



**HAL**  
open science

**PROPRIETES STRUCTURALES  
D'HYDROXYAPATITES SILICATEES ET  
ELABORATION DES SYSTEMES COMPOSITES A  
BASE D'ORTHOPHOSPHATE  
D'ARGENT/HYDROXYAPATITE EN VUE  
D'APPLICATIONS PHOTOCATALYTIQUES ET  
ANTIBACTERIENNES**

Ahmed El Yacoubi

► **To cite this version:**

Ahmed El Yacoubi. PROPRIETES STRUCTURALES D'HYDROXYAPATITES SILICATEES ET ELABORATION DES SYSTEMES COMPOSITES A BASE D'ORTHOPHOSPHATE D'ARGENT/HYDROXYAPATITE EN VUE D'APPLICATIONS PHOTOCATALYTIQUES ET ANTIBACTERIENNES. Chimie. Université Ibn Tofail, Faculté des sciences, Kénitra, Maroc, 2018. Français. NNT: . tel-03034717

**HAL Id: tel-03034717**

**<https://theses.hal.science/tel-03034717v1>**

Submitted on 1 Dec 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Copyright



Faculté des Sciences de Kénitra  
CED Sciences et Techniques  
FD Chimie Fondamentale et Appliquée

## THÈSE

Présentée pour l'obtention du  
Doctorat National

Par

**Mr EL YACOUBI AHMED**

Sous le thème

PROPRIETES STRUCTURALES D'HYDROXYAPATITES SILICATEES ET  
ELABORATION DES SYSTEMES COMPOSITES A BASE D'ORTHOPHOSPHATE  
D'ARGENT/HYDROXYAPATITE EN VUE D'APPLICATIONS  
PHOTOCATALYTIQUES ET ANTIBACTERIENNES

Soutenue le 07/07/2018 devant le Jury composé

<b>Mr. Brahim Sallek</b>	<b>PES à l'Université Ibn Tofail ,Kénitra</b>	Président
<b>Mr. Abdellah Rezzouk</b>	<b>PES à l'Université USMBA, FSDM, Fes</b>	Rapporteur
<b>Mr. Abderrazzak Assani</b>	<b>PES à l'Université Mohamed V, Rabat</b>	Rapporteur
<b>Mr. Abderrahim El Marzouki</b>	<b>PES à l'Université Ibn Tofail de Kénitra</b>	Rapporteur
<b>Mr. Jamal Bennazha</b>	<b>PES à l'Université Hassan II, FST Mohammedia</b>	Examineur
<b>Mr. Mohamed Chafik El Idrissi</b>	<b>PES à l'Université Ibn Tofail de Kénitra</b>	Examineur
<b>Mr. Brahim Chafik El Idrissi</b>	<b>PES à l'Université Ibn Tofail de Kénitra</b>	Directeur de Thèse

## Résumé

Dans la première partie de ce présent travail, des poudres d'Hydroxyapatites HAp pures  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et d'HAp silicatées  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  sont synthétisées par la méthode de précipitation en milieu aqueux. L'ensemble des méthodes d'analyse réalisées (DRX, FTIR, MEB, MET ...) ont montré la grande pureté non seulement des poudres d'HAp traitées à différentes températures de 90° à 900°C mais aussi des poudres d'HAp silicatées (Si-HAp) à différentes teneurs en Si. L'affinement de Rietveld de différents échantillons préparés a montré que la substitution de  $\text{PO}_4$  par  $\text{SiO}_4$  n'a entraîné qu'une légère perturbation de la structure d'HAp et que les poudres préparées sont plutôt des oxyhydroxyapatites silicatées  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-y-z}\text{O}_y\text{V}_z$  et oxyhydroxyapatite légèrement carbonatée  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y\text{O}_z$  que des SiHAp et HAp.

La deuxième partie est axée sur l'élaboration des nanoparticules d'argent  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  par trois méthodes différentes et des matériaux composites du système mixte  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$  pour la photodégradation de certains colorants organiques nocives (utilisés dans l'industrie de textile) en solution aqueuse par un procédé photocatalytique. Finalement, les performances photocatalytiques de ces composites ont été ensuite corrélées avec leurs propriétés antibactériennes vis-à-vis de deux souches : E. Coli et S. aureus largement rencontrées dans les infections nosocomiales post-opératoires en site osseux.

**Mots clés :** Hydroxyapatite HAp, Hydroxyapatite silicatée Si-HAp, affinement de Rietveld, composite  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$ , photodégradation, Escherichia coli et staphylococcus aureus.

## Remerciements

Le présent travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire « *Génie énergétique et matériaux* » à la faculté des sciences de l'Université Ibn Tofail- Kenitra sous la direction du Professeur **Brahim Chafik EL Idrissi** responsable de l'équipe de recherche « Matériaux, surfaces et interfaces ».

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude à Monsieur **B. CHAFIK EL IDRISI** de m'avoir encadré et guidé dans ma recherche et d'avoir assuré le suivi de l'avancement jusqu'à la finalisation des travaux. Il a su me donner suffisamment de liberté pour que je m'approprie le sujet, et au même temps, il était toujours présent pour discuter des difficultés techniques rencontrées en me donnant toujours les conseils adéquats. Je lui adresse ma gratitude autant pour ses compétences scientifiques que pour ses qualités humaines. Sa confiance et son soutien m'ont permis de mener à bien et à terme ce projet de thèse.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Monsieur **B. SALLEK**, Professeur à la faculté des sciences, Université Ibn Tofail à Kenitra pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner ainsi que pour son soutien moral et ses conseils pertinents surtout au niveau de l'évaluation photocatalytique des produits. Il m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail.

Je tiens à remercier infiniment Monsieur **A. REZZOUK**, Professeur à la faculté des sciences Dhar el Mhraz, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah à Fes et Monsieur **A. ASSANI**, Professeur à la faculté des sciences Université Mohammed V à Rabat ainsi que Monsieur **A. EL MARZOUKI**, Professeur à la faculté des Sciences de Kénitra, pour leur gentillesse et leur aide précieux et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de participer au jury en tant que rapporteurs.

J'adresse aussi toute ma gratitude à Monsieur **J. BENNAZHA**, Professeur à la FST de Mohammedia, Université Hassan II, qui m'a fait un grand honneur d'avoir accepté d'examiner mon rapport de thèse et de participer au jury de soutenance.

J'adresse mes remerciements les plus vifs et sincères à Monsieur **M. CHAFIK EL IDRISI**, Professeur à la faculté des sciences de Kenitra et Directeur du laboratoire

« *Génie énergétique et matériaux* », de m'avoir accueillie au sein de son Laboratoire et de m'avoir facilité l'intégration dans ses équipes de recherche et cela depuis mon stage de master ainsi que d'avoir accepté de participer au jury de soutenance en tant que examinateur.

Je voudrais remercier vivement mes amis : M. FATHI, A. MASSIT, O. GLITI et A. RKHAILA, de leur soutien constant, de leur gentillesse fraternelle et aux discussions scientifiques et non scientifiques que nous avons eu.

Une pensée particulière pour mes chers parents. Leur soutien irremplaçable et inconditionnel, leur confiance et leurs encouragements m'ont aidé à surmonter les difficultés et aller jusqu'au terme de mon sujet de recherche. Cette thèse est un peu la leur.

Un grand merci à mon épouse, pour sa présence à mes côtés, qui a su m'inspirer de la patience et de la persévérance dans la recherche dans le but de vouloir assurer un travail de qualité.

Que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

# Table des matières

<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>v</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>ix</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>2</b>
<b>Chapitre I: Synthèse bibliographique .....</b>	<b>6</b>
<i>I.1. Généralités sur les biomatériaux: .....</i>	<i>6</i>
I.1.1. Les matériaux bioinertes.....	9
I.1.2. Les matériaux bioactifs.....	9
I.1.3. Les matériaux biorésorbables .....	10
<i>I.2. Les biomatériaux céramiques.....</i>	<i>12</i>
I.2.1. Les biocéramiques inertes.....	12
I.2.2. Les biocéramiques bioactifs en surface .....	12
I.2.3. Les biocéramiques biorésorbables .....	13
<i>I.3. Les phosphates de calcium.....</i>	<i>13</i>
I.3.1. L'hydroxyapatite.....	15
I.3.1.1. Structure cristalline de l'HAp : .....	16
I.3.1.2. Voies de synthèse.....	23
I.3.1.3. Propriétés de l'hydroxyapatite : .....	26
I.3.1.4. Domaines d'applications de l'HAp .....	29
I.3.2. L'hydroxyapatite substituée.....	30
I.3.2.1. Intérêt des substitutions dans la structure de la hydroxyapatite .....	30
I.3.2.2. Substitution dans la structure apatitique.....	31
I.3.2.3. Hydroxyapatite phosphocalcique silicatée .....	33
<b>Chapitre II: Techniques expérimentales .....</b>	<b>40</b>
<i>II.1. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX).....</i>	<i>40</i>
II.1.1. Principe .....	40
II.1.2. préparation des échantillons et affinements des paramètres de maille.....	41
II.1.3. Analyse microstructurale par diffraction des rayons X.....	42
<i>II.2. Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).....</i>	<i>43</i>
II.2.1. Généralités .....	43
II.2.2. Principe de l'infrarouge .....	44
<i>II.3. Microscope Electronique en Transmission (MET).....</i>	<i>45</i>
<i>II.4. Microscope Electronique à Balayage (MEB).....</i>	<i>45</i>
<i>II.5. Etude Thermogravimétrique: ATD / ATG.....</i>	<i>46</i>

II.6. Spectrométrie d'émission atomique à source de plasma à couplage inductif (ICP/AES) .....	47
II.7. Spectroscopie UV-Visible.....	48
<b>Chapitre III: Synthèse et caractérisation des poudres.....</b>	<b>51</b>
III.1. ....	<i>Synthèse et caractérisation des poudres d'HAp</i>
51	
III.1.1 Protocole de synthèse.....	52
III.1.2 Caractérisation des poudres de synthèse .....	54
III.1.2.1 Etude par diffraction des rayons X.....	54
III.1.2.2 Etude par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	54
III.1.2.3 Etude par l'analyse thermique et microscopie électronique à transmission .....	54
III.1.3 Etude des analyses des produits de synthèse : Résultats et discussion.....	55
III.1.3.1 Diffraction des rayons X .....	55
III.1.3.2 Analyse spectroscopique Infra-rouge (FTIR).....	61
III.1.3.3 Analyse thermique différentielle ATD et thermogravimétrie TG .....	62
III.1.3.4 Analyse de microscopie électronique à transmission (MET).....	64
III.2. ....	<i>Synthèse et caractérisation des poudres d'HAp Silicatées</i>
65	
III.2.1 Protocole expérimental .....	66
III.2.2 Caractérisation des poudres de référence : HAp / Si <sub>1,4</sub> HAp/ Si <sub>1,6</sub> HAp / Si <sub>1,8</sub> HAp .....	69
III.2.2.1 Analyse structurale.....	69
<b>III.2.2.2 Spectroscopie Infrarouge et autres analyses.....</b>	<b>70</b>
III.2.3 Résultats et Discussion : .....	70
III.2.3.1 Diffraction des rayons X .....	70
III.2.3.2 Spectroscopie IR (FTIR).....	75
III.2.3.3 Microscopie électronique à transmission (MET) .....	78
III.3. ....	<i>Conclusion</i>
79	
<b>Chapitre IV: Effets structuraux de l'insertion de silicium dans la matrice d'hydroxyapatite .....</b>	<b>81</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>81</b>
IV.1 <i>Théorie de la méthode de Rietveld</i> .....	81
IV.1.1 Description de la méthode de Rietveld .....	82
IV.1.1.1 Profil des raies de diffraction.....	82
IV.1.1.2 Modélisation de la forme des raies .....	83
IV.1.1.3 La largeur d'une réflexion .....	85
IV.1.1.4 Le fond continu .....	86
IV.1.2 Les facteurs d'accords.....	86
IV.1.2.1 Les facteurs d'accord de profil.....	86
IV.1.2.2 Les facteurs d'accord de structure .....	87
IV.1.3 Affinement par la méthode de Rietveld .....	88

<i>IV.2 Matériels et méthodes</i> .....	89
IV.2.1 Synthèse et préparation des poudres .....	89
IV.2.2 Affinement de Rietveld.....	90
<i>IV.3 Affinements des spectres des poudres</i> .....	90
<i>IV.4 Conclusion</i> .....	101
<b>Chapitre V: Evaluation photocatalytique</b> .....	<b>103</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>103</b>
<i>V.1 Généralités</i> .....	104
V.1.1 V.1.1 Description et caractéristiques du radical hydroxyle OH•.....	104
V.1.1.1 Pouvoir oxydant du radical hydroxyle OH•.....	104
V.1.1.2 Réactivité des radicaux hydroxyles.....	105
V.1.2 La photocatalyse hétérogène .....	108
V.1.2.1 Introduction.....	108
V.1.2.2 Principe.....	108
V.1.2.3 Les semi-conducteurs et la photocatalyse.....	109
V.1.3 La structure du photocatalyseur Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	112
V.1.4 Caractéristiques physico-chimiques des colorants .....	112
<i>V.2 Synthèse des poudres photocatalytiques</i> .....	114
V.2.1 Synthèse des particules d'Orthophosphate d'argent Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	114
V.2.1.1 Méthode liquide-liquide.....	115
V.2.1.2 Méthode liquide-solide .....	115
V.2.1.3 Méthode solide-solide.....	115
V.2.2 Synthèse des particules des composites du système mixte Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /HAp .....	115
<i>V.3 Caractérisation des poudres : DRX et MEB</i> .....	116
<i>V.4 Evaluation photocatalytique</i> .....	116
<i>V.5 Résultats et discussion</i> .....	117
V.5.1 Analyse structurale par DRX .....	117
V.5.1.1 Les nanoparticules Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	117
V.5.1.2 Les composites Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /HAp .....	118
V.5.2 Etude par microscopie électronique à balayage (MEB).....	120
V.5.3 Evaluation photocatalytique.....	121
V.5.3.1 Photocatalyseur Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	121
V.5.3.2 Performance photocatalytique des composites Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /HAp .....	126
V.5.3.3 Détermination de l'ordre cinétique de la réaction de décoloration du colorant .....	128
<i>V.6 Conclusion</i> .....	131
<b>Chapitre VI: Evaluation antimicrobienne</b> .....	<b>133</b>
<i>VI.1 Généralités sur les pathogènes</i> .....	133
VI.1.1 Escherichia coli :.....	133

VI.1.2 Staphylococcus aureus .....	133
VI.2 L'argent et les phosphates de calcium : Données bibliographiques .....	134
VI.3 Partie expérimentale .....	137
VI.4 Evaluation antibactérienne des poudres .....	138
VI.5 Conclusion.....	141
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>142</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>144</b>

## Liste des tableaux

<i>Tableau I-1 : Systèmes physiologiques concernés par les biomatériaux</i> .....	7
<i>Tableau I-2: Les différentes classes des biomatériaux et leurs domaines d'application</i> .....	8
<i>Tableau I-3 : Classification des matériaux de substitution osseuse [10]–[12]</i> .....	11
<i>Tableau I-4 : Classification des phosphates de calcium [16], [20]–[23]</i> .....	14
<i>Tableau I-5 : Etude comparative entre l'HAp biologique et synthétique (% en poids) [27]</i> .....	16
<i>Tableau I-6 : Les paramètres de maille et groupe d'espace de l'HAp selon différents auteurs</i> .....	17
<i>Tableau I-7 : Distances interréticulaires et intensités des principales raies de DRX de l'HAp [ICDD-09-432]</i> .....	21
<i>Tableau I-8 : Les bandes d'absorption IR de l'hydroxyapatite</i> .....	22
<i>Tableau I-9 : Quelques exemples de substitutions dans la structure apatitique</i> .....	32
<i>Tableau I-10 : Quelques taux de substitution atomique dans la matrice de l'HAp</i> .....	32
<i>Tableau II-1 : Formules et fichier ICDD des phases les plus susceptibles de coexister avec l'HAp en mélange</i> .	42
<i>Tableau III-1 : Différents paramètres de maille après l'analyse de Rietveld</i> .....	59
<i>Tableau III-2 : Les différentes bandes d'absorption de l'HAp</i> .....	62
<i>Tableau III-3 : Pertes de masse (%) de la poudre de l'HAp 900°C (<math>v = 20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}</math>)</i> .....	63
<i>Tableau III-4 : Les différents taux d'incorporation des Si cités dans la littérature</i> .....	66
<i>Tableau III-5 : Les quantités des réactifs (mol) et le rapport molaire des échantillons</i> .....	67
<i>Tableau III-6 : Evolution des paramètres de maille et de volume pour les différentes compositions</i> .....	72
<i>Tableau III-7 : Taille des cristallites selon l'axe a et c et le degré de cristallinité (%) des poudres d'HAp et SixHAp</i> .....	73
<i>Tableau III-8 : Composition chimique de Six-HAp</i> .....	74
<i>Tableau IV-1 : Les paramètres de maille obtenus après l'affinement de structure</i> .....	91
<i>Tableau IV-2 : Les distances interréticulaires de différents échantillons après l'affinement</i> .....	92
<i>Tableau IV-3: Les coordonnées atomiques et le taux d'occupation pour les échantillons élaborés</i> .....	93
<i>Tableau IV-4 : Les facteurs de déplacements anisotropes pour les poudres HAp et Si<sub>x</sub>HAp</i> .....	94
<i>Tableau IV-5 : La composition à la position 4e de Wyckoff pour la totalité des poudres synthétisées</i> .....	95
<i>Tableau IV-6 : Formules chimiques des échantillons après l'affinement</i> .....	97
<i>Tableau IV-7 : Les distances interatomiques de différents échantillons synthétisés</i> .....	98
<i>Tableau IV-8 : Les angles de liaisons et l'indice de distorsion (TDI) pour le tétraèdre PO<sub>4</sub></i> .....	98
<i>Tableau V-1 : Potentiel d'oxydation E<sub>0</sub> (V) des espèces oxydantes [241]</i> .....	105
<i>Tableau V-2 : Différents modes d'action du radical hydroxyle</i> .....	106

<i>Tableau V-3 : Constantes de vitesses de réaction des radicaux OH• (<math>k_{OH\bullet}</math>) avec des composés organiques aliphatiques (I) et aromatiques (II) en milieu aqueux [244] .....</i>	<i>107</i>
<i>Tableau V-4 : Différents photocatalyseurs et leurs énergies de gaps optiques [257] .....</i>	<i>110</i>
<i>Tableau V-5 : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange .....</i>	<i>113</i>
<i>Tableau V-6 : Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo .....</i>	<i>113</i>
<i>Tableau V-7 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène .....</i>	<i>114</i>
<i>Tableau V-8 : Quantités des réactants mises en œuvre .....</i>	<i>115</i>
<i>Tableau V-9 : Les paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites des poudres <math>Ag_3PO_4</math> .....</i>	<i>118</i>
<i>Tableau V-10 : Pourcentages (%) de décolorisation des colorants selon le type de photocatalyseur .....</i>	<i>124</i>
<i>Tableau V-11 : Constantes de vitesses de dégradation du colorant MB .....</i>	<i>129</i>
<i>Tableau VI-1 : Diamètre moyen des zones d'inhibition .....</i>	<i>139</i>

## Liste des figures

<i>Figure I-1 : Environnement des atomes de calcium site Ca(I)(a) et site Ca(II) (b) dans la structure de l'HA [41] ..</i>	18
<i>Figure I-2 : Projection de la structure de l'hydroxyapatite selon les plans (001) et (010) .....</i>	18
<i>Figure I-3 : Schéma représentant la structure cristalline de l'HAp selon l'axe c [42] .....</i>	19
<i>Figure I-4 : Projection d'une hydroxyapatite monoclinique sur le plan (001). [39] .....</i>	20
<i>Figure I-5 : Diagramme de diffraction des rayons X typique de l'hydroxyapatite .....</i>	20
<i>Figure I-6 : Spectre de DRX d'une HAp stœchiométrique monoclinique (Ca/P = 5/3) [43] .....</i>	21
<i>Figure I-7 : Le spectre infrarouge typique d'une hydroxyapatite stœchiométrique [43].....</i>	22
<i>Figure I-8 : Diagramme de phase CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O établi pour P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 500 mm Hg [80] .....</i>	26
<i>Figure I-9 : Substitution d'ions phosphate par des ions silicates dans la structure de l'hydroxyapatite .....</i>	36
<i>Figure I-10 : Paramètres (a, c) et volume de maille des apatites silicatées en fonction de la teneur en silicium (x), données bibliographiques (ARC04 [175], TAN05[176], KIM03[170] , GIB99 [165] et BAL03 [177]).....</i>	38
<i>Figure II-1 : Géométrie de base d'un diffractomètre de rayons X .....</i>	41
<i>Figure II-2 : Principe du spectromètre d'émission atomique à source de plasma .....</i>	48
<i>Figure III-1 : Représentation graphique du cycle de calcination utilisé pour la calcination des poudres .....</i>	53
<i>Figure III-2 : Spectres de DRX des poudres d'HAp séchées et calcinées.....</i>	55
<i>Figure III-3 : Spectre de DRX d'une HA calcinée à 1000°C .....</i>	56
<i>Figure III-4 : Analyse de Rietveld de l'HAp calcinée à 900°C.....</i>	59
<i>Figure III-5 : Spectre FTIR pour l'échantillon calciné à à différentes températures.....</i>	61
<i>Figure III-6 : Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (TG) de la poudre d'HAp 900°C (v = 20°C.min-1) .....</i>	63
<i>Figure III-7 : Image MET de l'hydroxyapatite calcinée à 900°C.....</i>	65
<i>Figure III-8 : Organigramme d'élaboration des poudres d'Si-HAp par la méthode de précipitation en voix aqueuse.....</i>	68
<i>Figure III-9 : Les spectres DRX des poudres HAp et SiHAp calcinées à 900°C:(a) HAp pure, (b) Si<sub>1.4</sub>HAp, (c) Si<sub>1.6</sub>HAp et (d) Si<sub>1.8</sub>HAp .....</i>	71
<i>Figure III-10 : Aperçu des pics de différents échantillons :(a) HAp pure, (b) Si<sub>1.4</sub>HAp, (c) Si<sub>1.6</sub>HAp and (d) Si<sub>1.8</sub>HAp .....</i>	71
<i>Figure III-11 : Spectres infrarouges des compositions HA et Si<sub>x</sub>HA.....</i>	75
<i>Figure III-12 : Images TEM des poudres HAp et Si<sub>1.6</sub>HAp calcinées à 900°C .....</i>	78
<i>Figure IV-1 : Les différents types de la largeur d'une réflexion .....</i>	85

<i>Figure IV-2 : Organigramme des étapes successives suivies pour la détermination de la structure cristalline à partir du de DRX.....</i>	<i>89</i>
<i>Figure IV-3 : Evolution des paramètres de maille a et b en fonction de silicium inséré .....</i>	<i>91</i>
<i>Figure IV-4 : L'évolution du taux d'occupation des atomes O(H), H, P, Si en fonction de % de Si .....</i>	<i>95</i>
<i>Figure IV-5 : L'évolution des indices tétraédriques et l'angle O-P-O en fonction de silicium inséré.....</i>	<i>99</i>
<i>Figure IV-6 : Projection de la structure d'HAp affinée sur le plan (001).....</i>	<i>100</i>
<i>Figure V-1 : Schéma de principe de la formation d'une paire <math>e^-/h^+</math> .....</i>	<i>109</i>
<i>Figure V-2 : Schéma de la production d'oxygène photocatalytique dans le système réactionnel d'<math>Ag_3PO_4</math> [36] .....</i>	<i>111</i>
<i>Figure V-3 : Maille unitaire de phosphate d'argent montrant (a) les liaisons, (b) les polyèdres.....</i>	<i>112</i>
<i>Figure V-4 : Spectre de diffraction des rayons X pour les particules d'argent.....</i>	<i>117</i>
<i>Figure V-5 : Diagrammes de diffraction DRX de différents échantillons préparés (a) HAp, <math>Ag_3PO_4</math> pure et <math>Ag_3PO_4</math>/HAp-1 (HA-Ag0,05) , (b) <math>Ag_3PO_4</math>/HAp-1 (HA-Ag0,05), <math>Ag_3PO_4</math>/HAp-2 (HA-Ag0,1) et <math>Ag_3PO_4</math>/HAp-3 (HA-Ag0,15).....</i>	<i>119</i>
<i>Figure V-6 : Micrographies MEB des poudres <math>Ag_3PO_4</math> synthétisées par les trois méthodes : (a) <math>Ag_3PO_4</math>L-L, (b) <math>Ag_3PO_4</math>L-S and (c) <math>Ag_3PO_4</math>S-S.....</i>	<i>120</i>
<i>Figure V-7 : Les images MEB des échantillons élaborés : (a) <math>Ag_3PO_4</math> /HAp-1, (b) <math>Ag_3PO_4</math> /HAp-2, et (c) <math>Ag_3PO_4</math> /HAp-3.....</i>	<i>121</i>
<i>Figure V-8 : Evolution du spectre UV-Visible d'une solution colorée contenant <math>Ag_3PO_4</math>L-L .....</i>	<i>122</i>
<i>Figure V-9 : Evolution du spectre UV-Visible d'une solution colorée contenant.....</i>	<i>123</i>
<i>Figure V-10 : Evolution du spectre UV-Visible d'une solution colorée contenant <math>Ag_3PO_4</math>S-S .....</i>	<i>125</i>
<i>Figure V-11 : Dégradation photocatalytique des colorants par les poudres synthétisées. ....</i>	<i>125</i>
<i>Figure V-12 : Dégradation photocatalytique de MB par les poudres composites. ....</i>	<i>127</i>
<i>Figure V-13 : Cinétique de dégradation du colorant MB, en présence des composites <math>Ag_3PO_4</math>/HAp 0.05, <math>Ag_3PO_4</math>/HAp0,1 et <math>Ag_3PO_4</math>/HAp0,15 .....</i>	<i>129</i>
<i>Figure V-14 : Constante de la vitesse de décoloration en fonction de la masse d'Ag dans le support <math>Ag_3PO_4</math>/HAp. ....</i>	<i>130</i>
<i>Figure V-15 : Schéma de la dégradation photocatalytique du colorant MB en présence d'<math>Ag_3PO_4</math>/HAp .....</i>	<i>130</i>
<i>Figure VI-1 : Résultats de tests microbiologiques sur souches E. coli et S. aureus .....</i>	<i>139</i>

## Liste des abréviations

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$  : *Phosphate d'argent*

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (L-L) : *Nanoparticules d'  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  élaborées par la méthode liquide-liquide*

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (L-S) : *Nanoparticules d'  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  élaborées par la méthode liquide-solide*

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (S-S) : *Nanoparticules d'  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  élaborées par la méthode solide-solide*

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$  : *Composite du système mixte d'  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$*

CR : *Rouge de Congo*

DRX : *Diffraction des rayons X*

FTIR : *Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier*

FWHM : *Largeur à mi-hauteur (Full width at half maximum)*

HAp : *Hydroxyapatite*

ICDD : *International center of diffraction data*

MB : *Bleu de méthylène*

MEB : *Microscope électronique à balayage*

MET : *Microscope électronique à transmission*

MO : *Orange de méthyle*

O-HAp-C : *Oxyhydroxyapatite légèrement carbonatée*

O-SiHAp : *oxyhydroxyapatite silicatée*

Si-HAp : *Hydroxyapatite silicatée*

TCP : *Phosphate tricalcium*

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

Depuis l'antiquité, l'homme essaie toujours d'allonger sa durée de vie, améliorer et développer sa manière de vivre. Pour ce fait, la recherche scientifique, plus particulièrement la recherche biomédicale, est toujours en constante progression afin d'améliorer non seulement la qualité de vie des individus mais aussi le confort des patients.

En fait, le remplacement des parties manquantes des organes lésés du corps humain et la réparation des fractures au niveau de l'os nécessitent un remodelage osseux qui reste dans certains cas insuffisant, d'où la nécessité d'apporter un matériau extérieure en quantité suffisante. L'hydroxyapatite (HAp), de formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , est parmi les principales biocéramiques utilisées en orthopédie et odontologie grâce à sa formule chimique très proche de celle de la phase minérale du tissu osseux. Cependant, la faible bioactivité de l'hydroxyapatite stœchiométrique ; due à sa faible résorbabilité dans le milieu physiologique; limite son utilisation pour le recouvrement des implants métalliques. La substitution de certains ions dans la structure apatitique semble jouer un rôle important pour améliorer d'avantage le comportement biologique de l'HAp substituée dans la matrice biologique et bien entendu sa bioactivité. Plusieurs substitutions ioniques au sein de la structure cristalline de l'HAp ont été reportés dans la littérature, telles que : Na, Mg, K, Sr, Zn, Ba, Cu, Al, Fe, F, Cl et Si. Ce dernier représente 0,05% de la masse corporelle et il joue un rôle important dans la solidité des tissus de l'organisme.

La synthèse et la caractérisation de matériaux à base d'hydroxyapatites silicatées (Si-HAp) a fait l'objet de plusieurs recherches pour mettre en évidence le rôle de silicium sur la repousse osseuse. Cependant, la voie de synthèse de ces matériaux n'étant pas toujours bien maîtrisée, les paramètres pouvant avoir des conséquences sur la réponse biologique ne sont pas isolés. C'est le cas par exemple de la présence de phases secondaires dans le matériau. Ainsi, il est primordial de pouvoir préparer des matériaux d'hydroxyapatites silicatées de composition contrôlée en silicium sans phase secondaire. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux présentés dans ce mémoire.

D'autre part, l'industrie de textile rejette dans la nature des grandes quantités d'eau polluée par des composés organiques, inorganiques et des colorants. L'élimination de ces derniers par un procédé efficace est alors nécessaire pour éviter tout risque de toxicité. De nouveaux procédés de traitement ont été développés au cours des dernières années parmi

lesquels les Techniques d'Oxydation Avancée (AOPs). L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO<sub>2</sub> et autres composés minéraux. La photocatalyse fait partie de ces techniques. C'est un procédé d'oxydation catalytique permettant entre autre la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse. Cependant le phosphate d'argent Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a déjà montré une activité photocatalytique plus élevée que d'autres photocatalyseurs sensibles à la lumière visible comme le BiVO<sub>4</sub> et le TiO<sub>2</sub> dopé à l'azote N. L'inconvénient majeur d'Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est qu'il peut facilement se réduire en argent métallique Ag sous irradiation par réaction avec les électrons photogénérés (e<sup>-</sup>). Par conséquent, l'e<sup>-</sup> ne peut pas réagir avec l'O<sub>2</sub> pour former le radical superoxyde nécessaire pour le processus d'AOPs. Pour résoudre ce problème, des composites d'Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (à base d'HAp) ont été développés pour limiter la photocorrosion du phosphate d'argent et augmenter d'avantage sa stabilité et sa performance.

En chirurgie orthopédique, les infections post-opératoires en sites osseux sont particulièrement délicates à éradiquer compte-tenu d'une invasion microbienne en profondeur dans le tissu, qui rend peu efficace tout traitement curatif. Bien que toutes les précautions soient prises pour éviter ces complications (asepsie du patient, stérilisation du bloc opératoire et des instruments...), elles ne permettent pas d'éliminer totalement le risque infectieux. Dans ce contexte, il apparaît primordial de mettre au point des solutions préventives permettant d'éviter la colonisation bactérienne à l'issue de l'acte chirurgical.

Une des voies les plus étudiées à l'heure actuelle est la fabrication de biomatériaux implantables possédant des propriétés antibactériennes intrinsèques, présentant ainsi l'avantage de lutter contre les bactéries directement à la source de l'infection. Le choix du matériau et de l'agent antibactérien apparaît alors crucial pour garantir à la fois une action efficace contre les micro-organismes et une innocuité vis-à-vis du corps humain. Concernant le matériau « support », les phosphates de calcium, et plus particulièrement les apatites nanocristallines biomimétiques, apparaissent comme des composés de choix dans ce domaine en raison de leur similitude avec le minéral osseux et de leur caractère potentiellement résorbable. C'est pourquoi, ils ont fait l'objet des travaux présentés dans ce travail de thèse. Sur la base d'une recherche bibliographique, notre attention s'est portée sur le cation d'argent Ag<sup>+</sup> en raison de son activité antimicrobienne à large spectre.

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres :

Le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique sur les biomatériaux, et plus particulièrement aux propriétés physicochimiques, voies de synthèse et domaines d'application de l'hydroxyapatite phosphocalcique HAp. La synthèse se focalise ensuite sur les voies d'élaboration des hydroxyapatites silicatées ainsi que les principales conséquences de l'introduction de Si dans la structure apatitique.

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres synthétisées. Le troisième chapitre mettra l'accent sur les résultats et les discussions de la synthèse et de la caractérisation des échantillons d'HAp pures, traitée à différentes températures, et d'HAp silicatées. Le quatrième chapitre traitera les effets structuraux de l'insertion de silicium dans la structure apatitique. Le cinquième chapitre présentera, dans un premier temps, l'activité photocatalytique des nanoparticules d'argent  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  synthétisés par différentes méthodes, puis dans un deuxième temps, l'activité photocatalytique des produits composites  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$ . Enfin, le 6<sup>ième</sup> chapitre est une étude préliminaire portant sur l'évaluation antimicrobienne des hydroxyapatites silicatées ainsi que les composites contenant l'argent comme agent antimicrobien.

**SYNTHESE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

### I.1. Généralités sur les biomatériaux:

Depuis l'antiquité, l'Homme a essayé de remplacer en partie ou en totalité les parties lésées de son corps : par exemple, on a retrouvé dans la bouche de Ramsès II, la plus ancienne forme de prothèse dentaire réalisée à partir de dent naturelle, préalablement traitée de façon à éviter le pourrissement, puis ligaturée, aux dents voisines du Pharaon, avec du fil d'or. Actuellement, les matériaux biologiques naturels, appelés greffes, proviennent soit du patient lui-même (autogreffe), soit d'un autre patient (allogreffe), soit d'un animal (hétérogreffe). Dans ces deux derniers cas, des traitements préalables de purification sont nécessaires afin d'éliminer tout risque de contamination ou de rejet. Les traitements envisageables sont la congélation, la stérilisation par rayonnement gamma, la lyophilisation ou le chauffage [1]. De plus, la rareté et l'insuffisance des échantillons disponibles et les grandes variabilités de comportement font que les matériaux naturels sont moins utilisés vis-à-vis des matériaux synthétiques.

Le terme « biomatériau » est polysémique. En 1986, lors de la première conférence de Chester (UK), les biomatériaux sont définis comme suit : « *matériaux non vivants utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques* ». En 1992, durant la deuxième conférence de Chester sur les biomatériaux, la définition de ces derniers est devenue plus précise : « *Matériaux destinées à interagir avec des systèmes biologiques pour évaluer, traiter, augmenter, ou remplacer tout tissu, organe ou fonction du corps* ». La notion de « biomatériau » est donc très vaste et regroupe plusieurs produits d'origine naturelle ou artificielle.

Quelle que soit alors la définition des biomatériaux, on peut les classer en 4 classes selon leur nature chimique : les métaux et alliages métalliques, les céramiques, les polymères et les matériaux d'origine naturelle [2]. Dans le domaine médical, l'utilisation des biomatériaux n'est possible qu'après 1860 quand le Dr Lister a pu les introduire dans la chirurgie antiseptique [3].

Dernièrement, les recherches scientifiques sur les biomatériaux sont en croissance continue et le vocabulaire de domaine a été enrichi par plusieurs termes : biofonctionnalité, bioactivité, biocompatibilité, biodégradabilité. D'une manière plus précise, les matériaux peuvent être classés en fonction de leur réactivité biologique vis-à-vis de l'organisme en :

biocompatibles ou biotolérés, bioinertes ou bioactifs, biorésorbables ou non-résorbables, ostéoconducteurs ou ostéoinducteurs.

Le choix d'un tel biomatériau pour n'importe quelle application est toujours une tâche délicate. Ce choix dépend, d'une part, des caractéristiques mécaniques, physico-chimiques et biologiques de l'implant et d'autre part de l'environnement biologique dans lequel il sera implanté. Le tableau I-1 montre les différents systèmes physiologiques susceptibles d'être suppléés, réparés ou assistés par un biomatériau et le tableau 2 regroupe les différentes classes des biomatériaux et leurs domaines d'application.

