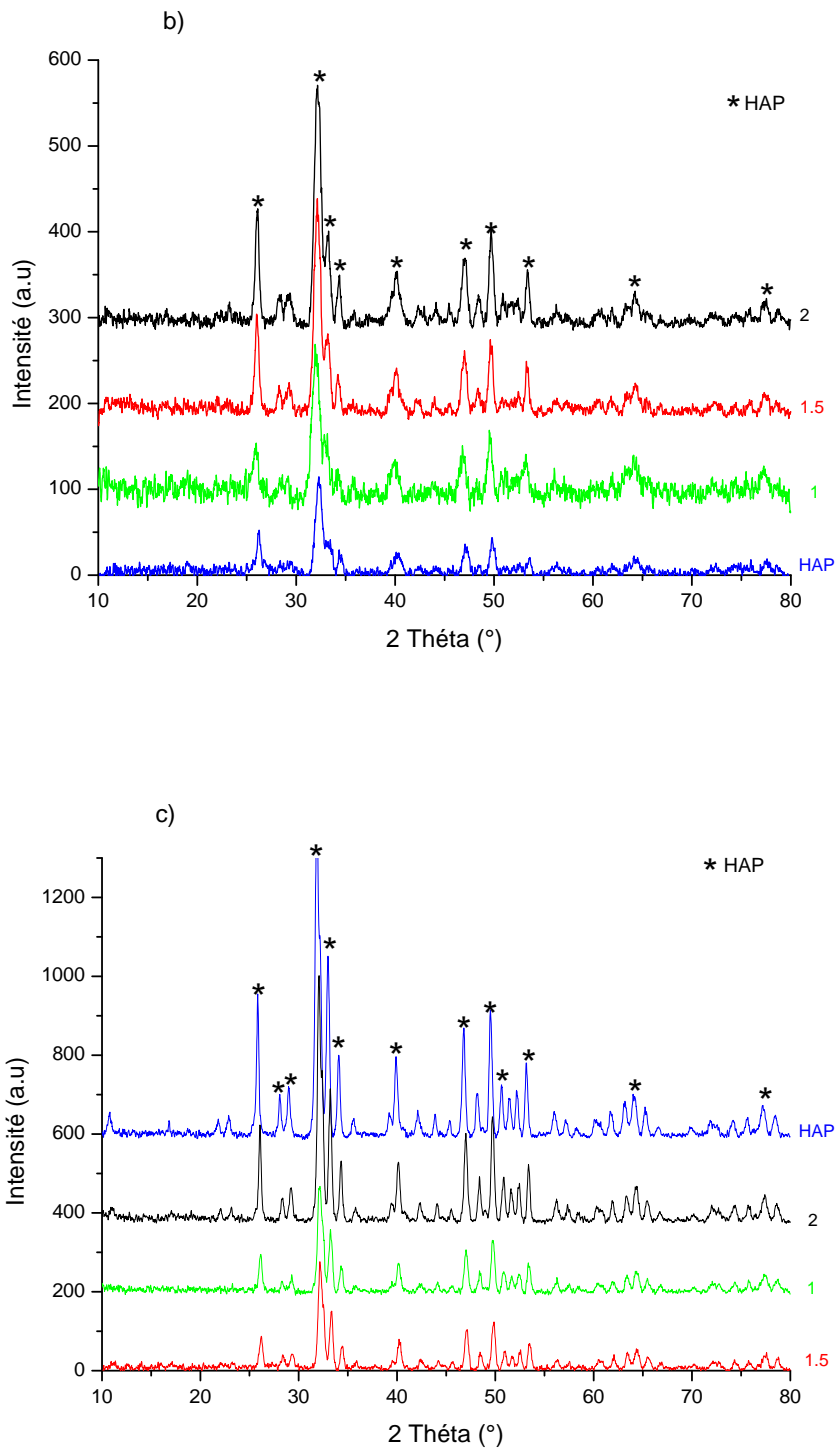
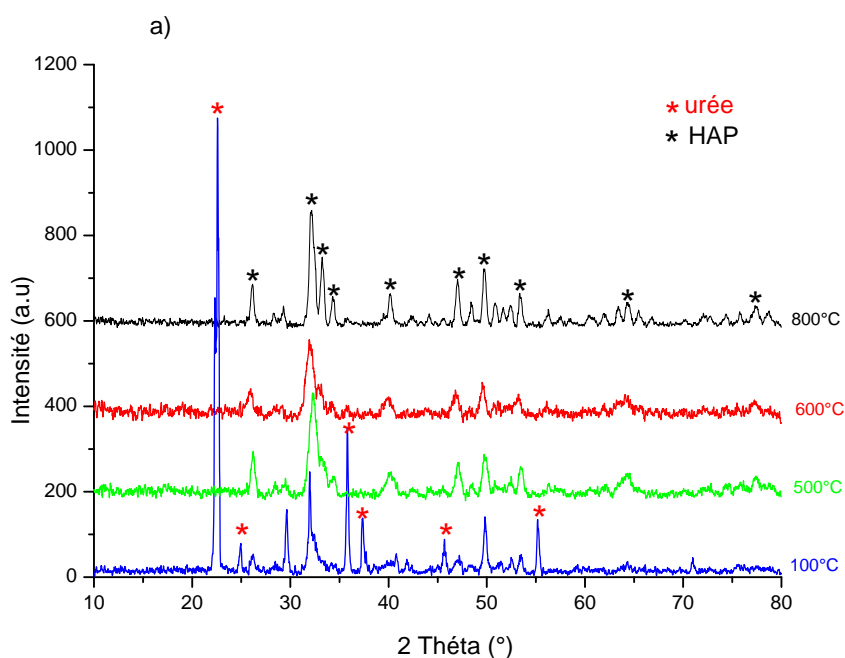


Figure III.8 : Diffractogrammes DRX des composites HAP/urée comparé à celui de HAP, calcinés à :
a) 500 °C, b) 600 °C et c) 800 °C.

L'analyse DRX des matériaux calcinés à 500, 600 et 800 °C (figure III.8) montre qu'une température de 500 °C est suffisante pour éliminer l'urée dans les composites

HAP/urée. Le traitement thermique conduit à des apatites bien cristallisées. En augmentant la température de calcination, les raies de diffraction s'affinent et deviennent de plus en plus intenses.

La figure III. 9 représente les résultats de l'analyse DRX des composites HAP/urée à différentes compositions (1, 1.5 et 2), calcinés à des températures de 500, 600 et 800 °C et qui sont comparés à celui de l'HAP séchée à 100 °C.



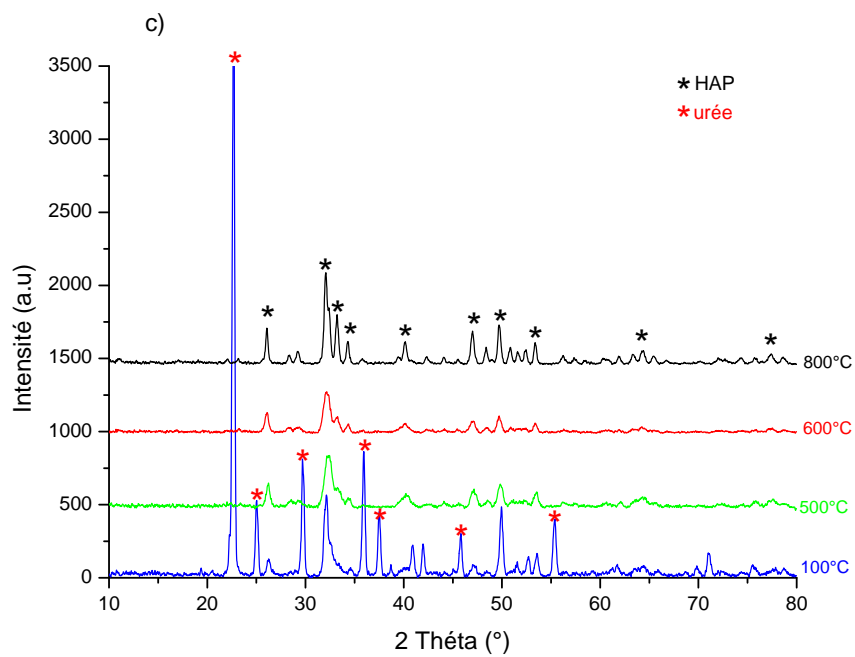
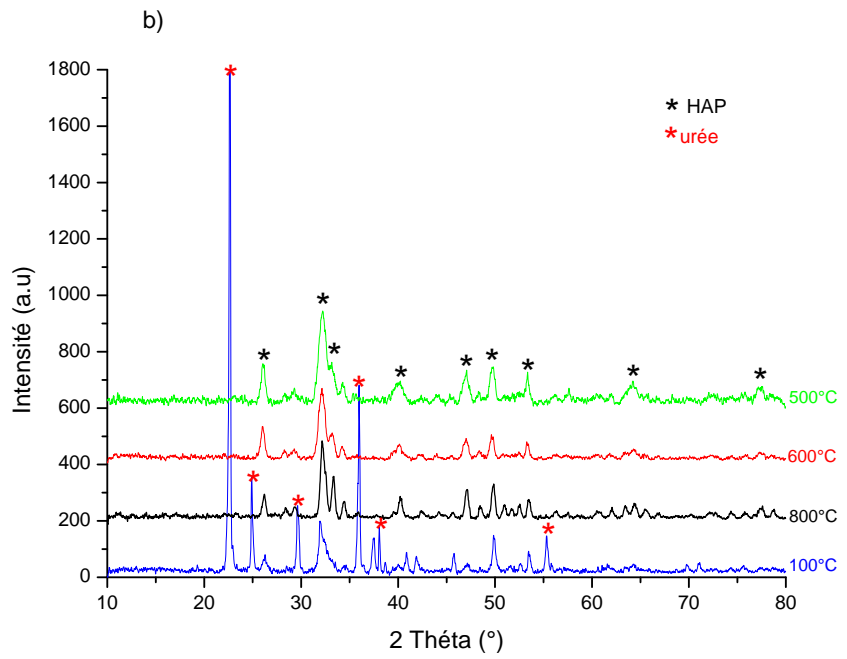


Figure III.9 : Diffractogrammes DRX des composites HAP/urée calcinés à 500, 600 et 800 °C de rapport massique égal : a)1, b) 1,5 et c)2.

Tous les diffractogrammes des composites HAP/urée calcinés à 500, 600 et 800 °C révèlent uniquement des pics caractéristiques de l'HAP, car à partir de 500 °C l'urée est éliminée des matériaux et la cristallinité des matériaux calcinés à 800 °C est améliorée. L'intensité des pics dans le composite HAP/urée séché à 100 °C est plus élevée par rapport à ceux calcinés ceci peut être expliqué par le fait d'incorporer l'urée dans la matrice HAP sa cristallinité augmente et le fait de l'éliminer par calcination, la cristallinité est réduite et en comparant entre les matériaux calcinés la différence d'intensité est due à la différence de poudre analysée

III.2.1.2. Analyse spectroscopique - Infrarouge

La figure ci-dessous représente le spectre IR de l'urée dans le domaine 4000-400 cm^{-1} . L'analyse est réalisée en réflexion totale atténuée (ATR).

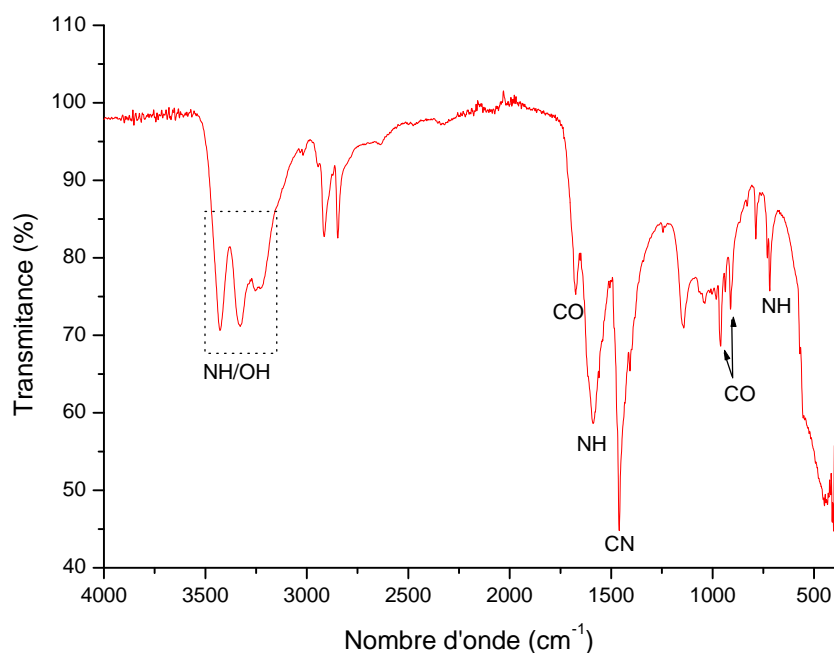


Figure III.10 : Spectre IR de l'urée.