*Tableau I-1 : Systèmes physiologiques concernés par les biomatériaux*

<b>Système physiologique</b>	<b>Tissu ou organe</b>
<b>Système cardiovasculaire</b>	Vaisseaux sanguins (artères, veines, capillaires), sang
	Cœur (valves cardiaques, stimulateurs...)
	Circulation extracorporelle (dialyse rénale, oxygénateur...)
<b>Système squelettique</b>	Os : longs (tibia...), plats (crâne...), complexes (vertèbres...)
	Articulations (épaule, hanche, genou...)
	Cartilages (oreille, nez, articulations...)
<b>Système musculaire</b>	Muscles lisses (intestins...), striés (appareil locomoteur)
<b>Système nerveux</b>	Cerveau, moelle épinière, terminaisons nerveuses
	Organes des sens (oreille, œil, peau...)
<b>Système digestif</b>	Bouche (mâchoire, dents...)
	Tractus digestif (œsophage, estomac, intestins...)
	Foie (cirrhose...), pancréas (diabète...)
	Reins (insuffisance rénale, calculs...)
<b>Système tégumentaire</b>	Peau (brûlures, mélanomes...)

Selon leur composition, les biomatériaux (métaux, céramiques, polymères et composites) présentent des propriétés particulières. Les métaux sont souvent utilisés comme biomatériaux pour leurs bonnes propriétés mécaniques alors que les céramiques offrent une forte résistance à la corrosion même s'ils sont fragiles. En relation avec leur réactivité biologique dans le milieu physiologique, les biomatériaux peuvent être classés en trois grandes catégories : bioinertes, bioactifs et biorésorbables. Le tableau I-2 regroupe les différentes classes des biomatériaux ainsi que leurs domaines d'application.

## Synthèse bibliographique

**Tableau I-2: Les différentes classes des biomatériaux et leurs domaines d'application**

Groupe	Matériau	Domaine d'application
<b>Matériau d'origine naturelle</b>	Allogreffes	- Dons d'organes, de moelle.
	Hétérogreffes, xéno-greffes	- Greffes vasculaires, valves cardiaques, tendons, ligaments, substituts osseux.
	Os autogène	- Substituts osseux.
	Cellulose	- Système de libération (excipient), tampon hémostatique, oblitération d'anévrisme.
	Chitosane	- Biogels (cicatrisation et délivrance contrôlée de principes actifs)
	Collagène	- Remplacements tissulaires (tissus durs et mous), cornée, cicatrisation.
<b>Métaux</b>	Acide hyaluronique	- Protections oculaires (lubrifiant), fluide synovial.
	Corail	- Substituts osseux.
	Alliages chrome-cobalt	- Implants articulaires, implants dentaires, valves cardiaques.
	Titane Ti-6Al-V4	- Implants articulaires et dentaires, plaques et vis d'ostéosynthèse, pacemaker, élément de chirurgie reconstructive.
<b>Métaux</b>	Acier inoxydable 316L	- Pacemaker (électrodes), plaques et vis d'ostéosynthèse, agrafes diverses, implants articulaires.
	Alliages nickel-chrome et nickel-titane	- Réparation dentaire.
	Polyuréthane (PU)	- Urologie, implants mammaires, valves cardiaques, pacemaker (isolant).
<b>Polymères</b>	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 tétraphthalate (PET)	- Implants vasculaires, ligaments, chirurgie du tube digestif.
<b>Verres et céramiques</b>	Polytétrafluoroéthylène	- Implants vasculaires, chirurgie faciale, régénération tissulaire guidée.
	Polyester	- Sutures, implants vasculaires.
	Phosphates de calcium	- Implants orthopédiques, ciments, support de médicaments implantables, chirurgie maxillofaciale, comblement osseux.
	Alumine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Prothèses articulaires, ongles, têtes et cotyles pour prothèses de hanches, osselets de l'oreille moyenne, pacemaker (isolant).
<b>Verres et céramiques</b>	Zircone ZrO <sub>2</sub>	- 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.
<b>Autres</b>	Carbone	Valves cardiaques, ligaments.

### **I.1.1. Les matériaux bioinertes**

Les premières études sur les matériaux pour des applications médicales ont été conçues pour trouver des composants qui sont mécaniquement forts et chimiquement inertes. Pour cette raison, les premiers biomatériaux, qui ont été introduits dans les années 20, étaient des alliages métalliques, tels que Stellite (un alliage d'acier à haute teneur en chrome et en cobalt), acier inoxydable 18-8 et Vitallium [2].

A la fin de la deuxième guerre mondiale, beaucoup d'anciens combattants nécessitaient une intervention chirurgicale et l'utilisation des nouveaux biomatériaux est alors nécessaire. Les nouveaux matériaux durables et inertes, initialement développés pour applications militaires, étaient devenus disponibles [2].

Les premiers implants utilisés ont pour objectif de remplacer l'organe endommagé sans rejet. En conséquence, même si aucun matériau n'est complètement inerte en milieu biologique, les matières premières des biomatériaux inertes ont été choisies de façon à éviter toute réaction toxique et minimiser, que possible, la formation d'une capsule fibreuse non adhérente à l'interface avec le tissu hôte [4]. Aujourd'hui, différents types de biomatériaux sont utilisés à savoir les alliages métalliques, les céramiques : zircon et l'alumine et les polymères tels que : le polyéthylène de poids moléculaire ultra élevé (UHMWPE : ultra-high molecular weight polyethylene) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA: polymethylmethacrylate). Ces matériaux ont été choisis essentiellement en raison de leurs propriétés mécaniques, par exemple, Polyéthylène de masse molaire très élevé (UHMWPE) est résistant à l'usure et possède des propriétés autolubrifiantes.

### **I.1.2. Les matériaux bioactifs**

La « deuxième génération » des biomatériaux est née à la fin des années 60 quand le Professeur L.L. Hench propose un nouveau groupe des verres capables de se lier avec le tissu osseux appelé « bioverres » [5]. L'étude de ces nouveaux matériaux découlait d'une demande spécifique : un matériau qui pourrait survivre à l'exposition du corps humain sans aucun effet indésirable. En effet, à cette époque, le problème de rejet est toujours présent. C'est pour cette raison que le Professeur Hench a commencé d'étudier de nouveaux matériaux pour les applications médicales en se basant sur l'hypothèse suivante :

*« Le corps humain rejette des matériaux métalliques et polymériques en formant un tissu cicatriciel. Les tissus osseux vivants sont constitués d'un composé de phosphate de calcium hydraté, hydroxyapatite HAp, et ne contiennent pas ces matières. Par conséquent, si un matériau est capable de former une couche d'HAp in vivo, il ne peut pas être rejeté par le corps. »*

Les biomatériaux de « deuxième génération », nommés encore « les biomatériaux actifs », ont la capacité de se lier avec le tissu hôte du corps humain. Lorsqu'un verre bioactif est implanté dans le milieu biologique, il induit la formation d'une couche superficielle de carbonate-hydroxyapatite CHAp et par conséquent le corps humain ne considère pas l'implant comme un corps étranger. Les biomatériaux actifs ne sont pas couverts par des capsules fibreuses (comme le cas des matériaux bioinertes), mais leur surface adhère directement au nouveau tissu hôte. Il en résulte alors une forte adhérence entre le matériau implanté et le tissu vivant et réduire d'avantage les problèmes liés au rejet et aux micromouvements rencontrés chez les matériaux inertes. Ce mécanisme est connu par « la fixation bioactive » [6]. Après quelque mois, la liaison entre le matériau bioactif et l'os devient très forte. Notons aussi que certains bioactifs spécifiques ont la capacité de faire des liaisons avec le collagène et tissus mous [6].

### **I.1.3. Les matériaux biorésorbables**

Les matériaux biorésorbables sont des matériaux qui, une fois dans le corps, se dissolvent dans le milieu physiologique et sont ensuite remplacés par le tissu (par exemple le tissu osseux) [7]. Ces matériaux sont la solution optimale pour produire des implants osseux de haute performance [2], car ils peuvent se remplacer par les tissus vivants après l'implantation. Ils sont utilisés dans les applications de libération contrôlée des médicaments ou dans les structures implantables biodégradables, comme par exemple dans les sutures.

Le principal problème lié aux biomatériaux résorbables est leurs performances mécaniques au cours de la période de substitution. En outre, le taux de résorption osseuse et le taux de formation de tissu hôte doivent se correspondre. La vitesse de dissolution du matériau biorésorbable pourrait être améliorée par l'ajout d'un élément dopant ou par l'ajustement de la taille et la forme du dispositif biorésorbable [7]. En outre, les substances rejetées par le biomatériau lors de sa dissolution doivent être acceptées par le corps humain. Pour résoudre ce problème, les matériaux biodégradables sont dopés par des substances pouvant induire une

stimulation génétique [8], [9]. De cette façon la guérison naturelle des tissus peut être favorisée.

**Tableau I-3 : Classification des matériaux de substitution osseuse [10]–[12]**

Génération*	Type de matériau	Exemples	Attachement tissu /implant
1 <sup>ère</sup> génération*	Matériaux inertes**	Alliage de titane (TA6V), alliage de Cr-Co-Mo, alumine (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), zircon (ZrO <sub>2</sub> ), polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polyéthylène (PE)	« Fixation morphologique » : formation d'une capsule fibreuse non adhérente
2 <sup>ème</sup> génération*	Matériaux bioactifs**	hydroxyapatite (HAp), bioverres, vitrocéramiques, vitrocéramique Apatite/Wollastonite (A/W), composites, bioverre renforcé avec des fibres d'acier inox, mélanges polyéthylène (PE)-HAp	« fixation bioactive » : formation de liaisons chimiques à l'interface implant/tissu
	Matériaux biorésorbables**	<u>Céramiques phosphocalciques</u> : Phosphate tricalcique β (β-TCP), phosphate de calcium carbonaté, céramiques phosphocalciques biphasiques, <u>Matériaux à base de polymère</u> : Origine synthétique : acide polylactique (PLA), acide polyglycolique (PGA) <u>Origine biologique</u> : Allogreffe de matrice osseuse déminéralisée (DBM) seule ou intégrée sur différents supports (lécithine, gélatine, hydrogel, glycérol, amidon, collagène, hyaluronate de sodium. <u>Matériaux hybrides</u> composés à la fois de phosphate de calcium et de collagène ou de DBM	absence de fixation : remplacement progressif par du tissu régénéré
3 <sup>ème</sup> génération*	Matériaux ostéoinducteurs*	Biomatériaux du génie tissulaire, biomatériaux intelligents, biomatériaux biomimétiques : matériaux céramiques et matériaux polymériques.	Fixation cellulaire

\*[10], \*\*[11], [12]

Certains biomatériaux résorbables sont actuellement utilisés dans les applications médicales à savoir : l'acide poly-lactique et l'acide poly-glycolique qui sont utilisés pour les sutures [2]. Ces matériaux sont capables de résister pendant un certain temps puis métabolisés en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Certains matériaux céramiques, tel que le phosphate tricalcique TCP, peuvent être résorbables s'ils sont utilisés dans un dispositif poreux ou sous forme particulière [13].

Cependant, ces matières ne peuvent pas subir des contraintes mécaniques élevées durant la phase de résorption. Une classification des biomatériaux est détaillée au tableau I-3.

## **I.2. Les biomatériaux céramiques**

Une famille très importante pour la médecine est celle des matériaux biocéramiques. Leur variété de structures, de compositions, de propriétés de surface et de porosité permettent une large gamme d'utilisations en dépit de leurs propriétés mécaniques souvent faibles. Selon leurs réactivité vis-à-vis du corps humain, les biocéramiques peuvent être classées en 3 catégories : bioinertes, bioactives en surface et biorésorbables [12], [14].

### **I.2.1. Les biocéramiques inertes**

Ces céramiques sont peu solubles dans le milieu physiologique et par conséquent stables dans le temps. La liaison développée entre le substitut et le tissu osseux se fait par accroche mécanique via une fine capsule fibreuse située autour de l'implant. Parmi les céramiques bioinertes on compte l'alumine et la zircone qui sont utilisées pour les prothèses de hanche en raison de leur faible coefficient de frottement, mais aussi pour les implants dentaires.

### **I.2.2. Les biocéramiques bioactifs en surface**

Le caractère bioactif de ces matériaux est dû en partie à leur faible solubilité. Cette catégorie de biomatériaux est capable d'activer la réparation tissulaire. Le contact de biomatériau avec l'organisme est intime et assuré par une interface fonctionnelle et une fixation bioactive. Les principaux matériaux de cette catégorie sont l'hydroxyapatite HAp et les bioverres. Le problème majeur des bioverres est leur mauvaise tenue mécanique qui limite leur utilisation. Les bioverres sont utilisés pour la fabrication de disques vertébraux et en implantologie dentaire. On rencontre également des vitrocéramiques greffées parmi les implants osseux [15].

### **I.2.3. Les biocéramiques biorésorbables**

Ces matériaux présentent une solubilité très importante et leur dégradation dans le milieu biologique est très importante. Le phosphate tricalcique (TCP) est le matériau biorésorbable le plus connu et utilisé. Cependant, à cause de sa résorbabilité très importante, il est souvent associé à un autre matériau, l'hydroxyapatite.

Leur fonction est de régénérer les tissus osseux et d'assurer une fonction mécanique en comblant le défaut osseux. La fixation de l'implant à la matrice se fait naturellement, mais elle nécessite une certaine porosité de plusieurs centaines de microns ( $\mu\text{m}$ ) afin d'engendrer la vascularisation. La cinétique de résorption de ces matériaux doit être voisine de la cinétique d'ossification.

### **I.3. Les phosphates de calcium**

Les phosphates de calcium constituent une grande famille des composés. Ils présentent plusieurs compositions chimiques et des structures cristallines variées [16]. Ces composés correspondent soit à des phases cristallines bien identifiées soit à des phases amorphes. Ils peuvent être sous forme d'hydrate, d'hydroxyde ou d'anhydre. Le tableau I-4 regroupe les différents composés de phosphates de calcium ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

Grâce à ses propriétés physico-chimiques intéressantes, (biocompatibilité, bioactivité, capacité d'adsorption et l'échange ionique) l'HAp de rapport atomique Ca/P= 1,67 est parmi les phosphates de calcium largement étudiés en tant que : biomatériau le plus adéquat pour la construction du tissu osseux artificiels, comme électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide SOFC [17], ainsi comme matrice de conditionnement pour stabiliser les déchets radioactifs [18], ou encore comme dépolluant des eaux ou des sols contaminés par les métaux lourds [19]. Les différentes applications de l'HAp seront développées par la suite.

Tableau I-4 : Classification des phosphates de calcium [16], [20]–[23]

Nom et formule chimique	Abréviation	Température d'obtention	Rapport Ca/P	Structure cristallographique (groupe d'espace)	Solubilité à 25°C pK <sub>s</sub>	Domaine de stabilité pH*
<b>Phosphate monocalcique anhydre</b> Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	MCPA	Basse température	0,50	Triclinique (P-1)	1,14	[a]
<b>Phosphate monocalcique hydraté</b> Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	MCPM	Basse température	0,50	Triclinique (P-1)	1,14	0.0-2.0
<b>Phosphate dicalcique anhydre (monétite)</b> CaHPO <sub>4</sub>	DCPA	Basse température	1,00	Triclinique (P-1)	6,9	[a]
<b>Phosphate dicalcique hydraté (brushite)</b> CaHPO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	DCPD	Basse température	1,00	Monoclinique (Ia)	6,59	2.0-6.0
<b>Pyrophosphate de calcium α, β ou γ</b> Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	CPP	Haute température	1,00	Quadratique (P4 <sub>1</sub> ) [24]	-	-
<b>Phosphate octocalcique triclinique</b> Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 5H <sub>2</sub> O	OCPt	Basse température	1,33	Triclinique (P1)	96,6	5.5-7.0
<b>Phosphate octocalcique apatitique</b> Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3,5</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2,5</sub> (OH) <sub>0,5</sub>	OCPa	Basse température	1,33	Hexagonale	-	-
<b>Phosphate octocalcique amorphe</b> Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , nH <sub>2</sub> O	OCPam	Basse température	1,33	Amorphe	-	-
<b>Phosphate tricalcique α ou β</b> Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(α,β) TCP	Haute température	1,50	α : Monoclinique (P2 <sub>1/a</sub> ) β : Rhomboédrique (R3c)	25,5 29,9	[b] [b]
<b>Phosphate tricalcique amorphe</b> Ca <sub>9</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> , nH <sub>2</sub> O	ACP	Basse température	1,50	Amorphe	-	≈5-12 [c]
<b>Phosphate tricalcique apatitique</b> Ca <sub>9</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (HPO <sub>4</sub> )(OH)	TCPa	Basse température	1,50	Hexagonale	-	-
<b>Hydroxyapatite stœchiométrique</b> Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	HAP	Basse et haute température	1,67	Monoclinique (P2 <sub>1/b</sub> ) ou Hexagonale (P6 <sub>3/m</sub> )	≈85,1	6.5-9.5
<b>Hydroxyapatite déficiente</b> (0 < x < 1) Ca <sub>10-x</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-x</sub> (OH) <sub>2-x</sub> [d]	CDHA	Basse température	1,5-1,67	Hexagonale (P6 <sub>3/m</sub> )	116,8	9.5-12
<b>Oxyapatite</b> Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	OXA	Haute température	1,67	Hexagonale	-	-
<b>Phosphate tétracalcique</b>	TTCP	Haute température	2	Monoclinique (P2 <sub>1</sub> )	38-44	[b]

\*domaine de stabilité du pH dans une solution aqueuse à 25°C.

[a] stable au-dessus de 100°C

[b] ce composé ne se précipite pas à partir d'une solution aqueuse

[c] Toujours métastable

[d] Dans le cas x=1 (la condition aux limites avec Ca/P=1,5), la formule chimique de CDHA est comme suit : Ca<sub>9</sub>(HPO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(OH).

### I.3.1. L'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HA) phosphocalcique ; de formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; fait partie de la famille des apatites de formule chimique générale:  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$  dont Me représente un cation divalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  .....),  $\text{XO}_4$  un anion trivalent ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$  ...) et Y un anion ou groupement ionique monovalent ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$  ...). Selon le rapport molaire Ca/P dans la structure apatitique, La composition chimique de l'HAp peut varier. Une HAp ayant un rapport atomique Ca/P de l'ordre de 1,67 est dite stœchiométrique alors que les autres apatites ( $1,5 < \text{Ca/P} < 1,67$ ) sont appelées apatites déficientes. Toutes les apatites sont souvent caractérisées par leur rapport atomique Ca/P qui traduit l'écart de composition par rapport à une hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique de référence  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . L'HAp stœchiométrique n'a aucun intérêt dans le domaine biomédical puisque la phase minérale de l'os présente une HAp non stœchiométrique avec de nombreuses substitutions d'ions dans le réseau cristallin.

L'HAp mérite une grande attention en raison de sa composition chimique très proche de celle de la phase minérale des apatites biologiques naturelles ainsi que sa grande capacité de se lier chimiquement au tissu osseux. La structure de l'HAp est hautement cristalline, mais elle présente une résorbabilité et solubilité faible dans l'organisme humain.

L'HAp stœchiométrique est le sel de phosphate de calcium le plus stable à des conditions de température ambiante et de pH entre 4 et 12 [25]. Cette dernière (HAp stœchiométrique) présente plusieurs possibilités de substitutions dans sa structure, en particulier celle des ions phosphates par des ions carbonates. Cette substitution offre à la structure apatitique certaines particularités : fragilisation et importante réactivité à l'attaque d'acide [26].

En revanche, l'HAp biologique (souvent une HAp carbonatée), existant principalement dans les os et les dents, contient pas mal d'impuretés telles que : le groupe carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), fluor ( $\text{F}^-$ ) et le chlorure ( $\text{Cl}^-$ ). D'autres éléments sont présents à l'état de trace, comme le baryum ( $\text{Ba}^{2+}$ ), le strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ) et le plomb ( $\text{Pb}^{2+}$ ).

Une étude comparative entre l'hydroxyapatite synthétique et naturelle est présentée au tableau I-5. L'HAp biologique, souvent déficiente en calcium, présente toujours des groupes carbonates dans sa structure. Deux types de substitution de groupe carbonate sont possibles:

(type 1) substitution directe des ions hydroxyle  $\text{OH}^-$  par ceux de carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  (deux ions hydroxyles seront substitués par un sel ion de carbonate). En raison de compensation de charge, le groupe tétraèdre  $\text{PO}_4^{3-}$  est substitué par les ions carbonates (type 2). Ces substitutions peuvent provoquer plusieurs changements, c-à-d paramètres de la maille, cristallinité, symétrie cristalline, stabilité thermique, morphologie, solubilité et des caractéristiques physicochimiques et biologiques.

*Tableau I-5 : Etude comparative entre l'HAp biologique et synthétique (% en poids) [27].*

	<b>Ca/P</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>
<b>HAp biologique</b>	1.65	24.5	11.5	0.7	0.03	0.55	5.8
<b>HAp synthétique</b>	1.67	39.6	18.5	traces	traces	traces	-

### **I.3.1.1. Structure cristalline de l'HAp :**

L'hydroxyapatite (HAp) est une forme naturelle d'apatite de calcium. Elle appartient au groupe des orthophosphates de calcium. La formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  représente la maille élémentaire de l'hydroxyapatite synthétique [28]. L'HAp stœchiométrique a un rapport atomique Ca/P idéal de l'ordre de 1,67 (10/6). Elle se cristallise souvent sous la forme hexagonale [29]–[32] de groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{m}$  [33], [34] (N° 176) est rarement sous la forme monoclinique (N°14) [35], [36]. Leventouri et all [35] ont montré, de point de vue thermodynamique, que la forme monoclinique de l'HAp stœchiométrique est plus stable que la forme hexagonale, mais jusqu'à présent aucune étude n'a prouvé sa présence dans les tissus calcifiés. Les valeurs des paramètres cristallographiques de maille a, c et  $\beta$  ainsi que le groupe d'espace pour différents auteurs sont rapportés au tableau **I-6**.

**Tableau I-6 : Les paramètres de maille et groupe d'espace de l'HAp selon différents auteurs.**

Système cristallographique	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Réf
Hexagonal	9,418(±0,003)	9,418(±0,003)	6,883(±0,003)	-	[37]
Hexagonal	9,421	9,421	6,884	P63/m	[30], [38]
Hexagonal	9,432	9,432	6,881	P63/m	[29], [32]
Monoclinique	9.4214	2 a	6.8814	P21/b	[33]
Monoclinique	9,4224	2 a	6,8825	P21/b	[39]

L'hydroxyapatite (HAp) est constituée principalement d'un squelette formé par deux couches de tétraèdres des ions phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) dans lesquelles ils forment des arrangements hexagonaux [40] (figure I-2) situés à  $z = 1/4$  et  $z = 3/4$ , ayant 2 atomes d'oxygène dans le plan horizontal et les 2 autres situés sur une parallèle à l'axe c. Cet empilement de groupements phosphates fait apparaître deux genres de tunnels notés I et II, parallèles à l'axe Oz (plan 001) :

- **Les tunnels de genre I :** Ils ont un diamètre d'environ 2,5 Å et ils sont occupés par les cations de calcium  $\text{Ca}^{2+}$  notés Ca(I). Les sites de ces cations, au nombre de 4 par maille, ont une symétrie  $C_h$  et sont placés sur les axes ternaires de la structure apatitique et sont entourés de neuf atomes d'oxygène appartenant au groupement ( $\text{PO}_4$ ), soit une coordinance de 9.
- **Les tunnels de genre II :** Ils ont un diamètre entre 3 et 4,5 Å. Ils contiennent le reste des cations  $\text{Ca}^{2+}$  notés Ca(II), soit 6 atomes par maille. Les sites de ces cations présentent une symétrie de type Cs. Ce type de tunnels, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau d'ordre 6, forment des triangles équilatéraux à des côtes  $z = 1/4$  et  $3/4$  décalés de  $60^\circ$  autour de l'axe c de la maille hexagonale. Les cations de calcium Ca (II) sont entourés par six atomes d'oxygène des tétraèdres  $\text{PO}_4$  et un hydroxyle OH, soit une coordinance de 7.

La figure I-1 représente les environnements des sites Ca(I) et Ca(II). Le site Ca(I) est en coordination de 9 (figure I.1.a) : 3  $\text{PO}_4$  approchent une arête (2 atomes d'oxygène) et 3  $\text{PO}_4$  approchent un sommet (1 seul atome d'oxygène). Le site Ca(II) est en coordination 7 (pseudo

bipyramide à base pentagonale) : 1  $\text{PO}_4$  approche une arête, 4  $\text{PO}_4$  approchent un sommet et 1 hydroxyle (OH) est dans le voisinage immédiat (figure I-1.b).

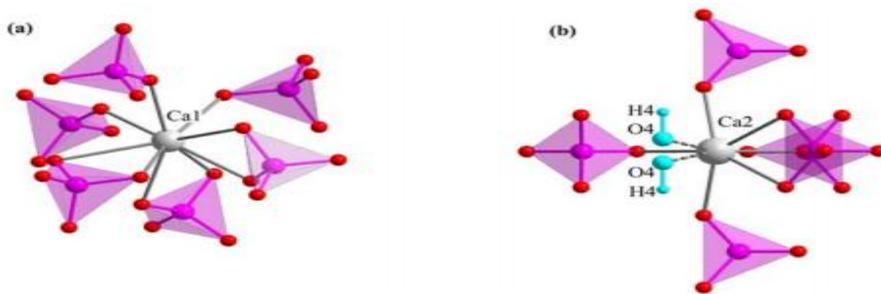


Figure I-1 : Environnement des atomes de calcium site Ca(I)(a) et site Ca(II) (b) dans la structure de l'HA [41]

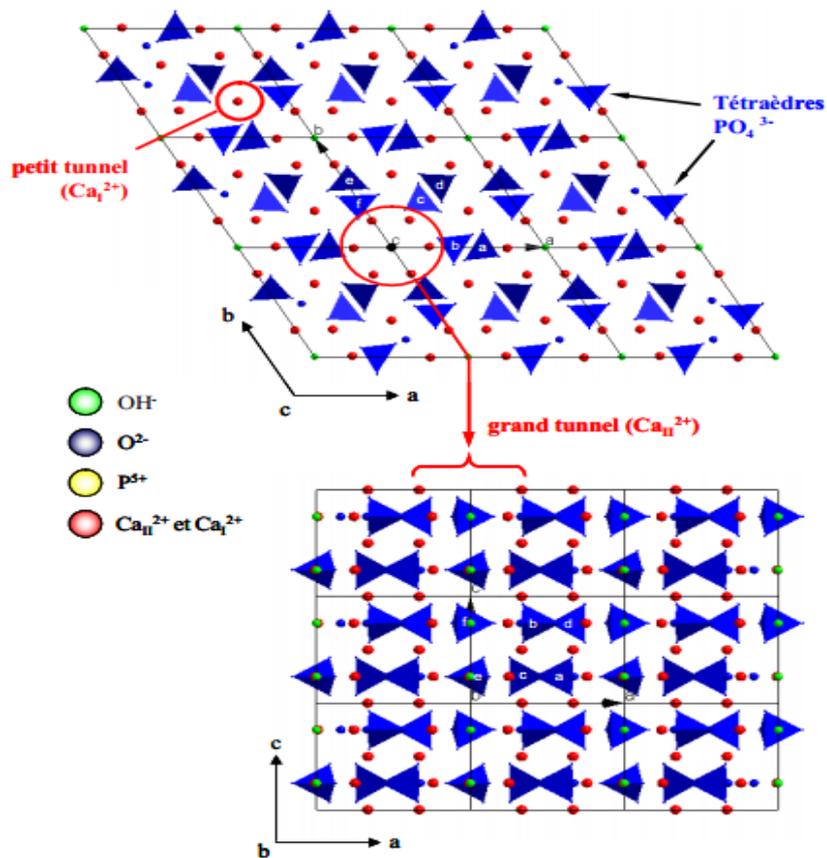
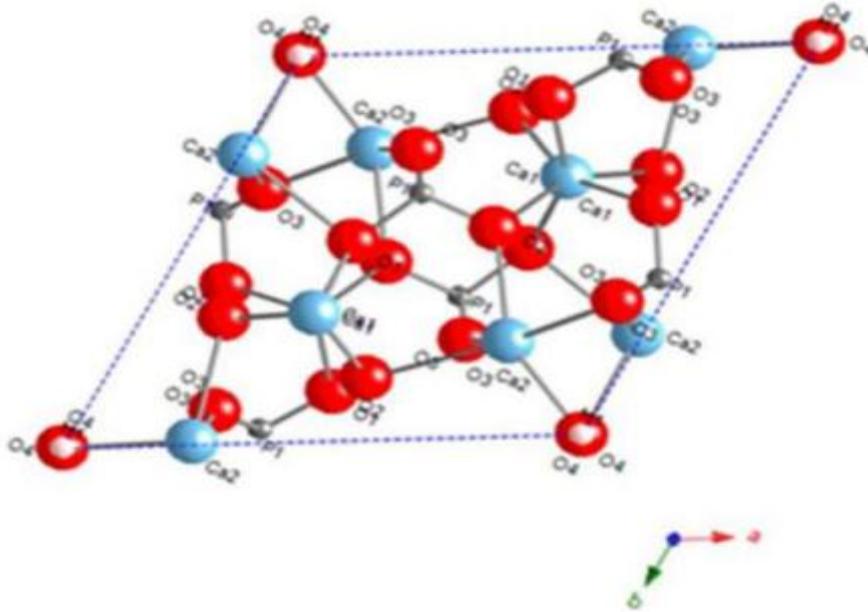


Figure I-2 : Projection de la structure de l'hydroxyapatite selon les plans (001) et (010)



*Figure I-3 : Schéma représentant la structure cristalline de l'HAp selon l'axe c [42]*

La structure cristalline de l'hydroxyapatite présente plusieurs tunnels (Type I et Type II), ce qui lui confère une propriété d'échange ionique (substitution) que ce soit sur le site de calcium que sur le site du phosphore ou hydroxyle. Les différentes possibilités de substitutions seront traitées ultérieurement.

- **Position des atomes de calcium dans la structure de l'HAp :**

Quatre atomes occupent la position Ca(I) dont deux sont à la position  $z = 0$  et les autres à  $z = 0,5$ . Ils forment ainsi les colonnes parallèles à  $c$ , respectivement en  $x = 1/3, y = 2/3$  et  $x=2/3, y = 1/3$ . Les six autres atomes occupent la position Ca(II) avec trois d'entre eux formant un triangle à  $z = 1/4$  et les autres en  $z = 3/4$ .

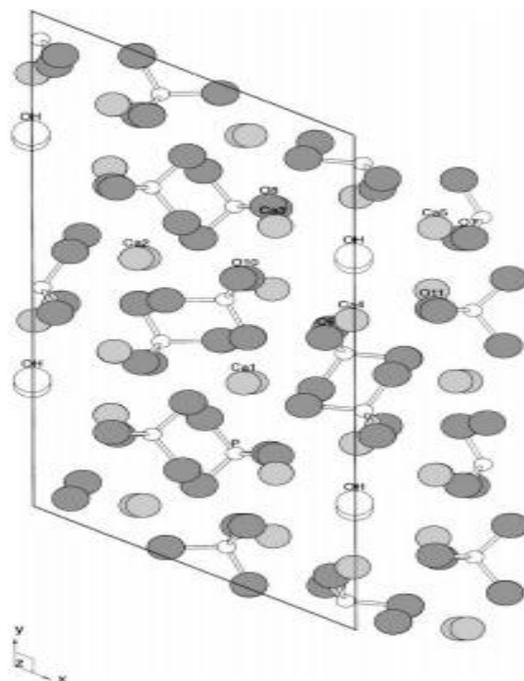
- **Positions des hydroxydes :**

Ils sont disposés selon une colonne sur l'axe parallèle à  $c$  en  $x=0, y=0$  et  $z=1/4$  et  $z=3/4$ .

- **Positions des ions phosphates:**

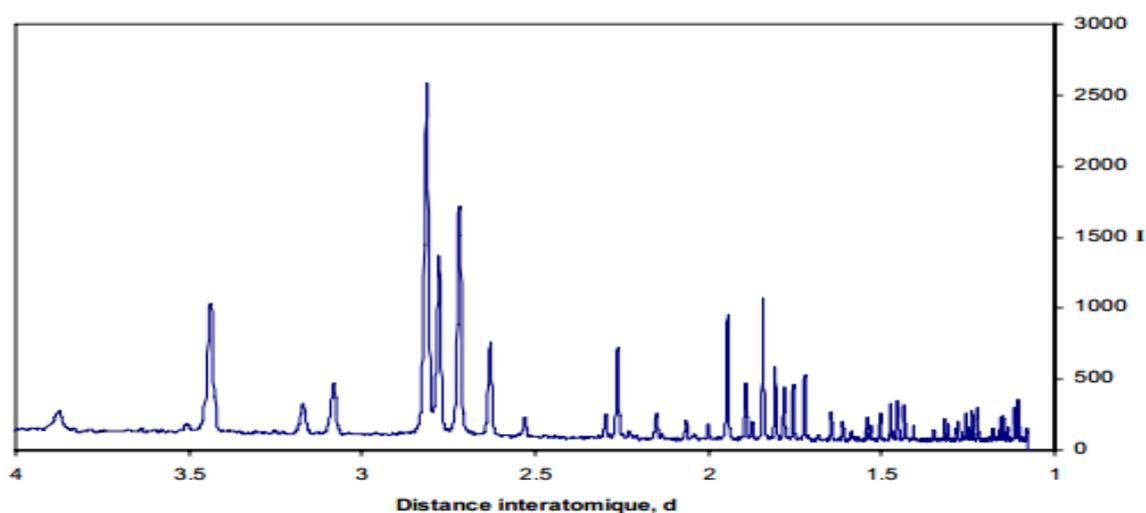
Ils se trouvent sur un tétraèdre du niveau  $z = 1/4$  au niveau  $z = 3/4$ . C'est ce motif qui donne sa stabilité à l'apatite. La grande réactivité chimique des apatites découle de la présence de canaux colinéaires à l'axe  $c$ . En effet, il est possible d'envisager le remplacement partiel ou total de l'anion situé dans le tunnel par d'autres anions tels que le chlore, le fluor... afin d'aboutir par exemple à des chloro- ou fluoroapatites.

L'hydroxyapatite sous forme monoclinique, rarement étudié, présente une structure cristallologique très proche de celle de l'HAp sous forme hexagonale. La figure I.4 présente la structure cristalline de l'HAp sous forme monoclinique. Les cercles gris clair indiquent le calcium ; cercles gris l'oxygène ; cercles ouverts l'hydroxyle et les petits cercles ouverts le phosphore.



**Figure I-4 : Projection d'une hydroxyapatite monoclinique sur le plan (001). [39]**

Le diagramme de DRX de l'hydroxyapatite sur poudre est reporté sur la figure I.5. Les distances interatomiques et les intensités des principales raies sont répertoriés dans le tableau I-7.

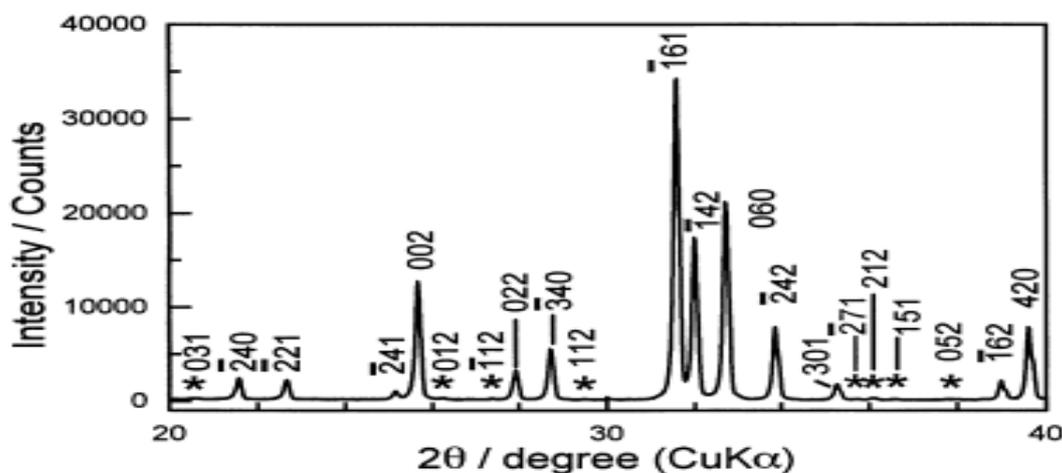


**Figure I-5 : Diagramme de diffraction des rayons X typique de l'hydroxyapatite**

**Tableau I-7 : Distances interréticulaires et intensités des principales raies de DRX de l'HAp [ICDD-09-432]**

D théorique (Å)	Angle de diffraction (2θ)	I/I <sub>0</sub>	h k l
3,44	-	40	0 0 2
2,81	37,12	100	2 1 1
2,78	37,55	60	1 1 2
2,72	38,40	60	3 0 0
2,63	39,76	25	2 0 2
2,26	46,62	20	3 1 0
1,94	54,94	30	2 2 2
1,84	58,20	40	2 1 3

La figure I-6 montre le diagramme de DRX sur poudre de l'HAp stœchiométrique cristallisée sous la forme monoclinique. Les pics de réflexion marqués par une étoile apparaissent seulement pour la forme monoclinique et les indices de Miller sont indiqués selon le système monoclinique de l'hydroxyapatite stœchiométrique.