Le spectre IR de l'urée montre la présence des bandes dans la région 3300-3500 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux élongations symétriques et antisymétriques des liaisons N-H de l'urée et les groupements O-H de l'eau adsorbée à sa surface, les bandes des groupements carbonyles sont enregistrées à 1670, 955 et 900 cm^{-1} . Les bandes observées à 1590 et

713 cm^{-1} sont attribuées aux groupements N-H et celle correspondant au groupement C-N est observée à 1460 cm^{-1} .

Les résultats de l'analyse IR des composites HAP/urée à différentes compositions (1, 1,5 et 2), comparés à celui de l'HAP, séchés à 100 °C sont représentés sur les figures ci-dessous.

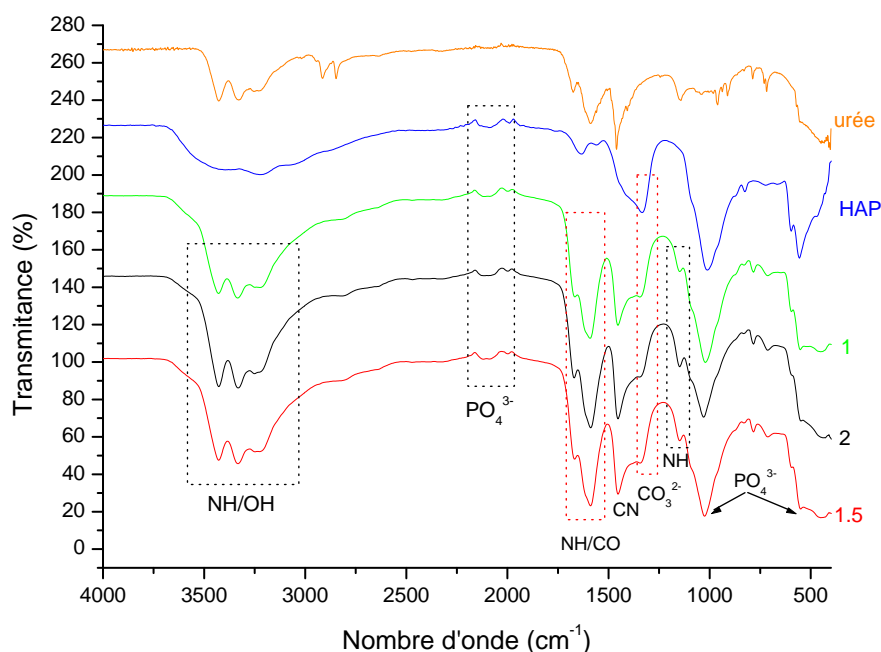


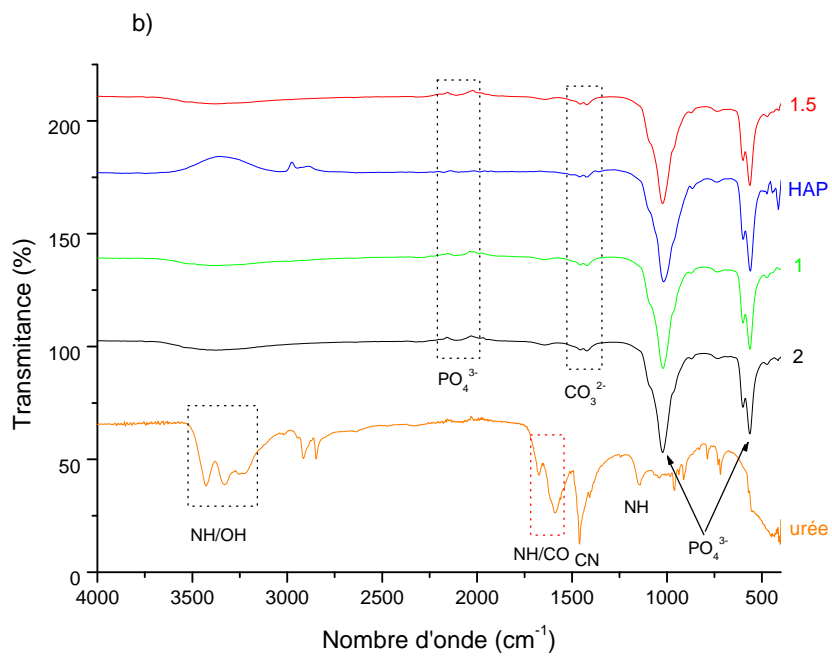
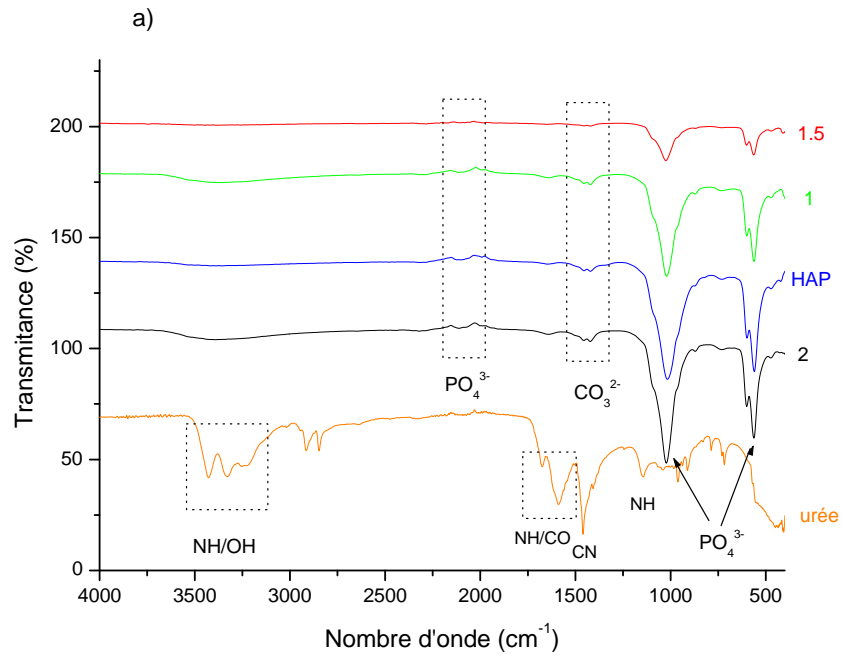
Figure III.11 : Spectres IR des composites HAP/urée séchés à 100 °C.

Les résultats de l'analyse montrent la présence des bandes liées à l'urée et d'autres liées à l'HAP dans les spectres des composites HAP/urée. Les bandes dans la région 3600-3000 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons N-H et O-H de l'eau d'adsorption, et celles enregistrées à 1670, 955 et 900 cm^{-1} sont attribuées au groupement carbonyle. Les bandes des groupements N-H sont observées à 1590 et 713 cm^{-1} et celle correspondant au groupement C-N est enregistrée à 1460 cm^{-1} [10-12]. Les groupements phosphates caractéristiques de l'HAP sont détectés dans le domaine [2150 -1970 cm^{-1}] et vers 1023 et 554 cm^{-1} . Par contre les groupements hydroxyles sont observés vers 600 et 3600 cm^{-1} cette dernière est confondue dans le domaine [3600-3000 cm^{-1}].

Tableau III.2: Positions et attributions des bandes des composites HAP/urée [10-12].

	Position des bandes (cm-1)	Attribution
	557	PO ₄ ³⁻ (déformation symétrique)
	596	OH ⁻ (bande de libration)
	962	PO ₄ ³⁻ (élongation symétrique)
	1010	PO ₄ ³⁻ (élongation antisymétrique)
Bandes lies à l'hydroxyapatite	1338	CO ₃ ²⁻ (déformation dans le plan des groupements carbonates)
	1630	H ₂ O (déformation des molécules d'eau liées par des ponts H)
	2075-1990	PO ₄ ³⁻ (vibration harmonique)
	3600-3000	H ₂ O (élongation symétrique des molécules d'eau liées par des ponts H)
	3600	OH ⁻ (élongation symétrique)
	3482	N-H
Bandes lies à l'urée	3330	O-H de l'eau d'adsorption
	1670, 955, 900	C-O
	1590, 713	N-H
	1460	C-N

Les résultats de l'analyse IR des composites HAP/urée à différentes compositions (1, 1, 5 et 2) comparés à celui de l'HAP, calcinés aux températures de 500, 600 et 800 °C sont représentés sur la figure III.12.



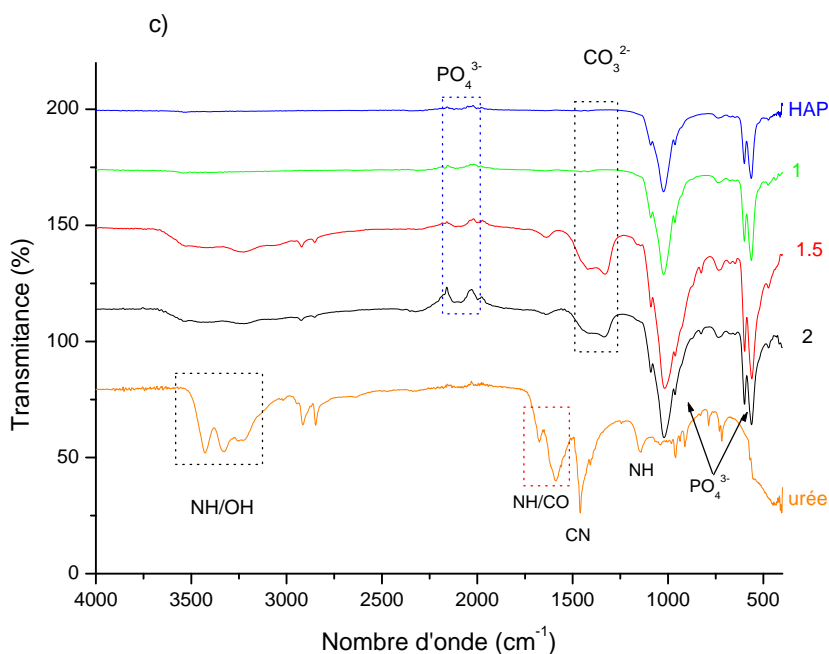
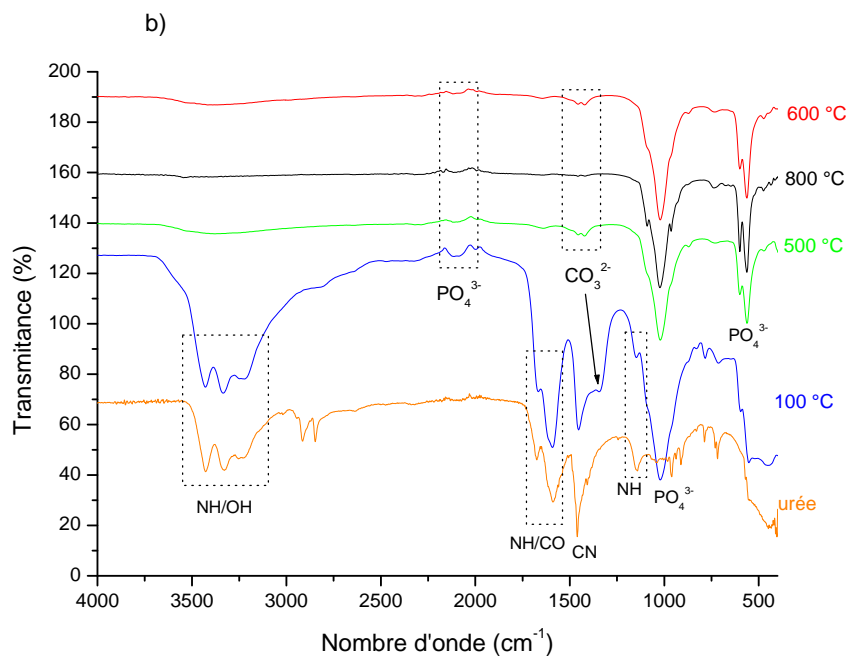
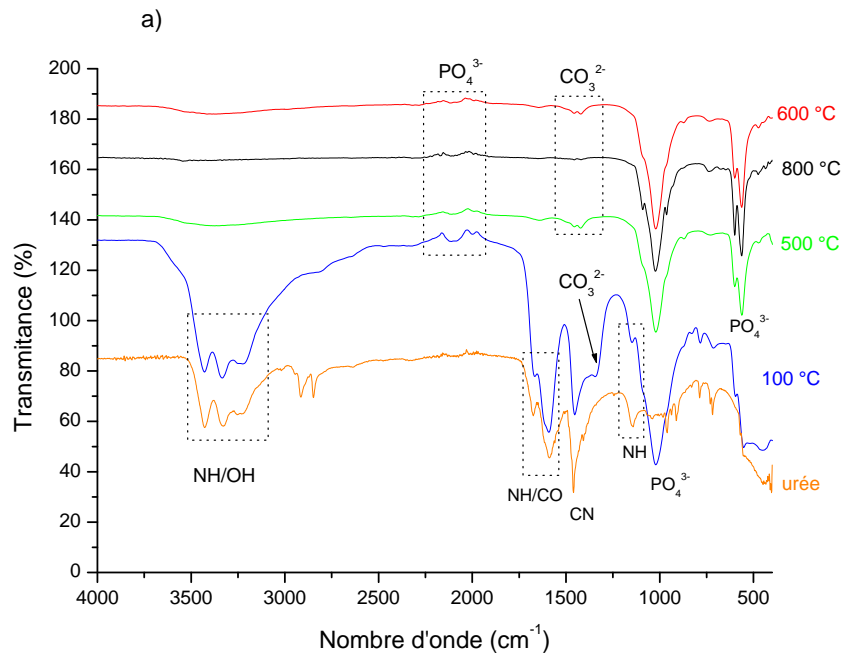


Figure III. 12 : Spectres IR des composites HAP/urée calcinés à : a) 500, b) 600 et c) 800 °C.