**Figure I-6 : Spectre de DRX d'une HAp stœchiométrique monoclinique (Ca/P = 5/3) [43]**

Le spectre infrarouge de l'HAp est rapporté sur la figure I-7. Les bandes d'absorption IR des groupes chimiques de l'HAp sont présentées au tableau I-8.

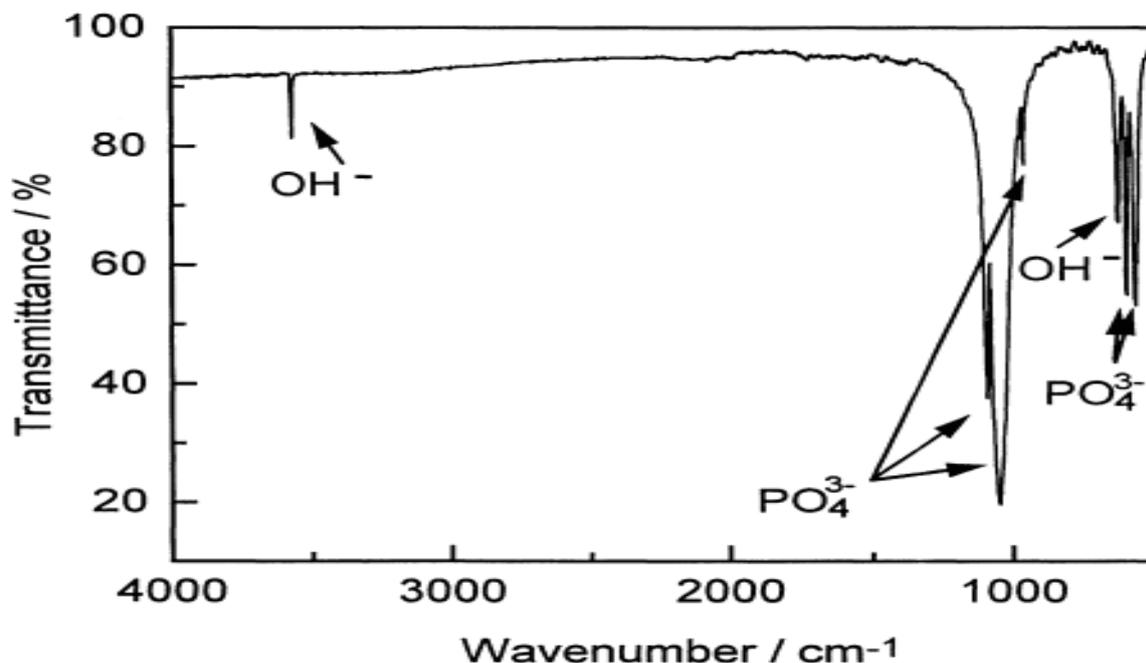


Figure I-7 : Le spectre infrarouge typique d'une hydroxyapatite stœchiométrique [43]

Tableau I-8 : Les bandes d'absorption IR de l'hydroxyapatite

Groupe chimique	Nombre d'ondes (cm-1)	Attribution
OH <sup>-</sup>	3573 [44], 3570 [45], 3569 [46]	Elongation (νs) OH <sup>-</sup>
	Entre 1092-1048 [44]	Déformation de OH <sup>-</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Entre 950-1100 [45]	Elongation (ν3) antisymétrique de la liaison P-O triplement dégénérée
	963 [44], 962 [46]	Elongation (ν1) symétrique de la liaison P-O non dégénérée
	571 et 603 [44]	Flexion (ν4) de la liaison O-P-O triplement dégénérée
	565 [45]	
	474[20]	Flexion (ν2) de la liaison O-P-O doublement dégénérée

La structure cristalline, le taux de cristallinité et la taille des cristallites sont influencés par la méthode avec laquelle l'hydroxyapatite est synthétisée. Au cours de la synthèse, il

fallait contrôler plusieurs paramètres techniques tels que : la température du milieu, le potentiel hydrogène pH, la concentration, la pureté et la qualité des réactifs. Nombreux auteurs ont pu synthétiser l'HAp pure et substituée en utilisant plusieurs méthodes de synthèse ainsi qu'à partir de différents précurseurs des ions de base (calcium et phosphore).

### **I.3.1.2. Voies de synthèse**

Ils existent plusieurs voies pour la synthèse de l'hydroxyapatite, nous citons ici les principales méthodes: la méthode par voie sèche (réactions à l'état solide) [47] et les méthodes par la voie humide. Ces dernières peuvent se diviser en trois groupes principaux : la précipitation ou co-précipitation, la méthode hydrothermale et la voie sol-gel. Parmi ces méthodes, la technique de précipitation est la voie la plus prometteuse pour l'élaboration des nanoparticules d'apatites [48], [49]. En plus, la taille de particules précipitées peut être contrôlée en maîtrisant le pH et la température de synthèse [50]. Ils existent aussi d'autres techniques alternatives de synthèse à savoir : pyrolyse spray [51], irradiation sous micro-onde [52] et la technique d'émulsion (ou microémulsion) [53]. Chaque méthode est choisie selon le domaine d'application.

#### **a)- Synthèse à l'état solide**

Le principe de cette technique consiste à porter les réactifs solides en quantités stœchiométriques à des hautes températures généralement entre 900 et 1000°C [54]. Les précurseurs peuvent être un mélange des carbonates de calcium et de TCP ou de TCP et de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [55]. Tromel et al [56], [57] ont montré que la formation de l'HAp (à partir de phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  + tétracalcique  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  et  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et oxyde de calcium  $\text{CaO}$ ) se fait vers 1050°C sous atmosphère humide.

Généralement, cette technique donne des produits stœchiométriques bien cristallisés mais exigent des températures de calcination assez importantes.

#### **b)- Synthèse par voie aqueuse : co-précipitation et neutralisation**

Il existe deux méthodes de synthèse par voie aqueuse : la double décomposition (co-précipitation) et la neutralisation.

Le principe général de la co-précipitation est d'ajouter goutte à goutte un réactif en phase aqueuse à un autre réactif aussi en phase aqueuse. Le mélange est maintenu au pH

voulu à l'aide d'une base (souvent l'ammoniaque) et sous agitation à une température comprise généralement entre 25°C et 100°C pendant un temps entre 5h et 24h. Cette méthode, appelée encore double décomposition, est largement employée pour la synthèse de l'HAp grâce à la simplicité de sa mise en œuvre et elle permet aussi d'obtenir un rendement élevé et des poudres de haute pureté [58]. Mais, l'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle demande beaucoup du temps. En effet, le nombre de paramètres à contrôler pour cette méthode avec précision est plus important que pour les autres (pH, vitesse d'ajout, température de synthèse, réactifs de départ, vitesse d'agitation, temps de maturations...). L'impact de ces paramètres sur les propriétés physico-chimiques des poudres sera développé ultérieurement (propriétés physicochimiques de l'HAp).

Avec cette technique de synthèse les particules obtenues sont souvent plus fines et les surfaces spécifiques plus élevées que celles obtenues pour une synthèse par méthode sèche qui nécessite des températures élevées [59].

La deuxième méthode largement utilisée en voie humide est la neutralisation. Le principe de cette méthode est de neutraliser une solution d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (lait de chaux) en y ajoutant une solution d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [60], [61]. L'avantage de cette technique est qu'elle ne génère que de l'eau en fin de réaction ce qui dispense du lavage du produit final.



### c)- Synthèse par voie hydrothermale

Le principe de la synthèse hydrothermale consiste à chauffer au-dessus de 100 °C, un mélange de réactifs en solution sous une pression suffisamment haute > (1atm) permettant une élévation de la température tout en empêchant l'eau de s'évaporer. L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir des poudres fines d'HAp avec une bonne cristallinité. Cette méthode présente aussi de nombreux avantages notamment sa maniabilité à température basse, mais elle demande beaucoup du temps à cause de la cinétique de réaction faible [62].

La variété des précurseurs utilisés dans cette méthode est assez importante : pour les précurseurs calciums on retrouve ceux utilisés classiquement pour la méthode de co-précipitation  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  [63], [64] et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [59], [65] mais également des précurseurs moins usuels à savoir  $\text{CaCO}_3$  [66] ou un mélange de précurseurs phosphate et calcium :

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  ou  $\text{CaHPO}_4$  qui jouent le rôle de source de calcium et de phosphore. Il est aussi fait mention de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  [67] qui présente le désavantage d'avoir pour contre ion un cation possiblement insérable dans la structure apatite et qui peut avoir une influence intrinsèque sur les propriétés acido-basiques du matériau.

### d)- Synthèse par voie sol-gel

La méthode sol-gel a attiré beaucoup l'attention de plusieurs chercheurs en raison de plusieurs avantages, nous citons : basse température de synthèse, haute pureté du produit et économie en terme d'énergie. Cette technique présente aussi l'avantage d'avoir un mélange des précurseurs calcium et phosphate au niveau moléculaire permettant d'augmenter l'homogénéité de l'HAp finale [68]. De plus, elle autorise un meilleur contrôle de la formation de certaines phases et garantit la pureté de ces dernières [69]. En revanche le procédé sol gel présente des risques d'hydrolyse des précurseurs phosphate utilisés [70] et réclame une quantité de précurseurs bien plus importante que dans les autres méthodes.

Cependant, plusieurs inconvénients limitent l'utilisation de cette méthode au niveau industriel tels que : temps de processus longs, cout de production parfois élevé et maîtrise du procédé parfois délicat. Les précurseurs utilisés varient entre des précurseurs classiques tels que  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et des précurseurs moins classiques comme  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$  ou  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

### e)- Synthèse par irradiation micro-ondes

La méthode d'irradiation par micro-ondes est une variante des méthodes plus classiques et utilise principalement les mêmes précurseurs (nitrate de calcium et phosphate d'ammonium). Cette méthode est très rapide et réduit alors le temps de synthèse par rapport aux autres techniques et permet d'obtenir un matériau cristallin ultrafin nano-structuré de haute pureté. Cette technique présente plusieurs avantages : faible consommation d'énergie, temps de synthèse faible et taux de pollution faible ( respectueuse de l'environnement) [71]. Avec cette méthode, presque 100% de l'énergie électromagnétique est transformée en chaleur [72], [73].

Néanmoins les propriétés, les textures, la morphologie et la taille des produits obtenus dépendent des conditions de synthèse. Le pH de la solution finale et la présence d'un agent chélatant type EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) jouent un rôle important pour la

formation des nanostructures d'hydroxyapatite [72], [73]. En faisant varier le pH de la solution, diverses formes des particules d'HAp peuvent être synthétisées par cette méthode à savoir : forme en aiguilles, forme en fleurs et HAp nanotiges/bandes [72], [74].

De même par rapport à la co-précipitation, cette méthode de chauffage offre l'avantage d'une meilleure reproductibilité, d'une distribution de particules plus étroite et un temps de synthèse beaucoup diminué, et puisque la chaleur est générée de l'intérieur des matériaux et non en provenance d'une source extérieure de chaleur, contrairement aux autres méthodes, la température est homogène sur tout le volume de solution [52].

Il existe aussi des techniques alternatives pour la synthèse des poudres d'HAp pures. Nous citons : pulvérisation sèche [51], synthèse par combustion [75], lyophilisation ultrasonique [76], pulvérisation de plasma radiofréquence [77] et technique d'émulsion [62].

### I.3.1.3. Propriétés de l'hydroxyapatite :

#### a)- Comportement de l'HAp à haute température

La composition chimique, l'environnement et la température de frittage affectent la stabilité thermique des céramiques. A titre d'exemple, le traitement thermique de l'hydroxyapatite à des températures élevées entraîne un léger changement du rapport molaire Ca/P de sa valeur stœchiométrique (1,67) qui peut se décomposer en  $\beta$ -phosphate tricalcique de Ca/P = 1,50 [78], [79] .

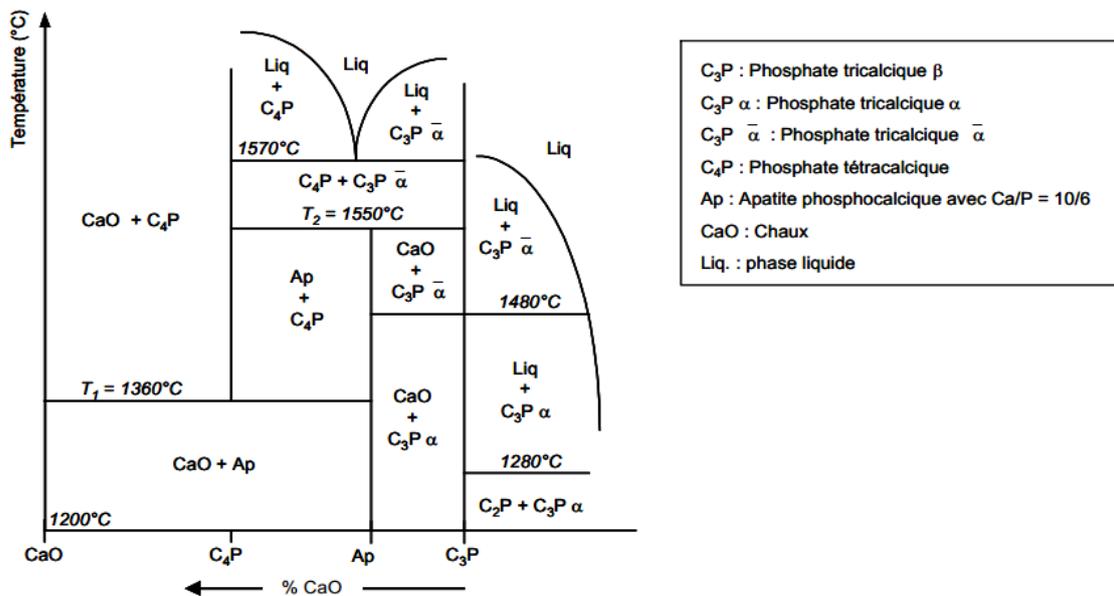
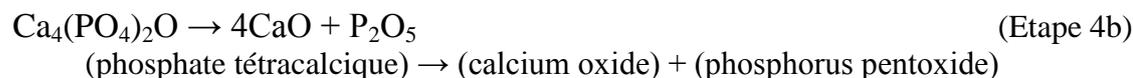
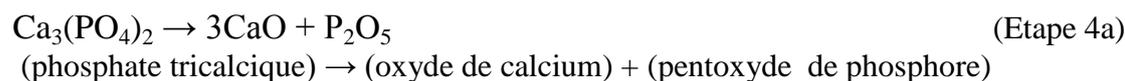
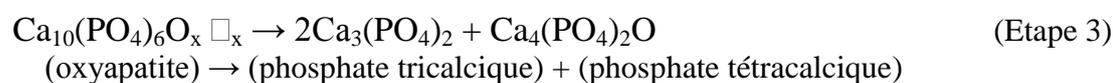
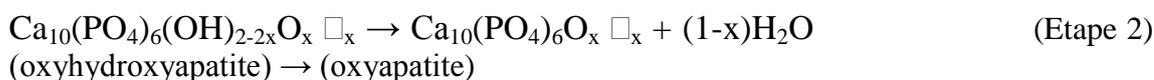
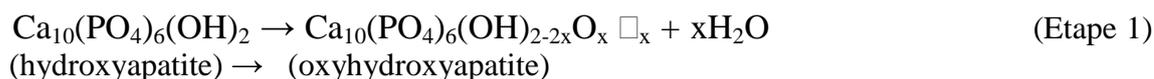


Figure I-8 : Diagramme de phase CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O établi pour P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 500 mm Hg [80]

Le système CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prenant en compte la pression de vapeur (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) a été déterminé en 1973 par Riboud [80] (figure I-8). Le diagramme définissant le domaine de stabilité de l'hydroxyapatite pour une P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>= 500 mm de Hg (~ 66,7 kPa) est présenté sur la figure ci-dessous.

Les principaux processus qui se produisent lors du traitement thermique de l'HAp sont déshydroxylation et décomposition [81] :



Où  $\square$  représente une lacune dans les positions d'hydroxyle OH le long de l'axe C.

L'apatite stœchiométrique contient environ 2 à 3% d'eau adsorbée qui peut être éliminée par chauffage à une température inférieure à 600°C [27]. La déstabilisation de l'HAp débute par sa déshydroxylation en oxyhydroxyapatite à haute température selon la réaction d'étape 1. Cependant l'eau est toujours présente à l'intérieur de la structure apatitique (HAp). A haute température, l'HAp commence à perdre les groupements hydroxyles OH<sup>-</sup> (Déshydroxylation). Ce processus se déroule en deux étapes avec la création de l'OHAp, puis l'oxyapatite (étapes 1 et 2). Si la température ne dépasse pas un point critique, ces nouvelles phases peuvent être retransformées en HAp en présence d'eau [82].

Au-delà d'une température de 1200°C, l'HAp peut se décomposer selon la réaction d'étape 3 en phosphate tricalcique (β -TCP) et en phosphate tétracalcique (TCPM). Ces deux phases peuvent se décomposer à leurs tours pour donner l'oxyde de calcium (la chaux) et le pentoxyde de phosphore (étapes 4a et 4b). Nous donnons quelques valeurs approximatives pour les températures de déshydratation et de la décomposition de l'HAp [83] :

<800°C déshydroxylation lente

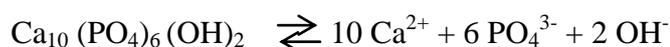
800°C-1350°C déshydroxylation rapide

1350°C point critique : décomposition et déshydroxylation irréversible

Cependant, les températures modifiant l'HAp dépendent fortement de plusieurs facteurs, Nous citons : taux de chauffage, état initial de l'HAp et l'environnement dont le traitement thermique se déroule. Reynaud et al. [84] ont montré que le degré de décomposition de l'HAp est fortement lié au rapport molaire Ca/P. En effet, l'environnement où le chauffage se déroule (surtout la pression partielle de l'eau) est très important afin d'éviter la décomposition de l'HAp. Gross et al. [85] ont rapporté qu'avec une pression de vapeur d'eau partielle de 500 mm Hg, l'hydroxyapatite est très stable jusqu'à environ 20°C au-dessous de sa température de fusion. En revanche, l'HAp peut être fondue sans décomposition pour une pression partielle égale ou supérieure à 900 mm Hg.

b)- La solubilité de l'hydroxyapatite

L'équilibre de solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



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

$$K_{SP} = (\text{Ca}^{2+})^{10}(\text{PO}_4^{3-})^6(\text{OH}^-)^2$$

Où les parenthèses représentent l'activité de l'espèce en solution.

L'équilibre de solubilité est contrôlé non seulement par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation mais également par les équilibres acido/basiques des ions phosphate et calcium, et par l'équilibre interfacial d'adsorption-désorption. En effet, l'hydroxyapatite placée au contact d'une solution aqueuse est capable de libérer et de fixer des quantités non négligeables d'ions calcium et phosphate avant d'atteindre l'équilibre de dissolution-précipitation [86]–[89]. Il a été montré que ces ions contrôlent en partie la réalisation de l'équilibre de dissolution, et sont à l'origine des dissolutions incongruentes [90]–[92].

#### **I.3.1.4. Domaines d'applications de l'HAp**

Grace à ses propriétés de bioactivité et biocompatibilité, l'HAp est largement utilisée dans le domaine médical et dentaire sous forme de granules ou de pièces céramiques pour le comblement osseux [11]. Elle est utilisée en orthopédie pour le revêtement des prothèses articulaires métalliques afin de combiner son caractère de biocompatibilité avec les propriétés mécaniques des implants. Un revêtement à base d'hydroxyapatite permet d'améliorer la fixation de la prothèse sur le tissu osseux et de réduire la libération d'ions métalliques à partir de l'alliage de l'implant vers l'organisme vivant [93]–[95].

Les HAp sont également largement utilisées comme « enduit » sur des prothèses en titane pour faciliter l'ostéointégration [96] ou 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 [97]. Quelques chercheurs utilisent aussi l'HAp en tant que ciment dans la chirurgie faciale afin de remplacer les greffes osseuses autogènes [98] et un nombre non négligeable d'applications en tant que vecteur de médicaments grâce à une structure présentant des micropores interconnectés [99]. Néanmoins, sous certaines conditions, ce même matériau peut présenter un caractère pathogène pour l'organisme [100] : suite à des dysfonctionnements, le corps peut produire des HAp qui peuvent être la cause de la formation de calculs rénaux ou de la calcification de cartilages [101] qui s'avère dangereux pour l'organisme.

En oto-rhino-laryngologie, l'hydroxyapatite est utilisée pour la réalisation de prothèse de reconstruction ossiculaire, pour remplacement des trois os de l'oreille (marteau, enclume et étrier).

Les HAp sont également étudiées 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 de reconstituer la flore et de remonter ainsi au climat [102]. En effet il a été prouvé que le rapport strontium sur calcium (Sr/Ca) permet d'identifier le type d'alimentation de l'animal et permet même de faire le distinguo entre carnivores, herbivores et omnivores [103]. 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 d'en déduire donc des données climatologiques de l'époque à l'endroit où ils vivaient [104].

L'hydroxyapatite a été aussi utilisée comme phase stationnaire en chromatographie liquide, pour la séparation de diverses molécules telles que : La vitamine D<sub>3</sub> et ces composés dérivés [105] et les acides nucléiques, des protéines et d'autres composés biologiques [106], [107] et comme support de catalyseurs [108], [109]. Elle est utilisée encore comme catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires ainsi que dans l'industrie des sucres.

Grâce à leur forte tolérance aux substitutions ioniques et à leur bonne résistance aux rayonnements de haute énergie, les matériaux d'apatite sont utilisés pour des applications en catalyse, sondes à gaz ou échangeurs ioniques, ou encore dans le nucléaire civil pour le confinement des déchets.

Grace à ses capacités d'échange ioniques et sa grande capacité d'absorption de métaux lourds, l'hydroxyapatite est largement utilisée dans le domaine de l'environnement comme agent de mobilisation des métaux lourds toxiques contenus dans les eaux polluées. Il a été rapporté dans la littérature que l'hydroxyapatite est très efficace pour l'élimination des métaux lourds tels que : Co<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> [110]–[113], Pb<sup>2+</sup> [114] et Cu<sup>2+</sup> [115]. Les apatites sont aussi utilisées comme dépolluant des sols contaminés [116] et comme matériaux de remblayage entrant dans la composition des barrières de confinement des déchets radioactifs [117]. Quelques chercheurs [118], [119] ont utilisé aussi l'hydroxyapatite comme support d'un matériau photocatalyseur, souvent Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, afin de décoloriser des solutions aqueuses contenant différents colorants (Bleu de méthylène, Rhodamine B, Orange de méthyle ....). Hong et coll. [118] ont signalé que l'HAp peut agir comme adsorbant qui favorise le transfert de masse pour la réaction de photocatalyse hétérogène dans le système Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp. Cette application fait l'objet de ce travail au 5<sup>ième</sup> chapitre.

### **I.3.2. L'hydroxyapatite substituée**

#### **I.3.2.1. Intérêt des substitutions dans la structure de la hydroxyapatite**

L'une des principales caractéristiques de l'hydroxyapatite est son pouvoir d'accepter un grand nombre d'ions en substitution dans chaque site de son réseau sans modifier la stabilité de sa structure. Cette propriété permet d'envisager l'élaboration de nouveaux matériaux pour plusieurs applications dans des domaines divers. Bien que sa composition chimique est similaire à celle de l'apatite naturelle, plusieurs approches d'amélioration des propriétés

physicochimiques sont actuellement à l'état de recherche. L'insertion de différents ions dans la matrice apatitique par substitution constitue l'une des manières qui pourrait améliorer les propriétés physicochimiques de l'HAp.

### I.3.2.2. Substitution dans la structure apatitique

Comme détaillé dans le paragraphe I-3-1-1, la structure cristalline de l'HAp contient deux types de tunnels jouant un rôle très important dans ces propriétés physicochimiques. Grace à ses tunnels, les apatites peuvent se comporter soit comme des échangeurs d'ions soit comme des composés dans les quels différents ions peuvent se substituer. La structure de l'HAp permet l'incorporation des substituants ioniques différents. Plusieurs cations susceptibles de substituer des cations  $Me^{2+}$ ; dans la structure apatitique  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ ; ont été rapportés dans la littérature à savoir : des ions monovalents (e.g.  $N^+$ ,  $K^+$ ) divalent ( $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , etc.), trivalent ( $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ , ions des terres rares  $REE^{3+}$ , etc.), tétravalent ( $Ti^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$ ) et des cations hexavalents ( $U^{6+}$ ) [30], [120]–[126]. D'autres auteurs ont rapportés aussi la co-substitution dans la structure apatitique : Fe-Mn [127], Sr-Ba [128], Sr-Cd [129].

Les anions  $XO_4^{3-}$  peuvent également être substitués par des anions trivalents ( $VO_4^{3-}$ ,  $MnO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ , bivalents ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ) ou tétravalents ( $SiO_4^{4-}$ ,  $GeO_4^{3-}$ ...). [130]–[132]. Les groupements Y peuvent aussi être substitués par des ions monovalents (Cl-, I-, Br...), bivalents ( $CO_3^{2-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ...) et/ou par des lacunes [133]–[135].

Lorsque des ions de valences différentes coexistent sur un même site les mécanismes de compensation des charges impliquent des modifications structurales et la création de lacunes cationiques (sites Me) et/ou anioniques (sites Y). Quelques exemples de substitutions dans la structure apatitique sont illustrés dans la figure I-9.

**Tableau I-9 : Quelques exemples de substitutions dans la structure apatitique**

	Substitutions	Formules chimiques théoriques	Notations
Site Ca <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ca <sub>10-x</sub> Ag <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2-2x</sub>	Ag-HA
	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sub>10-x</sub> Mg <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	Mg-HA
	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sub>10-x</sub> Sr <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	Sr-HA
	Zn <sup>2+</sup>	Ca <sub>10-x</sub> Zn <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	Zn-HA
Site B (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sub>10-x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (OH) <sub>2-x</sub>	C <sub>B</sub> -HA
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sub>10-x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-x</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (OH) <sub>2-x</sub>	
	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-x</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (OH) <sub>2-x</sub>	Si-HA
Site A (OH)	Cl <sup>-</sup>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2-2x</sub> Cl <sub>2x</sub>	Cl-HA
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2-2x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	C <sub>A</sub> -HA
	F <sup>-</sup>	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2-2x</sub> F <sub>2x</sub>	F-HA
Mixte sites A/B	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sub>10-x+u</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (OH) <sub>2-x+2u-2y</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>y</sub>	C <sub>A/B</sub> -HA

Néanmoins tous les cations ne se substituent pas avec la même facilité et les quantités insérées dépendent aussi bien de la taille du cation que de sa charge. Dans le cas de substitutions de même charge, le paramètre important est de minimiser l'écart en taille par rapport au cation de référence. Aussi le magnésium avec un rayon ionique (0,72Å) relativement éloigné de celui de Ca (1Å), ne se substitue qu'en assez faible quantité dans la HAp. Quelques auteurs ont rapportés qu'un taux de substitution de 12% de Mg conduit à une déstabilisation de la structure qui se traduit par une baisse de la cristallinité, une diminution de la stœchiométrie et une favorisation de la conversion en β-tricalcium phosphate [136]. La substitution par le zinc ne peut pas dépasser une limite de 15% [137]. Le tableau I-10 récapitule les différents taux de substitution atomique de quelques ions.

**Tableau I-10 : Quelques taux de substitution atomique dans la matrice de l'HAp**

Cations	Taux de substitution atomique	Réf
Mg <sup>2+</sup>	12%	[136]
Zn <sup>2+</sup>	Limite de 15%	[137]
Br <sup>2+</sup>	0-25% Jusqu'au 43%	[138], [139]
Sr <sup>2+</sup>	0-100%	[140], [141]
Pb <sup>2+</sup>	Jusqu'au 80% (méthode de co-précipitation)	[142]
	0-100% (voie hydrothermale)	[143]
Cd <sup>2+</sup>	0-100%	[144], [145]

Généralement, quelques modifications liées à la substitution dans l'HAp pourraient avoir lieu. D'après les revues de Shepherd [146], [147], la substitution des ions  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  augmente la solubilité de l'apatite. Alors que l'ajout de  $\text{Cr}^{3+}$  conduit à une augmentation de la taille des grains de l'HAp et une réduction de la solubilité du matériau [146]. De plus, les substitutions cationiques affectent souvent la stabilité thermique du matériau ce qui peut engendrer des complications lors de l'élaboration de céramiques (e.g. C HAp ou Mg-HAp peuvent se décomposer dès  $800^\circ\text{C}$  contre  $1200^\circ\text{C}$  pour HAp) [146].

En revanche, D'après Boyer [148], l'insertion des ions carbonates dans l'HAp conduit généralement à une augmentation de la solubilité de ce dernier et améliore sa bioactivité. Les ions carbonates peuvent s'insérer dans la matrice d'HAp selon deux types de substitutions différentes : soit remplacer les ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) (substitution type A) soit occuper la place des ions phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) (substitution type B). Ils peuvent aussi remplacer à la fois les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  : il s'agit d'une apatite carbonatée mixte de type A/B. d'après le même auteur et lors d'une substitution de type A, une contraction selon l'axe c et élongation selon l'axe a sont observées (en référence à l'HAp stœchiométrique). Pour une substitution de type B, l'incorporation des ions carbonates engendre une diminution du paramètre de maille a et un accroissement du paramètre c. dans le cas d'une substitution de type mixte, l'évolution des paramètres de maille sera en fonction du rapport de substitution en site A et en site B : une contraction selon l'axe c pour une substitution en site A majoritairement et élongation selon l'axe a et vice-versa.

D'autre part, Shepherd et al [147] ont montré que le magnésium joue un rôle important dans le remodelage osseux au moment de la calcification. L'argent a montré des caractéristiques prometteuses comme agent antibactérien. L'hydroxyapatite faiblement dopée à l'argent minimise donc les risques de contamination bactérienne sans compromettre la bioactivité du matériau. Le strontium a été retrouvé dans les tissus calcifiés de l'os et semble être un acteur important dans leur minéralisation alors que le zinc a montré un effet inhibiteur sur l'activité ostéoclastique in vitro. Pour les substitutions anioniques, la présence d'ions fluorures  $\text{F}^-$  est déterminante dans la croissance de l'os. L'absence de  $\text{F}^-$  limite la densification de l'os, et inversement, sa trop forte concentration génère des ostéoscléroses.

### **I.3.2.3. Hydroxyapatite phosphocalcique silicatée**

Le rôle du silicium comme un important oligo-élément dans l'os a été identifié pour la première fois par Carlisle et al [149]. Ils ont indiqué que le silicium (~ 5% en poids) a été

observé dans des zones de croissance active, telles que l'ostéoïde des jeunes os chez la souris et le rat, et que la carence en silicium est à l'origine d'un développement squelettique anormal. Déjà dans les années 1970, certains auteurs ont démontré que la minéralisation des os exige une concentration minimale de silicium soluble [150], [151].

Hench a signalé que la détérioration de la prolifération et la fonction ostéoblastique dans l'ostéoporose est associée à la perte de silicium biologiquement disponible [152]. Des récentes études (in vivo) ont montré que la substitution d'ions phosphates par des ions silicate dans l'hydroxyapatite augmente la formation osseuse. Cet effet est renforcé par une augmentation du degré de substitution des ions phosphates par les ions silicates [153], [154]. De telles substitutions ont été signalées pour augmenter la formation d'une couche d'apatite légèrement cristallisée à la surface de la HAp lorsqu'elle a été incubée dans le SBF (fluide corporel simulé) [155]. L'introduction du silicium dans le réseau cristallin de l'HAp affectera le nombre et le type de défauts dans l'hydroxyapatite et augmente le nombre de dislocations dans ce matériau [156].

Actuellement les nanocristaux de Si-HAp sont synthétisés par diverses méthodes [157]–[159]: humide (précipitation à partir de solutions), sèche (synthèse en phase solide), hydrothermique et sol-gel. Dans ces procédés, les précurseurs des ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \dots$  Et ceux des ions phosphate sont  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ou  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . Comme source de silicium est souvent utilisé  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  et  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  [160].

Il est indiqué que la production de Si-HAp monophasique est très difficile. Ruys [161] a obtenu par la méthode de sol-gel Si-HAp en utilisant de  $\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  et  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  avec traitement thermique du produit à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  pendant une heure. Dans le matériau résultant, en plus de la phase d'hydroxyapatite, d'autres phases cristallines ont été trouvées, en fonction du degré de substitution des ions silicate par les ions phosphates. Boyer et al. [162] ont réalisé des études sur la synthèse de Si-HAp dans une réaction en phase solide, mais dans ce cas, des ions secondaires tels que le lanthane ou le sulfate ont été inclus. Tian et al. [163] ont utilisé la méthode mécano-chimique de synthèse de Si-HAp, mais dans cette méthode, le matériel de broyage et la phase aqueuse sont d'une grande importance. De plus, cette méthode ne contrôle pas la température. Klaudia P. et al [164] ont synthétisé une poudre monophasique de Si-HAp en utilisant la méthode hydrothermale où l'hydroxyapatite a été soumis à un traitement hydrothermique ( $200^\circ\text{C}$ , 24 heures), en présence d'une solution

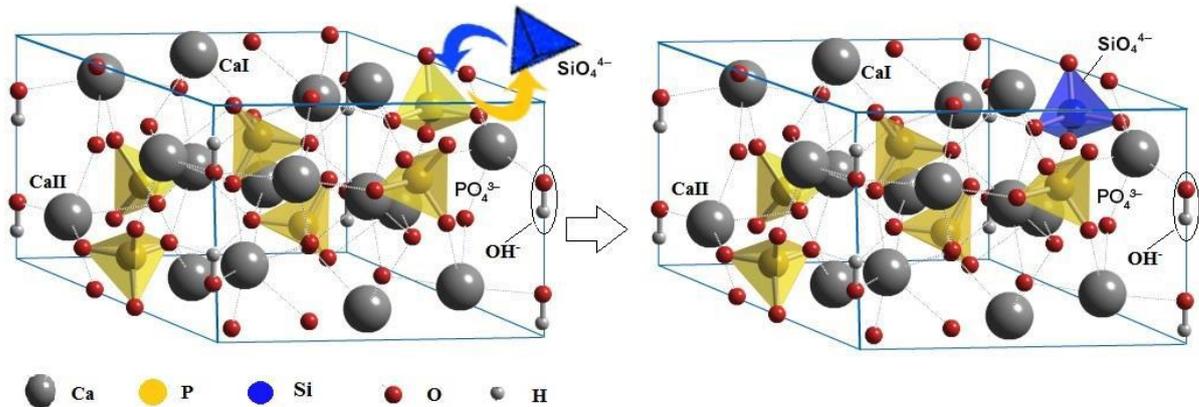
aqueuse de  $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ . L'inconvénient de ce procédé est la durée du processus et l'incapacité à contrôler la teneur en silicium dans la structure HAp. Gibson et al ont synthétisé Si-HAp par précipitation en mélangeant les solutions aqueuses de réactifs [165]. Ils ont utilisé comme précurseurs des ions calcium et phosphate, respectivement, l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La réaction est effectuée à la température ambiante et le pH a été maintenu à 10,5 par addition d'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Le tétraacétate de silicium  $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  a été utilisé comme source de Silicium. Le précipité HAp a été ensuite traité thermiquement à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 2 heures dans une atmosphère d'air. L'inconvénient de ce procédé est d'une part ne permet qu'un faible degré de substitution des ions phosphate, i.e des ions silicate  $x \leq 1$  (la teneur en silicium entre 0,8 - 1,5% en poids), et d'autre part, apparition de phases secondaires comme l'oxyde de calcium ou le phosphate tricalcique après traitement thermique en utilisant des degrés de substitution plus élevés ( $x > 1$ ). En outre, le frittage à haute température entraîne en règle générale de grandes tailles de cristaux et une baisse de la capacité de résorption. Ainsi, la tâche actuelle est le développement d'une méthode plus sophistiquée et technologique pour la production d'hydroxyapatite monocristalline nanocristalline contenant du silicium  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  avec un degré de substitution des ions phosphate par des ions silicates très élevé, qui a un haut degré de cristallinité, et le rapport  $\text{Ca}/(\text{P} + \text{Si})$  est proche de la valeur stœchiométrique (1,67), qui a une biocompatibilité élevée et est régulée par la biorésorbabilité.

Parmi les méthodes ci-dessus, la synthèse de Si-HAp à partir de solutions aqueuses prédomine en pratique, ce qui permet d'obtenir des nanocristaux de Si-HAp monophasés avec une surface spécifique développée et une biorésorbabilité élevée [165], [166]. Cependant, cette méthode est caractérisée par une multitude de facteurs qui entrent en jeu, ce qui rend difficile une bonne reproductibilité et le rapport stœchiométrique requis de  $\text{Ca}/(\text{P} + \text{Si})$  pendant la synthèse, c'est-à-dire obtention d'un matériau avec des propriétés physico-chimiques et biologiques spécifiques. À cet égard, la sélection des conditions pour la synthèse contrôlée de Si-HAp avec morphologie et propriétés contrôlées représente un défi sérieux pour les chercheurs. Pour résoudre ce problème, tout d'abord, il faut comprendre le mécanisme de formation des nanoparticules de Si-HAp et les facteurs déterminants.

Comme dans le cas de HAp, il n'y a toujours pas de clarté complète sur le mécanisme de formation de particules de Si-HAp et reste controversé à différents stades. Certains chercheurs

[160], [167], suggèrent que Si-HAp ne se forme pas immédiatement: la cristallisation se produit par la formation d'un ou plusieurs phosphates de calcium intermédiaires, appelés phases précurseurs, qui sont ensuite transformés en composé thermodynamiquement plus stable et moins soluble. Après cela, les ions silicate dans le mélange réactionnel sont incorporés dans le réseau cristallin de la phase nouvellement formée de HAp avec la formation d'hydroxyapatite contenant du silicium. D'autres pensent [161], [168], que les ions de silicate sont inclus dans le réseau pendant la formation de structures d'hydroxyapatite, et non au stade final de la cristallisation.

L'introduction de silicium dans le réseau cristallin d'hydroxyapatite n'a pas d'influence directe sur sa structure cristallographique [169]. En supposant que les ions de silicate remplacent les positions des groupes phosphate avec la création de lacunes dans les positions des groupes hydroxyle pour maintenir l'équilibre de charge, un mécanisme a été proposé expliquant la substitution dans la structure d'hydroxyapatite (figure I-9) et la formule chimique de l'hydroxyapatite contenant du silicium ainsi proposée est  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  où  $x$  est le degré de substitution des ions phosphate par des ions silicate,  $0 < x < 2$  [156], [170].



**Figure I-9 : Substitution d'ions phosphate par des ions silicates dans la structure de l'hydroxyapatite**

La morphologie et les propriétés de Si-HAp sont principalement déterminées par les conditions de synthèse qui peuvent être contrôlées par des paramètres de synthèse tels que le pH, la température, la force ionique, la concentration initiale des réactifs, la vitesse d'alimentation et l'agitation des réactifs, etc. À cet égard, il faut tenir compte de l'influence des principaux paramètres contrôlant la synthèse de Si-HAp.

✓ **Effet du pH**

La valeur du pH est un paramètre décisif qui assure la formation d'une poudre stœchiométrique de Si-HAp. La transition vers un pH inférieur réduit le niveau de saturation en raison de la neutralisation des groupes hydroxyle libres et déplace l'équilibre des phosphates de  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ . Par conséquent, plus le pH est bas, plus le nombre de groupes phosphate protonés est grand, de sorte que le produit final peut contenir des ions de phosphate d'hydrogène. Il a été constaté que le pH optimal pour la synthèse de Si-HAp devrait être supérieur ou égal à 9 [165], [171].

✓ **Influence du rapport molaire Ca/(P + Si)**

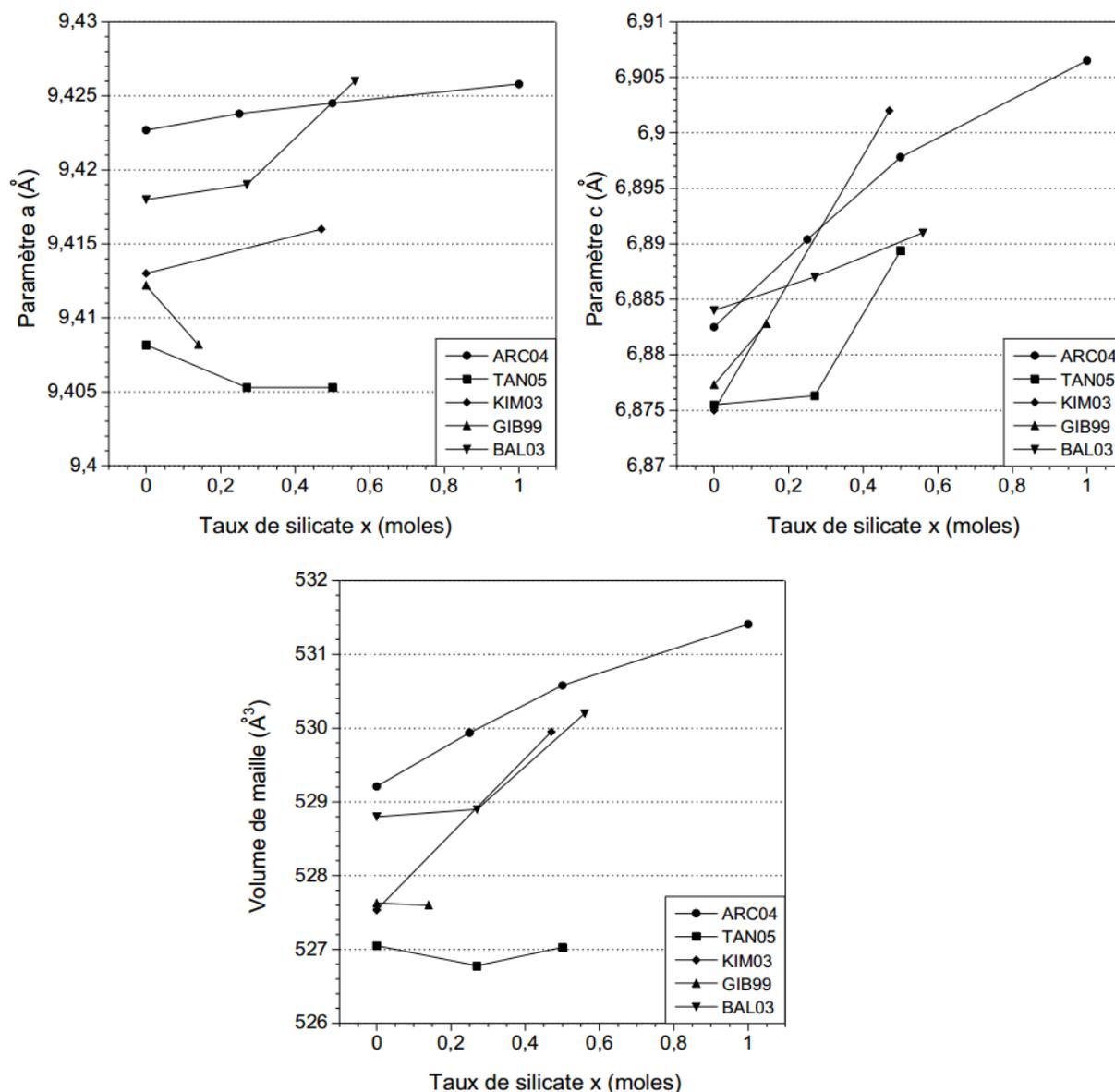
Le rapport molaire Ca/P ou Ca/(P + Si) affecte principalement la formation de Si-HAp en raison de l'inégalité des barrières d'activation pour les cations et les anions. La plupart des modèles de croissance cristalline négligent cet effet, mais comme le taux de croissance des cristaux dépend du taux de saturation des ions, il faut tenir compte des autres facteurs thermodynamiques et cinétiques [172]. Par exemple, en raison de la réabsorption significative des ions  $\text{H}_x\text{PO}_4^{x-3} / \text{H}_x\text{SiO}_4^{x-4}$  sur la surface de la particule, le rapport molaire Ca / (P + Si) dans les solutions à l'équilibre est souvent plus grand que dans les cristaux [173].

✓ **Influence de la température sur la formation de particules**

La température a un effet significatif sur la sursaturation du mélange réactionnel, qui à son tour joue un rôle important dans le processus de cristallisation. Plus la température de synthèse est basse, plus la solution atteint la saturation et devient sursaturée. En général, la taille des cristaux diminue à des niveaux supérieurs de sursaturation en raison des taux de nucléation accrus. Ainsi, de plus petits cristaux peuvent être obtenus à de faibles températures de synthèse. D'autre part, à de faibles températures de synthèse, la viscosité du mélange réactionnel augmente, ce qui conduit à une diminution du taux de diffusion moléculaire. Ceci, à son tour, ralentit le taux de formation des germes et conduit à la formation de particules de grande taille. Cependant, une diminution du taux de diffusion moléculaire inhibe également la croissance des cristaux dans la formation des germes, ce qui assure la formation de particules plus petites [174].

L'une des principales conséquences de l'introduction de silicium dans la maille apatitique est la variation de ses paramètres de maille. La figure I-10 regroupe les principaux

résultats des affinements de paramètres de maille recensés dans la littérature. Si le paramètre « a » décroît, le volume de maille ne varie quasiment pas alors que lorsque « a » augmente, la maille se dilate. Malgré le même mode de synthèse, les résultats diffèrent de manière significative.



**Figure I-10 : Paramètres (a, c) et volume de maille des apatites silicatées en fonction de la teneur en silicium (x), données bibliographiques (ARC04 [175], TAN05[176], KIM03[170], GIB99 [165] et BAL03 [177])**

# **CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## Chapitre II: Techniques expérimentales

Pour caractériser un biomatériau synthétisé, un ensemble de méthodes d'analyse et de caractérisation vont être utilisés. Nous décrirons quelques-unes dans ce chapitre.

### II.1. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

#### II.1.1. Principe

L'analyse par diffraction des rayons X permet la détermination des phases cristallines présentes dans un échantillon solide et également leur degré de cristallinité. La diffraction des rayons X consiste à mesurer les angles de diffraction d'un faisceau incident de rayons X par les plans cristallins, qui se comportent alors comme un réseau. Les interférences entre rayons diffractés par des plans réticulaires voisins sont constructives si la différence de marche qui les caractérise vaut un nombre entier de fois la longueur d'onde du faisceau incident monochromatique. La relation de Bragg (équation ci-dessous) est alors vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin\theta = k\lambda$$

Où:

- $k$  : est l'ordre de diffraction (nombre entier)
- $d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire entre les plans (hkl)
- $\theta$  : angle de diffraction
- $\lambda$  : longueur d'onde utilisée

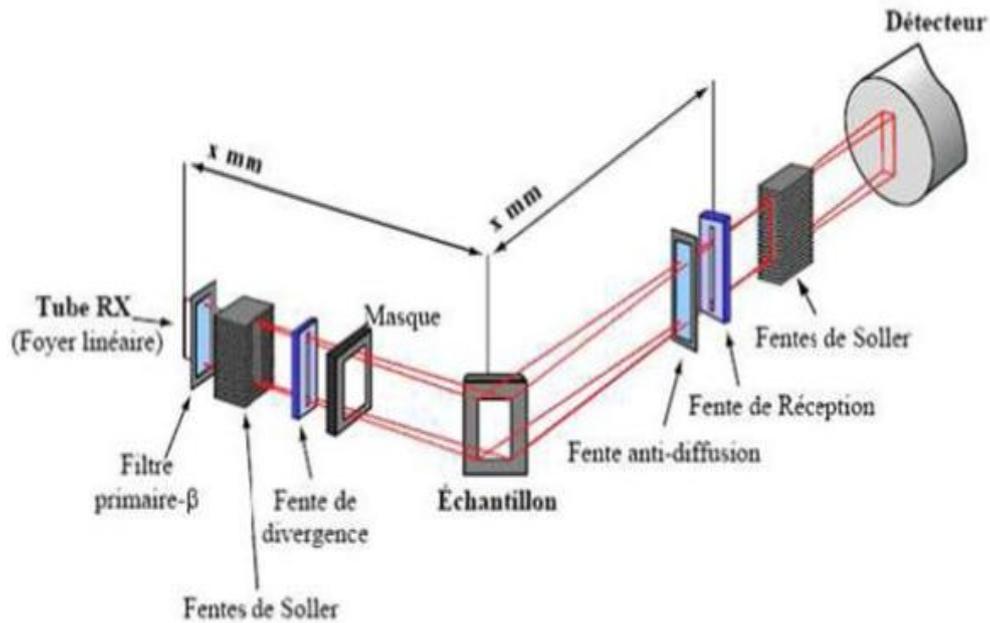
Au cours de la mesure, est maintenue constante, si bien que faire varier l'angle de diffraction permet de mesurer les distances inter-réticulaires. La méthode des poudres consiste à placer un échantillon polycristallin dans le faisceau de rayons X monochromatique [2]. Dans ce cas, on trouve toujours des cristallites dont l'orientation obéit à la loi de Bragg pour un plan (hkl), à l'origine d'une série de cônes de diffraction. L'intensité diffractée est recueillie dans un plan contenant le rayon incident, et les maxima observés sont caractéristiques de la structure cristalline.

Grace à cette technique nous obtenons plusieurs informations :

- ✓ Du point de vue qualitatif : identification et pureté des poudres élaborés.
- ✓ De point de vue quantitatif : connaissance des structures cristallines en comparant les spectres obtenus avec ceux de la banque des données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards); chaque spectre présente une empreinte unique.

### II.1.2. préparation des échantillons et affinements des paramètres de maille

Expérimentalement, l'échantillon à analyser est étalé sur une plaque en verre, ensuite placé au centre d'un goniomètre vertical en géométrie Bragg-Brentano. Le diffractomètre fonctionne en réflexion sans monochromateur avant ni arrière. La figure ci-dessous décrit le mode de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon X.



*Figure II-1 : Géométrie de base d'un diffractomètre de rayons X*

L'identification des différentes phases s'effectue par dépouillement des diffractogrammes et leur comparaison avec des fichiers de référence de la banque de données JCPDS. Le tableau ci-dessous présente les formules et fichiers JCPDS des phases les plus susceptibles de coexister avec l'HAp en mélange. Le tableau II-1 regroupe les différentes phases les plus susceptibles de coexister avec l'HAp.

**Tableau II-1 : Formules et fichier ICDD des phases les plus susceptibles de coexister avec l'HAp en mélange.**

<i>Phase</i>	<i>Formule</i>	<i>Fichier JCPDS</i>
<b>HAp</b>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	ICDD 01-074-9780(A)
<b>OCP</b>	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ICDD 00-044-0778(I)
<b><math>\beta</math>-TCP</b>	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	ICDD 01-089-8960 (N)
<b>Whitlockite</b>	$\text{Ca}_{3-y}\text{Mg}_y(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{2-2z/3}$	ICDD 01.070-2065(I)
<b>Oxyde de calcium</b>	$\text{CaO}$	ICDD 00-001-1160
<b>Hydroxyde de calcium</b>	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	ICDD 00-001-1079 (D)
<b>Monétite</b>	$\text{CaHPO}_4$	ICDD 01-089-5969 (A)
<b>Brushite</b>	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ICDD 01-074-3640 (C)

Le diagramme de diffraction obtenu lors de l'acquisition des données est traité par le programme FULLPROF [178] qui permet d'affiner le profil par moindres carrés selon la méthode de Rietveld. Cette méthode permet, à partir d'un modèle structural connu (groupe d'espace, forme des raies etc...) et d'hypothèses plausibles sur les paramètres instrumentaux contribuant au diagramme de diffraction, de calculer un diagramme théorique qui est ajusté au diagramme expérimental. Il est possible de traiter un diagramme correspondant à plusieurs phases cristallographiques (phase principale + phases parasites).

### **II.1.3. Analyse microstructurale par diffraction des rayons X**

Plus les cristallites sont petites, plus les pics sont larges. Lorsque l'on est en condition de Bragg pour un plan de famille (hkl) ( $2\theta = 2\theta_{\text{hkl}}$ ), les rayons diffractés par deux plans atomiques successifs sont en phase, donc les intensités s'additionnent. Si nous nous écartons légèrement des conditions de Bragg ( $2\theta = 2\theta_{\text{hkl}} + \epsilon$ ), il n'y a alors qu'un léger déphasage  $\alpha$  entre les rayons diffractés par deux plans successifs mais les intensités s'additionnent également. En fait, le rayon diffracté par le premier plan atomique sera annulé par le premier rayon en opposition de phase, donc le rayon diffracté par le plan d'équation  $kx + ky + kz = m$  avec  $m = \pi/\alpha$ . S'il y a moins de  $m$  plans dans la cristallite, l'intensité ne sera pas nulle pour cet angle de diffraction ( $2\theta_{\text{hkl}} = \epsilon$ ), ce sera le cas si la cristallite est plus petite que  $m \cdot d$ ,  $d$  étant la distance inter-réticulaire des plans (hkl). Par rapport à un pic mesuré sur un échantillon présentant des cristallites de taille  $\gg m \cdot d$  on observe un élargissement du pic  $B_{\text{taille}}$ , ou la largeur à mi-hauteur, qui est donnée par la formule de Scherrer:

$$B_{taille} = \frac{f \cdot \lambda}{\tau \cdot \cos \theta}$$

Où  $f$  le facteur de forme qui vaut 1 ou 0,9 (selon la forme supposée de la cristallite),  $\tau$  désigne la moyenne volumique de taille de la cristallite qui est parfois notée  $\langle L \rangle_{Vol}$  et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

## II.2. Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

### II.2.1. Généralités

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique de caractérisation basée sur l'absorption de rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet l'analyse des groupements fonctionnels à travers la détection des vibrations caractéristiques de chacun. En effet, lorsque le rayonnement est à une longueur d'onde correspondant à l'énergie de vibration d'une molécule, cette dernière l'absorbe. L'instrument enregistrera ainsi une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

L'adsorption ne dépend pas seulement des vibrations de la molécule mais également de sa géométrie et plus particulièrement de sa symétrie. On peut ainsi déterminer grâce à la théorie des groupes les modes de vibrations d'une molécule en infrarouge. Quant aux positions des bandes, elles dépendent de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Cette technique peut être utilisée pour analyser quantitativement aussi bien que qualitativement une substance donnée. Elle peut également apporter des informations sur la symétrie moléculaire et les positions relatives des groupements actifs, comme elle permet de déterminer certaines grandeurs caractéristiques telles que la constante de force et la longueur des liaisons atomiques etc....

Les liaisons interatomiques à l'état fondamental sont au niveau vibrationnelle  $v_0$ . Ces liaisons peuvent changer le mode normal vibratoire après irradiation dans le domaine infrarouge ( $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ ), c'est-à-dire, atteindre un niveau d'énergie vibrationnelle supérieur  $v_1, v_2, v_3 \dots$ . Les différents modes vibratoires normaux se traduisent physiquement par une élancement, une flexion ou une vibration de la molécule (ou groupement atomique) par résonance. Les niveaux d'énergie vibrationnelle sont fixés par les forces interatomiques, la masse des atomes liés et les contraintes imposées par les atomes voisins. Ainsi, l'énergie (ou

la fréquence) émise ou absorbée par une molécule lorsqu'elle change de mode normal vibratoire est caractéristique de sa nature chimique et de sa position au sein du réseau.

Dans un spectre infrarouge, deux régions sont à distinguer :

- ✓ La première : des fréquences élevées, comporte les bandes de vibration de valence. Deux composés différents et possédants les mêmes groupements fonctionnels auront presque le même spectre.
- ✓ La seconde : des fréquences faibles, comporte les bandes de vibration de déformation qui sont plus nombreuses que celles de valence. Dans cette région, les vibrations de déformation des groupements fonctionnels et de la molécule donnent un spectre différent d'un composé à un autre, c'est pour cette raison qu'elle est appelée " empreinte digitale ".

Expérimentalement, sur le chemin des deux faisceaux sont mises deux pastilles, la pastille échantillon contient environ 1% en échantillon et 99% en KBr, utilisé comme dispersant solide car il n'absorbe pas de radiation entre 200 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  et la pastille référence formée de 100% en KBr. Les radiations transmises après le passage à travers le monochromateur, se transforment en un signal électrique au niveau du détecteur et génèrent un spectre d'IR.

### II.2.2. Principe de l'infrarouge

Le principe de cette technique est basé sur le fait que lorsqu'une onde électromagnétique traverse un milieu, elle polarise les molécules et donne naissance à un moment dipolaire induit  $\Delta p$  de composantes  $\Delta p_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) qui sont modulées par les vibrations moléculaires définies par les coordonnées normales  $Q_j$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ).

$$\Delta p_i = [\Delta p]_0 + \sum_{j=1}^n \left[ \frac{\partial \Delta p_i}{\partial Q_j} \right] Q_j + \sum_{j-k}^n \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \Delta p_i}{\partial Q_j \partial Q_k} \right] + \dots$$

Si on ne tient compte que des deux premiers termes :

$$\Delta p_i = [\Delta p_i]_0 + \left[ \frac{\partial \Delta p_i}{\partial Q_j} \right]_0 Q_j$$

Chaque fois que  $\partial\Delta p_i/\partial Q_j \neq 0$ , on obtient une absorption IR à la fréquence  $\nu_j$  de la vibration moléculaire associée à la coordonnée  $Q_j$ . Cette condition constitue une règle de sélection pour l'absorption Infra - rouge.

Grace à cette technique nous obtenons plusieurs informations :

- ✓ Du point de vue qualitatif : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions à ces groupements.
- ✓ Du point de vue quantitatif : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres.

### **II.3. Microscope Electronique en Transmission (MET)**

La microscopie électronique en transmission est une technique où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image de celui-ci. Elle permet une observation directe de la morphologie de l'échantillon à des grossissements compris entre 50 et  $1.5 \cdot 10^6$ . Cette technique de caractérisation est couramment utilisée dans le domaine des nanomatériaux. Un microscope électronique en transmission comporte principalement une colonne optique constituée d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles électromagnétiques servant à focaliser le faisceau sur l'échantillon et à former des images ainsi que des diagrammes de diffraction électronique. L'emploi des diaphragmes (de différentes tailles et à différents niveaux de la colonne : condenseur, objectif, projecteur) permet d'avoir un faisceau aussi cohérent que possible. L'image finale est recueillie sur un écran fluorescent ou une plaque photographique.

### **II.4. Microscope Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse basée sur le principe des interactions électrons-matière. Elle permet de caractériser la microstructure des matériaux en examinant la morphologie et la taille des différents constituants de la surface.

Elle peut aussi effectuer l'analyse chimique de la surface par microanalyse X. Le principe de cette technique repose sur le balayage de la surface de l'échantillon à analyser par un faisceau d'électrons qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image en 3D de la surface.

L'analyse de la composition chimique est réalisée à l'aide d'un spectromètre à énergie dispersive des rayons X (EDX) couplé au microscope. Elle s'effectue soit localement en focalisant le faisceau sur un point de la surface à prospector, dans ce cas la résolution spatiale peut atteindre  $1\mu\text{m}^3$ , ou sur une plage de la surface allant de quelques mm à quelques  $\mu\text{m}$ , si l'on travaille en mode balayage. Un analyseur multicanal associé à un ordinateur permet l'acquisition d'un spectre d'émission et l'intégration des pics de chaque élément analysé ainsi que le calcul de leur concentration relative.

## **II.5. Etude Thermogravimétrique: ATD / ATG**

L'analyse thermique désigne un ensemble de techniques permettant la mesure de caractéristiques d'un matériau en fonction de la montée en température. Les mesures sont effectuées le plus souvent en continu, l'échantillon étant soumis à un cycle de température préalablement programmé. Les domaines de température explorés les plus courants s'étendent de la température ambiante jusqu'à 1000 ou 1600°C.

Le but de l'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à déterminer les variations de masse d'un échantillon et/ou les transformations chimiques d'un matériau lors d'un traitement thermique. C'est le cas des systèmes donnant lieu à des réactions de décomposition avec formation de gaz, vapeur ou tout produit volatil :

- ✓ Réactions de déshydratation, décarbonatation, combustion
- ✓ Réactions d'oxydation, carbonatation, hydratation

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'enregistrer, en fonction du temps ou de la température la différence de température entre l'échantillon et un milieu de référence inerte et d'inertie calorifique comparable. Les différences de température sont mesurées à l'aide de deux systèmes de thermocouples en opposition. Les montages peuvent atteindre de très grandes sensibilités. Les courbes se présentent sous l'allure de pics successifs orientés vers le haut ou vers le bas selon que la réaction est endothermique ou exothermique. La proportionnalité entre l'aire d'un pic et la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par

l'échantillon, elle-même proportionnelle à l'enthalpie de la réaction conduit à des applications quantitatives.

De nombreuses réactions ou transformations se produisent sans variations de poids, le cas des transformations allotropiques et transitions vitreuses. Il est donc nécessaire d'effectuer des analyses en simultanées par association des deux techniques ATG et ATD. Pour les réactions de décompositions où il y a dégagement des produits volatils, d'autres dispositifs peuvent être couplés à l'analyse thermique comme les spectroscopies IR et RMN-MAS et la chromatographie.

Dans notre étude, un appareil modèle de Lapsys DSC-DTA/TG SETARAM a été utilisé pour effectuer la DTA (Differential thermal analysis) et la TG (Thermogravimetric analysis). Le cliché de l'analyse thermique est enregistré dans l'intervalle de 30°C à 1000°C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 20°C/min.

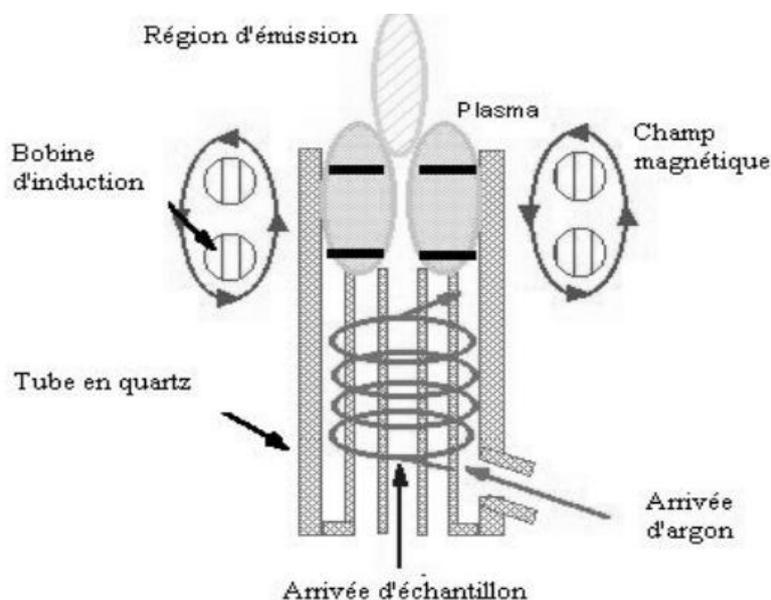
## **II.6. Spectrométrie d'émission atomique à source de plasma à couplage inductif (ICP/AES)**

Les techniques analytiques à plasma induit (ICP, abréviation de l'anglais « Inductively Coupled Plasma ») peuvent mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un matériau, dans une fourchette allant du ppt (partie par trillion américain, c'est à-dire par billion français) au pourcentage massique. Les seuls éléments qui ne peuvent être mesurés par ces méthodes sont H, C, O, N et les halogènes.

La spectrométrie d'émission atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, lorsque son énergie varie au cours du passage d'un de ses électrons d'une orbitale à une autre. La technique d'émission atomique mesure l'énergie perdue par un atome qui passe d'un état excité à un état d'énergie moindre. L'énergie est libérée sous forme de rayonnement lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  et plus précisément sous forme d'un photon de fréquence  $\nu$  transportant l'énergie  $h\nu$ . Il s'en suit l'émission d'une onde lumineuse de longueur d'onde, comprise entre l'ultra-violet lointain et le proche infra-rouge, caractéristique de l'atome émetteur, traduisant sa transition d'un état excité vers un niveau d'énergie plus bas. Un réseau optique est utilisé pour séparer les différentes longueurs d'onde émises alors qu'un photomultiplicateur pour mesurer l'intensité lumineuse. L'intensité de la raie est une fonction

de la concentration de l'élément qui l'a générée. On obtient l'analyse quantitative de l'échantillon par comparaison avec des étalons de concentrations connues.

Pour être excité, l'échantillon est dissocié en atomes dans un plasma. Ce dernier terme désigne un gaz neutre partiellement ionisé. Les températures atteintes par la flamme (4000-15000 K) sont plus élevées que celles des flammes chimiques (3000 K). Le plasma utilisé est un plasma d'argon entretenu au cœur d'une bobine d'induction parcourue par des courants de haute fréquence qui provoquent des températures très élevées (10000 K) du plasma. Les échantillons sont injectés sous forme d'aérosol dans le plasma, ils sont dissociés et partiellement ionisés sous l'effet des hautes températures. Lors de l'échauffement thermique, les ions d'argon transfèrent de l'énergie aux atomes des solutions à étudier. La figure II-2 résume le principe du spectromètre d'émission atomique à source de plasma.



*Figure II-2 : Principe du spectromètre d'émission atomique à source de plasma*

## II.7. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible renseigne sur les propriétés d'absorption lumineuse des matériaux. Cette technique repose sur l'analyse de l'intensité d'un rayonnement monochromatique après qu'il soit réfléchi (spectroscopie en mode réflexion), ou qu'il ait traversé (spectroscopie en mode transmission) l'échantillon, par rapport d'intensité du rayonnement incident. L'absorbance  $A$  d'un échantillon se définit en fonction de la

transmittance  $T$  qui correspond au rapport de l'intensité du faisceau transmis  $I$  sur l'intensité du faisceau incident  $I_0$ .  $A = -\log(T) = -\log(I/I_0)$

Le domaine d'analyse s'étend de l'UV (200 à 400 nm) au proche infrarouge (800 nm). Les longueurs d'ondes sont balayées, lorsque l'énergie d'un photon est suffisante pour effectuer une transition énergétique, le système l'absorbe, ce qui donne lieu à une raie d'absorption. La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse particulièrement adaptée à l'analyse des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs absorbent les rayonnements dans la gamme UV-Visible, ce qui donne lieu à des raies d'absorption caractéristiques qui permettent de déterminer l'énergie du gap  $E_g$ .

**CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET  
CARACTÉRISATION DES  
POUDRES**

## **Chapitre III: Synthèse et caractérisation des poudres**

Ce chapitre traite de la synthèse et la caractérisation des poudres d'hydroxyapatites non-silicatées et silicatées par la méthode de précipitation chimique en voix aqueuse.

### **III.1. Synthèse et caractérisation des poudres d'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 [179]. Les HAp biologiques sont les phosphates de calcium cristallins les plus fréquents [180], premier constituant minéral des os, de l'émail dentaire et de la dentine, ils sont très modulables en terme de composition et morphologie.

Dans les domaines médicaux et dentaires, l'HAp est utilisée pour promouvoir la croissance de la nouvelle matrice osseuse. Le succès de la croissance de nouveau tissu osseux nécessite une HAp biodégradable et biorésorbable. Ces caractéristiques sont influencées essentiellement par la taille des cristaux et le taux de cristallinité. Ces deux derniers dépendent, à leur tour, du processus adopté lors de la synthèse de l'hydroxyapatite.

Nombreuses méthodes de synthèse de l'HAp ont été rapportées par plusieurs auteurs telles que : la méthode par voie sèche [47] et les méthodes par voie humide qui se divisent en trois groupes: la précipitation ou co-précipitation, la technique hydrothermale et la méthode sol-gel [181]. Il existe aussi d'autres techniques alternatives pour l'élaboration des poudres de l'HAp pure comme i) la pulvérisation par voie sèche [51], ii) l'irradiation sous micro-ondes [52] et iii) la technique de l'émulsion [53].

Pour préparer les échantillons de l'HAp, nous avons opté pour la méthode de précipitation chimique en voix aqueuse en raison de plusieurs avantages à savoir :

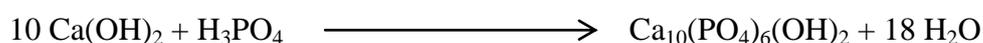
- ✓ La simplicité du mode opératoire ;
- ✓ L'obtention d'un rendement élevé et de haute pureté des produits préparés [182];
- ✓ Une température de travail faible.

Cependant, les produits de cette méthode de synthèse souvent ne sont pas stœchiométriques (déficients en Ca), mais l'avantage c'est que cette technique est moins couteuse.

### III.1.1 Protocole de synthèse

#### a)- choix des réactifs

La méthode de précipitation en voie aqueuse a été étudiée pour la première fois par Jarcho et al [183]. Les matières premières qui peuvent apporter le calcium, le phosphore et le silicium nécessaires à la préparation de l'apatite sont diverses. Liu et al [184] et Descamps et al [185] ont choisi le nitrate de calcium tétrahydraté  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  comme précurseur des ions calciums et l'hydrogénophosphate diammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ou le dihydrogène phosphate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  pour l'apport des ions phosphates. Quelques auteurs [186] ont pu aussi synthétiser l'HAp à partir de dihydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  selon l'équation suivante :



L'utilisation des réactifs [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ] nécessite le rinçage des poudres obtenues par une grande quantité d'eau distillée pour éliminer le nitrate d'ammonium résidu [187] ainsi que l'addition d'une quantité importante de l'ammoniaque pour rendre la solution de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  alcaline. Dernièrement, d'autres sources de calcium ont été mises en œuvre pour la synthèse de l'hydroxyapatite pure telles que : les déchets des coquilles d'œufs [170] et coquilles de moules [188] et des coquilles de Kina (*Evechnus chloroticus*) [189] et les feuilles de *Moringaoleifera* [190], [191].

Dans notre étude, les réactifs ont été choisis en tenant compte non seulement de leur facilité d'obtention et leur pureté mais aussi des inconvénients cités précédemment. Ce sont :

- ✓ Le dihydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  comme source des ions de calcium
- ✓ L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour l'apport du phosphore nécessaire.

#### b)- Mise en solution des réactifs et synthèse des poudres

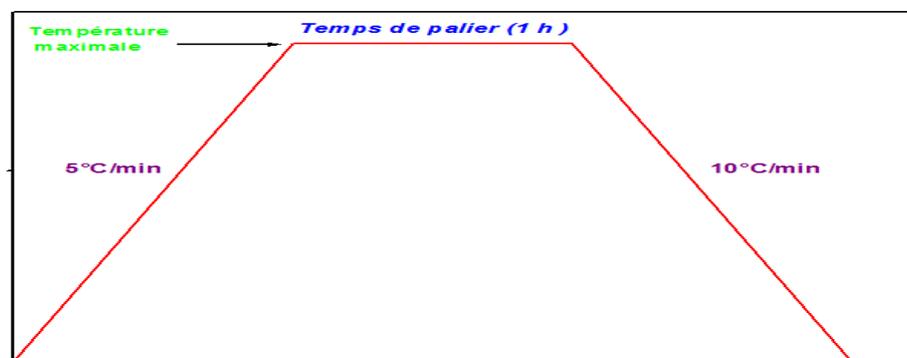
Dans notre travail, les nanoparticules d'HAp ont été synthétisées par la méthode de précipitation en voie aqueuse (ce n'est pas une réaction de neutralisation) à partir d'une solution A de dihydroxyde de calcium et une solution B de l'acide orthophosphorique. Le rapport Ca/P en solution est fixé à 2 pour bien s'assurer que le pH du mélange réactionnel est

élevé (basique entre 10 et 12), ce qui nous a permis d'avantage de n'ajouter aucune base, tel que l'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$ , pour maintenir un pH alcalin.