Après calcination des matériaux aux températures de 500,600 et 800 °C, l'analyse IR a révélé uniquement les bandes caractéristiques de l'HAP.

La figure suivante regroupe les spectres IR des composites HAP/urée calcinés aux températures de 500, 600 et 800°C.



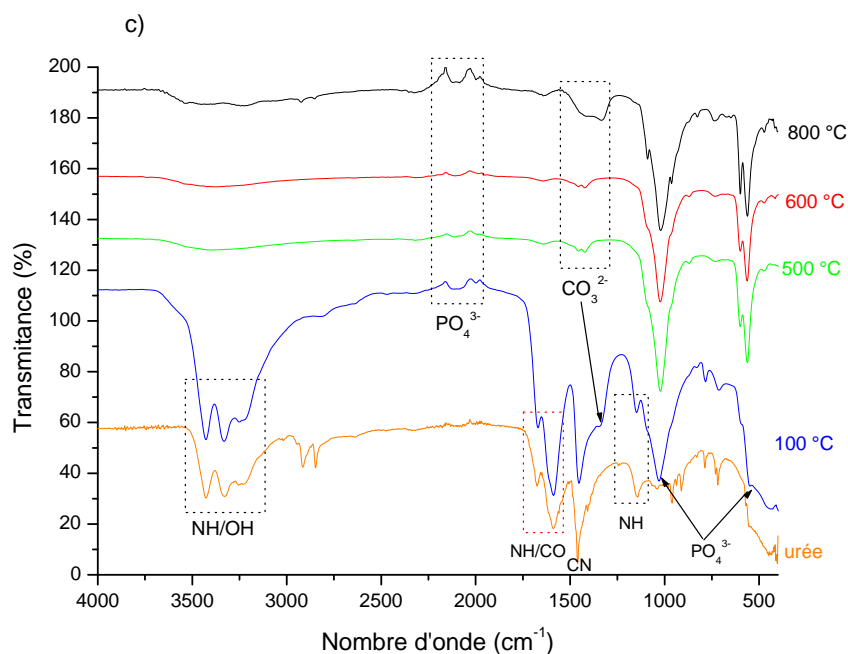


Figure III. 13 : Spectres IR des composites HAP/urée de rapport massique égal : a)1, b) 1,5 et c)2.

Les résultats montrent que pour le matériau séché on retrouve les bandes liées aux deux phases HAP et urée par contre dans ceux calcinés on ne retrouve que les bandes liées à l'HAP du faite de la disparition de l'urée à partir de 500 °C.

Les images ci-dessous montrent les pores mis en évidence après insertion de l'urée comme porogène dans la matrice HAP.

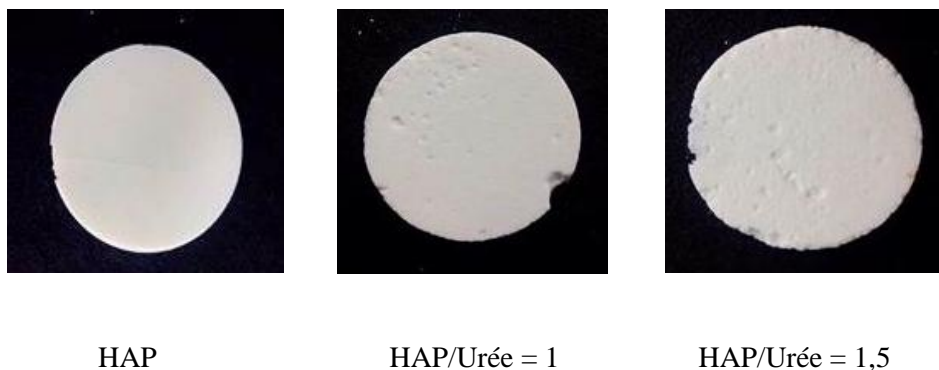


Figure III. 14 : Pastilles de HAP et des composites HAP/urée, calcinés à 600 °C

III.2.2. Caractérisation des composites HAP/CTAB

III.2.2.1. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.15 regroupe les spectres DRX des composites HAP/CTAB à différentes compositions (16, 32 et 65 g/L), comparés à celui de l'HAP, séchés à 100 °C.

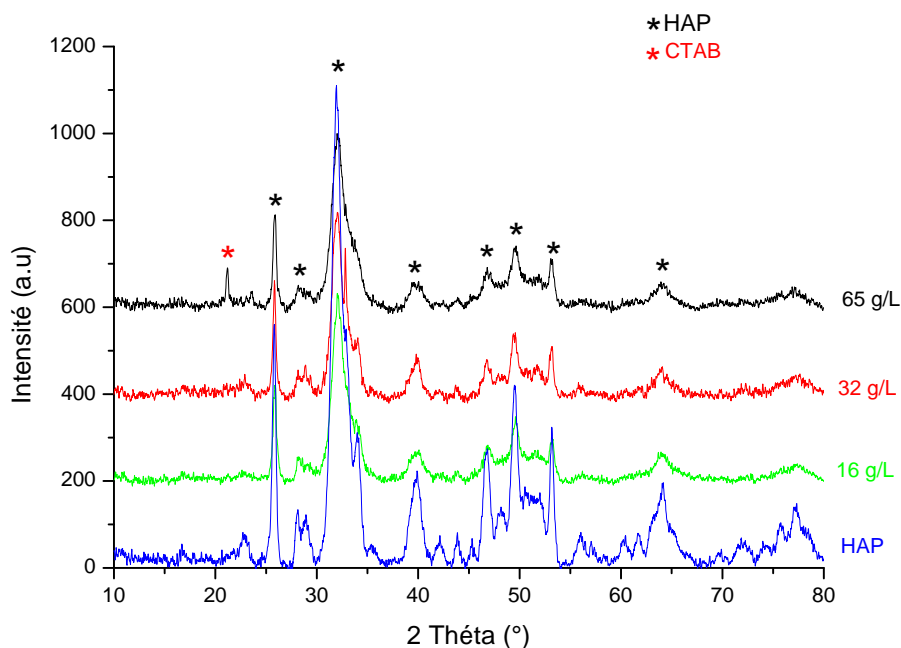
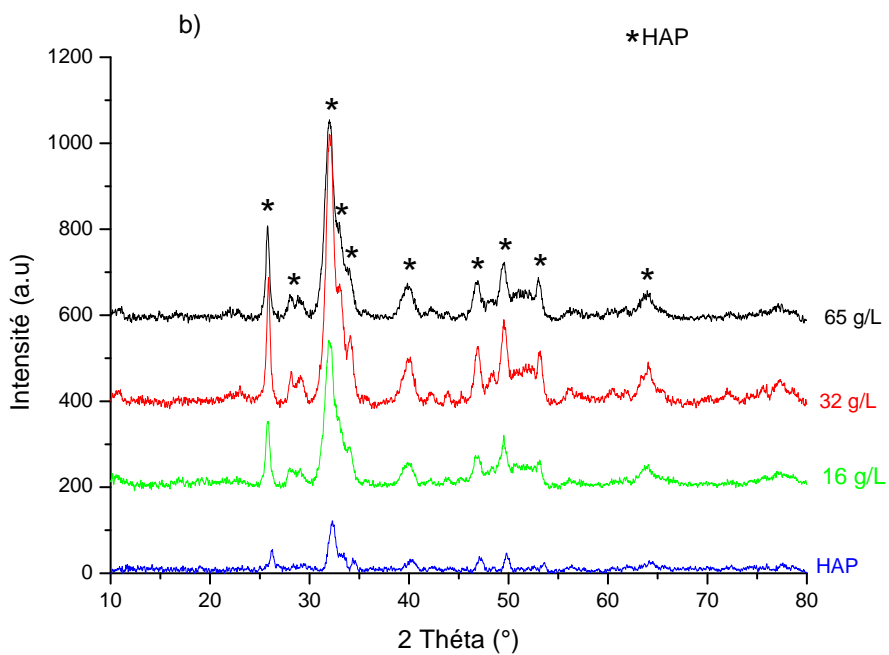
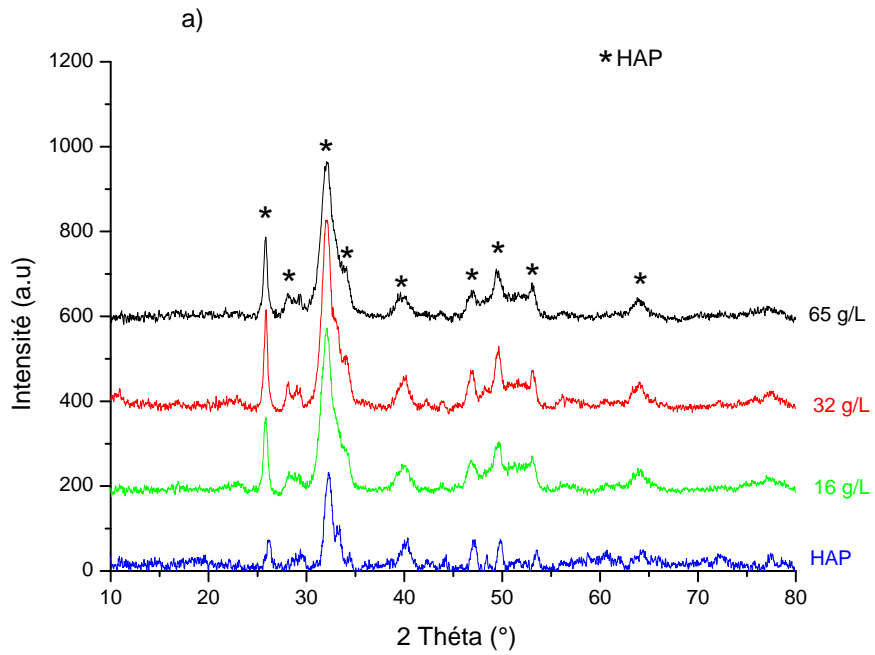


Figure III.15 : Diffractogramme DRX des composites HAP/CTAB séchés à 100 °C.

Les diffractogrammes montrent que la majorité des pics correspondent à l'HAP, à côté de cela un pic supplémentaire correspondant au CTAB a été enregistré dans l'HAP traitée avec 65 g/L de CTAB. Les résultats montrent que l'intensité des pics de l'HAP dans les composites HAP/CTAB, diminue après ajout du CTAB.

La figure suivante regroupe les spectres DRX des composites HAP/CTAB à différentes compositions (16, 32 et 65 g/L), comparés à celui de l'HAP, calcinés à des températures de 500, 600 et 800 °C.