- Solution A : 0,925g d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est dissout dans 25ml d'eau distillée et agité pendant 10 min pour garantir la dissolution totale de la poudre.
- Solution B : 0,720g de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) est dissout dans 25ml d'eau distillée et agité pendant 10 min.

La solution aqueuse B contenant l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est ajoutée goutte à goutte ( $\approx 150 \mu\text{l/s}$ ) à la solution A d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Après l'addition totale de l'acide phosphorique (solution B), le pH du mélange est maintenu supérieur à 10 sans addition d'aucune base alcaline. Le mélange est ensuite agité pendant 2 h puis maintenu 48 h à la température ambiante pour sa maturation. Le précipité est séparé des eaux mères par filtration sur Buchner. Le produit récupéré ne nécessite aucun lavage avec de l'eau dionisée, car le seul produit aqueux utilisé est l'eau. Il est ensuite séché à  $90^\circ\text{C}$  pendant 24 h pour éliminer l'eau absorbée. Le produit obtenu est alors broyé dans un mortier en agate pour obtenir une poudre très fine.

Pour chacun des produits, les calcinations ont été effectuées à différentes températures entre  $300^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ . La vitesse de chauffage est choisie de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  afin d'assurer une chauffe régulière du four. La durée du palier en température maximale est fixée à 1 h pour la totalité des produits. Le refroidissement a été fixé à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , mais à cause de l'inertie du four la descente a été en fait plus lente. Le protocole de chauffage est représenté sur la Figure ci-dessous.



**Figure III-1 : Représentation graphique du cycle de calcination utilisé pour la calcination des poudres**

### **III.1.2 Caractérisation des poudres de synthèse**

Après plusieurs synthèses, les poudres préparées et broyées ont été caractérisées par diverses analyses. Les différentes techniques de caractérisation utilisées nous renseignent sur les caractéristiques structurales, chimiques, morphologiques et physicochimiques de chacune des compositions préparées.

#### **III.1.2.1 Etude par diffraction des rayons X**

Après avoir terminé les traitements de calcination, il fallait bien s'assurer que les poudres élaborées représentent bien l'hydroxyapatite HAp. Pour ce fait, nous avons utilisé une méthode de caractérisation surfacique qui est la diffraction des rayons X.

Les différentes phases cristallines présentes dans les poudres ont été identifiées par un diffractomètre de type Shimadzu 6100 avec une radiation  $K\alpha$  du cuivre opérant à une tension de 40 kV et un courant de 30 mA. Les clichés DRX sont enregistrés dans l'intervalle 10 - 60° (en  $2\theta$ ) avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de l'ordre de 0,5°/min. Les phases cristallines sont identifiées par comparaison avec les références du fichier ICDD-PDF [49], [192] (International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction Files). L'analyse de Rietveld a été effectuée juste pour l'échantillon de l'HAp traitée à 900°C à l'aide du logiciel Fullprof suite – 2010. Les spectres de diffraction des rayons X pour les différents échantillons seront représentés ultérieurement.

#### **III.1.2.2 Etude par spectroscopie infrarouge (FTIR)**

L'analyse FTIR est utilisée pour déterminer et identifier les groupes fonctionnels présents dans la poudre de l'HAp calcinée à 900°C. Le spectre infrarouge de l'HAp traitée à 900°C a été enregistré en utilisant un spectromètre appareil type Vertex 70 en balayant entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Techniquement, 1% du produit préparé est mélangé et broyé avec 99% du KBr. Le mélange de poudres est ensuite soumis sous une pression pendant 2 min afin de préparer un comprimé de diamètre de 10 mm.

#### **III.1.2.3 Etude par l'analyse thermique et microscopie électronique à transmission**

L'analyse thermique est un groupe de techniques étudiant le changement des propriétés d'un tel matériau en fonction de la température. Pour notre échantillon (HAp séchée à 90°C),

un appareil modèle de Lapsys DSC-DTA/TG SETARAM est utilisé pour effectuer la DTA (Differential thermal analysis) et la TG (Thermogravimetric analysis). Le cliché de l'analyse thermique est enregistré dans l'intervalle de 30°C à 1000°C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 20°C/min.

Un microscope électronique à transmission (MET) de type TECNAI G2/FEI, opérant à une tension d'accélération de 200kV, est utilisé pour observer la morphologie et la taille des cristallites pour l'échantillon traité à 900°C. Les résultats des analyses TG/DTA et MET seront présentés par la suite.

### III.1.3 Etude des analyses des produits de synthèse : Résultats et discussion

#### III.1.3.1 Diffraction des rayons X

Les produits élaborés par la méthode de précipitation aqueuse ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), l'analyse thermique TG/DTA et microscopie électronique à transmission (MET). D'après Sivakumar et al [192], la microstructure de l'hydroxyapatite préparée par cette méthode dépend fortement de la température de frittage.

Les diffractogrammes des poudres étudiés après traitement à différentes températures allant de 90 à 900°C et celui de l'échantillon calciné à 1000°C sont respectivement présentés sur les figures III-2 et III-3.

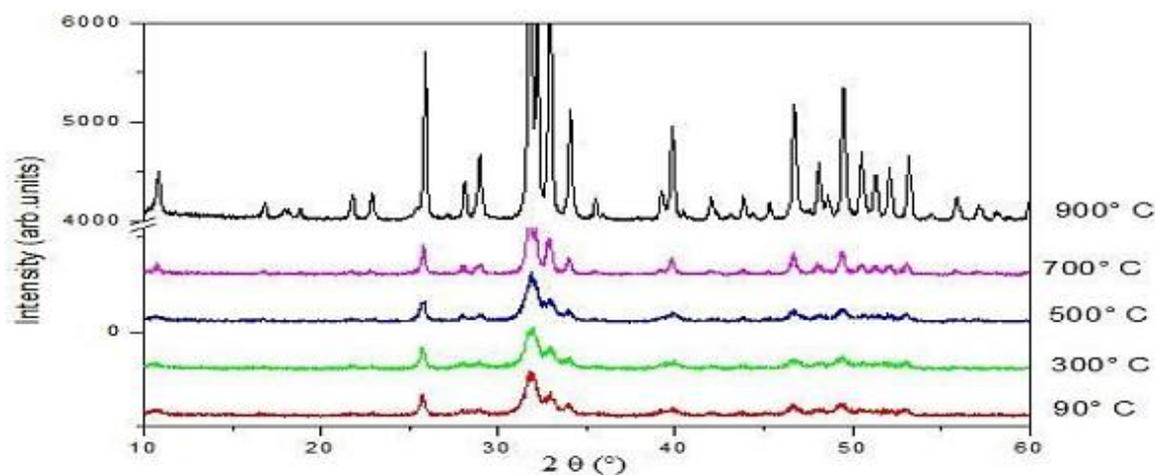
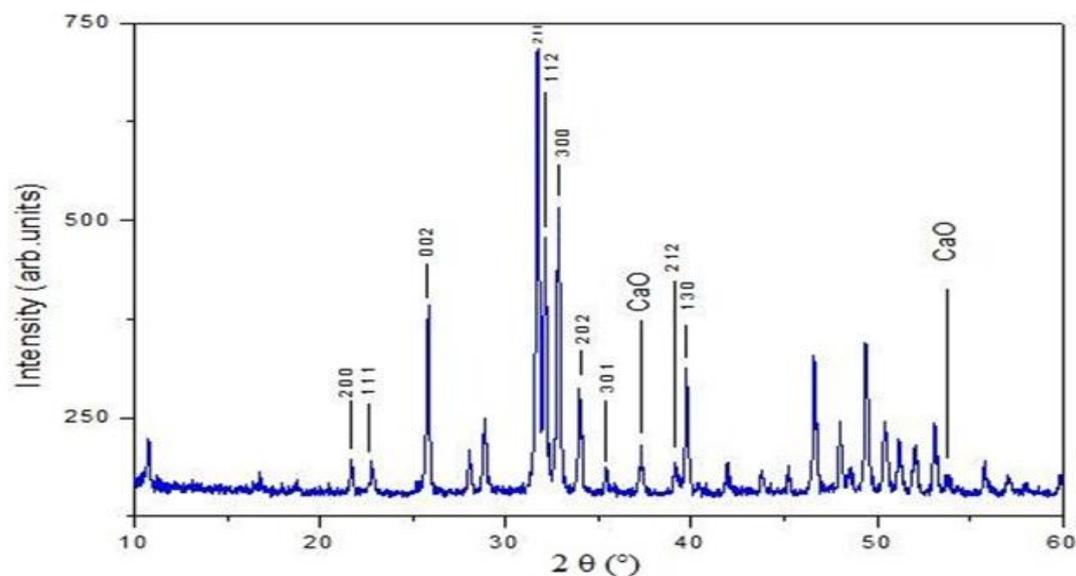


Figure III-2 : Spectres de DRX des poudres d'HAp séchées et calcinées

Il est clair que l'ensemble des poudres d'HAp, traitées dans le domaine de températures 90-900°C (figure III-2) présentent une seule phase de structure apatitique. Toutes les raies de

diagramme de diffraction des rayons X sont indexées dans le système hexagonal du groupe d'espace  $P6_3/m$  et appartiennent à la fiche PDF-ICDD N° 00-009-0432, notamment les pics les plus intenses correspondant aux plans réticulaires (211), (112) et (300) avec des positions de Bragg respectivement en :  $31,73^\circ$ -  $32,18^\circ$ -  $32,86^\circ$  (en  $2\theta$ ). Il n'existe aucun signe de présence d'autres phases cristallines telles que le phosphate tricalcique  $Ca_3(PO_4)_2$  ou bien la chaux vive  $CaO$ .

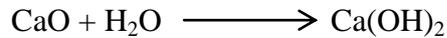
L'examen des clichés de diffraction aux rayons X, montre une évolution de la cristallinité des poudres, en fonction de la température. Aux basses températures, les pics de diffraction sont larges et mal définis et témoignent que les poudres sont constituées de petits cristaux d'apatite mal cristallisés. L'augmentation de la température de traitement thermique engendre une augmentation graduelle de la cristallinité, mise en évidence par une croissance de la finesse des pics de DRX, qui paraissent de plus en plus pointus, et confirment davantage la structure apatitique des poudres.



**Figure III-3 : Spectre de DRX d'une HA calcinée à 1000°C**

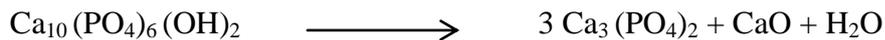
La poudre traitée à 1000°C pendant 1 heure est majoritairement composée d'HAp mais manifeste l'apparition d'une faible quantité de la chaux  $CaO$  identifiable à  $37,35^\circ$  et  $53,85^\circ$  ( $2\theta$ ) (Figure III-3). La présence de la chaux dans cet échantillon est en grand accord avec plusieurs travaux effectués ultérieurement [49], [193], [194] qui signalent la présence de  $CaO$  dans les échantillons calcinés à des hautes températures.

Pour les applications médicales, la présence de la chaux CaO dans la poudre à appliquer est inacceptable, car en contact avec l'eau elle se transforme en hydroxyde de calcium Ca(OH)<sub>2</sub> selon l'équation suivante :



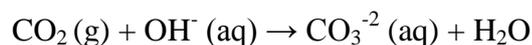
La présence de Ca(OH)<sub>2</sub> pourrait générer aussi une tension progressive et des fissures capillaires dans le matériel céramique. Le gonflement et la désintégration en particules individuelles peuvent également générer une forte alcalinité dans l'environnement de l'implant [195].

Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à l'apparition de la chaux à haute température : Lorsque la température de calcination augmente, l'HAp commence à perdre les groupes hydroxyles présents dans la structure apatitique pour former le phosphate tricalcique (TCP) et la chaux (CaO) selon la réaction suivante [192]:



Cette hypothèse est cependant à écarter car sur le spectre DRX (Figure III-3) de l'échantillon calciné à 1000°C, aucune phase cristalline du phosphate tricalcique Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> n'a été identifiée, la présence de TCP ne peut être détectée que par un léger épaulement du côté gauche de la raie (211) d'HAp. Les conditions expérimentales de synthèse peuvent être à l'origine de l'apparition du CaO : En effet, tous nos échantillons ont été synthétisés dans un réacteur exposé à l'air et par suite ils sont tous susceptibles de contenir des carbonates. Cette carbonatation, peut être due au dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> de l'air dissous dans l'eau. Une petite quantité des ions phosphates PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (B-Type) dans la structure cristalline de l'HAp est remplacée par des ions carbonates dans la matrice apatitique.

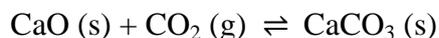
La dissolution de dioxyde de carbone issue de l'air est réalisée selon cette réaction :



A des températures élevées, les ions carbonates se décomposent pour former l'oxyde de calcium CaO selon le mécanisme réactionnel ci-dessous [196] :



L'échantillon étudié est également susceptible de contenir une phase de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , obtenue par carbonatation de la chaux. En effet, à une température inférieure à  $900^\circ\text{C}$  et sous atmosphère  $\text{CO}_2$ , le composé  $\text{CaO}$ , s'il est présent, devient  $\text{CaCO}_3$  selon l'équilibre suivant :



La présence de  $\text{CaCO}_3$  à l'état de traces dans une poudre d'HAp est difficile à déceler par DRX en raison des seuils de détection trop élevés et de la faible intensité de ses pics principaux de diffraction.

Pour notre synthèse, la calcination des produits à une température inférieure à  $1000^\circ\text{C}$  est vivement recommandée afin d'obtenir une HAp pure. La détermination des paramètres de maille a été faite par affinement Rietveld [197] à l'aide du programme Fullprof [178] à partir du diffractogramme enregistré. L'analyse de Rietveld a été effectuée juste pour l'échantillon traité à  $900^\circ\text{C}$ . Cette analyse indique qu'il s'agit bien d'un produit de grande pureté (Figure III.4). Une étude comparative entre les valeurs de paramètres de maille de l'HAp synthétisée et l'HAp standard rapportée dans la littérature est récapitulée dans le tableau III.1. Les valeurs rapportées pour les paramètres de maille expérimentaux sont en bon accord avec ceux de la fiche ICDD-PDF : 9-432. La légère différence dans les paramètres de maille dans l'hydroxyapatite préparée, peut être due à une certaine déviation de la stœchiométrie de la réaction par un changement du rapport Ca/P et/ou une substitution des groupements  $\text{PO}_4$  par les groupements  $\text{CO}_3$ . Nos paramètres de maille ont été comparés à l'échantillon d'hydroxyapatite stœchiométrique du rapport Ca/P = 1,67 alors que dans la synthèse de nos échantillons nous avons utilisé une très forte concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  ce qui a abouti à un rapport Ca/P = 2.

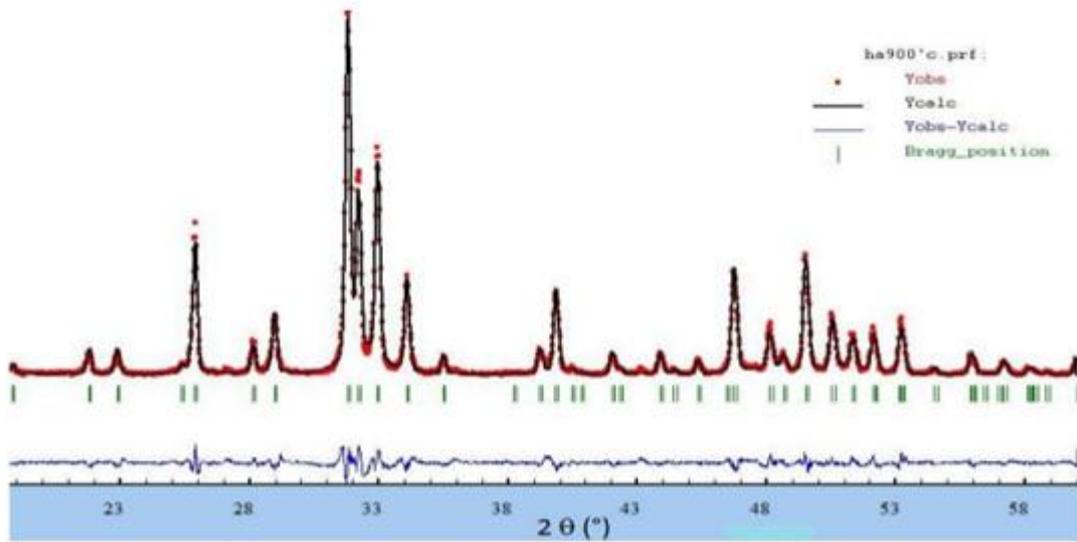


Figure III-4 : Analyse de Rietveld de l'HAp calcinée à 900°C

Tableau III-1 : Différents paramètres de maille après l'analyse de Rietveld

	a=b(nm)	c (nm)	$\alpha=\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	Système cristallin	Groupe d'espace
<b>HAp synthétisée</b>	0.94137	0.68809	90	120	Hexagonal	P63/m
<b>HAp (9-432)</b>	0.94180	0.68840	90	120	Hexagonal	P63/m

La méthode de Scherrer est utilisée pour estimer la taille moyenne de cristallites existantes dans la poudre élaborée en mesurant l'élargissement des raies de diffraction des rayons X à l'aide de l'équation de Scherrer [196] :

$$L_{hkl} = K \lambda / [\beta \cos(\theta)]$$

- ✓  $L_{hkl}$  : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) ; L'application de la formule de Scherrer à plusieurs raies de diffraction (dans la mesure du possible) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des particules.
- ✓ K : est un facteur de forme (constante de Scherrer) qui vaut :
  - 1 : si l'on utilise la largeur intégrale ; Scherrer a en fait utilisé la largeur intégrale pour établir sa formule ;

- 0,89 : si l'on utilise la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum), c'est le rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale pour un profil de pic « typique » ; on utilise souvent la valeur arrondie 0,9.

Pour notre cas, nous avons pris 0,89 comme valeur pour la constante K.

- ✓  $\lambda$  : est la longueur d'onde du Cuivre des rayons X ;
- ✓  $\beta$  : largeur de la raie en radians, pour le cas d'HAp le pic considéré pour le calcul est (211) ;
- ✓  $2\theta$  : angle de Bragg au sommet de la raie.

L'équation de Scherrer devient alors :

$$L_{hkl} = 0,89 \lambda / \beta \cos\theta$$

A l'aide de la formule de Scherrer, une estimation de la taille des cristallites pour les poudres de l'HAp est réalisée. L'équation de Scherrer révèle une augmentation proportionnelle de la taille des cristallites de 18 nm à 56 nm au fur et à mesure que la température de traitement thermique croît de 90°C à 1000°C. Ceci montre que nous avons pu obtenir des matériaux apatitiques de différentes tailles et qui peuvent être utilisés comme des biomatériaux grâce à leur nature cristalline.

La fraction de la phase cristalline ( $X_c$ ) des poudres a été évaluée par la relation suivante [198]:

$$X_C = 1 - (v_{112/300}/I_{300})$$

Où :  $v_{112/300}$  : intensité du vide entre les raies (112) et (300) de l'HAp ;

$I_{300}$  : intensité de la raie de diffraction de (300)

La fraction de la phase cristalline ( $X_c$ ) est exprimée en pourcentage (%). Le degré de cristallinité augmente au fur et à mesure que la température de traitement augmente,  $X_c$  passe de 35% à 90°C à 94% à 1000°C. L'analyse de ces résultats indique que la taille des cristallites et le degré de cristallinité augmentent en augmentant la température de calcination et que la cristallinité de l'apatite n'est bonne qu'à des températures de traitement supérieures à 500°C.

Pour confirmer la formation de l'hydroxyapatite de la poudre traitée à 900°C, il est indispensable de réaliser une analyse spectroscopique IR (FTIR).

### III.1.3.2 Analyse spectroscopique Infra-rouge (FTIR)

La figure III-5 représente le spectre IR de l'HAp traitée à 300, 700 et 1000 °C. Il contient les bandes caractéristiques de phosphate, carbonate et hydroxyle. Le tableau III-2 regroupe les différentes bandes observées, leurs longueurs d'ondes ainsi que leurs attributions.

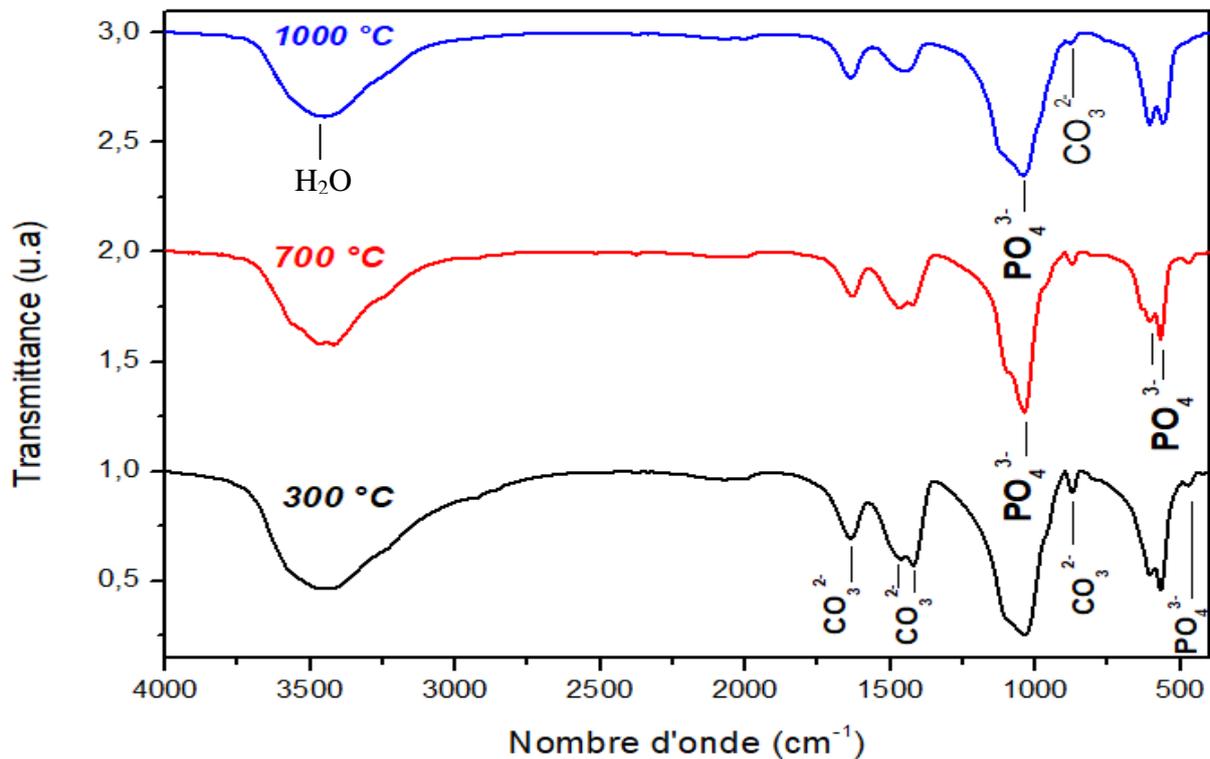


Figure III-5 : Spectre FTIR pour l'échantillon calciné à différentes températures

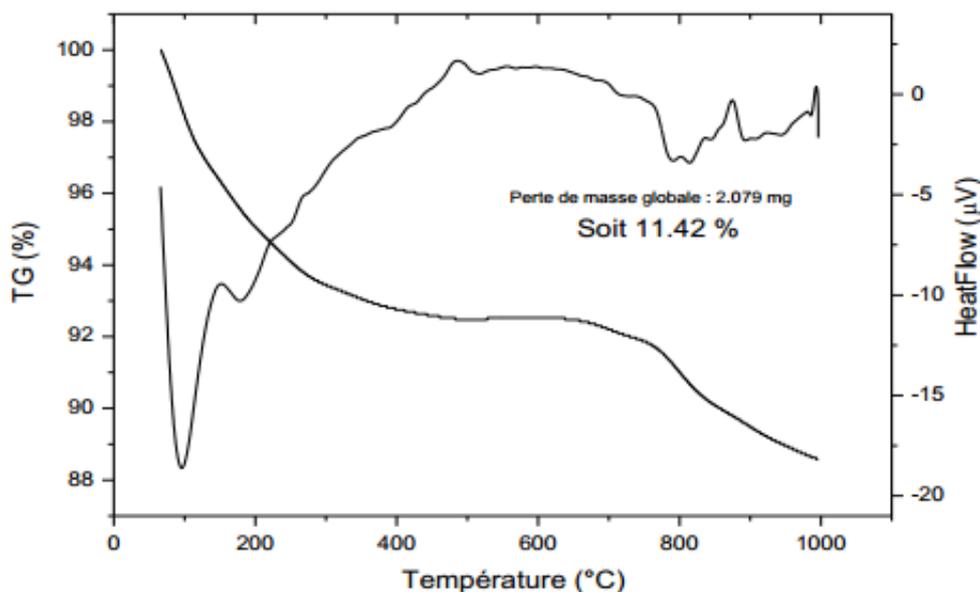
**Tableau III-2 : Les différentes bandes d'absorption de l'HAp**

Groupe chimique	Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
<b>Phosphates</b>	Entre 1092-1048	Elongation ( $\nu_3$ ) antisymétrique de la liaison P-O triplement dégénérée
	963	Elongation ( $\nu_1$ ) symétrique de la liaison P-O non dégénérée
	605 et 568	Flexion ( $\nu_4$ ) de la liaison O-P-O triplement dégénérée
	474	Flexion ( $\nu_2$ ) de la liaison O-P-O doublement dégénérée
<b>Carbonates</b>	Entre 1650-1300	Bande ( $\nu_3$ ) de carbonate
	872	Bande ( $\nu_2$ ) de carbonate
<b>Hydroxyle</b>	3573 et 633	Vibrations du groupement hydroxyle

Nous décelons aisément sur les spectres d'IR de différentes poudres les bandes d'absorption attribuables aux groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{OH}^-$  du réseau de l'apatite. Les bandes d'absorption observées vers  $1036 \text{ cm}^{-1}$  correspondent au mode d'élongation  $\nu_3$  antisymétrique de la liaison P-O dans le groupe  $\text{PO}_4$  alors que les bandes observées vers  $605$  et  $568 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuables aux vibrations de déformation de la liaison O-P-O (Flexion  $\nu_4$ ). En outre, nous observons d'autres bandes de moyenne intensité à  $1421$ ,  $1450 \text{ cm}^{-1}$  (pour l'échantillon traitée à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et  $872 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des fréquences de vibration des ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  en site B de l'apatite. Nous constatons aussi que l'augmentation de la température de calcination engendre une perte des ions carbonates (les bandes vers  $1421$  et  $1472 \text{ cm}^{-1}$ ). La présence des carbonates dans l'échantillon est en bon accord avec les résultats de la DRX. Par ailleurs, les bandes d'absorption caractéristiques aux fréquences de vibration des ions  $\text{OH}^-$  du réseau apatitique sont situées à  $3572 \text{ cm}^{-1}$ .

### III.1.3.3 Analyse thermique différentielle ATD et thermogravimétrie TG

La figure III.6 présente les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) de la poudre HAp  $900^\circ\text{C}$  caractéristiques de ce domaine de composition. L'interprétation de ces courbes est couplée à celle des courbes dérivées.



**Figure III-6 : Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) de la poudre d'HAp 900°C ( $v = 20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )**

La dérivée de la courbe thermogravimétrie (DTG) (Fig. III.6) permet de distinguer 4 domaines de températures se différenciant par des cinétiques de pertes de masse distinctes. Les pertes de masse associées à chaque domaine de température sont rapportées dans le tableau III. 3.

**Tableau III-3 : Pertes de masse (%) de la poudre de l'HAp 900°C ( $v = 20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )**

Domaine	I	II	III	IV	Perte totale
Température (°C)	Ambiante-400	400-600	600-800	800-1000	---
Perte de masse (%)	7,4	0,1	2	1,9	11,42

Domaine I : la température s'étend de l'ambiante à 400°C. La perte de masse enregistrée dans cet intervalle est de l'ordre de 7,4% en poids total du matériau. Elle est accompagnée de deux pics endothermiques aux alentours de 97°C et 185°C (Fig. III.6), signalant respectivement le départ d'eau physique adsorbée et la disparition de l'eau cristallisée.

Domaine II : la température s'étend de 400°C à 600°C. Il est caractérisé par une très faible perte de masse d'environ 0,1%. Un pic exothermique à 450°C est observé et il pourrait être dû au processus de cristallisation de la poudre.

Le Domaine III est compris entre 600°C et 800°C. Une perte de masse d'environ 2% est observée. Cette perte de masse pourrait être due au phénomène de déshydroxylation de la poudre d'hydroxyapatite. Quelques ions hydroxyles OH<sup>-</sup> sont remplacés par les ions O<sup>2-</sup> et les lacunes d'ion hydroxyle selon la réaction qui suit [199] :



La réaction totale illustrant le phénomène de déshydroxylation est alors [80]:



Le quatrième domaine (IV) correspond aux températures entre 800°C et 1000°C. Un faible pic exothermique aux alentours de 880°C et une perte de masse de 1,9 % caractérisent cet intervalle. Une légère diminution de courbe d'ATG attribuable à la décomposition de Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-2x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3x</sub>(OH)<sub>2</sub> en HAp, CaO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O selon l'équation de réaction suivante :



Les résultats obtenus de l'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) confirment ceux de la diffraction DRX qui montrent la présence de la chaux CaO dans la poudre traitée à 1000°C.

#### **III.1.3.4 Analyse de microscopie électronique à transmission (MET)**

L'analyse de microscopie électronique à transmission (MET) est utilisée pour caractériser des échantillons d'un point de vue morphologique. Le produit de l'HAp calciné à 900°C a été caractérisé par microscopie électronique à transmission (MET) (figure III.7) afin d'avoir une idée sur la morphologie de la poudre d'HAp. L'observation au MET révèle que les cristallites ont une forme en bâtonnet avec une taille moyenne variant de 30 à 50 nm de large et de 70 à 180 nm de long. Neira et al [100] ont montré que la croissance des aiguilles de l'HAp se produit habituellement le long de l'axe c. Nous constatons aussi, d'après la figure III.7, que les cristallites de la poudre étudiée ont une forte tendance à s'agglomérer en amas.

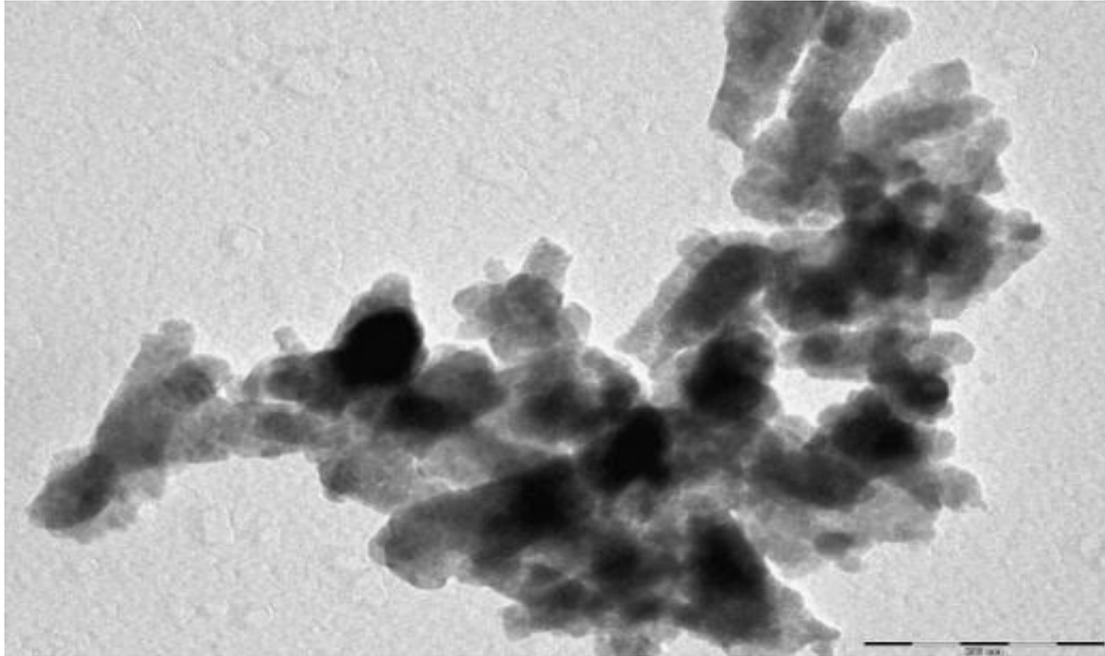


Figure III-7 : Image MET de l'hydroxyapatite calcinée à 900°C

### III.2. Synthèse et caractérisation des poudres d'HAp Silicatées

Le but de cette partie est de synthétiser des poudres pures monophasiques d'hydroxyapatites substituées par des groupements silicates en utilisant la méthode de précipitation aqueuse avec des quantités de silice contrôlées et élevées, d'étudier la variation de la taille des grains en fonction du taux de la silice et de voir l'effet de la substitution sur les différents groupements fonctionnels présents dans l'hydroxyapatite silicatée (Si-HAp) tels que  $\text{OH}^-$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Plusieurs poudres avec différents taux de silicium ont été synthétisées par la méthode de précipitation chimique en voie aqueuse. La réaction attendue lors du traitement thermique est comme suit :



Avec  $x$  compris entre 0 et 2, où  $x$  est le nombre de groupements ioniques  $\text{PO}_4^{3-}$  substitués par  $\text{SiO}_4^{4-}$ . La compensation de charge est réalisée par création des lacunes dans les sites occupés par les ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  dans la structure apatitique. Le nombre de mole  $x$  des groupements silicatés incorporés dans la matrice phosphocalcique est alors limité à  $x = 2$ , ce qui correspond à un taux limite de silicium égal à 5,81% soit 19,1% en silicate. Le composé alors formé de formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2$  est appelé la silicocarnotite.

Cependant il présente une structure cristallographique différente de celle de l'apatite, son système cristallin change et devient orthorhombique. A noter qu'au vu des récentes recherches [200], l'existence d'une Si-HAp pure en structure hexagonale sans apparition de phase secondaire semble limitée à une teneur en silicates de  $x \leq 1,25$  après synthèse par précipitation en milieu aqueux, et à  $x \leq 0,75$  après calcination à 1000°C. Le tableau III.4 regroupe les différents taux d'incorporation des Si cités dans la littérature.

**Tableau III-4 : Les différents taux d'incorporation des Si cités dans la littérature**

	<b>Taux d'incorporation (%)</b>	<b>Réf</b>
<b>Best, Thian et Vallet-Regí</b>	5	[169], [201]
<b>Gasquères et Tang</b>	4	[176], [202]
<b>Gomes</b>	3,1	[41]
<b>Astala</b>	2	[203]
<b>Ruys</b>	1	[161]
<b>Putlayev</b>	0,28	[204]

### III.2.1 Protocole expérimental

Pour une meilleure compréhension des modifications générées par les différents taux de substitutions, un échantillon d'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique pure a été synthétisé à partir de dihydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et de l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par la méthode de précipitation aqueuse selon le mode opératoire décrit précédemment. Cet échantillon est utilisé comme un matériel de référence pour la synthèse des Si-HAp.

Les poudres des hydroxyapatites silicatées  $\text{Si}_x\text{-HAp}$  de formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  ont été aussi élaborées par la même méthode de précipitation. Les précurseurs utilisés dans notre étude sont le dihydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Riedel-de Haën, pureté : 85%) et le tétraéthoxysilane  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$  (Sigma Aldrich, pureté : 98%). La mise en solution des réactifs est effectuée à température ambiante.

Lors de la synthèse par précipitation aqueuse, et quelle que soit la stœchiométrie recherchée, le contrôle des paramètres de synthèse est indispensable car ce sont eux qui vont conditionner la qualité du produit, parmi ces paramètres nous citons :

- ✓ Le pH de la réaction : Pour la synthèse des apatites substituées en silice, le pH est maintenu supérieur à 10. Cette valeur a été choisie selon les courbes de spéciations des espèces phosphates et silicates [205].
- ✓ Le temps de maturation : un temps suffisamment long pour obtenir une phase précipitée thermodynamiquement stable avec un rapport molaire Ca/(P+Si) constant.
- ✓ Les quantités des réactifs : les quantités initiales des réactifs sont fixées en fonction de l'apatite à élaborer.
- ✓ Le rapport molaire Ca/(P+Si) :
- ✓ L'atmosphère de la réaction
- ✓ La vitesse de l'introduction de la solution (phosphate + silicium)

La quantité des réactifs mise en solution a été calculée en supposant qu'un ion de phosphate serait substitué par un seul ion de silicate. Les quantités des réactifs misent en jeu sont détaillées dans le tableau III.5 ci-dessous. Trois échantillons de Si<sub>x</sub>-HA ont été préparés en fixant le rapport Ca/(P+Si) égal à 1,66, soit 10/6, alors que le rapport Ca/P varie entre 2,17 suivantes :

- HAp : Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>
- Si<sub>1,4</sub>HAp : Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4,6</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1,4</sub>(OH)<sub>0,6</sub>(V<sub>OH</sub>)<sub>1,4</sub>
- Si<sub>1,6</sub>HAp : Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4,4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1,6</sub>(OH)<sub>0,4</sub>(V<sub>OH</sub>)<sub>1,6</sub>
- Si<sub>1,8</sub>HAp : Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4,2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1,8</sub>(OH)<sub>0,2</sub>(V<sub>OH</sub>)<sub>1,8</sub>

Où V<sub>OH</sub> représente les lacunes en site OH.

**Tableau III-5 : Les quantités des réactifs (mol) et le rapport molaire des échantillons**

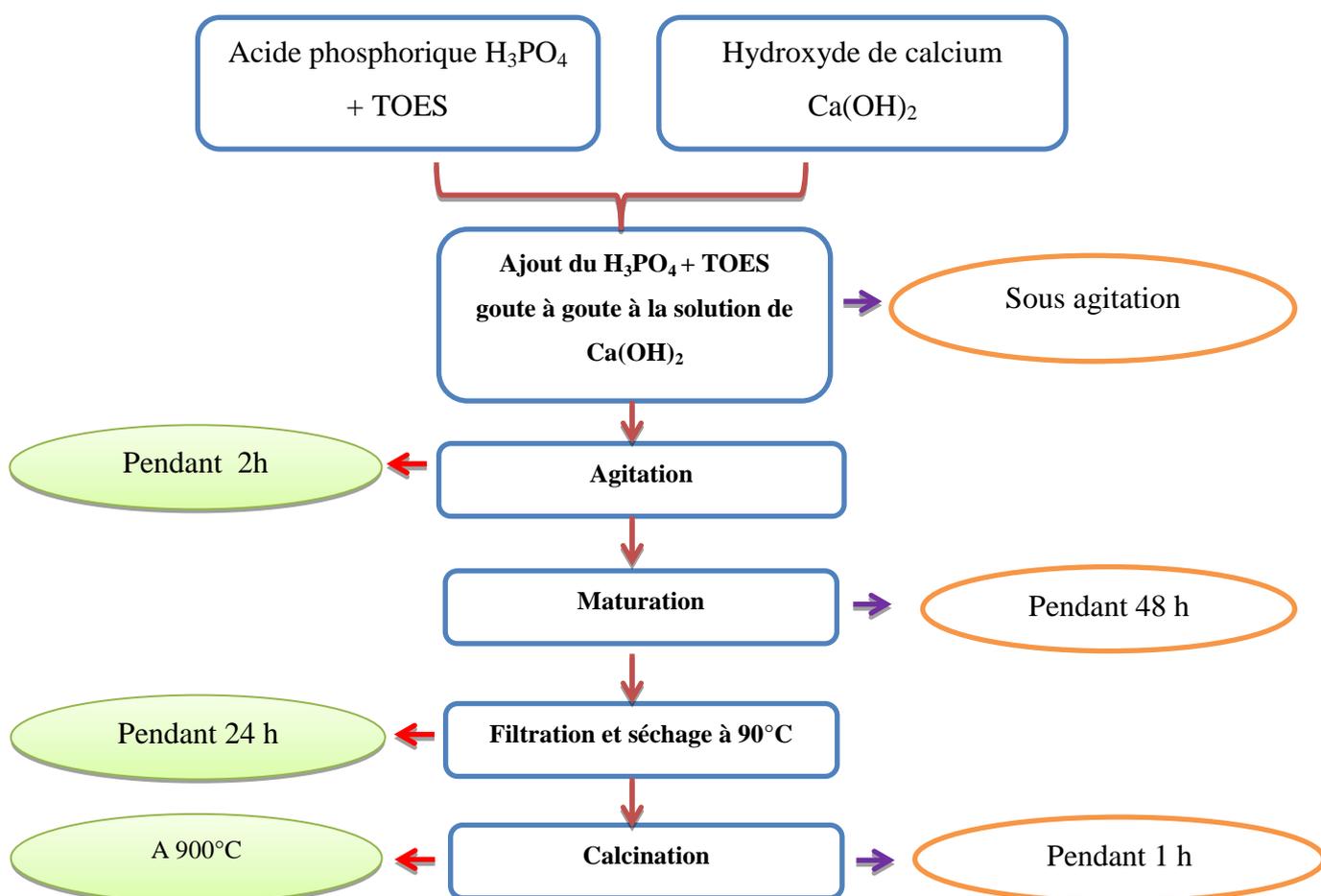
Echan	Ca(OH) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	TEOS	Si(%)	x (Si)	Ca/P	Ca/P <sup>(*)</sup>	Formule chimique de Si <sub>x</sub> HAp
<b>HAp</b>	0,02	0,010	-	-	-	2,00	1,88	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>
<b>Si<sub>1,4</sub>HAp</b>	0,02	0,0092	0,0028	3,9	1,4	2,17	1,91	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4,6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>1,4</sub> (OH) <sub>0,6</sub>
<b>Si<sub>1,6</sub>HAp</b>	0,02	0,0088	0,0032	4,1	1,6	2,27	2,17	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4,4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>1,6</sub> (OH) <sub>0,4</sub>
<b>Si<sub>1,8</sub>HAp</b>	0,02	0,0083	0,0037	5,1	1,8	2,40	2,35	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4,2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>1,8</sub> (OH) <sub>0,2</sub>

<sup>(\*)</sup> Le rapport expérimental déterminé par l'analyse ICP-AES.

x (Si) : nombre de mole x de groupements silicatés incorporés.

La solution contenant les ions de phosphore et de silicium est ajoutée goutte à goutte (150 µl/s) sous agitation mécanique constante à la solution de Ca(OH)<sub>2</sub>. Une fois l'ajout est

terminé, le pH du mélange réactionnel est maintenu supérieur à 10 sans addition d'aucune base alcaline. Le mélange est ensuite agité pendant 2 h et mûré pendant 48 h à la température ambiante. Les poudres obtenues après le processus de filtration sont ensuite soumises à un traitement de séchage à 90°C dans une étuve pendant 24 h pour éliminer l'eau adsorbée. Les produits résultants ont subi un deuxième traitement thermique de calcination à 900°C dans le four pendant 1 h. La vitesse de chauffage est fixée à 5°C/min et celle du refroidissement à 10°C/min. Le cycle de calcination adopté pour le traitement thermique est le même utilisé lors de la synthèse de l'HAp pure. Un schéma récapitulatif de la méthode de synthèse de l'hydroxyapatite est présenté sur la figure III.8.



**Figure III-8 : Organigramme d'élaboration des poudres d'Si-HAp par la méthode de précipitation en voie aqueuse**

### III.2.2 Caractérisation des poudres de référence : HAp / Si<sub>1,4</sub>HAp / Si<sub>1,6</sub>HAp / Si<sub>1,8</sub>HAp

#### III.2.2.1 Analyse structurale

L'analyse qualitative des phases cristallines présentes au sein des échantillons est réalisée par diffraction des rayons X (DRX) au moyen d'un diffractomètre de marque PW3050/60 (XPERT-PRO ( $\theta/\theta$ )). La tension du tube à rayons est de 45 KV et le courant est de 40 mA et un temps de comptage de l'ordre de 0,5°/min avec un pas de 0,02°. Le diffractogramme permet l'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$ . Les phases cristallines détectées à partir des spectres DRX sont identifiées par comparaison avec les références du fichier standard ICDD-PDF. L'analyse des spectres obtenus nous renseigne sur les différentes phases cristallines présentes dans les poudres, leurs proportions, leurs structures, les paramètres de maille ainsi que la taille moyenne des cristallites. Les valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) correspondants au plan (002); représentatif des cristallites le long de l'axe c; et au plan (300); représentatif des cristallites le long de l'axe a; ont été utilisés pour le calcul de la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer suivante :

$$D = k \lambda / \beta \cos\theta$$

Où  $D$  est la taille des cristallites en Å,  $k$  la constante de Scherrer égal à 0,89,  $\lambda$  la longueur d'onde égal à 1,5406 Å,  $\theta$  l'angle de diffraction et  $\beta$  la largeur à mi-hauteur (FWHM) exprimée en radian. La détermination des paramètres de maille de HAp et Si-HAp est réalisée par l'affinement des spectres de DRX des différents échantillons à l'aide du logiciel FullProf-suite.

La fraction de la phase cristalline ( $X_c$ ) des poudres d'HAp et SiHAp a été évaluée par l'équation suivante :

$$X_c = 1 - v_{112/300}/I_{300}$$

Où :  $v_{112/300}$  : intensité du creux entre les raies (112) et (300) de l'HAp ;

$I_{300}$  : intensité de la raie (300) de l'HAp et SiHAp.

### **III.2.2.2 Spectroscopie Infrarouge et autres analyses**

Les spectres infrarouges des poudres HAp et Si<sub>x</sub>HAp traitées à 900°C ont été enregistrés en utilisant un spectromètre appareil type Vertex 70 en balayant entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup>.

Un microscope électronique à transmission (MET) de type TECNAI G2/FEI, opérant à une tension d'accélération de 200kV, est utilisé pour observer la morphologie et la taille des cristallites pour l'échantillon HAp et Si<sub>1,6</sub>HAp traité à 900°C. Le rapport molaire Ca/P des poudres calcinées a été mesuré par l'analyse ICP-AES (inductively coupled plasma-Atomic Emission spectroscopy) modèle : modela2- JobinYvon.

### **III.2.3 Résultats et Discussion :**

#### **III.2.3.1 Diffraction des rayons X**

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres calcinées à 900°C pendant 1h sont représentés sur la figure III.9. Nous pouvons voir, à partir de cette figure, que les diffractogrammes des échantillons Si-HAp sont identiques et coïncident avec celui du HAp non substituée. Les profils pour les quatre compositions sont caractéristiques d'une phase apatitique (PDF n° 9-432). Aucune phase secondaire cristalline, liée soit à l'oxyde de silice soit à un autre type de phosphate de calcium, n'est détectée. En ajoutant la silice, les pics de diffraction deviennent de plus en plus larges indiquant une diminution progressive de la cristallinité des poudres et de la taille des cristallites.

Il est à noter également que la substitution par la silice n'affecte pas le spectre de diffraction de l'HAp. Au fur et à mesure que la quantité de silice introduite augmente, les pics de diffraction deviennent moins intenses. On note aussi l'existence d'un décalage en 2θ pour la totalité des pics de diffraction des poudres Si<sub>x</sub>HAp vers les bas angles de Bragg (voir figure III.10). Ces variations angulaires sont généralement synonymes d'une modification de la distance entre deux plans de diffraction due à la présence des carbonates et/ou des silicates dans la maille d'HAp [148]. Dans notre cas ces variations de 2θ sont dues sûrement à la présence de silicium dans la matrice apatitique substituée provoquant ainsi une modification de paramètres de maille.

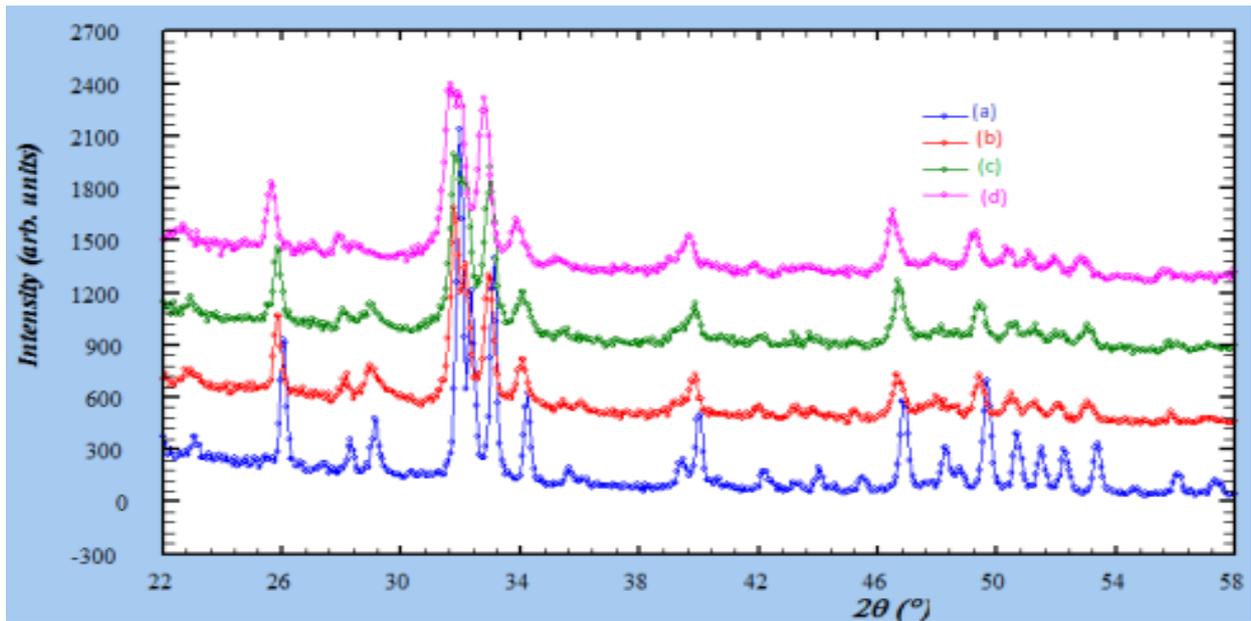


Figure III-9 : Les spectres DRX des poudres HAp et SiHAp calcinées à 900°C:(a) HAp pure, (b)  $Si_{1.4}HAp$ , (c)  $Si_{1.6}HAp$  et (d)  $Si_{1.8}HAp$

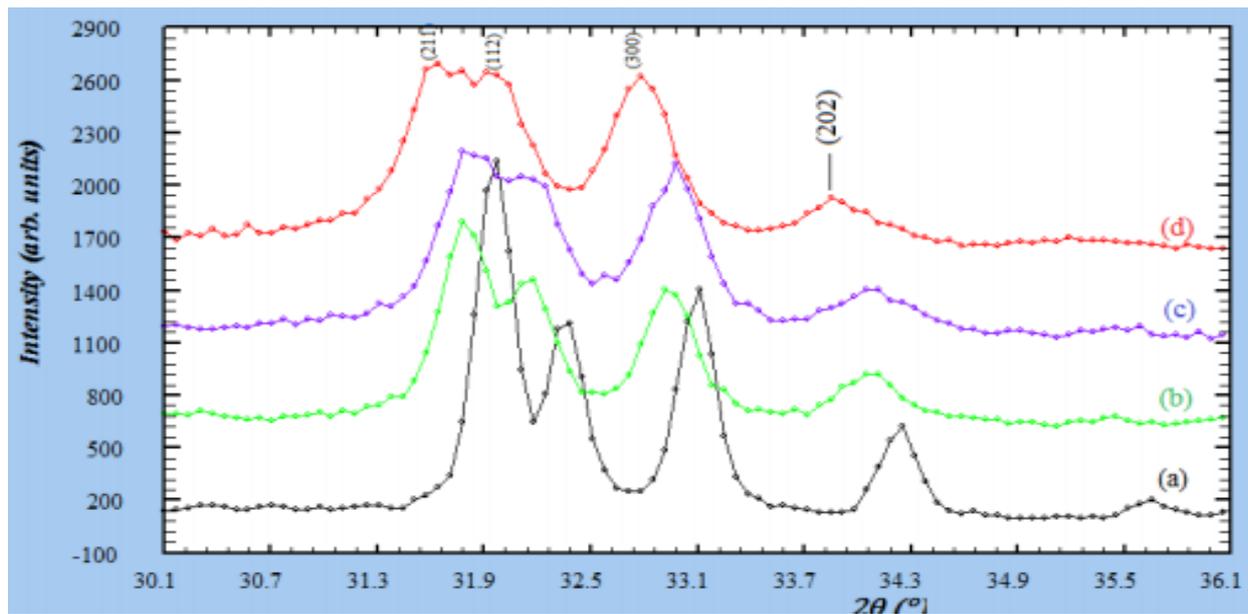


Figure III-10 : Aperçu des pics de différents échantillons :(a) HAp pure, (b)  $Si_{1.4}HAp$ , (c)  $Si_{1.6}HAp$  and (d)  $Si_{1.8}HAp$

Afin de bien comprendre l'évolution de la structure, les paramètres de maille de différentes compositions de l'HAp silicatée ainsi que l'HAp pure ont été calculés et détaillés dans le tableau III.6 ci-dessous. A titre de référence, les valeurs concernant l'HAp synthétisée ont été comparées avec celles de l'HAp standard PDF-ICDD 9-432 alors que les valeurs de

SiHAp ont été comparés avec celles de l'HAp élaborée dans les mêmes conditions atmosphériques que l'HAp silicatée.

**Tableau III-6 : Evolution des paramètres de maille et de volume pour les différentes compositions**

	a (Å)	$\Delta_a$ (Å)	c (Å)	$\Delta_c$ (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$\Delta_V$ (Å <sup>3</sup> )
<b>HAp*</b>	9,4180	-	6,8840	-	528,8	-
<b>HAp pure</b>	9,4142	- 0,0038	6,8802	- 0,0038	528	0,8
<b>Si<sub>1,4</sub>HAp</b>	9,4224	+ 0,0082	6,9070	+ 0,0268	531	3
<b>Si<sub>1,6</sub>HAp</b>	9,4352	+ 0,0210	6,9078	+ 0,0276	532	4
<b>Si<sub>1,8</sub>HAp</b>	9,4388	+ 0,0246	6,9132	+ 0,0330	533	5

\* PDF-ICDD 9-432

Après la calcination à 900°C pendant 1h, la poudre d'HAp possède des valeurs de paramètres de maille presque identiques à celles de l'HAp PDF-9-432 ( $\Delta_a = \Delta_c = -0,0038$  Å soit 0,4%). L'accroissement de taux de silicium lors de la synthèse engendre une augmentation de paramètres de maille a de 9,4224 à 9,4388 Å et le paramètre c de 6,9070 à 6,9132 Å ainsi qu'une augmentation linéaire de volume de 531 à 533 Å<sup>3</sup>, tout comme une légère dilatation selon les deux axes a et c ( $\Delta_a = 0,0164$  Å soit 1,74 ‰ ;  $\Delta_c = 0,0062$  Å soit 0,89 ‰).

Nous constatons aussi que les valeurs de paramètres de maille pour les poudres silicatées sont légèrement supérieures à celles de la fiche PDF-9-432. Cet écart peut être attribué à la faible cristallinité de la poudre brute [206]. Cette évolution peut être aussi expliquée par un petit décalage des pics des échantillons de SiHAp, par rapport aux pics de HAp, vers les bas angles de Bragg comme l'illustre la figure III.10. Ce changement des paramètres de maille peut être expliqué aussi par la longueur de liaison de Si-O et P-O ainsi que par le rayon ionique des ions misent en jeu. En effet, la longueur de la liaison Si-O (0,161 nm) étant plus longue que celle de P-O (0,155 nm). Le volume de tétraèdre PO<sub>4</sub> est alors inférieur à celui de tétraèdre SiO<sub>4</sub> provoquant l'accroissement des paramètres a et c [207]. Cette augmentation des paramètres « a » et « c » semble raisonnable et logique, car le rapport ionique de Si<sup>4+</sup> (0,042 nm) est supérieur à celui de l'ion P<sup>5+</sup> (0,035 nm). Ces résultats sont similaires à ceux rencontrés dans la littérature. La substitution du phosphore par le silicium dans la structure apatitique engendre toujours des variations dans les paramètres de maille « a » et « c ». Malgré le même mode de synthèse, les résultats sur ce point diffèrent d'une manière significative selon les études. Le paramètre « c » croît avec le taux de silicium pour la

plupart des travaux effectués mais il peut ainsi rester invariable [208] alors que le paramètre « a » peut croître [170], [175], [177], [208] ou décroître [176], [209]. Si le paramètre « a » décroît, le volume de maille ne varie quasiment pas alors que lorsqu'il augmente, la maille se dilate.

Cependant, les variations observées des paramètres de maille et de la taille des cristallites ne changent quasiment pas l'intensité des pics de diffraction. Cette non-influence peut se comprendre par le fait que les changements d'intensité des pics de diffraction sont attendus lorsqu'il y a un remplacement atomique extensif des ions de taille assez différente. Dans notre cas, les ions de silice Si et de phosphate sont adjacents dans le tableau périodique.

Les tailles des cristallites de tous les échantillons préparés; déterminées en utilisant l'équation de Scherrer selon les axes cristallographiques a et c ; sont mentionnées au tableau III-7. En augmentant le taux massique de silicium de 3,9% à 5,1%, la taille des cristallites diminue de 40 nm à 32 nm selon l'axe « a » et de 31 nm à 25 nm selon l'axe « c ». Quant à l'hydroxyapatite pure, les cristallites ont une taille de l'ordre de 41 nm selon l'axe a et de 42 nm selon l'axe c. Ces résultats indiquent clairement que l'incorporation des ions de silicium dans la structure apatitique affecte la taille des cristallites et pourrait même influencer leur morphologie (à confirmer par le MET). Aminian et al [210] et Arcos et al [175] ont rapporté aussi que la taille des cristallites se réduit au fur et à mesure que le taux de silicium augmente.

**Tableau III-7 : Taille des cristallites selon l'axe a et c et le degré de cristallinité (%) des poudres d'HAp et SixHAp**

Echantillons	Taux massique de Si (%)	Taille des cristallites selon l'axe a (Å)	Taille des cristallites selon l'axe c (Å)	Degré de cristallinité (%)
<b>HAp</b>	0	41	42	82
<b>Si<sub>1,4</sub>HAp</b>	3,9	40	31	66
<b>Si<sub>1,6</sub>HAp</b>	4,5	40	29	61
<b>Si<sub>1,8</sub>HAp</b>	5,1	32	25	57

**Tableau III-8 : Composition chimique de Six-HAp**

Echantillons	X	Pourcentage massique (%)				Rapport molaire ICP/AES	
		Ca	P	Si	Ca/P	Ca/P	Ca/(P+Si)
<b>Si<sub>1,4</sub>HAp</b>	1,4	41,01	14,52	4,03	2,17	1,91	1,64
<b>Si<sub>1,6</sub>HAp</b>	1,6	41,18	13,95	4,62	2,27	2,17	1,65
<b>Si<sub>1,8</sub>HAp</b>	1,8	41,35	13,37	5,22	2,40	2,35	1,63

Les réactifs de départ ont été prélevés en une quantité telle que les poudres de Si-HAp résultantes auraient un rapport molaire de Ca/(P + Si) proche de 1,66. Cependant, selon les résultats expérimentaux d'ICP/AES (tableau III-8), ce rapport s'écarte quelque peu de cette valeur, ceci peut s'expliquer par le fait que la valeur théorique du rapport Ca/(P + Si) correspond à la composition d'une maille unitaire ou d'un cristal unique de dimension infiniment grande. En réalité les cristaux sont si petits qu'ils ne contiennent pas plus de 4 ou 5 mailles élémentaires dans la section transversale, et que la moitié ou plus de toutes les mailles élémentaires sont situées à la surface des cristaux [153]. En conséquence, la composition de l'échantillon d'essai est en grande partie déterminée par la composition des plans de coupe de cristal. Le changement de composition sur la surface du cristal peut donc affecter la composition globale déterminée par la méthode expérimentale. En outre, la quantité d'eau adsorbée à la surface des échantillons peut entraîner une erreur dans la détermination quantitative des éléments.

Il convient de noter que pour les biomatériaux à base d'hydroxyapatites utilisés en dentisterie, le rapport molaire de Ca/P est un rapport très important. Des études [155] ont montré que la résistance aux caries diminue avec une diminution de la teneur en calcium dans la couche superficielle de l'émail due à une augmentation de sa solubilité. Dans les bioapatites, qui sont le principal composant minéral de l'émail, le rapport molaire Ca / P varie de 1,30 à 2,00. Plus cet indice dépasse le niveau minimum (1,30), plus la capacité des hydroxyapatites résiste à l'action des agents cariogènes. Le tableau 8 montre que le rapport molaire des échantillons Ca/P de Si-HAp varie de 1,91 à 2,35, et par suite les poudres nanocristallines synthétisées conviennent parfaitement comme biomatériaux qui peuvent être utilisés en médecine, en particulier en dentisterie.

### III.2.3.2 Spectroscopie IR (FTIR)

La Figure III.11 présente les spectres d'absorption infrarouges des poudres de référence HAp et Si<sub>x</sub>-HAp réalisés après calcination à 900°C pendant 1 heure. Cette méthode FTIR a été utilisée pour étudier l'impact de la substitution par le silicium par les différents groupes fonctionnels tels que : hydroxyle et phosphate.

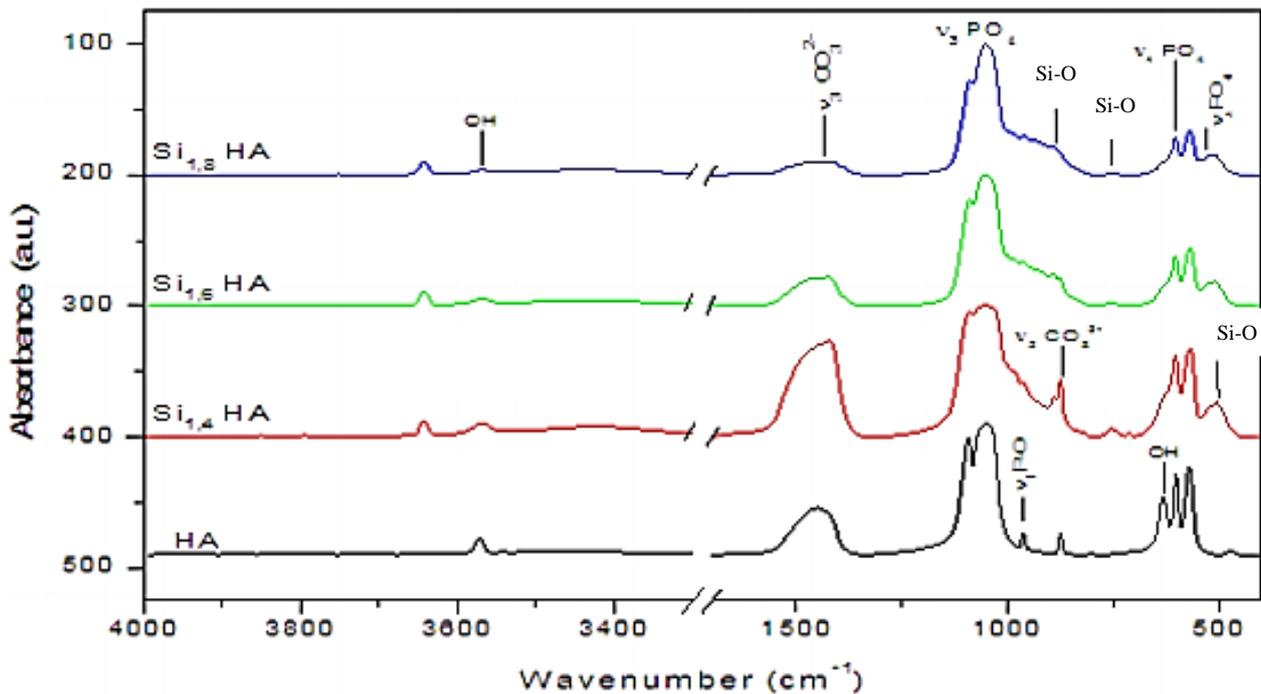


Figure III-11 : Spectres infrarouges des compositions HA et Si<sub>x</sub>HA

L'ensemble des spectres infrarouges des poudres calcinées révèle les bandes d'absorption caractéristiques des groupements phosphates et hydroxyles de l'hydroxyapatite phosphocalcique. Les bandes d'absorption intenses observées vers 1100, 1034 cm<sup>-1</sup> correspondent au mode d'élongation (ν<sub>3</sub>) antisymétrique de la liaison P-O dans le groupe PO<sub>4</sub>, celle à 962 cm<sup>-1</sup> au mode d'élongation (ν<sub>1</sub>) symétrique de la liaison P-O alors que le doublet observé à 603 et 567 cm<sup>-1</sup> correspondent à ν<sub>4</sub> PO<sub>4</sub> (Flexion ν<sub>4</sub> de la liaison O-P-O). Les groupements silicates ont été caractérisés par trois bandes situées à 490, 756 et 890 cm<sup>-1</sup> dont l'intensité relative augmente légèrement avec le taux de silicium. Les bandes d'absorption présentes à 3572 et 631 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations en mode élongation des groupements hydroxyle OH<sup>-</sup>.

A partir de la figure III.11, les pics relatifs aux vibrations symétriques et asymétriques caractérisant l'élongation de P-O, de doublet à 603-567 cm<sup>-1</sup> et du groupe hydroxyle OH

voient leur intensité diminuer au fur et à mesure que le taux de silicium augmente. Nous constatons aussi que l'intensité des deux pics à 3572 et 631  $\text{cm}^{-1}$ , attribués aux vibrations du groupe hydroxyle, devient de plus en plus moins intense en augmentant la teneur de silicium. Quant à l'échantillon  $\text{Si}_{1,8}\text{HAp}$ , la bande située à 631  $\text{cm}^{-1}$  est pratiquement invisible alors que celle à 3572  $\text{cm}^{-1}$  est toujours visible mais avec une très faible intensité. Ces diminutions confirment l'incorporation du silicium dans la matrice phosphocalcique, puisque cette dernière nécessite une élimination de groupement hydroxyle OH pour compenser l'excès de charge négative générée par la substitution des groupements  $\text{PO}_4$  par des groupements  $\text{SiO}_4$  [211], [212]. L'élimination des groupements hydroxyles est accompagnée d'une création des lacunes  $V_{\text{OH}}$  pour conserver la neutralité électrique de la structure. Ainsi, les résultats de l'analyse des spectres IR des échantillons synthétisés, confirment la substitution d'ions phosphates par les ions silicates dans la structure d'hydroxyapatite. Le mécanisme de la perte des groupes OH et l'apparition de lacunes permettant la compensation de charge est décrit par [209], [213]:

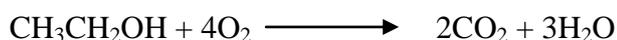


( $\square\text{OH}$  indique une lacune au niveau du site hydroxyle)



Ce mécanisme provoque une déformation de la symétrie hexagonale et rend la structure énergiquement instable, ce qui accélère le processus de la décomposition de l'apatite en  $\beta$ -TCP [169], [207], [214]–[216].

Les bandes caractéristiques des groupements carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  ont été aussi détectées dans l'intervalle 1550-1410  $\text{cm}^{-1}$ . Cela est probablement dû à la substitution des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  et/ou  $\text{OH}^-$  par les groupements  $\text{CO}_3^{2-}$ . Xiao et al [217] et Tang et al [176] ont attribué la provenance des ions carbonates, dans le cas des composés  $\text{Si}_x\text{HAp}$ , à l'effet d'adsorption/incorporation d'ions carbonates libérés dans le milieu réactionnel lors de l'hydrolyse du TEOS, selon le mécanisme réactionnel suivant :

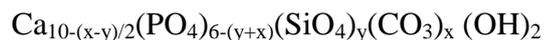


Ces bandes d'absorption infrarouge, dans le cas de HAp pure, sont également observées sur les spectres des poudres de  $\text{Si}_x\text{HAp}$ , avec en plus des nouvelles bandes additionnelles qui

font leur apparition, en faibles intensités, vers 490,756 et 890  $\text{cm}^{-1}$ . Ces dernières sont attribuées à la présence des groupes  $\text{SiO}_4$  dans la structure apatitique de SiHAp [210], [213]. Nous constatons aussi que l'incorporation de silicium dans la matrice cristalline d'HAp ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ ) change la position des bandes relatives aux groupements hydroxyles respectivement de 632 et 3572  $\text{cm}^{-1}$  vers 631 et 3570  $\text{cm}^{-1}$  en raison de la distorsion des tétraèdres de phosphate lors de l'incorporation des groupements silicates dans le réseau cristallin de HAp. La substitution de tétraèdre phosphaté  $\text{PO}_4$  par celui de  $\text{SiO}_4$  réduit le nombre des groupes hydroxyles nécessaires pour la neutralité électrique de la structure.

Les intensités des pics caractéristiques des groupements carbonates décroissent d'une manière graduelle, avec l'augmentation de teneur de silicium [203], [210], [218]. Ces résultats nous a permis d'affirmer que le silicium est bien intégré exclusivement dans la structure apatitique et que le tétraèdre  $\text{PO}_4$  est substitué par  $\text{SiO}_4$  alors que le groupe carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  occupe les sites de  $\text{PO}_4$  et peut être de OH.

Chaikina et al [219] suggèrent que selon le rapport entre les quantités de silicate et de carbonate dans la structure de l'hydroxyapatite, le mécanisme de substitution change. En effet lorsque la concentration des ions carbonate dans la structure Si-HAp ( $x$ ) dépasse la concentration de l'ion silicate ( $y$ ), la composition de Si-HAp peut être représentée par la formule générale dans le cas où  $x > y$ :



Dans le cas où le nombre de substituants est le même ( $x = y$ ), la composition de l'échantillon correspond à la formule stœchiométrique sans lacunes:



Si la concentration en ions silicate est supérieure à celle des ions carbonate ( $x < y$ ), la compensation de charge peut se produire en raison de la formation de lacunes dans les positions des groupes OH:



### III.2.3.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les morphologies des poudres préparées HAp et  $\text{Si}_{1,6}$  HAp, observées par MET sont exposées sur la figure III.12. La poudre d'HAp est composée de petits cristaux de taille nanométrique en forme de tige avec une largeur moyenne de 40 nm et une longueur moyenne de 100 nm. Lorsque le taux de silicium incorporé augmente, la forme des particules devient elliptique ( $\text{Si}_{1,6}$ HAp) et leur taille diminue légèrement en comparant avec celle de l'HAp non substituée. Ces résultats suggèrent qu'en présence de la silice, l'axe facile de croissance des cristaux est selon la perpendiculaire à l'axe « c ». Il s'ensuit alors que la morphologie et la taille des particules sont significativement affectées par la substitution des phosphates par les silicates.