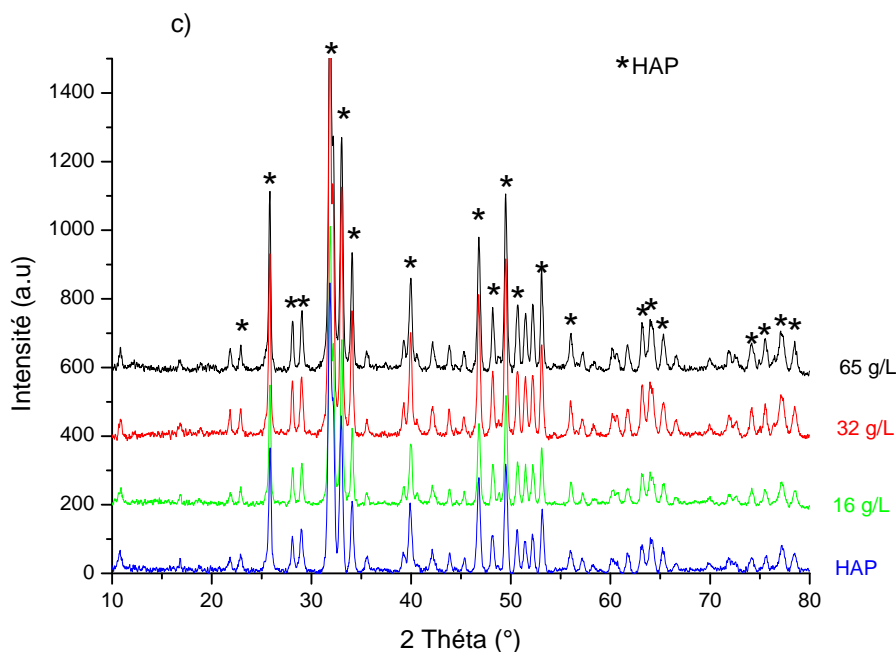
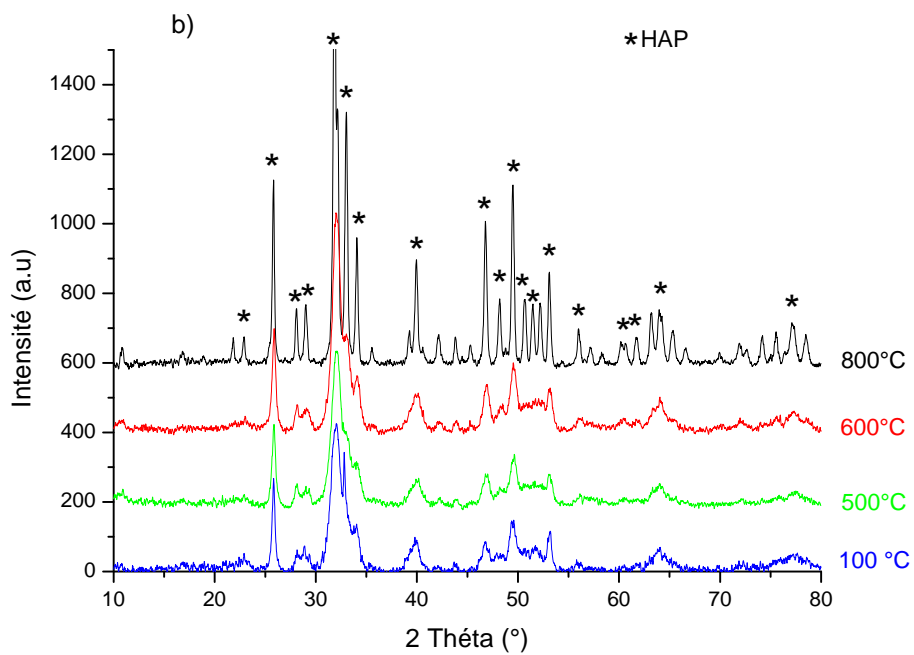
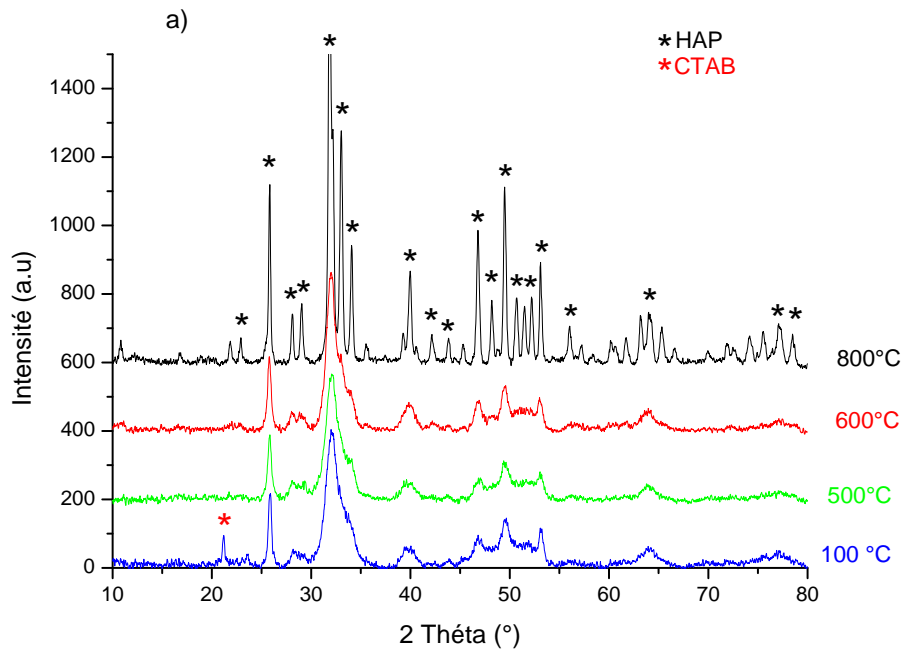


Figure III.16 : Diffractogrammes DRX des composites HAP/CTAB comparé à celui de HAP, calcinés à :

a) 500 °C, b) 600 °C et c) 800 °C.

L'analyse DRX des matériaux calcinés à 500, 600 et 800 °C (figures III.16), montre qu'une température de 500 °C est suffisante pour éliminer le CTAB dans les composites HAP/CTAB et que la cristallinité des matériaux est améliorée après calcination à 800 °C qui se traduit par des pics plus intenses et bien distincts.

La figure III.17 représente les résultats de l'analyse DRX des composites HAP/CTAB à différentes compositions (65, 32 et 16 g/L), calcinés à des températures de 500, 600 et 800 °C et qui sont comparés à celui de l'HAP séchée à 100 °C.



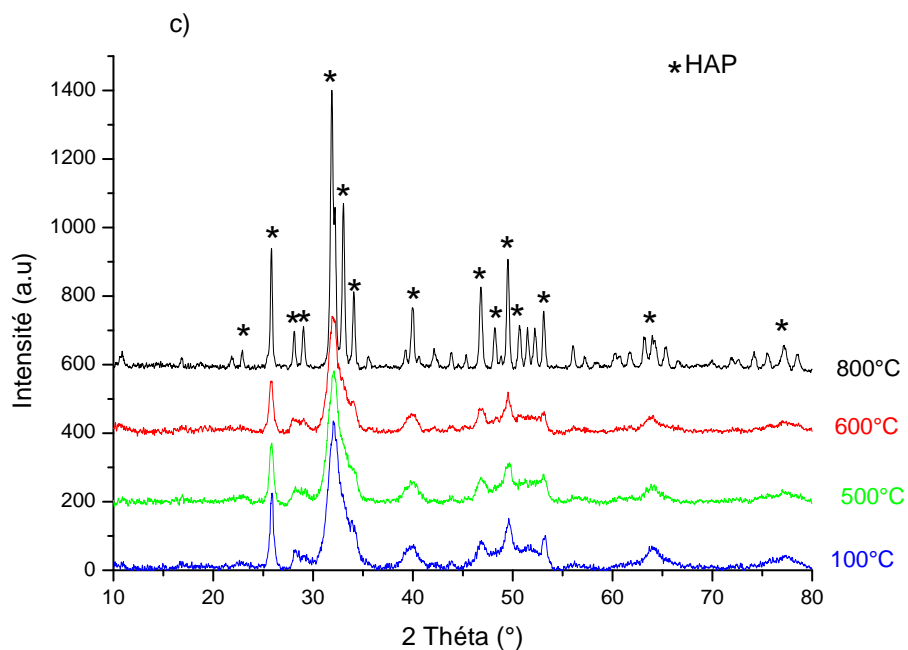


Figure III.17 : Diffractogrammes DRX des composites HAP/CTAB calcinés à 500, 600 et 800 °C de rapport massique égal : a) 16 g/L, b) 32 g/L et c) 64 g/L.

Tous les diffractogrammes révèlent uniquement des pics caractéristiques de l'HAP, car à partir de 500 °C le CTAB est éliminé des matériaux et la cristallinité est améliorée dans les matériaux calcinés à 800 °C.

III.2.2.2. Analyse spectroscopique – Infrarouge

La figure ci-dessous représente le spectre IR de CTAB dans le domaine 4000-400 cm^{-1} , réalisée en réflexion totale atténuée (ATR).

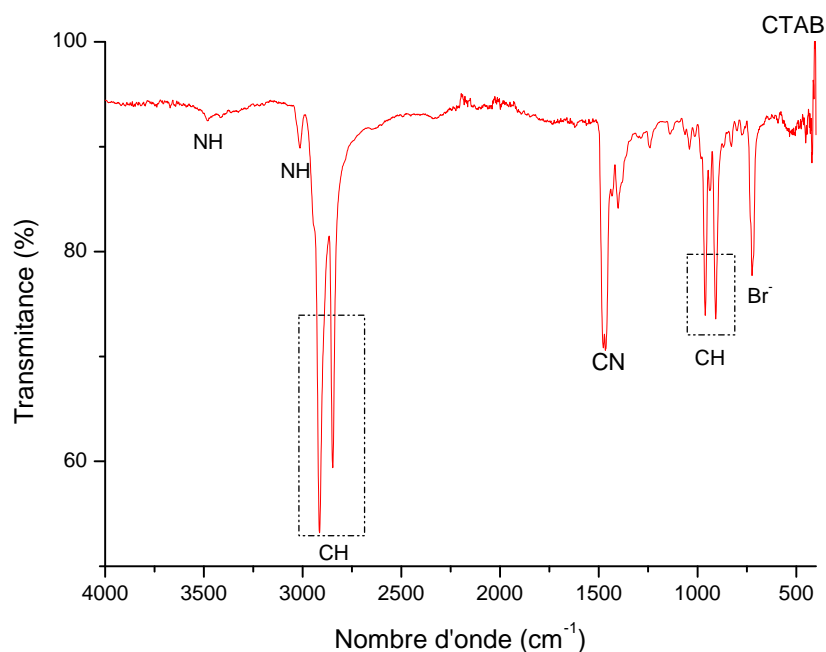


Figure III.18 : Spectre IR de CTAB.

Le spectre IR de CTAB montre la présence de deux bandes situées à 3420 et 3012 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison N-H, les bandes à 2918 et 2845 cm^{-1} sont attribuées aux deux différents modes de vibration des groupements $-\text{CH}_3$ du CTAB. Les bandes enregistrés à 1467, 960 et 900 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de $\text{N}^+ - \text{CH}_3$ et du groupement $-\text{CH}$ de CH_3 respectivement, tandis que la bande enregistrée à 720 cm^{-1} est attribuée au groupement Br^- [13-15].

Les résultats de l'analyse IR des composites HAP/CTAB à différentes compositions (16, 32 et 65 g /L), comparés à celui de l'HAP, séchés à 100 °C sont représentés sur la figure ci-dessous.

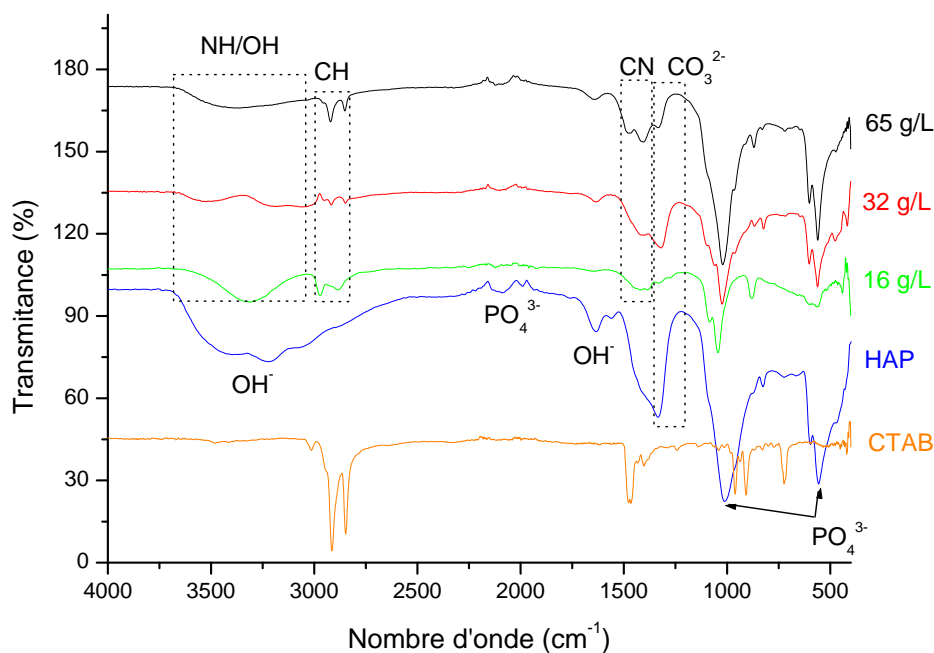


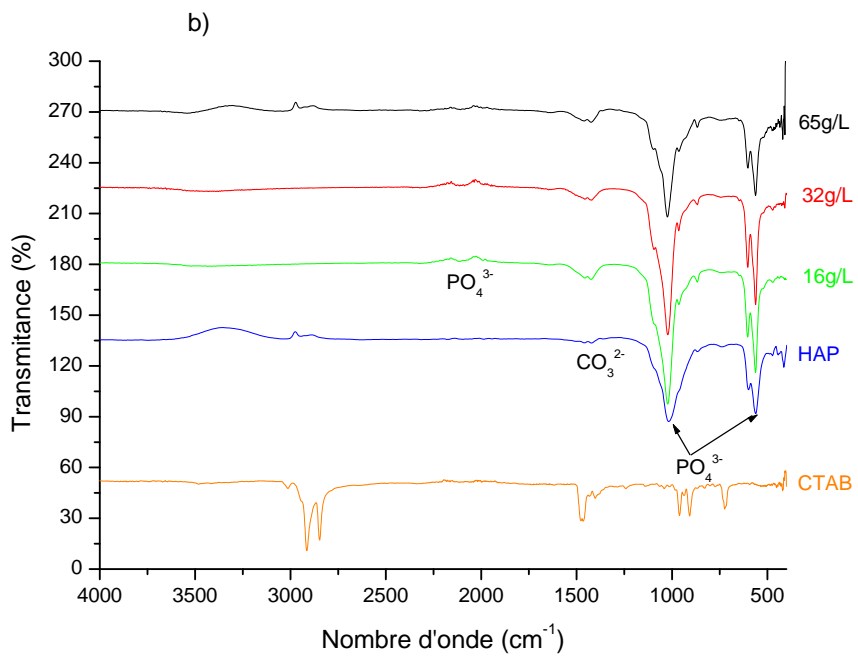
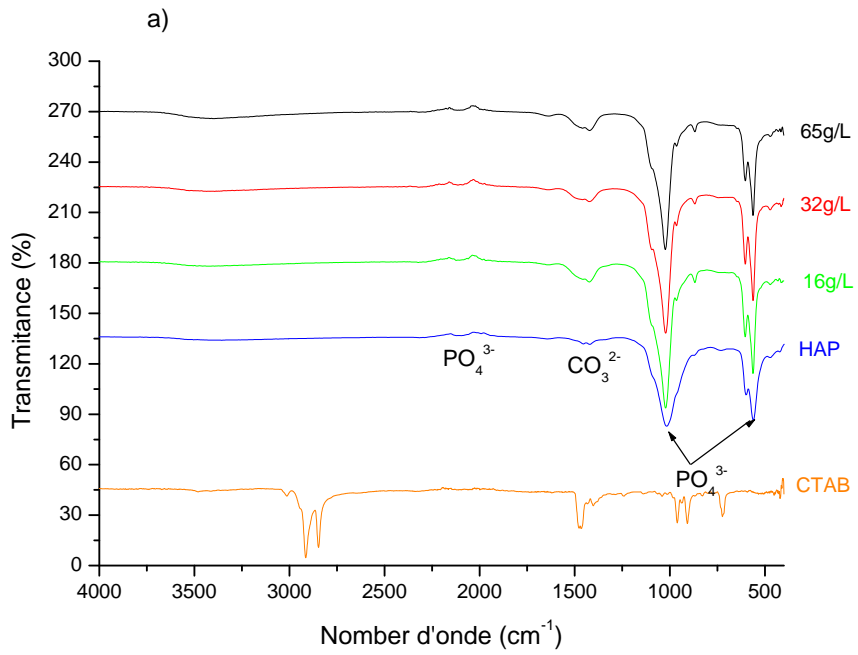
Figure III.19 : Spectres IR des composites HAP/CTAB séchés à 100 °C.

Les spectres IR des composites HAP/CTAB séchés à 100 °C, comparés à celui de l'HAP et de CTAB, sont représentés sur la figure III.19. La bande de vibration d'étirement du groupement N-H de CTAB apparaît dans le domaine $[3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}]$ [16], les bandes d'absorption enregistrées à 3560 et 660 cm^{-1} appartiennent à la vibration des groupements hydroxyles constitutifs de l'HAP [17]. Nous avons des bandes harmoniques des groupements phosphate dans le domaine $[2150 - 1970 \text{ cm}^{-1}]$ [8]. Les bandes liées aux ions carbonates sont enregistrées à 1330 et 875 cm^{-1} . Les bandes relatives aux groupements phosphate apparaissent à 1021 (ν_3), 961 (ν_1), 420 cm^{-1} (ν_2), 565 et 602 cm^{-1} (ν_4). [17-20]. Les échantillons montrent des bandes relatives aux groupements OH de l'eau adsorbée à leur surface et qui sont enregistrées à 1635 cm^{-1} et dans le domaine $[3600-3000 \text{ cm}^{-1}]$.

Tableau III.3: Position et attribution des bandes dans le composite HAP/CTAB [8, 9,17-20].

	Position des bandes (cm-1)	Attribution
Bandes lies à l'hydroxyapatite	470	PO ₄ ³⁻ (déformation symétrique)
	660	OH ⁻ (bande de libration)
	962	PO ₄ ³⁻ (élongation symétrique)
	1021	PO ₄ ³⁻ (élongation antisymétrique)
	1330	CO ₃ ²⁻ (déformation dans le plan des groupements carbonates)
	1630	H ₂ O (déformation des molécules d'eau liées par des ponts H)
	3000-3600	H ₂ O (élongation symétrique des molécules d'eau liées par des ponts H)
	3560	OH ⁻ (élongation symétrique)
Bandes lies à CTAB	3012	NH de structure
	2918-2849	C-H de structure
	1467	N-H symétrique
	960-900	C-H
	720	Br-

La figure suivante regroupe les spectres IR des composites HAP/CTAB à différentes compositions (16, 32 et 65 g /L), comparés à celui de l'HAP, calcinés à des températures de (500, 600 et 800 °C).



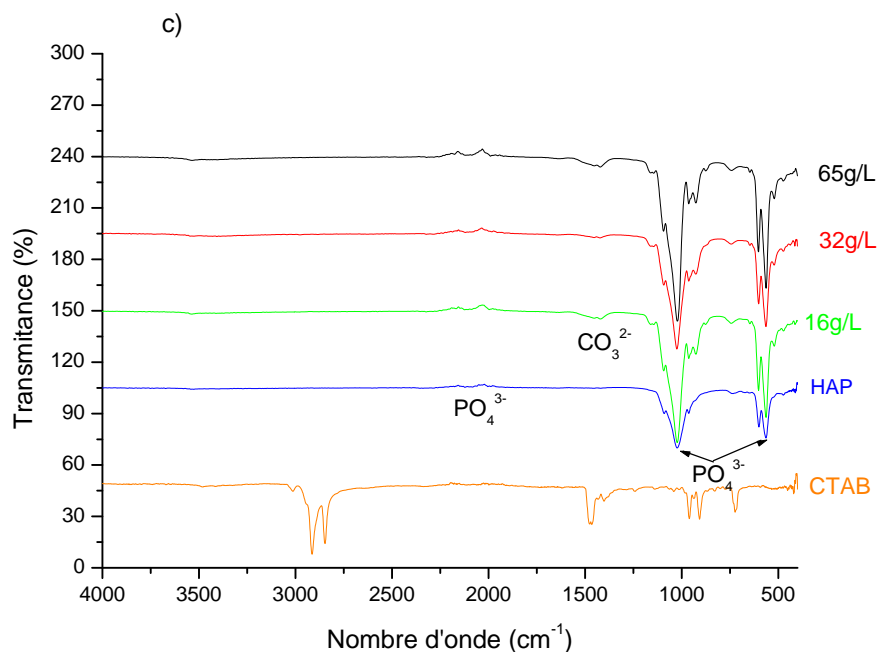
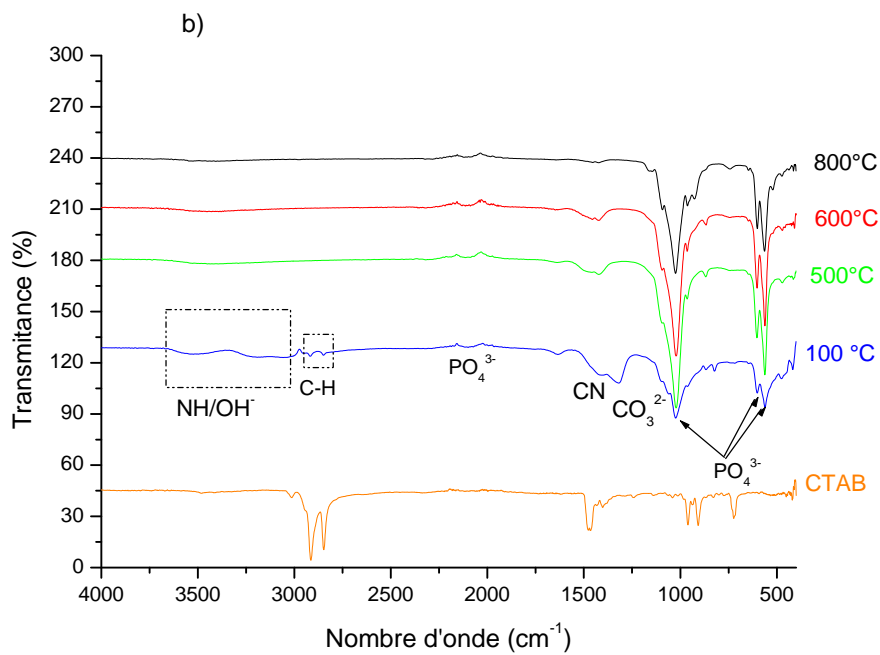
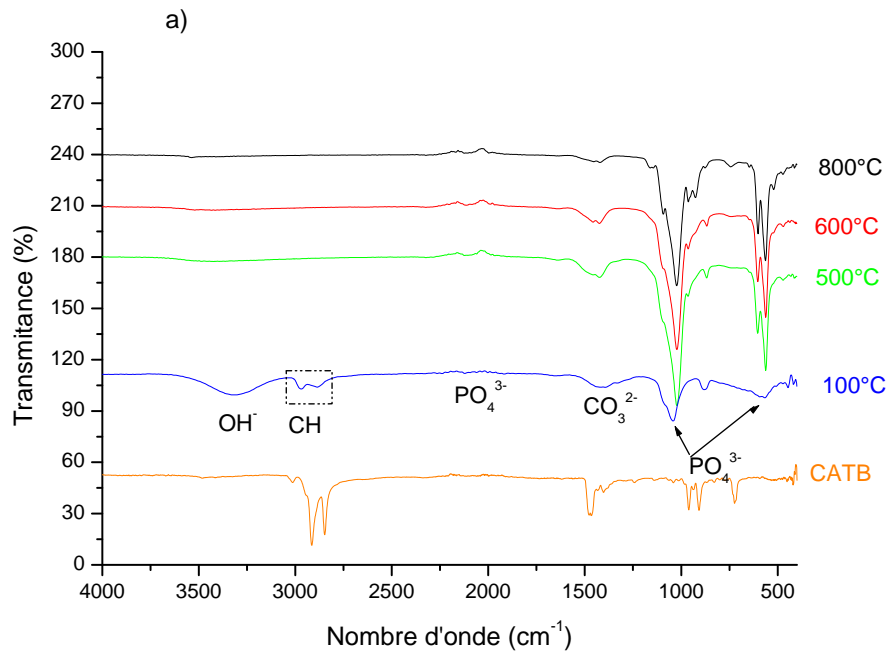


Figure III.20 : Spectres IR des composites HAP/CTAB calcinés à : a) 500, b) 600 et c) 800°C.

L'analyse IR révèle uniquement les bandes d'absorption correspondant à l'HAP après traitement thermique des matériaux aux températures de 500, 600 et 800°C, suite à l'élimination du CTAB.

La figure suivante regroupe les spectres IR des composites HAP/CTAB à différentes compositions (16, 32 et 65 g/L), comparés à celui de l'HAP, calcinés à des températures de (500, 600 et 800°C).



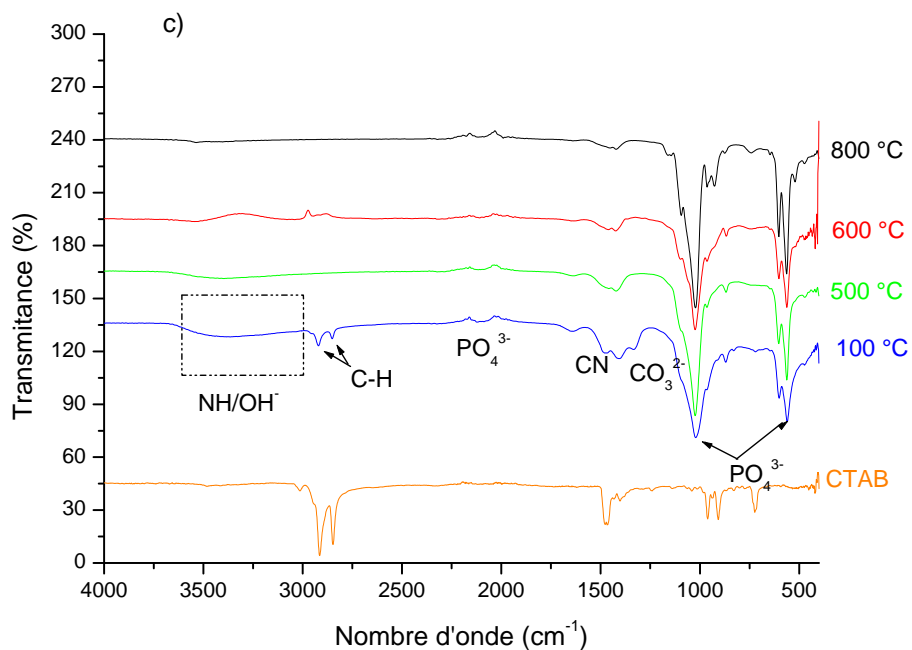


Figure III. 21 : Spectres IR des composites HAP/urée calcinés à : a) 16 g/L, b) 32 g/L et c) 65 g/L.

Le spectre IR de l'HAP séchée à 100 °C montre les bandes caractéristiques des deux phases HAP et CTAB. Après élimination du CTAB par calcination des matériaux aux températures de 500,600 et 800 °C, les spectres des composites montrent uniquement les bandes relatives aux groupements caractéristiques de l'HAP.