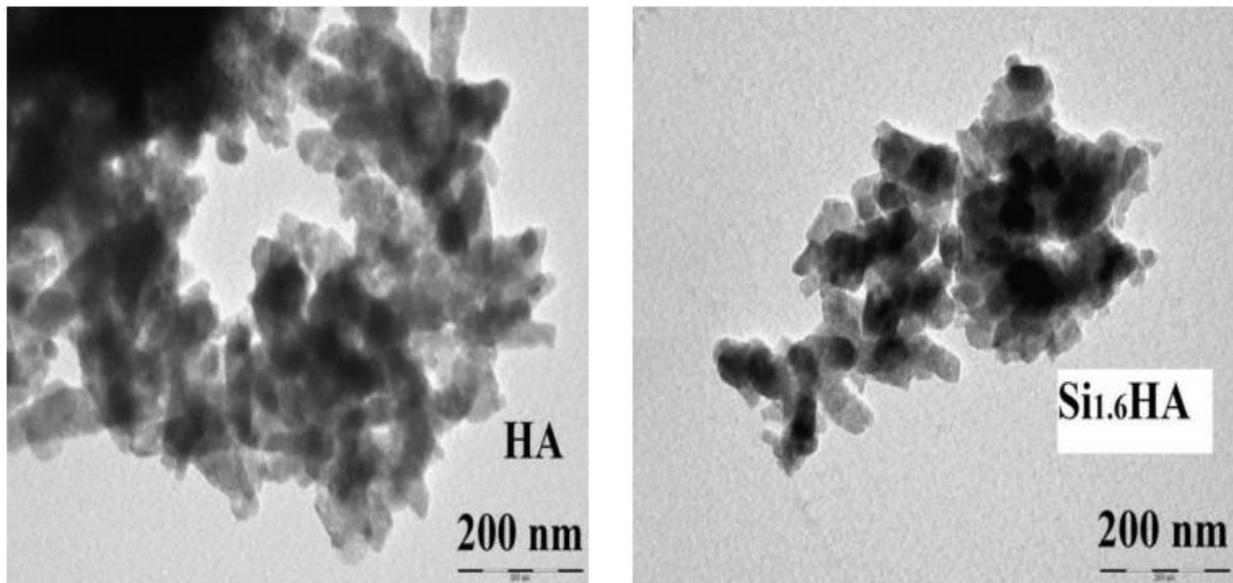


Figure III-12 : Images TEM des poudres HAp et  $\text{Si}_{1,6}$ HAp calcinées à 900°C

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

Ce présent travail a pour objectif de préparer des matériaux de l'hydroxyapatite par une nouvelle méthode de précipitation chimique en voie aqueuse. Les réactifs choisis sont le dihydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  comme précurseur de calcium et l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour l'apport du phosphate. Après un traitement thermique adapté, cette méthode de synthèse nous a permis d'obtenir des produits d'HAp (non silicatées) de grand degré de cristallinité et de pureté. Le degré de cristallinité pour la totalité des échantillons est supérieur à 94%.

D'après les résultats obtenus, les produits synthétisés sont monophasés et de structure apatitique pour tous les échantillons calcinés à une température inférieure à  $1000^\circ\text{C}$  à l'exception de l'HAp traitée à  $1000^\circ\text{C}$  où la DRX révèle la présence d'une phase secondaire sous forme de la chaux  $\text{CaO}$  en faible quantité indiquant que la poudre est biphasée avec l'apatite comme phase majoritaire. L'analyse de Rietveld de l'HAp calcinée à  $900^\circ\text{C}$  révèle une grande pureté du produit et confirme la structure cristalline hexagonale.

L'analyse de FTIR, pour l'échantillon traité à  $900^\circ\text{C}$ , nous a permis de confirmer la formation de l'hydroxyapatite et suggère la présence des ions carbonates dans la structure apatitique. Le produit élaboré et calciné à  $900^\circ\text{C}$  par cette méthode est alors une apatite carbonatée. La pureté des produits apatitiques dépend du traitement thermique, la calcination d'une apatite à une température inférieure à  $1000^\circ\text{C}$  permet d'obtenir une apatite de pureté élevée.

D'autre part, des nanoparticules d'hydroxyapatites substituées en silicium SiHAp ont été synthétisées avec succès par la même méthode. Les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation sont en très bon accord. L'analyse DRX des poudres a révélée des spectres caractéristiques de l'hydroxyapatite silicatées et qu'aucune phase secondaire n'a été détectée. Comme attendu, l'incorporation des groupements silicate dans la structure apatitique modifie les paramètres de la maille hexagonale. Les résultats de MET et DRX ont montré une diminution significative de la cristallinité des poudres et de la taille des cristallites au fur et à mesure que la teneur en silicium augmente. La FTIR a confirmé la structure apatitique de nos échantillons et a révélé la présence des carbonates dans les poudres. La substitution des phosphates par des silicates a causé une perte des ions hydroxyles pour maintenir la neutralité électrique des poudres.

**CHAPITRE IV : EFFETS  
STRUCTURAUX DE L'INSERTION  
DE SILICIUM DANS LA MATRICE  
D'HYDROXYAPATITE**

## **Chapitre IV: Effets structuraux de l'insertion de silicium dans la matrice d'hydroxyapatite**

### **Introduction**

La détermination de la structure cristalline d'un nouveau matériau est souvent la condition préalable pour bien comprendre ces propriétés à l'état solide. Bien que la diffraction des rayons X sur monocristal soit une technique utile pour déterminer les structures cristallines et moléculaires, il existe de nombreux solides qui ne peuvent être préparés que sous forme de poudre microcristalline et ne peuvent donc pas être étudiés à l'aide de cette technique. Pour ce fait, il est indispensable d'utiliser la technique de diffraction des rayons X sur poudre puis d'analyser les données obtenues pour déterminer la structure des matériaux. Depuis la célèbre publication de la méthode originale de Rietveld en 1969 [220] plusieurs techniques d'analyses ont été développées pour traiter les données de diffraction. Généralement, ces techniques génèrent un modèle structural appelé « *ab initio* » (c'est-à-dire sans connaissance de la structure) à partir d'un spectre de diffraction sur poudre utilisant la technique d'affinement de Rietveld [221]–[223].

La détermination de la structure cristalline d'un tel matériau commence sans connaissance préalable de l'arrangement structural des atomes ou des molécules dans la maille élémentaire. L'analyse du spectre de diffraction, obtenu par la diffraction des rayons X, produit une structure cristalline initiale. Si cette structure apparaît raisonnable, la méthode de Rietveld peut être alors utilisée directement pour obtenir une solution de haute qualité [224] pratiquement, le choix de la structure cristalline initiale adéquate constitue l'étape la plus délicate pour effectuer l'analyse de Rietveld.

#### **IV.1 Théorie de la méthode de Rietveld**

La méthode de Rietveld considère le diagramme mesuré dans son intégralité. Ici l'affinement d'un modèle de structure se base sur sa capacité de reproduire l'ensemble du diagramme expérimental. L'optimisation du modèle prend en compte simultanément l'ensemble de tous les facteurs affectant la mesure du diagramme soit la ou les structures cristallines, les effets de l'optique de diffraction, les facteurs instrumentaux ainsi que d'autres caractéristiques de l'échantillon (par ex. les constantes réticulaires).

#### **IV.1.1 Description de la méthode de Rietveld**

##### **IV.1.1.1 Profil des raies de diffraction**

Le profil des raies est la distribution d'intensité autour de la position de diffraction. Il a différentes origines tant au niveau de l'échantillon, que du diffractomètre. La dépendance angulaire du profil ( $\Omega(2\theta)$ ) résulte donc la convolution d'effets dus à l'instrumentation ( $g(2\theta)$ ) et au matériau étudié ( $f(2\theta)$ ) :

$$\Omega(2\theta) = g(2\theta) \otimes f(2\theta)$$

Parmi les facteurs pouvant entraîner un élargissement instrumental, on peut notamment citer un mauvais alignement de diffractomètre, la distribution en longueur d'onde du faisceau diffractant, la divergence axial du faisceau, la transparence de l'échantillon, les fentes de réception ...

L'élargissement des raies dû à l'échantillon provient à la fois de la distribution de taille des cristallites et des distorsions du réseau cristallin. En diffraction X, du fait de la haute résolution, la contribution de l'échantillon à l'élargissement est importante (contrairement aux neutrons où l'élargissement dû à l'échantillon est généralement plus faible que la résolution expérimentale). Si on connaît l'élargissement dû au diffractomètre, alors on peut retrouver lors de l'affinement la contribution de l'échantillon à l'élargissement qui est fonction des effets de taille et de déformation. Il a donc été développé des fonctions de profil tenant compte de la distribution instrumentale afin de mesurer les tailles moyennes des cristallites et la distribution de microdéformations locales.

Les effets de taille proviennent du fait que les domaines cohérents de diffraction à l'intérieur des grains ont une dimension finie. Les raies de diffraction ne sont donc plus des pics de Dirac mais présentes une dispersion uniforme d'intensité, dépendant de la taille moyenne des cristallites, autour des positions de diffraction  $2\theta_{hkl}$ . Cette dispersion est donnée par la formule de Scherrer :

$$\Delta(2\theta) = \frac{k\lambda}{T \cos(2\theta)}$$

Où T est la dimension moyenne du domaine de diffraction cohérente, K est appelée constante de Scherrer. L'élargissement des raies est donc inversement proportionnel à la taille des cristallites.

La connaissance du profil des raies dépend des trois facteurs suivants :

- ✓ la forme de la raie à laquelle on attribue la fonction mathématique la mieux adaptée pour modéliser la répartition d'intensité autour de la position de diffraction. Parmi les fonctions les plus utilisées, nous pouvons citer la fonction Gaussienne, Lorentzienne, la pseudo-Voigt, la Pearson VII.....
- ✓ la largeur de la raie qui peut être soit la largeur intégrée  $\beta$ , soit la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum).
- ✓ L'asymétrie du pic par rapport à sa position de diffraction.

Ces différentes contributions sont toutes dépendantes de l'angle de la réflexion et peuvent être ajustées par rapport au diagramme expérimental par l'affinement des paramètres de profil.

#### **IV.1.1.2 Modélisation de la forme des raies**

Nous allons ici présenter les fonctions de forme de raie les plus utilisées pour affiner un diagramme de poudre. Chacune de ces fonctions comporte un ou plusieurs termes permettant d'ajuster la forme des raies aux pics de diffraction enregistrés. Les programmes informatiques utilisent pour cela des relations de forme de profil en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ .

L'origine de la forme des raies est la convolution de la distribution en longueur d'onde du faisceau primaire, aussi les caractéristiques intrinsèques de l'appareillage et enfin la contribution de l'échantillon. En diffraction des rayons X, l'élargissement dû à l'échantillon a un effet très important sur le diagramme contrairement au cas de diffraction neutronique où elle est négligeable. Le profil des raies est donc plus difficile à modéliser. La première des fonctions utilisées pour simuler le profil des raies est la fonction Gaussienne, qui a pour expression :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H_G} \left[ \frac{\ln(2)}{\pi} \right]^{1/2} \exp \left[ -\frac{4 \ln(2)}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right]$$

$H_G$  est la largeur à mi-hauteur de la raie gaussienne,  $\theta_{hkl}$  l'angle de diffraction de la raie  $hkl$  et  $G(2\theta)$  la distribution d'intensité du profil au point  $2\theta$  de la fonction Gaussienne.

La fonction Gaussienne est principalement utilisée pour l'affinement des profils en diffraction neutronique car elle représente bien le profil dû à l'instrumentation dans le cas d'une source continue.

La fonction Lorentzienne peut également être utilisée :

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_L} \left[ 1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right]^{-1}$$

Avec  $H_L$  la largeur à mi-hauteur de la raie Lorentzienne.  $\theta_{hkl}$  l'angle de diffraction de la raie hkl et  $L(2\theta)$  la distribution d'intensité du profil au point  $2\theta$  de la fonction Lorentzienne.

Mais ces deux fonctions ne sont généralement pas adaptées pour un affinement efficace d'un diagramme de diffraction X [225]. On leur préfère une forme plus générale, la fonction Voigt, qui est la convolution d'une fonction Gaussienne et d'une Lorentzienne:

$$V(2\theta) = G(2\theta) \otimes L(2\theta)$$

Pour réduire le temps de calcul, dû essentiellement à la convolution, on prendra plus volontiers son approximation : la pseudo-Voigt [226], qui est la simple addition entre une contribution Lorentzienne  $L(2\theta)$  et une contribution gaussienne  $G(2\theta)$ . Une première est de prendre une pseudo-Voigt sous la forme :

$$pV(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1-\eta) G(2\theta)$$

$\eta$  étant donc la proportion de Lorentzienne dans le profil total. On pose généralement:  $\eta = \eta_0 + (2\theta) X$  où  $\eta_0$  et  $X$  seront deux paramètres à affiner. La valeur de  $\eta$  est donc comprise entre 0 (profil purement Gaussien) et 1 (pour un profil Lorentzien). Cette fonction permet un calcul rapide, par contre, les paramètres  $\eta_0$  et  $X$  n'ont aucun sens physiques.

Une autre fonction pseudo-Voigt a été utilisée, nommée fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings [227]. Elle n'introduit plus de terme de proportion de  $\eta$ , mais assigne à la Gaussienne et à la Lorentzienne deux largeurs différentes permettant ainsi de modifier leur présence dans le profil total du pic. Les effets de taille et de déformation sont estimés par des termes jouant sur les largeurs des fonctions Gaussiennes ( $H_G$ ) et Lorentziennes ( $H_L$ ).

Une autre fonction couramment utilisée est la Pearson VII [228]:

$$PVII(2\theta) = \frac{2\sqrt{m}(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\sqrt{m - 0.5\sqrt{\pi H}}} \left[ 1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta - 2\theta_{hkl})^2}{H^2} \right]^{-m}$$

La variation du paramètre m en fonction de l'angle de diffraction est donnée par la relation suivante :  $m = m_0 + 100 \frac{X}{2\theta} + 10000 \frac{Y}{(2\theta)^2}$ . Dont les termes affinaibles seront  $m_0$ , X et

Y.

Dans notre étude, nous avons travaillé essentiellement avec la méthode pseudo-Voigt qui s'est avérée la mieux adapter à nos diagrammes expérimentaux.

#### IV.1.1.3 La largeur d'une réflexion

La largeur peut être affinée en prenant deux définitions différentes : la largeur intégrale qui est la largeur du rectangle de même aire et de même hauteur que la raie considérée et la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum). La largeur intégrale peut aussi être définie comme la surface nette de la raie. Les différents types de largeur d'une réflexion sont illustrés dans la figure IV-1 ci-dessous.

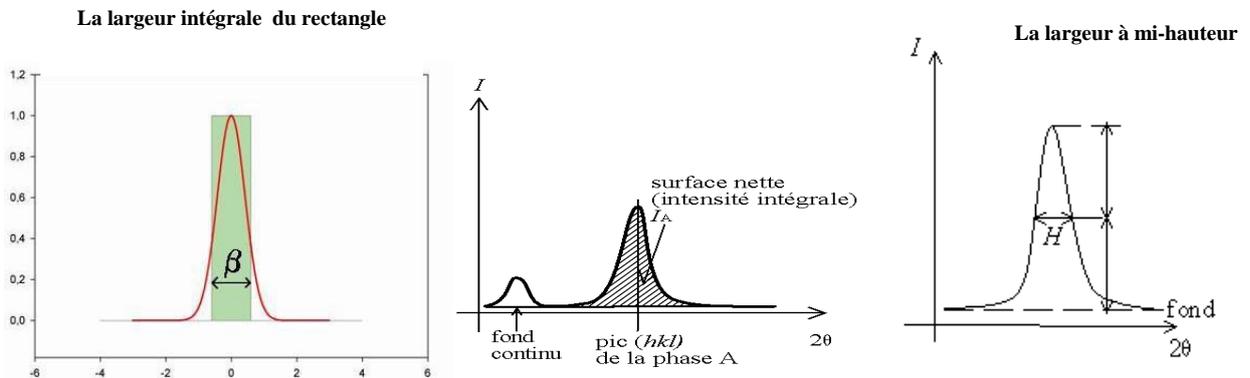


Figure IV-1 : Les différents types de la largeur d'une réflexion

L'expression la plus commune de la largeur du pic en fonction de l'angle de diffraction est la fonction de Cagliotti [229]:

$$FWHM^2 = [U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W]$$

U, V et W sont des constantes à affiner.

#### **IV.1.1.4 Le fond continu**

Le fond continu a des composantes provenant de l'échantillon mais également de l'instrumentation. Les principaux effets responsables de la contribution de l'échantillon au fond continu sont dus à l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon telle la diffusion Compton, la fluorescence X ou encore aux particularités structurales du solide (ordre local).

Le fond continu est très souvent ignoré dans la plupart des analyses de diffraction X, car il ne renferme que très peu d'information. En effet, l'analyse du fond continu dans un diagramme de diffraction X ne peut donner comme information que la qualité de la cristallisation de l'échantillon.

Pour bien améliorer la qualité de l'affinement, il est nécessaire d'affiner le fond continu. ce dernier peut être généré par n point répartis sur le domaine  $2\theta$  de l'affinement, et dont l'intensité peut être ajustée au diagramme expérimental. L'intensité du fond continu entre ces points peut être prise linéaire ou utilisant une fonction « cubic spline » [51]. Il peut également être modélisé par une fonction analytique polynomiale ou par une fonction « Debye-like » [19]. Le programme cherche donc les coefficients ajustables de degrés n de la fonction polynomiale les mieux adaptés pour simuler le fond continu. Les coefficients des degrés du polynôme sont ajustables.

#### **IV.1.2 Les facteurs d'accords**

##### **IV.1.2.1 Les facteurs d'accord de profil**

Pour rendre compte de la progression et de la qualité de l'affinement, différents facteurs sont disponibles dans les programmes. Ils rendent compte de l'accord entre le diagramme de diffraction observé et le diagramme de diffraction calculé. Parmi ces facteurs nous citons :

$$\text{R-pattern : } R_p = \frac{\sum_N |y_{i(\text{obs})} - y_{i(\text{cal})}|}{\sum_N y_{i(\text{obs})}}$$

$$\text{R-weighted pattern : } R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i [y_{i(\text{obs})} - y_{i(\text{cal})}]^2}{\sum w_i y_{i(\text{obs})}^2} \right]^{1/2}$$

Goodness of fit: 
$$G_{OF} = \left[ \frac{\sum w_i (y_{i(ops)} - y_{i(cal)})^2}{N - P + C} \right]^{1/2}$$

Avec : **N** : le nombre de points de la partie du diagramme affinée.

**P** : le nombre de paramètres ajustés.

**C** : le nombre des contraintes appliquées.

$y_{i(ops)}$  et  $y_{i(cal)}$  sont des intensités observées au point  $2\theta_i$

Le facteur pondéré  $R_{wp}$  et le facteur GoF (Goodness of Fit) sont ceux qui reflètent le mieux l'avancement de l'affinement car leur numérateur contient le résidu  $\chi^2$  qui est minimisé. La valeur théorique minimale de  $R_{wp}$  est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématique  $R_{exp} = (R_{wp} / GoF)$ .

#### IV.1.2.2 Les facteurs d'accord de structure

R-Bragg : 
$$R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{cal}|}{\sum I_{obs}}$$

R-structure factor : 
$$R_F = \frac{\sum |I_{obs}^{1/2} - I_{cal}^{1/2}|}{\sum I_{obs}^{1/2}}$$

Le  $R_B$  constitue probablement le meilleur critère pour juger la qualité de l'affinement. Par contre, la valeur  $R_{wp}$  est dominée par la fonction de profil et elle est peu sensible aux paramètres structuraux, il est donc préférable de l'utiliser pour juger le profil. Parmi les autres facteurs utilisés, nous pouvons également mentionner :

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i (y_{i(ops)} - y_{i(cal)})^2}{N - P + C} = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$$

Le "Goodness-of-Fit"  $\chi^2$  devrait tendre vers l'unité pour un affinement réussi mais n'a plus aucun sens s'il est inférieur à 1. Dans la pratique sa valeur est beaucoup plus élevée. On peut classer les facteurs d'accord en deux catégories :

- les facteurs de profil ( $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ , et GoF) se définissent comme les critères les mieux adaptés pour juger de la qualité d'un affinement. D'un point de vue purement

mathématique, le facteur pondéré,  $R_{wp}$ , est celui qui reflète le mieux l'avancement global d'un affinement puisqu'il fait intervenir à son numérateur la quantité minimisée  $\chi^2$ ; il sera, en conséquence, plus sensible à la fluctuation du fond continu.

- les facteurs  $R_B$  et  $R_F$  sont utilisés pour juger de la qualité du modèle structural. Ils s'avèrent, de ce fait, les mieux adaptés pour comparer des affinements à partir d'origines différentes. En effet, les expressions ne prennent pas en compte la contribution du fond continu.

#### **IV.1.3 Affinement par la méthode de Rietveld**

La méthode Rietveld est une technique d'affinement de structure et non une méthode de détermination de structure. Elle est utilisée au stade quasi final d'une détermination structurale *ab initio* ou bien d'un affinement par isotypie. Parfois, il est préférable de limiter les paramètres affinés dans un domaine raisonnable par un système de contraintes strictes, comme par exemple lorsque nous faisons contraindre les paramètres de déplacement et tous les atomes chimiquement équivalents à être égaux. On peut également contraindre les taux d'occupation des sites cristallographiquement distincts et partiellement occupés pour satisfaire la composition chimique du composé.

Ces dernières années, des chercheurs s'intéressent beaucoup à l'étape de la solution de structure initiale car la détermination de la structure cristalline initiale à partir des données de diffraction sur poudres n'est pas une procédure directe. Cette dernière est complexe et implique généralement six étapes séquentielles : 1) Enregistrement de diagramme ; 2) Indexation ; 3) Affinements des paramètres de maille ; 4) Choix de groupe d'espace adéquat ; 5) Choix de solution de structure ; 6) Affinement par la méthode de Rietveld. Cependant, le problème majeur se pose au stade d'indexation. Malgré une très large variété de programmes d'indexation la tâche est encore assez difficile surtout si la qualité des données est faible ou l'échantillon contient des impuretés. L'organigramme ci-dessous regroupe les différentes étapes de la procédure.

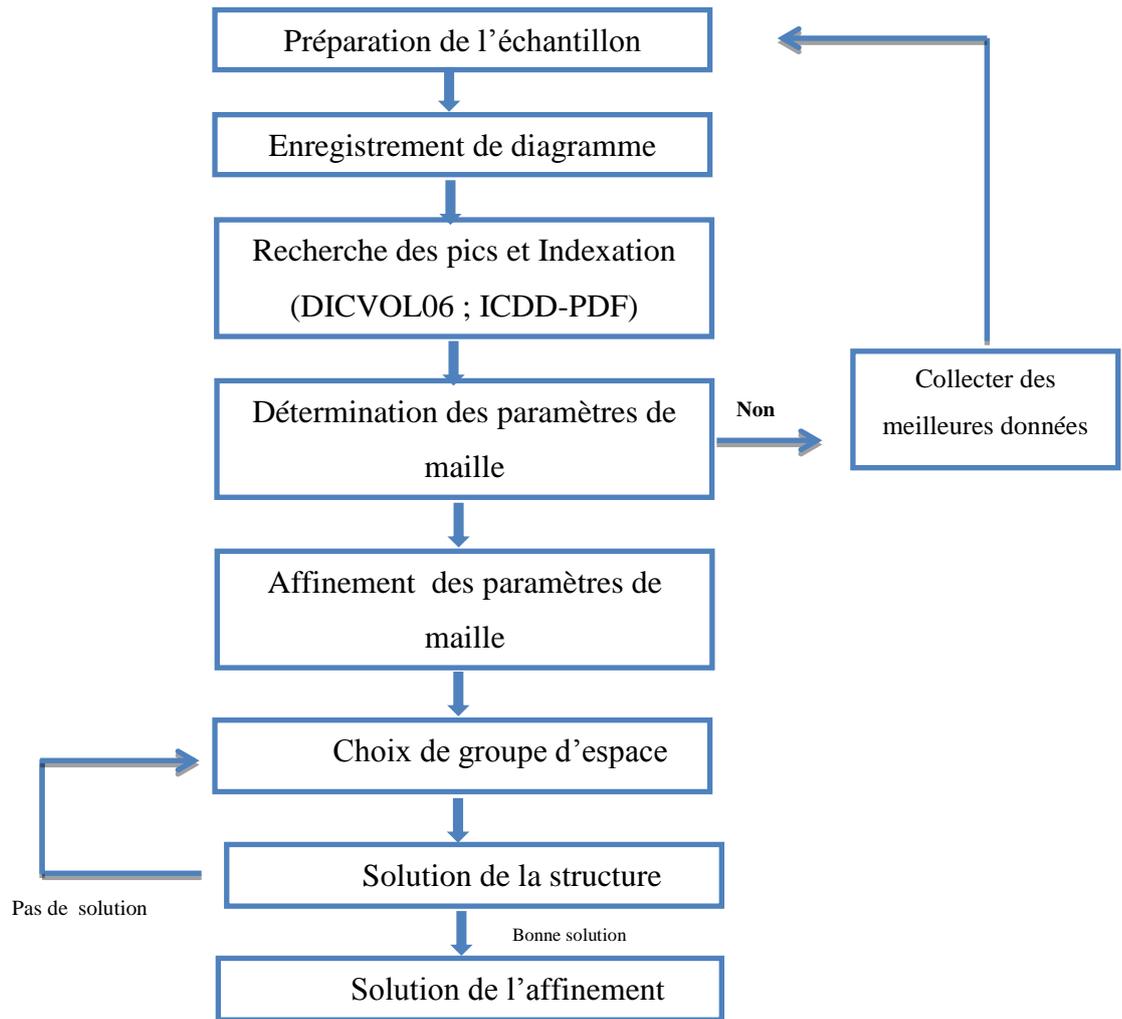


Figure IV-2 : Organigramme des étapes successives suivies pour la détermination de la structure cristalline à partir du de DRX

## IV.2 Matériels et méthodes

### IV.2.1 Synthèse et préparation des poudres

Les poudres de l'HAp pures et l'HAp silicatées ont été synthétisées par la méthode de précipitation chimique en voie aqueuse selon le protocole expérimental décrit dans le troisième chapitre. Les mêmes fichiers « .DAT » des spectres obtenus après l'analyse de diffraction DRX ont été exploités pour étudier l'effet structural de l'insertion du silicium au sein de la structure apatitique.

#### **IV.2.2 Affinement de Rietveld**

L'affinement de Rietveld est d'une grande précision que ce soit pour les paramètres de la maille ou pour la position des atomes dans cette maille. Cette technique permet de faire varier tous les facteurs intervenant dans un diagramme de poudre. On pourra ainsi affiner les paramètres de maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ), le décalage systématique (zero-shift); le facteur d'échelle, taux d'occupation  $Occ$ , l'agitation thermique  $U_{eq}$ , les paramètres donnant les intensités des raies ( $Wdt$ ); les paramètres de profil de la fonction utilisée (paramètres de forme  $X$ , de largeur  $U$ ,  $V$  et  $W$ ), éventuellement l'asymétrie; et enfin affiner les points du fond continu. L'affinement de tous ces paramètres a été réalisé pour obtenir le meilleur accord entre diagramme calculé et expérimental. Ces paramètres doivent être libérés successivement et non tous à la fois, sinon l'affinement risque fort de diverger ou tout du moins ne pas converger vers la solution optimale. Néanmoins ces paramètres ont des importances différentes sur l'affinement.

#### **IV.3 Affinements des spectres des poudres**

L'analyse de diffraction DRX est réalisée à l'aide d'un diffractomètre décrit précédemment au chapitre III. Les clichés de DRX sont enregistrés dans l'intervalle  $10 - 60^\circ$  (en  $2\theta$ ) avec un pas de  $0,02^\circ$  pour l'HAp pure est de  $0,06^\circ$  pour les échantillons de  $Si_xHAp$ . L'affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé à l'aide du programme Full-Prof version 2016 [230]. Les positions atomiques rapportées dans la littérature [213] ont été utilisés comme valeurs initiales pour le premier affinement. La fonction de profil Pseudo-Voigt [227] est utilisée pour affiner la forme des pics de réflexions de Bragg.

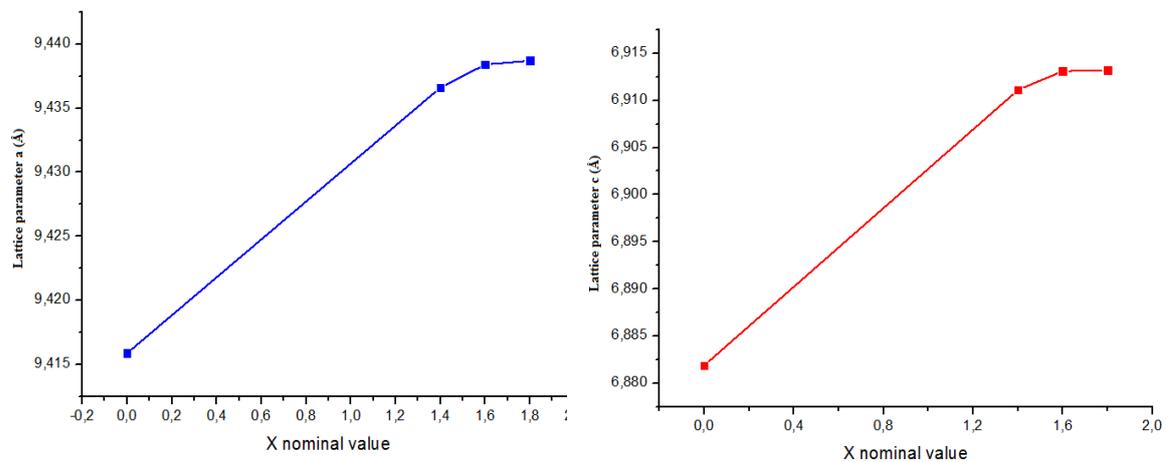
Pour les échantillons de  $SiHAp$ , en acceptant que les atomes de Si et P occupent la même position de Wyckoff  $6h$  les coordonnées atomiques de Si et P ont alors les mêmes valeurs. Et pour étudier l'effet de l'insertion de silicium sur les sites hydroxyles, les facteurs d'occupation des atomes O(H) et H ont été laissé varier librement alors le reste ont été fixés et normalisés aux facteurs théoriques d'une manière à représenter le nombre des atomes dans l'unité de formule.

Le protocole générale d'affinement que nous avons utilisé, par ordre, est comme suit :  
1) le facteur d'échelle, 2) Correction du décalage du zéro du détecteur, 3) le premier coefficient  $a_0$  d'un polynôme de sixième ordre décrivant la dépendance angulaire du fond continue et les paramètres de maille puis libérés les autres coefficients du polynôme

progressivement, 4) les paramètres de profile, 5) les coordonnées atomiques et les paramètres du déplacement isotrope (les facteurs d'agitation thermiques isotrope), 6) les deux paramètres de correction d'asymétrie des raies. Dans le cas l'HAp pure, des paramètres thermiques anisotropes ATPs ont été aussi affinés pour tous les atomes sauf pour l'atome d'hydrogène. Plusieurs tentatives infructueuses ont été effectuées pour affiner l'ATPs d'hydrogène, ce qui nous a conduit alors à fixer les facteurs d'agitation thermiques isotropes d'hydrogène à 1,5. L'affinement de la structure était stable à tous les stades et convergeait aux résultats présentés dans le tableau IV.1. Les angles de la maille sont les mêmes pour la totalité des échantillons :  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ .

**Tableau IV-1 : Les paramètres de maille obtenus après l'affinement de structure**

Echantillons	a=b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
<b>HAp</b>	9,4159	6,8819	528,4002
<b>Si<sub>1,4</sub>HAp</b>	9,4366	6,9111	532,9788
<b>Si<sub>1,6</sub>HAp</b>	9,4384	6,9131	533,3455
<b>Si<sub>1,8</sub>HAp</b>	9,4387	6,9132	533,3903



**Figure IV-3 : Evolution des paramètres de maille a et b en fonction de silicium inséré**

Les résultats présentés au tableau IV-1 confirment bien les résultats détaillés au chapitre III et ils sont en bon accord avec la littérature, l'accroissement de taux de silicium engendre une augmentation des paramètres a et c tout comme une légère dilatation selon ces deux axes impliquant une augmentation du volume de 528 à 533Å. Leventouri et al [231] ont rapporté, après l'affinement de Rietveld, que le paramètre « a » diminue alors que le paramètre « c » augmente après l'insertion de silicium dans la structure apatitique. Arcos et all [213] ont

rapporté des résultats différents, les deux paramètres « a » et « c » diminuent après l'insertion de 0,9 % de silicium.

Le tableau IV.2 ci-dessous regroupe une comparaison des distances interréticulaires des échantillons élaborés avec celles de référence (JCPDS-09-0432). Pour les échantillons silicatés, une légère augmentation de distances interréticulaires est observée confirmant le déplacement des pics vers les bas angles.

**Tableau IV-2 : Les distances interréticulaires de différents échantillons après l'affinement**

hkl	Distances interréticulaires (Å)				
	HAp [9-432]	HAp	Si <sub>1,4</sub> HAp	Si <sub>1,6</sub> HAp	Si <sub>1,8</sub> HAp
(002)	3,44	3,4410	3,4556	3,4566	3,4566
(211)	2,81	2,8129	2,8200	2,8206	2,8207
(112)	2,78	2,7781	2,7879	2,7886	2,7886
(300)	2,72	2,7181	2,7241	2,7247	2,7247
(202)	2,63	2,6297	2,6386	2,6392	2,6393
(310)	2,26	2,2616	2,2666	2,2671	2,2671
(222)	1,94	1,9429	1,9484	1,9488	1,9489
(213)	1,84	1,8402	1,8467	1,8471	1,8471

L'effet de l'insertion de silicium sur la structure d'HAp a été étudié par affinement de Rietveld des données de diffraction. Les paramètres de structure les plus importants sont les paramètres de réseau, volume des cellules élémentaires, l'occupation de site OH et l'indice de distorsion tétraédrique TDI (sera détaillé ultérieurement). Les coordonnées atomiques et les facteurs d'occupation Occ pour la totalité des échantillons sont détaillés au tableau IV.3 alors que les paramètres de déplacement anisotrope sont répertoriés au tableau IV.4. Nous constatons que les paramètres d'accord pour les poudres silicatées sont supérieurs à ceux de l'HAp non silicatée. Ce résultat pourrait être dû au pas d'enregistrement de diagramme (0,02° pour l'HAp et 0,06° pour les poudres silicatées) qui affecte largement la qualité de l'affinement. Nous constatons aussi que le taux d'occupation des atomes O(H) et H diminue au fur et à mesure que la quantité de silicium augmente indiquant que le nombre de groupes hydroxyles diminue dans la structure d'HAp substituée.