- [1] B. Emilie, Gestion des chlorures de métaux lourds : stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiat silicaté, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 2004.
- [2] H. Boulkrah, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, Université du 20 août 1955 Skikda, 2008.
- [3] M. Di Benedetto, Les métaux lourds, Axe " Génie des Procédés", centre *SPIN*, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1997.
- [4] H. Ménana, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [5] M. Thi, Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflores tellurique. Thèse de doctorat, Université Pris Est, 2009.
- [6] S. EL Asri, Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal, 2009.
- [7] R. Garret, Natural sources of metals to the environment. Human and ecological risk assessment, Vol. 6, 945-963, 2000.
- [8] Z.H. Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Ishikawa « FTIR study on incorporation of CO₂ into calcium hydroxyapatite » J. Chem. Soc, Faraday Trans, 1998, Vol 94(10), p 1501.
- [9] N. Kadim, Elaboration et caractérisation d'un nouveau biomatériau à structure apatitique extrait de la mine de Djebel Onk : Application environnementale, mémoire de magister université de Béjaia, 2015.
- [10] X. Hoccart, Dynamique vibrationnelle et orientationnelle de l'urée en solution aqueuse par spectroscopie Raman, thèse doctorat, l'université des sciences et technologies de Lille, 1994.
- [11] N. Madusanka, Ch. Sandaruwana, N. Kottegoda, D. Sirisena, I. Munaweera, A. Alwis, V. Karunaratne, A.J Amaratunga, Urea hydroxyapatite montmorillonite nanohybrid composites as slow release nitrogen compositions , Applied Clay Science 150 (2017) PP 303–308.

- [12] N. Kottegoda, I. Munaweera, N. Madusanka and V. Karunaratne, A green slow-release fertilizer composition based on urea-modified hydroxyapatite nanoparticles encapsulated wood, *Current Science*, Vol. 101, No. 1, 2011.
- [13] S.A. elfeky, S.E. mahmoud, A.F.youssef, applications of ctab modified magnetic nanoparticles for removal of chromium (vi) from contaminated water, *journal of advanced research* (2017).
- [14] A. Juan Ramos guivar , E. Aparecido , C. J. Magon , E. G. Ramos Fernandes, preparation and characterization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) stabilized Fe_3O_4 nanoparticles for electrochemistry detection of citric acid, *journal of electroanalytical chemistry* 755 (2015) 158–166.
- [15] U.Nithiyanantham, S. rao ede, M.Fevzi ozaydin, Ch. liang, A.Rathishkumar and S. kundu, low temperature, shape-selective formation of Sb_2Te_3 nanomaterials and their thermoelectric applications,*journal of royal society chemistry*, 2015.
- [16] U. Nithiyanantham, A. Ramadoss and S. Kundu, Supercapacitor and dye-sensitized, solar cell (DSSC) applications of shape-selective TiO_2 nanostructures, *journal de Royal Society of Chemistry* 2014.
- [17] N. pramanik and S. chakraborty, processing of mesoporous hydroxyapatite using cetyltrimethylammonium bromide (ctab) as a porogen and its characterization, *international journal of engineering research and applications* (ijera) issn: 2248-9622.
- [18] L. el Hammari, synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption, thèse de doctorat, université Mohammed v- agdal de rabat, 2007.
- [19] P. Luo, T. Nieh, Synthesis of ultrafine hydroxyapatite particles by a spray dry method, *Mat. Sci. Eng. C* 32 (1995) PP 75-78.
- [20] S.K. Swain, S. Bhattacharyya, D. Sarkar, Preparation of porous scaffold from hydroxyapatite powders, *Mat. Sci. Eng.* 24 (2010) 1234-1246.

Conclusion

Ce travail porte sur l'extraction de la poudre d'hydroxyapatite à partir du phosphate naturel de la mine de Djebel El Onk à Tébessa, utilisé comme source des éléments calcium et phosphore. Dans le but d'améliorer la porosité de l'hydroxyapatite pour une application médicale deux porogènes ont été insérés et qui sont le CTAB et l'urée. L'ensemble des matériaux élaborés ont été caractérisés principalement par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infra-rouge (IR).

Les résultats de caractérisation des matériaux élaborés dans ce travail montrent :

- ✓ La poudre extraite à partir du phosphate naturel de Djebel El Onk est une hydroxyapatite.
- ✓ L'analyse IR a détecté les groupements fonctionnels constitutifs de l'hydroxyapatite
- ✓ La surface spécifique de la poudre d'hydroxyapatite mesurée par la méthode BET est de $69,29 \text{ m}^2/\text{g}$
- ✓ L'analyse IR des composites HAP/urée et HAP/CTAB a révélé les groupements fonctionnels caractéristiques des deux phases HAP et porogène et que le traitement thermique de ces matériaux à des températures supérieures à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ permet d'éliminer le porogène.
- ✓ L'analyse DRX des matériaux révèle les pics caractéristiques de l'HAP et des pics liés aux phases urée et CTAB.

Comme suite à ce travail nous envisageons de :

- Mesurer la porosité et la surface spécifique des matériaux élaborés afin de choisir la composition de composite HAP/porogène qui donne une porosité optimale.
- Caractériser les matériaux élaborés par microscopie électronique à balayage afin de visualiser les pores créés par le porogène après traitement thermique des matériaux.
- Faire une analyse thermogravimétrique afin de déterminer la quantité de porogène insérée.

Annexes

Annexe A

Fiche technique du phosphate

Fiche technique du produit marchand (qualité 63/65 % TPL) (1TPL=2.815 %P2O5)Sur matière sèche

Eléments majeurs	%
H ₂ O	0.8
PAF (CO ₂ déduit)	2.30
P ₂ O ₅	29.00
CO ₂	7.7
CaO	48.50
MgO	1.20
Fe ₂ O ₃	0.45
Al ₂ O ₃	0.35
Na ₂ O	1.10
K ₂ O	0.09
SiO ₂	2.30
SO ₃	3.05
F	3.70
Cl	250ppm

Micros- éléments	ppm
Cérium (Ce)	280
Uranium (U)	45
Strontium (Sr)	1500
Baryum (Ba)	17
Cuivre (Cu)	22
Zinc (Zn)	160
Plomb (Pb)	3.8
Cadmium (Cd)	25
Manganèse (Mn)	12
Arsenic (As)	7.5
Sélénium (Se)	37
Mercure (Hg)	<0.5
Chrome (Cr)	160
Nickel (Ni)	15
Vanadium (V)	43
Thorium (Th)	27
Terbium (Te)	8.1

Annexe B**Fiche ASTM de l'hydroxyapatite****Name and formula**

Reference code:	00-009-0432
Mineral name:	Hydroxylapatite, syn
PDF index name:	Calcium Phosphate Hydroxide
Empirical formula:	$\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$
Chemical formula:	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Crystallographic parameters

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

a (Å):	9.4180
b (Å):	9.4180
c (Å):	6.8840
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000

Calculated density (g/cm ³):	3.16
Measured density (g/cm ³):	3.08
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	528.80
Z:	2.00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Common Phase Pharmaceutical
Quality:	Indexed (I)

Comments

Color:	Green, bluish green, yellow-green, grayish green, violet, violet-blue, violet, colorless, light greenish white, gray, brown, pinkish red, pinkish-red, blue
General comments:	I/I ₁ are peak values from a pattern which shows slight broadening of prism reflections. Validated by calculated data 24-33.
Sample source:	Sample obtained following the procedure indicated by Hodge et al., <i>Ind.</i>

Optical data:
Additional pattern:

Eng. Chem. Anal. Ed., **10** 156 (1938).

B=1.651, Q=1.644, Sign=-

To replace 34-10.

See ICSD 22059, 22060, 24240, 26204, 26205 and 34457 (PDF 73-293, 73-294, 73-1731, 74-565, 74-566 and 76-694).

References

Primary reference:

de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands.,
ICDD Grant-in-Aid

Optical data:

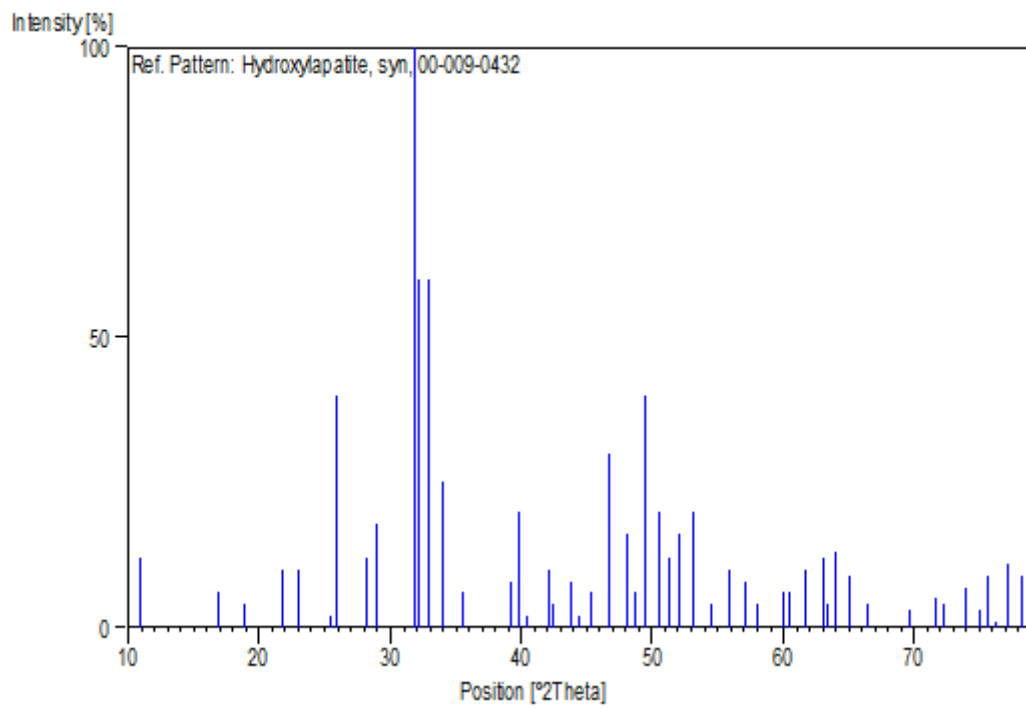
Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 879

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8.17000	10.820	12.0
2	1	0	1	5.26000	16.842	6.0
3	1	1	0	4.72000	18.785	4.0
4	2	0	0	4.07000	21.820	10.0
5	1	1	1	3.88000	22.902	10.0
6	2	0	1	3.51000	25.354	2.0
7	0	0	2	3.44000	25.879	40.0
8	1	0	2	3.17000	28.127	12.0
9	2	1	0	3.08000	28.967	18.0
10	2	1	1	2.81400	31.774	100.0
11	1	1	2	2.77800	32.197	60.0
12	3	0	0	2.72000	32.902	60.0
13	2	0	2	2.63100	34.049	25.0
14	3	0	1	2.52800	35.481	6.0
15	2	1	2	2.29600	39.205	8.0
16	3	1	0	2.26200	39.819	20.0
17	2	2	1	2.22800	40.453	2.0
18	3	1	1	2.14800	42.030	10.0
19	3	0	2	2.13400	42.319	4.0
20	1	1	3	2.06500	43.805	8.0
21	4	0	0	2.04000	44.370	2.0
22	2	0	3	2.00000	45.306	6.0
23	2	2	2	1.94300	46.713	30.0
24	3	1	2	1.89000	48.104	16.0
25	3	2	0	1.87100	48.624	6.0
26	2	1	3	1.84100	49.469	40.0
27	3	2	1	1.80600	50.494	20.0
28	4	1	0	1.78000	51.285	12.0
29	4	0	2	1.75400	52.102	16.0
30	0	0	4	1.72200	53.145	20.0
31	1	0	4	1.68400	54.442	4.0
32	3	2	2	1.64400	55.881	10.0
33	3	1	3	1.61100	57.129	8.0
34	5	0	1	1.58700	58.075	4.0
35	4	2	0	1.54200	59.940	6.0
36	3	3	1	1.53000	60.459	6.0
37	2	1	4	1.50300	61.662	10.0
38	5	0	2	1.47400	63.013	12.0
39	5	1	0	1.46500	63.445	4.0
40	3	0	4	1.45200	64.080	13.0
41	5	1	1	1.43300	65.033	9.0

42	4	2	2	1.40700	66.388	4.0
43	5	1	2	1.34800	69.701	3.0
44	4	3	1	1.31600	71.653	5.0
45	5	2	0	1.30600	72.288	4.0
46	4	2	3	1.28000	73.997	7.0
47	3	2	4	1.26500	75.025	3.0
48	2	1	5	1.25700	75.586	9.0
49	4	3	2	1.24900	76.156	1.0
50	5	1	3	1.23500	77.177	11.0
51	5	2	2	1.22100	78.230	9.0

Stick Pattern



Fiche ASTM de carbonates de fluorapatite

Name and formula

Reference code:	00-031-0267
Mineral name:	Carbonatefluorapatite
PDF index name:	Calcium Fluoride Carbonate Phosphate Hydroxide
Empirical formula:	$\text{CCa}_{10}\text{F}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{O}_{23.5}\text{P}_5$
Chemical formula:	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$

Crystallographic parameters

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

a (Å):	9,3460
b (Å):	9,3460
c (Å):	6,8870
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000

Measured density (g/cm ³):	3,12
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	520,97
Z:	1,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Common Phase
Quality:	Blank (B)

Comments

Color:	Colorless
General comments:	Optical data on specimen from Richtevsveld, South Africa.
Sample source:	Specimen from Staffel, Germany.
Analysis:	Analysis (wt.%): CaO 51.42, MgO 1.35, Na ₂ O 1.17, K ₂ O 0.38, P ₂ O ₅ 40.33, CO ₂ 2.70, F 3.89, H ₂ O 0.63.
Optical data:	A=1.6155, B=1.627, Q=1.6785, Sign=-, 2V=0-36°
Additional pattern:	To replace 21-141.

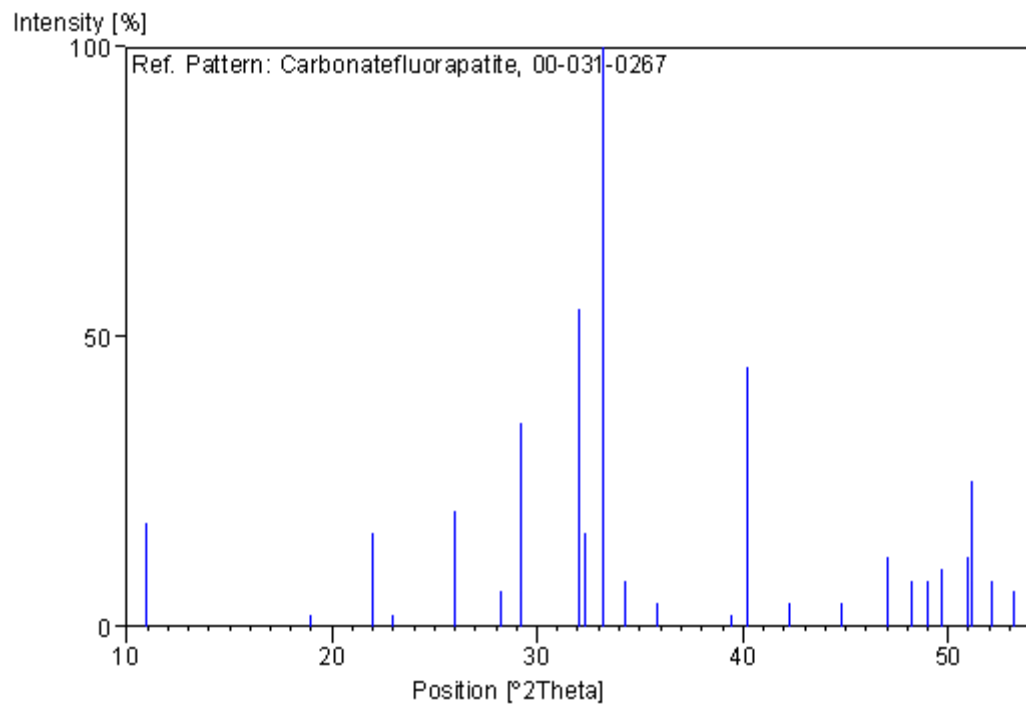
References

Primary reference: Brophy, Nash., *Am. Mineral.*, **53**, 445, (1968)
Optical data: de Villiers, J., *Am. J. Sci.*, **240**, 443, (1942)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8,04000	10,996	18,0
2	1	1	0	4,67000	18,988	2,0
3	2	0	0	4,04000	21,984	16,0
4	1	1	1	3,86000	23,022	2,0
5	0	0	2	3,43000	25,956	20,0
6	1	0	2	3,16000	28,218	6,0
7	2	1	0	3,05000	29,258	35,0
8	2	1	1	2,79000	32,054	55,0
9	1	1	2	2,76900	32,304	16,0
10	3	0	0	2,69200	33,255	100,0
11	2	0	2	2,61900	34,210	8,0
12	3	0	1	2,50600	35,803	4,0
13	2	1	2	2,28400	39,420	2,0
14	3	1	0	2,24000	40,227	45,0
15	3	1	1	2,13400	42,319	4,0
16	4	0	0	2,02100	44,810	4,0
17	2	2	2	1,93100	47,020	12,0
18	3	1	2	1,88700	48,185	8,0
19	3	2	0	1,85500	49,071	8,0
20	2	1	3	1,83400	49,671	10,0
21	3	2	1	1,79000	50,978	12,0
22				1,78300	51,192	25,0
23	3	0	3	1,75400	52,102	8,0
24	0	0	4	1,72000	53,212	6,0

Stick Pattern



Fiche ASTM de carbonate de calcium

Name and formula

Reference code:	00-033-0268
Mineral name:	Vaterite
PDF index name:	Calcium Carbonate
Empirical formula:	CCaO ₃
Chemical formula:	CaCO ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/mmc
Space group number:	194

a (Å):	7.1473
b (Å):	7.1473
c (Å):	16.9170
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000

Calculated density (g/cm ³):	2.66
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	748.41
Z:	12.00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Cement and Hydration Product Common Phase Educational pattern Forensic Pharmaceutical Superconducting Material
Quality:	Excipient Indexed (I)

Comments

Color:	Colorless.
General comments:	Optical data on artificial crystals. Indexed with aid of published vaterite structure factors.
Sample source:	Specimen of otoconial crystals from the inner ear of the garfish (Lepisosteus osseus).

Additional pattern: To replace 00-013-0192, 00-025-0127 and validated by calculated pattern 00-024-0030. See ICSD 18127 (PDF 01-072-1616).

References

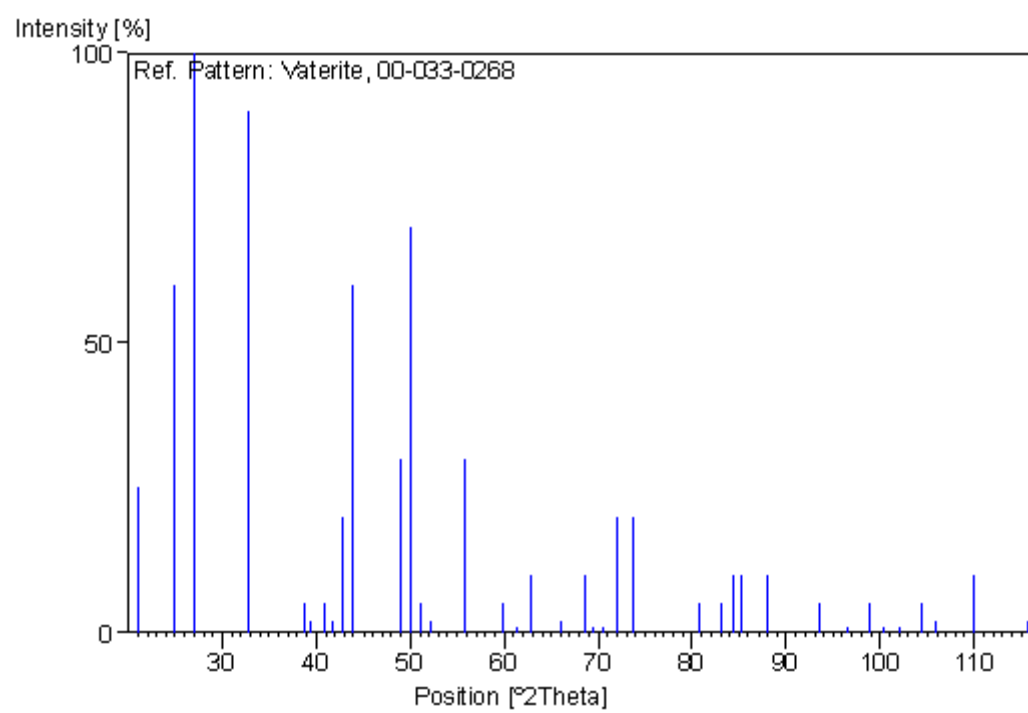
Primary reference: Rouse, R., Dept. of Geological Sciences, Univ. of Michigan, Ann Arbor, MI, USA., *Private Communication*, (1980)

Optical data: Meyer., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **128**, 183, (1969)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	4	4.22600	21.005	25.0
2	1	1	0	3.57300	24.900	60.0
3	1	1	2	3.29400	27.048	100.0
4	1	1	4	2.73000	32.778	90.0
5	2	1	1	2.31800	38.818	5.0
6	2	0	5	2.28200	39.456	2.0
7	1	1	6	2.21200	40.759	5.0
8	2	1	3	2.16100	41.765	2.0
9	0	0	8	2.11300	42.760	20.0
10	3	0	0	2.06300	43.849	60.0
11	3	0	4	1.85400	49.099	30.0
12	1	1	8	1.82000	50.079	70.0
13	2	2	0	1.78800	51.039	5.0
14	2	2	2	1.75000	52.230	2.0
15	2	2	4	1.64600	55.807	30.0
16	4	0	1	1.54400	59.854	5.0
17	2	2	6	1.51000	61.345	1.0
18	3	0	8	1.47700	62.870	10.0
19	0	0	12	1.41300	66.070	2.0
20	2	2	8	1.36600	68.653	10.0
21	4	1	0	1.35100	69.524	1.0
22	4	1	2	1.33500	70.480	1.0
23	1	1	12	1.31100	71.969	20.0
24	4	1	4	1.28600	73.595	20.0
25	3	3	0	1.19000	80.678	5.0
26	3	0	12	1.16300	82.957	5.0
27	3	3	4	1.14600	84.469	10.0
28	4	1	8	1.13800	85.202	10.0
29	2	2	12	1.10900	87.989	10.0
30	0	0	16	1.05700	93.565	5.0
31	6	0	0	1.03200	96.562	1.0
32	1	1	16	1.01400	98.869	5.0
33	6	0	4	1.00200	100.486	1.0
34	5	2	0	0.99090	102.042	1.0
35	4	1	12	0.97490	104.396	5.0
36	5	2	4	0.96490	105.940	2.0
37	3	0	16	0.94100	109.889	10.0
38	3	3	12	0.91010	115.642	2.0

Stick Pattern



Fiche ASTM de la dolomite

Name and formula

Reference code:	00-002-0767
Mineral name:	Dolomite
PDF index name:	Calcium Magnesium Carbonate
Empirical formula:	C_2CaMgO_6
Chemical formula:	$CaMg(CO_3)_2$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3
Space group number:	148
a (Å):	4,7983
b (Å):	4,7983
c (Å):	15,9760
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Measured density (g/cm ³):	2,87
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	318,55
Z:	2,00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic Mineral
Quality:	Doubtful (O)

Comments

Deleted by:	similar to 1-942.
Color:	Colorless
Optical data:	A=1.5013, B=1.680, Sign=-
Melting point:	725d
Unit cell:	Rhombohedral cell: a=6.004, a=47.12.

References

Primaryreference:	Boldyrev, A. et al., <i>Annales de l'Institut des Mines a Leningrad</i> , 11 , (1938)
-------------------	--

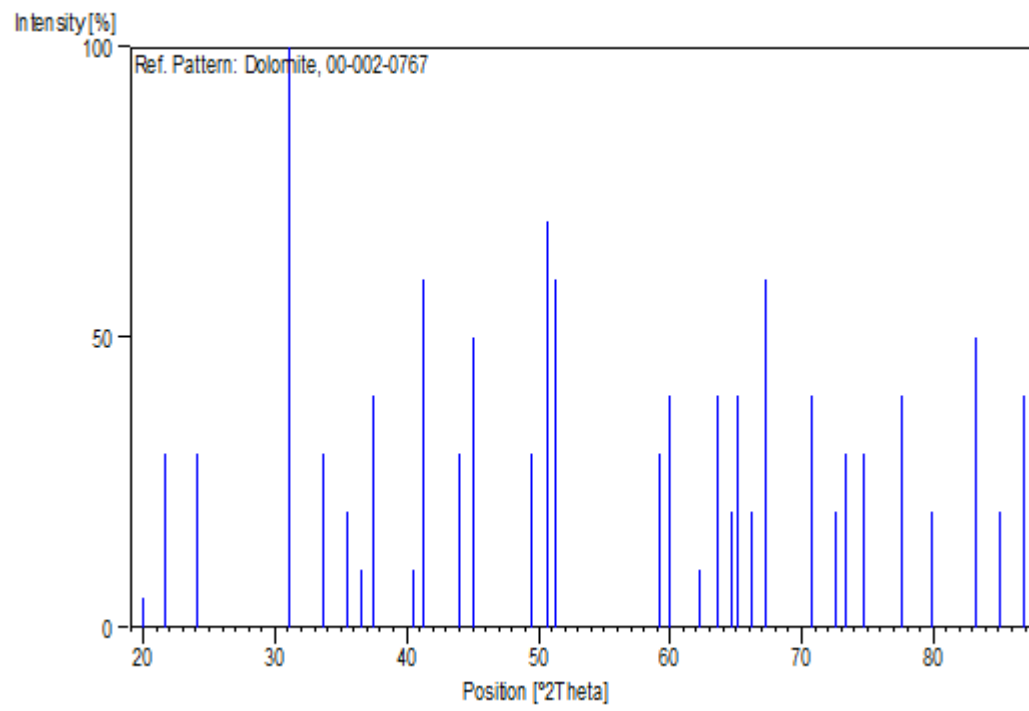
Unit cell:

Bragg., "Atomic Structure of Minerals"

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				4,46000	19,891	5,0
2	1	0	1	4,11000	21,605	30,0
3	0	1	2	3,69000	24,099	30,0
4	1	0	4	2,88000	31,027	100,0
5	0	0	6	2,66000	33,666	30,0
6	0	1	5	2,53000	35,452	20,0
7	1	1	0	2,46000	36,496	10,0
8				2,40000	37,442	40,0
9	1	1	3	2,23000	40,416	10,0
10				2,19000	41,187	60,0
11	0	2	1	2,06000	43,917	30,0
12	2	0	2	2,01000	45,068	50,0
13	0	2	4	1,84000	49,498	30,0
14	0	1	8	1,80000	50,674	70,0
15	1	1	6	1,78000	51,285	60,0
16	2	1	1	1,56000	59,179	30,0
17	1	2	2	1,54000	60,026	40,0
18	1	0	10	1,49000	62,260	10,0
19	2	1	4	1,46000	63,687	40,0
20	2	0	8	1,44000	64,678	20,0
21	1	1	9	1,43000	65,186	40,0
22	1	2	5	1,41000	66,229	20,0
23	3	0	0	1,39000	67,307	60,0
24	0	0	12	1,33000	70,785	40,0
25	2	1	7	1,30000	72,675	20,0
26				1,29000	73,330	30,0
27	0	2	10	1,27000	74,679	30,0
28	3	0	6	1,23000	77,549	40,0
29	2	2	0	1,20000	79,870	20,0
30	1	1	12	1,16000	83,219	50,0
31	3	1	2	1,14000	85,017	20,0
32	2	1	10	1,12000	86,907	40,0

Stick Pattern



Fiche ASTM de l'urée

Name and formula

Reference code:	00-031-1979
PDF index name:	Urea
Empirical formula:	CH ₄ N ₂ O
Chemical formula:	CH ₄ N ₂ O

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P-421m
Space group number:	113
a (Å):	5,6568
b (Å):	5,6568
c (Å):	4,7072
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	1,32
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	150,63
Z:	2,00
RIR:	0,84

Subfiles and Quality

Subfiles:	Organic
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Colorless
General comments:	Recrystallized from Analar grade urea. Data obtained while testing a new empirical correction for line position on Guinier films. Centers of symmetric peaks agree with calculated line positions on film to within error of estimation using 50mm aperture on scanning densitometer. (0.1mm=0.025° of θ) for whole pattern. d-values given correspond to cell parameters quoted. Intensity values given as peak heights, though better agreement with calculated values for known structure obtained by using $x[(I_p - I_b) \text{ times width at } 0.5(I_p - I_b)]$. $x = \text{vacancy}$. Merck Index, 9th Ed., 9525.
Unit cell:	Authors gave $a=5.661$, $c=4.712$ for $l=1.542$ recalculating for $\lambda=1.5405$ gives $a=5.6555$, $c=4.7074$.

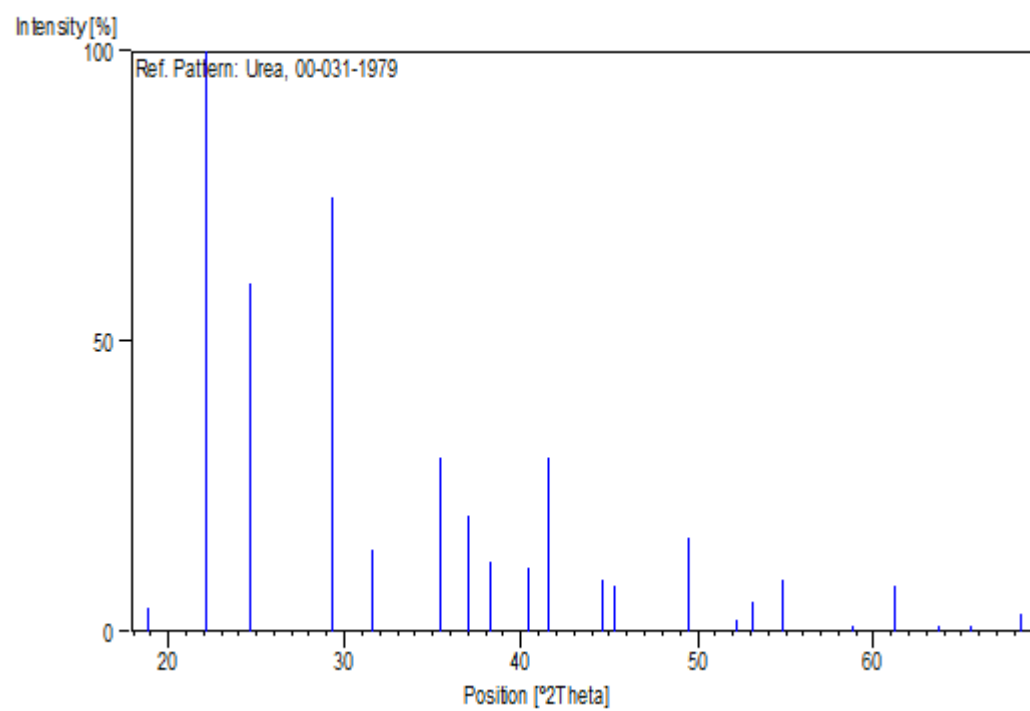
References

Primary reference: Mendelssohn, M., Milledge, University College, London, England., *ICDD Grant-in-Aid*
Unit cell: Vaughan, P., Donohue., *Acta Crystallogr.*, **5**, 530, (1952)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	4,70700	18,838	4,0
2	1	1	0	4,00000	22,206	100,0
3	1	0	1	3,61800	24,586	60,0
4	1	1	1	3,04800	29,277	75,0
5	2	0	0	2,82800	31,612	14,0
6	2	1	0	2,52900	35,467	30,0
7	2	0	1	2,42400	37,058	20,0
8	0	0	2	2,35400	38,201	12,0
9	2	1	1	2,22800	40,453	11,0
10	1	0	2	2,17300	41,524	30,0
11	1	1	2	2,02900	44,623	9,0
12	2	2	0	2,00000	45,306	8,0
13	2	2	1	1,84100	49,469	16,0
14	3	0	1	1,75000	52,230	2,0
15	2	1	2	1,72300	53,112	5,0
16	3	1	1	1,67200	54,865	9,0
17	0	0	3	1,56900	58,806	1,0
18	1	0	3	1,51200	61,255	8,0
19	1	1	3	1,46100	63,639	1,0
20	3	1	2	1,42400	65,495	1,0
21	4	1	0	1,37200	68,311	3,0

Stick Pattern



Fiche ASTM de CTAB

Name and formula

Reference code: 00-025-1588
 PDF index name: Hexadecyl trimethyl ammonium bromide
 Empirical formula: $C_{19}H_{42}BrN$
 Chemical formula: $C_{19}H_{42}BrN$

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

RIR: 1,50

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Organic
 Forensic
 Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted by 30-1746.

*

References

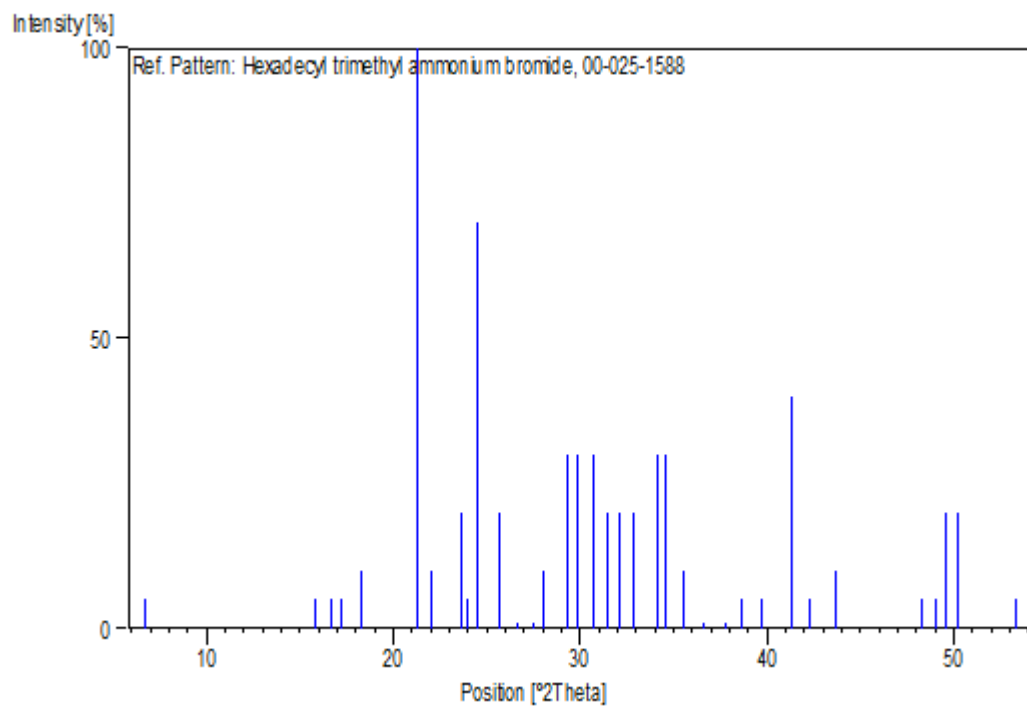
Reference on old PDF card: *For original reference see PDF card set prior to 1980.*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				13,10000	6,742	5,0
2				5,58000	15,870	5,0
3				5,30000	16,714	5,0
4				5,16000	17,171	5,0
5				4,86000	18,239	10,0
6				4,16000	21,342	100,0
7				4,04000	21,984	10,0
8				3,76100	23,637	20,0
9				3,70700	23,986	5,0
10				3,63200	24,489	70,0
11				3,46600	25,682	20,0
12				3,33800	26,684	1,0
13				3,24300	27,481	1,0
14				3,18100	28,028	10,0

15	3,04300	29,327	30,0
16	2,98900	29,869	30,0
17	2,91300	30,667	30,0
18	2,84500	31,418	20,0
19	2,78900	32,066	20,0
20	2,72700	32,816	20,0
21	2,62700	34,102	30,0
22	2,59400	34,550	30,0
23	2,52300	35,554	10,0
24	2,45300	36,604	1,0
25	2,37800	37,801	1,0
26	2,33100	38,593	5,0
27	2,26900	39,691	5,0
28	2,18500	41,286	40,0
29	2,13600	42,277	5,0
30	2,07100	43,671	10,0
31	1,88100	48,349	5,0
32	1,85700	49,015	5,0
33	1,83600	49,613	20,0
34	1,81400	50,256	20,0
35	1,71600	53,345	5,0

Stick Pattern



Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation d'une apatite naturelle extraite à partir du phosphate de Djebel Onk à usage biomédicale, destinés soit au comblement osseux, soit au recouvrement de prothèses osseuses.

Pour des applications biomédicales, la porosité de l'hydroxyapatite doit être améliorée afin de permettre aux cellules de bien coloniser les implants, permettre leur remodelage et permettre la pénétration des fluides biologiques, dans ce but, deux agents porogènes à savoir l'urée et le CetylTrimethylAmmonium Bromide sont ajoutés.

Les poudres préparées ont été caractérisées par (DRX, ATR), les résultats obtenus sont identiques à ceux rapportés dans la littérature. Les spectres de DRX et IR montrent les pics caractéristiques de l'hydroxyapatite, la surface spécifique de l'hydroxyapatite est de l'ordre de $69,290 \text{ m}^2/\text{g}$. Les composites obtenus par insertion des porogènes révèlent que l'urée et le CetylTrimethylAmmonium Bromide se décomposent après calcination à des températures de 500, 600 et 800°C ,

Les mots clés : Les biomatériaux, L'os, l'hydroxyapatite, la porosité, phosphate, urée, CTAB.

Abstract

This work deals with the development and characterization of a natural apatite extracted from Jebel Onk phosphate for biomedical use, intended either for bone filling or for the recovery of bone prostheses.

For biomedical applications, the porosity of the hydroxyapatite must be improved in order to allow the cells to colonize the implants, to allow their remodeling and to allow the penetration of the biological fluids, for this purpose, two porogenic agents, namely urea and CetylTrimethyl Ammonium Bromide is added.

The powders prepared have been characterized by (DRX, ATR), the results obtained are identical to those reported in the literature. The spectra of DRX and IR show the characteristic peaks of hydroxyapatite, the specific surface area of hydroxyapatite is of the order of $69.290 \text{ m}^2/\text{g}$. Composites obtained by insertion of the porogens reveal that urea and CetylTrimethylammonium Bromide decompose after calcination at temperatures of 500, 600 and 800°C .

Key words: Biomaterials, Bone, hydroxyapatite, porosity, phosphate, urea, CTAB.