**Tableau IV-3: Les coordonnées atomiques et le taux d'occupation pour les échantillons élaborés**

	Wyckoff	X	Y	Z	Occ	$B_{iso}$
<b>HAp pure</b> $R_p=9,99$ $R_F=1,82$ $R_{wp}=12,8$ $R_{exp}=9,43$ $\chi^2=1,84$						
O1	6h	0.32590	0.48244	1/4	5,9154	2,4421
O2	6h	0.58394	0.46367	1/4	5,8946	1,3273
O3	12i	0.33818	0.25338	0,06712	12,1170	1,6715
O(H)	4e	0.00000	0.00000	0,22352	2,0015	3,3422
H	4e	0.00000	0.00000	0,16450	1,9402	1,0004
Ca1	4f	1/3	2/3	0,00112	4,0060	1,8642
Ca2	6h	0,24844	0,99304	1/4	5,9143	1,2372
P	6h	0,39802	0,36911	1/4	5,9393	1,0943
<b>Si<sub>1,4</sub>HAp</b> $R_p=25,1$ $R_F=7,68$ $R_{wp}=25,4$ $R_{exp}=16,82$ $\chi^2=2,26$						
O1	6h	0.32754	0.48383	1/4	6.00006	0.05135
O2	6h	0.58140	0.46124	1/4	6.00079	0.03121
O3	12i	0.34276	0.25799	0.06842	12.00482	0.01420
O(H)	4e	0.00000	0.00000	0.19710	1.88938	0.52970
H	4e	0.00000	0.00000	0.05879	0.52489	0.75564
Ca1	4f	1/3	2/3	0.00128	4.09191	0.43415
Ca2	6h	0.25018	0.99057	1/4	5.97685	0.05784
P	6h	0.39842	0.37037	1/4	4.63177	0.00746
Si	6h	0.39842	0.37037	1/4	1.33823	0.00746
<b>Si<sub>1,6</sub>HAp</b> $R_p=20,4$ $R_{wp}=20,6$ $R_{exp}=13,83$ $\chi^2=2,25$						
O1	6h	0.32866	0.48458	1/4	6.09427	0.94419
O2	6h	0.58862	0.46507	1/4	6.14295	0.43129
O3	12i	0.34244	0.25966	0.06915	11.87898	0.78382
O(H)	4 <sup>e</sup>	0.00000	0.00000	0.19372	1.83971	1.00040
H	4 <sup>e</sup>	0.00000	0.00000	0.05979	0.30133	0.68961
Ca1	4f	1/3	2/3	0.00166	4.08905	0.75790
Ca2	6h	0.24592	0.99224	1/4	5.95157	1.90140
P	6h	0.39731	0.36821	1/4	4.41332	1.21855
Si	6h	0.39731	0.36821	1/4	1.57664	1.21855
<b>Si<sub>1,8</sub>HAp</b> $R_p=21,8$ $R_{wp}=22,0$ $R_{exp}=14,25$ $\chi^2=2,28$						
O1	6h	0.32825	0.48342	1/4	6.02098	1.16676
O2	6h	0.58906	0.46413	1/4	6.01776	0.89039
O3	12i	0.34273	0.25740	0.07005	12.09045	0.48416
O(H)	4e	0.00000	0.00000	0.19319	1.79933	2.04065
H	4e	0.00000	0.00000	0.06070	0.11548	1.19919
Ca1	4f	1/3	2/3	0.00159	4.12904	0.90180
Ca2	6h	0.24630	0.97990	1/4	6.12515	0.60398
P	6h	0.39800	0.36870	1/4	4.22196	0.05029
Si	6h	0.39800	0.36870	1/4	1.69053	0.05029

**Tableau IV-4 : Les facteurs de déplacements anisotropes pour les poudres HAp et  $Si_xHAp$**

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
<b>HAp : <math>Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2</math></b>						
<b>O1</b>	0.00879	0.01597	0.00391	0.01477	0.00000	0.00000
<b>O2</b>	0.01400	0.00091	0.00008	0.00501	0.00000	0.00000
<b>O3</b>	0.01300	0.00530	0.00078	0.01042	0.00116	0.00769
<b>O(H)</b>	0.00545	0.00545	0.03762	0.00273	0.00000	0.00000
<b>Ca1</b>	0.00763	0.00763	0.00809	0.00381	0.00000	0.00000
<b>Ca2</b>	0.00482	0.00151	0.01071	0.00103	0.00000	0.00000
<b>P</b>	0.00367	0.00325	0.00762	0.00215	0.00000	0.00000
<b><math>Si_{1,4}HAp : Ca_{10}(PO_4)_{4,6}(SiO_4)_{1,4}(OH)_{0,6}</math></b>						
<b>O1</b>	0.00155	0.00291	0.02685	0.00965	0.00000	0.00000
<b>O2</b>	0.00743	0.00748	0.02212	0.00528	0.00000	0.00000
<b>O3</b>	0.00904	0.01590	0.01997	0.02009	0.00087	0.03051
<b>O(H)</b>	0.00191	0.00191	0.00814	0.00095	0.00000	0.00000
<b>Ca1</b>	0.00100	0.00100	0.00489	0.00050	0.00000	0.00000
<b>Ca2</b>	0.00160	0.00077	0.00378	0.00082	0.00000	0.00000
<b>P</b>	0.00094	0.00328	0.00370	0.00018	0.00000	0.00000
<b>Si</b>	0.00094	0.00328	0.00370	0.00018	0.00000	0.00000
<b><math>Si_{1,6}HAp : Ca_{10}(PO_4)_{4,4}(SiO_4)_{1,6}(OH)_{0,4}</math></b>						
<b>O1</b>	0.00762	0.03431	0.03628	0.00810	0.00000	0.00000
<b>O2</b>	0.00467	0.02730	0.00803	0.00106	0.00000	0.00000
<b>O3</b>	0.00402	0.00390	0.02066	0.00794	0.00114	0.02321
<b>O(H)</b>	0.00209	0.00209	0.00348	0.01045	0.00000	0.00000
<b>Ca1</b>	0.00225	0.00225	0.00323	0.00112	0.00000	0.00000
<b>Ca2</b>	0.01389	0.00533	0.01174	0.00579	0.00000	0.00000
<b>P</b>	0.00566	0.00045	0.00197	0.00020	0.00000	0.00000
<b>Si</b>	0.00566	0.00045	0.00197	0.00020	0.00000	0.00000
<b><math>Si_{1,8}HAp : Ca_{10}(PO_4)_{4,2}(SiO_4)_{1,8}(OH)_{0,2}</math></b>						
<b>O1</b>	0.00549	0.05523	0.00599	0.00886	0.00000	0.00000
<b>O2</b>	0.00327	0.00816	0.00781	0.00072	0.00000	0.00000
<b>O3</b>	0.00505	0.03481	0.00617	0.00041	0.00037	0.05430
<b>O(H)</b>	0.00710	0.00710	0.01620	0.00355	0.00000	0.00000
<b>Ca1</b>	0.00293	0.00293	0.00614	0.00146	0.00000	0.00000
<b>Ca2</b>	0.00876	0.00576	0.00757	0.00340	0.00000	0.00000
<b>P</b>	0.01023	0.00897	0.00274	0.00902	0.00000	0.00000
<b>Si</b>	0.01023	0.00897	0.00274	0.00902	0.00000	0.00000

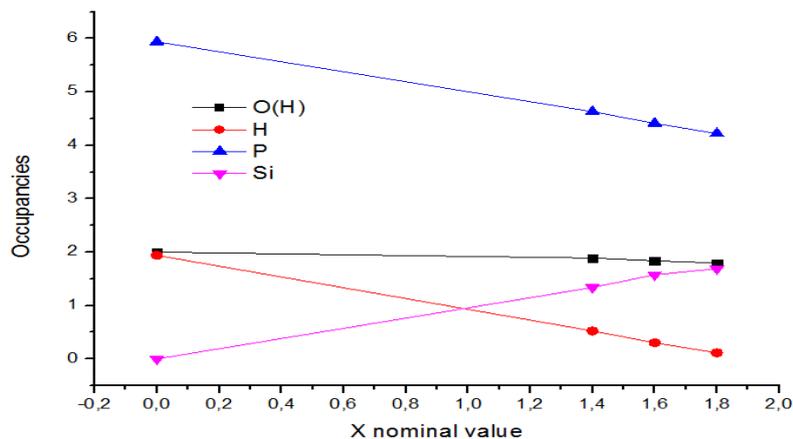
L'examen des positions atomiques montrent qu'il n'y a pas de différence significative après l'insertion de silicium dans le réseau apatitique. Pour connaître le mécanisme de substitution, nous nous sommes intéressés à déterminer la composition de  $OH_xO^{2-y}$  dans la position 4e. L'occupation théorique maximale des atomes O et H dans cette position est de l'ordre de 2. Dans notre résultat et pour l'HAp non-silicatée, le taux d'occupation pour les atomes O(H) et H est respectivement de l'ordre de 2 et 1,94. Les atomes d'hydrogène H vont se combiner avec ceux de l'oxygène O(H) pour former une quantité maximale en ions

hydroxyles OH de l'ordre de 1,94 et il restera donc 0,06 O qui ne seront pas liés à H. La composition à la position 4e de Wyckoff pour l'HAp a été calculée comme :  $(OH)_{1,94}O_{0,06}$ . La composition à la position 4e de Wyckoff pour la totalité des poudres est présentée au tableau IV-5. L'analyse de Rietveld révèle aussi une très faible quantité de sites vacants dans les sites d'O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> et P tandis que les sites d'O<sub>3</sub> maintiennent une occupation légèrement élevée. Ceci suggère fortement le remplacement des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> par les ions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

**Tableau IV-5 : La composition à la position 4e de Wyckoff pour la totalité des poudres synthétisées**

<i>Echantillons</i>	<i>Taux d'occupation de O(H)</i>	<i>Taux d'occupation de H</i>	<i>Composition à la position 4e de Wyckoff</i>
<i>HAp non-silicatée</i>	2,0015	1,9402	$(OH)_{1,94} O_{0,06} V_{0,00}$
<i>Si<sub>1,4</sub>HAp</i>	1,88938	0,52489	$(OH)_{0,52} O_{1,36} V_{0,11}$
<i>Si<sub>1,6</sub>HAp</i>	1,83971	0,30133	$(OH)_{0,30} O_{1,53} V_{0,16}$
<i>Si<sub>1,8</sub>HAp</i>	1,79933	0,11548	$(OH)_{0,11} O_{1,68} V_{0,20}$

Pour les échantillons de l'hydroxyapatite silicatée, les atomes de calcium (Ca1 et Ca2) sont presque totalement occupés (pas de lacunes) ce qui réfute le mécanisme d'insertion de silicium qui suggère la création des lacunes dans le site de calcium pour compenser la différence de charge entre PO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>. Ce résultat suggère fortement le mécanisme de création des lacunes en sites hydroxyles (OH). Pour confirmer ce mécanisme, une analyse de taux d'occupations des sites hydroxyles et alors nécessaires. D'après l'analyse de Rietveld, l'évolution du taux d'occupation des atomes O(H), H, P et Si est illustrée à la figure IV-4.

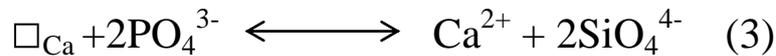


**Figure IV-4 : L'évolution du taux d'occupation des atomes O(H), H, P, Si en fonction de % de Si**

D'après la figure ci-dessus, le taux d'occupation de phosphore diminue au fur et à mesure que la quantité de silicium augmente confirmant l'insertion du silicium dans la matrice de l'HAp. La diminution de l'occupation des atomes O(H) et H confirme bien le mécanisme de compensation des charges par la création des lacunes au sein des sites hydroxyles. Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la substitution de Si par P dans l'HAp :



Selon le premier mécanisme, la quantité des ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  diminue provoquant l'augmentation des sites vacants dans les sites  $\text{OH}^-$ . Ce mécanisme est en bon accord avec les résultats obtenus, le taux d'occupation des O(H) et H diminue lorsque le taux de substitution augmente. Contrairement aux observations expérimentales, le deuxième mécanisme engendre, théoriquement, l'augmentation des ions  $\text{OH}^-$  et une diminution des ions  $\text{O}^{2-}$ . Ce deuxième mécanisme n'est pas valable pour nos échantillons puisque le taux d'occupation des ions O(H) et H décroît. Un autre mécanisme est décrit dans la littérature [41] qui prend en considération l'augmentation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  selon la réaction suivante :

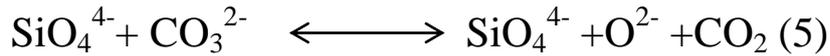


(Ou  $\square_{\text{Ca}}$  représente les sites vacants de calcium)

Le troisième mécanisme explique l'augmentation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  en fonction du taux de Si substitué mais il ne prend pas en considération les ions  $\text{O}^{2-}$ . Le couple  $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$  devrait être alors considéré dans le mécanisme comme suit :



Le mécanisme 4 explique l'apparition des ions  $\text{O}^{2-}$  dans la matrice d'HAp avec une augmentation du nombre des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Ce mécanisme est en désaccord avec nos résultats puisque les sites vacants de  $\text{Ca}^{2+}$  n'apparaissent pas. Un autre mécanisme prend en considération les ions carbonates provenant de l'air pour expliquer l'augmentation des ions  $\text{O}^{2-}$  :



Les deux mécanismes (1) et (5) semblent les plus appropriés pour les résultats obtenus. Le premier explique l'apparition des sites vacants d'hydroxyles alors que le 5<sup>ème</sup> explique l'augmentation des ions O<sup>2-</sup> dans la structure. Selon ces résultats, les échantillons obtenus sont plutôt une oxyhydroxyapatite légèrement carbonatée (O-HAp-C) et des oxyhydroxyapatites silicatées (O-SiHAp) que l'hydroxyapatite HAp et hydroxyapatites silicatées SiHAp. Les formules chimiques des échantillons affinés sont détaillées au tableau IV.6 :

**Tableau IV-6 : Formules chimiques des échantillons après l'affinement**

<i>Echantillons</i>	<i>Formule chimique générale</i>	<i>Formule chimique détaillée</i>
<b>HAp</b>	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_{6-x} (\text{CO}_3)_x (\text{OH})_{2-y} \text{O}_y$	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_{5,93} (\text{CO}_3)_{0,07} (\text{OH})_{1,94} \text{O}_{0,006}$
<b>Si<sub>1,4</sub>-HAp</b>		$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_{5,93} (\text{SiO}_4)_{1,34} (\text{OH})_{0,52} \text{O}_{1,36} \text{V}_{0,11}$
<b>Si<sub>1,6</sub>-HAp</b>	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_{6-x} (\text{SiO}_4)_x (\text{OH})_{2-y-z} \text{O}_y \text{V}_z$	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_{4,41} (\text{SiO}_4)_{1,58} (\text{OH})_{0,3} \text{O}_{1,53} \text{V}_{0,16}$
<b>Si<sub>1,8</sub>-HAp</b>		$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_{4,22} (\text{SiO}_4)_{1,7} (\text{OH})_{0,11} \text{O}_{1,68} \text{V}_{0,2}$

Pour faire une estimation sur la distorsion de la structure apatitique après l'insertion du silicium, il est indispensable de calculer la distorsion des tétraèdres PO<sub>4</sub> à l'aide de l'indice de distorsion tétraédrique (TDI) qui a été obtenu à partir des données calculées par la relation suivante :

$$TDI = \frac{\sum_{i=1}^6 |OPO_i - OPO_m|}{6}$$

Où OPO<sub>i</sub> représente les six angles entre P et les quatre atomes d'oxygène O du tétraèdre de phosphate et OPO<sub>m</sub> l'angle moyen. Les distances interatomiques P-O et les angles O-P-O sont aussi calculés à partir des coordonnées atomiques. Les deux tableaux VI.7 et VI.8 représentent les distances interatomiques et les angles de liaison ainsi que l'indice de distorsion (TDI).

Tableau IV-7 : Les distances interatomiques de différents échantillons synthétisés

Liaison	Distances interatomiques en Å			
	HAp	Si <sub>1,4</sub> HAp	Si <sub>1,6</sub> HAp	Si <sub>1,8</sub> HAp
Ca1-O1	2,4137 (7)	2,4169 (5)	2,4139 (7)	2,4207 (6)
Ca1-O2	2,4607 (8)	2,4679 (9)	2,4562 (6)	2,4473 (11)
Ca1-O3	2,8329 (13)	2,8114 (7)	2,8217 (8)	2,8130 (12)
Ca2-O1	2,6774 (12)	2,6714 (6)	2,7059 (4)	2,5880 (9)
Ca2-O2	2,3528 (10)	2,3624 (7)	2,3656 (9)	2,3670 (8)
Ca2-O3	2,4971 (9)	2,5498 (9)	2,5425 (10)	2,6177 (7)
Ca2-O3(2)	2,3100 (9)	2,3251 (8)	2,3404 (13)	2,3130 (6)
Ca2-O(H)	2,3797 (10)	2,4341(12)	2,3904 (9)	2,4460 (9)
P-O1	1,5246 (5)	1,5198 (4)	1,5290 (5)	1,5227 (9)
P-O2	1,5161 (6)	1,4953 (7)	1,5638 (7)	1,5617 (8)
P-O3	1,5731 (5)	1,5551 (8)	1,5331 (6)	1,5412 (5)
Distance moyenne P-O	1,5379	1,5234	1,5419	1,5418

Tableau IV-8 : Les angles de liaisons et l'indice de distorsion (TDI) pour le tétraèdre PO<sub>4</sub>

Angle	Les angles de liaisons			
	HAp	Si <sub>1,4</sub> HAp	Si <sub>1,6</sub> HAp	Si <sub>1,8</sub> HAp
O1-Ca1-O3	67,77(3)	69,14 (4)	68,88 (2)	68,70 (6)
O2-Ca1-O3	55,96 (3)	55,86 (5)	56,10 (3)	54,84 (4)
O1-Ca2-O3	71,97 (4)	72,25 (7)	72,42 (4)	72,53 (5)
O2-Ca2-O3	76,22 (4)	74,51 (6)	74,61 (6)	75,63 (5)
O1-P-O3	110,74 (6)	110,92 (5)	111,42 (5)	111,27 (7)
O1-P-O2	112,12 (7)	111,11 (8)	112,02 (7)	112,62 (9)
O1-P-O3(2)	107,54 (10)	107,05 (7)	107,36 (8)	107,96 (12)
O3-P-O3(2)	106,26 (7)	109,27 (9)	107,64 (3)	107,60 (5)
O2-P-O3	108,37 (5)	107,22 (9)	107,02 (9)	106,88 (7)
O2-P-O3(2)	106,15 (8)	105,25 (7)	105,12 (11)	104,93 (6)
Moyenne de l'angle O-P-O	108,53	108,47	108,43	108,54
TDI	1,78 x 10 <sup>-2</sup>	1,81 x 10 <sup>-2</sup>	2,02 x 10 <sup>-2</sup>	2,08 x 10 <sup>-2</sup>
TEI	0,037	0,023	0,022	0,013

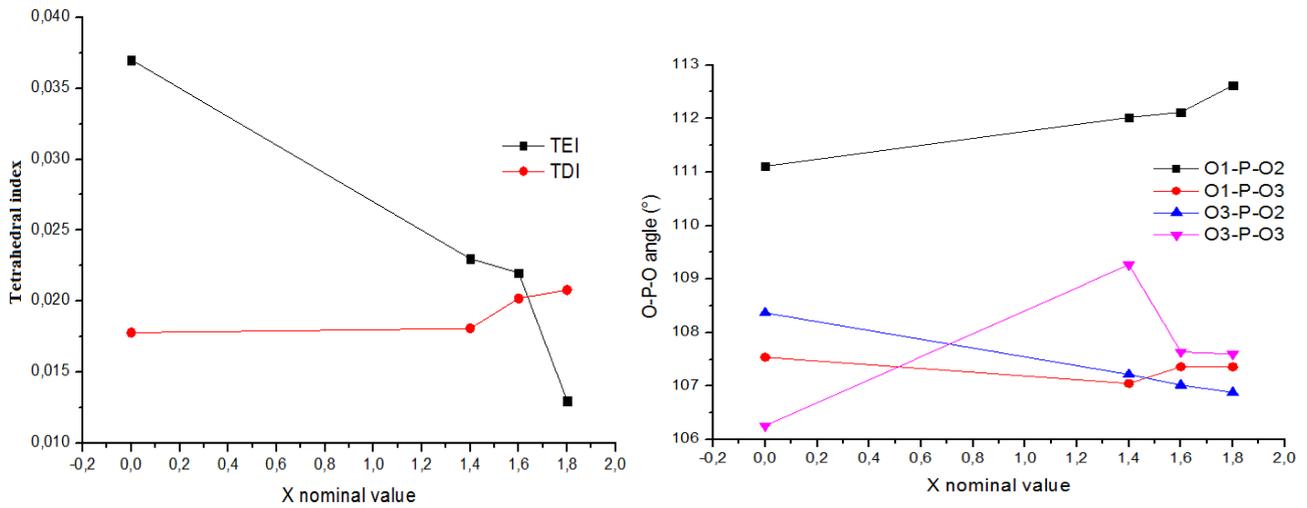


Figure IV-5 : L'évolution des indices tétraédriques et l'angle O-P-O en fonction de silicium inséré

Le calcul de l'indice d'élongation tétraèdre TEI (tetrahedral elongation index) dans le tétraèdre PO<sub>4</sub> nous renseigne sur l'effet de taux de silicium sur la liaison P-O. Le TEI est

définie comme suit :

$$TEI = \frac{d_{P-O}^{\max} - d_{P-O}^{\min}}{d_{P-O}^{\text{moy}}}$$

Où  $d_{P-O}^{\max}$ ,  $d_{P-O}^{\min}$  et  $d_{P-O}^{\text{moy}}$  représentent la distance interatomique maximale, minimale et moyenne entre les deux atomes P et O dans le tétraèdre PO<sub>4</sub>. L'analyse de différentes distances O-P pour les 4 échantillons révèle une légère différence de la moyenne des liaisons.

L'indice TEI montre une variation non monotone avec le taux de la silice substituée x et il décroît avec l'accroissement de x de 1,4 à 1,8 (Figure IV.5). Les angles O-P-O dans le tétraèdre sont légèrement affectés par l'insertion de silicium (Figure IV.5), Les deux angles O1-P-O2 et O3-P-O3 s'ouvrent, alors que les angles O1-P-O3 et O2-P-O3 se ferment. La figure IV.6 présente la projection de la structure de l'HAp après l'affinement sur le plan (001).

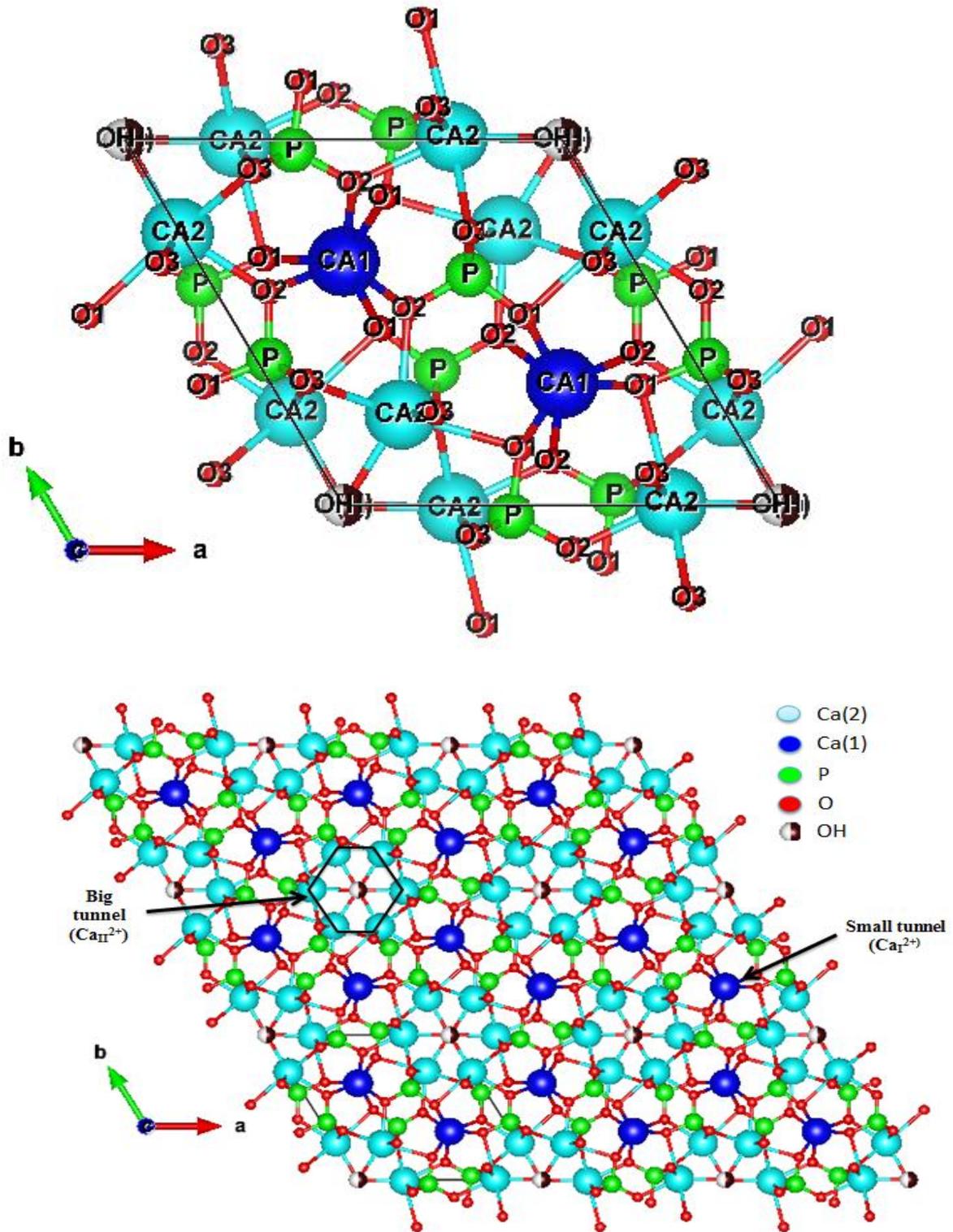


Figure IV-6 : Projection de la structure d'HAp affinée sur le plan (001)

#### **IV.4 Conclusion**

L'affinement de Rietveld de différents échantillons préparés a montré une légère perturbation de la structure d'HAp mais sans déformation de la structure. L'insertion de silicium dans la structure d'HAp a provoqué une augmentation des paramètres (a et c) et suggère la substitution des phosphates par les silicates. Le calcul des indices TDI et TEI a montré que la structure d'HAp est légèrement affectée par la substitution de P par Si. L'affinement de Rietveld a révélé aussi que les poudres préparées sont plutôt des oxyhydroxyapatites silicatées  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-y-z}\text{O}_y\text{V}_z$  et oxyhydroxyapatite carbonatée  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,93}(\text{CO}_3)_{0,07}(\text{OH})_{1,94}\text{O}_{0,006}$  que des SiHAp et HAp pure.

# **CHAPITRE V : EVALUATION PHOTOCATALYTIQUE**

## **Chapitre V: Evaluation photocatalytique**

### **Introduction**

Parce que l'industrie, en général et le textile en particulier, utilise de grands volumes d'eau, un grand nombre de colorants est rejeté dans l'environnement. La quantité libérée dans le milieu naturel est estimée entre 15 et 20% de la production mondiale [232]. La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Par ailleurs, en répondant à des critères socioéconomiques, l'industrie textile est encline à synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet. Les effluents contenant des colorants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les eaux de réception [233]. Les colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité des structures chimiques et de la présence de cycles aromatiques [234]. Par ailleurs, dans des conditions anaérobies les colorants azoïques peuvent être réduits en sous-produits cancérogènes [235]. D'autre part, les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques) présentent l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boue à forte concentration en colorant, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse.

L'ozonation et la chloration sont des traitements qui peuvent également être utilisés pour la destruction de colorants, mais la première est encore chère et la deuxième ne réduit pas la quantité de carbone dans l'effluent [236].

L'utilisation des colorants synthétiques par l'industrie marocaine (textiles, papiers..) a une influence importante sur les eaux de rejets qui sont souvent utilisées par les agriculteurs comme eaux d'irrigation. Les procédés classiques de leur élimination (biologique, adsorption sur charbon actif, osmose inverse..) restent inadaptés à une réglementation de plus en plus sévère et la présence de ces colorants dans les rejets posent des problèmes de santé publique.

L'évolution de la réglementation implique la nécessité de mettre en place un traitement des eaux de haute qualité alors que les eaux usées sont des mélanges de composés organiques et inorganiques très complexes. L'utilisation de combinaison des différentes techniques physicochimiques est alors indispensable pour arriver à ce but. Parmi ces techniques spécifiques les processus d'oxydation avancés AOPs ont émergé depuis une vingtaine d'années sans que leur application industrielle soit très importante [236], [237]. Parmi les AOPs on trouve la sonolyse, la radiolyse,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/h$ , la photocatalyse apparaît comme l'une des plus simples méthodes AOPs, capable de produire des espèces actives, pour conduire à la minéralisation des composés organiques, y compris les colorants [238], [239].

## **V.1 Généralités**

### **V.1.1 V.1.1 Description et caractéristiques du radical hydroxyle $\text{OH}\cdot$**

#### **V.1.1.1 Pouvoir oxydant du radical hydroxyle $\text{OH}\cdot$**

Le radical hydroxyl  $\text{OH}\cdot$  est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [240].

Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par conséquence, c'est un oxydant très peu sélectif [242], il attaque de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques ainsi que des microorganismes. Il possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V (Tableau V-1) caractérisé par un temps de demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  sec [243]. Le radical  $\text{OH}\cdot$  ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés hydroxylés.

**Tableau V-1 : Potentiel d'oxydation  $E_0$  (V) des espèces oxydantes [241]**

Espèce oxydant	Formule chimique	$E_0$ (V)
Fluor	F	3,06
Radical hydroxyl	OH •	2,80
Oxygène atomique	O	2,42
Ozone	O <sub>3</sub>	2,07
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78
Radical hydroperoxyde	HO <sub>2</sub> •	1,70
Permanganate	MnO <sup>4-</sup>	1,68
Dioxyde de chlore	ClO <sub>2</sub>	1,57
Acide hypochloreux	HOCl	1,45
Chlore	Cl	1,36
Brome	Br	1,09
Iode	I	0,54

#### V.1.1.2 Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles réagissent sur un très grand nombre de molécules. Leurs attaques sur les composés organiques et minéraux se fait selon les modes suivants (tableau V-2):

- ✓ Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation). Ce type de mécanisme est réalisé sur des chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.
- ✓ Addition sur une liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation). Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.
- ✓ Transfert électronique. Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les molécules organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.

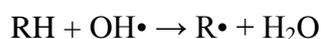
Tableau V-2 : Différents modes d'action du radical hydroxyle

Mode d'action des HO•	Exemple
Arrachement d'un atome hydrogène	$RH + \bullet OH \rightarrow R\bullet + H_2O$
Addition sur une double liaison	$R=R + \bullet OH \rightarrow R\bullet OH-R$
Transfert électronique	$OH\bullet + RX \rightarrow OH^- + RX\bullet$

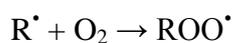
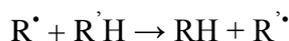
Il n'existe pas beaucoup d'études sur la détermination des constantes cinétiques de l'oxydation des polluants organiques par les radicaux hydroxyles. Cette réaction a lieu à des vitesses proches de la vitesse de diffusion en le milieu aqueux. Buxton et al. [244] ont étudié la cinétique de réaction de OH• avec des composés organiques aliphatiques et aromatiques dont les constantes de vitesses kOH• sont représentées dans le Tableau V-3.

L'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions :

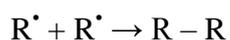
- ✓ Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R• :



- ✓ Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R• qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution :



- ✓ Des réactions de terminaisons où les radicaux vont se combiner entre eux :



**Tableau V-3 : Constantes de vitesses de réaction des radicaux OH• ( $k_{OH\cdot}$ ) avec des composés organiques aliphatiques (I) et aromatiques (II) en milieu aqueux [244]**

	Composés	Substituants	pH	$k_{OH\cdot}$ (L/mol/s)
	Méthane CH <sub>4</sub>	-H	-	0,11.10 <sup>9</sup>
	Méthanol CH <sub>3</sub> OH	-OH	6	0,97.10 <sup>9</sup>
			10,5	1,80.10 <sup>9</sup>
	Méthylamine CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	11,1	4,10.10 <sup>9</sup>
			11,5 – 12,5	5,70.10 <sup>9</sup>
	Ion méthylammonium			
	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4	3,50.10 <sup>7</sup>
	Ethylamine C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	8 – 13,1	6,40.10 <sup>9</sup>
	Ion éthylammonium			
<b>I</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	8 – 13,1	4,10.10 <sup>8</sup>
	Triméthylamine			
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-N	12	1,30.10 <sup>10</sup>
	Ion triméthylammonium			
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	-NH <sup>+</sup>	7,5	4,00.10 <sup>8</sup>
	Diméthyl éther	-OCH <sub>3</sub>	-	1,00.10 <sup>9</sup>
	Acétone	-COCH <sub>3</sub>	6	1,3.10 <sup>8</sup>
	Acide acétique	-COOH	1	1,6.10 <sup>7</sup>
	Acétaldéhyde	-COH	1	7,3.10 <sup>8</sup>
	Benzène	-H	7	7,8.10 <sup>9</sup>
	Phénol	-OH	7,4 – 7,7	1,4.10 <sup>10</sup>
<b>II</b>	Aniline	-NH <sub>2</sub>	8,4 – 9,5	1,5.10 <sup>10</sup>
	Anisole	-OCH <sub>3</sub>	6,5	5,4.10 <sup>9</sup>
	Toluène	-CH <sub>3</sub>	3	3,0.10 <sup>9</sup>
	Acide benzoïque	-COOH	≤3	4,3.10 <sup>9</sup>

Parallèlement, les électrons piégés par l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>) peuvent former des radicaux superoxydes (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) permettant d'oxyder la matière organique : O<sub>2(ads)</sub> + e<sup>-</sup> → O<sub>2</sub><sup>•-</sup>  
 Cette réaction limite les phénomènes de recombinaison et améliore ainsi l'efficacité du

procédé. Ces différents radicaux peuvent ainsi réagir avec de la matière organique pour former du CO<sub>2</sub> et de l'H<sub>2</sub>O (minéralisation).

## V.1.2 La photocatalyse hétérogène

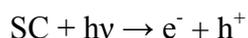
### V.1.2.1 Introduction

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [245]:

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif.
- 3 - Réactions en phase adsorbée.
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals.
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

### V.1.2.2 Principe

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque par exemple, appelé aussi catalyseur. Le semi-conducteur est photoexcité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique). Un électron est alors photo-libéré dans le semiconducteur et effectue une transition énergétique de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du semi-conducteur. Lors de cette transition, des lacunes électroniques, communément appelées des trous noté h<sup>+</sup>, et une surcharge d'électron noté e<sup>-</sup> sont créées dans le matériau [246]:



Ce processus de photoexcitation représenté sur la *Figure V-1* forme une paire électron-trou (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>).

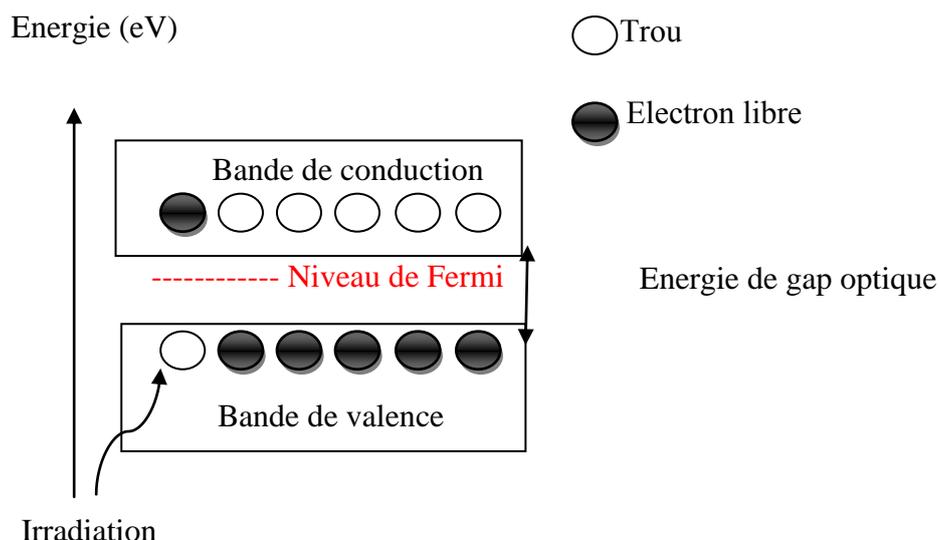


Figure V-1 : Schéma de principe de la formation d'une paire  $e^-/h^+$

Ces paires électrons-trous générées par le phénomène photo-induit peuvent être recombinées par différents processus. Il existe différents mécanismes de recombinaisons des charges  $e^-$  et  $h^+$  intervenant dans le volume ou à la surface du semi-conducteur créant une perte énergétique [247].

Dans les réactions de photocatalyse, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photocatalyseurs ». Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- Etre photoactif,
- Etre en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible,
- Etre biologiquement et chimiquement inerte,
- Etre photostable (non photocorrosif),
- Etre peu coûteux et non toxique.

### V.1.2.3 Les semi-conducteurs et la photocatalyse

Pour qu'un semi-conducteur soit photochimiquement actif, le potentiel redox, des trous photogénérés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux  $OH^\bullet$ , pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion superoxyde  $O_2^\bullet^-$  [248]. Les photocatalyseurs (semi-conducteurs) ont la propriété d'absorber l'énergie lumineuse supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite

(énergie de gap optique) pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce mécanisme sert pour de multiples applications telles que les cellules photovoltaïques, la catalyse chimique, le traitement de surface et de désinfectant. Il existe une grande variété de photocatalyseurs solubles ou non dans un milieu réactionnel pouvant être adaptés à la photocatalyse hétérogène. Le choix d'un photocatalyseur (Tableau V-4) dépend de sa non-toxicité, de sa stabilité et surtout de sa gamme spectrale d'absorption, c'est-à-dire celle correspondant aux photons disponibles pour la photoexcitation et donc potentiellement pour le processus photocatalytique. Le choix du photocatalyseur résulte donc du domaine de longueur d'onde capable d'initier ce processus.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$  [248]–[255]. Le Tableau V-4 présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.  $\text{TiO}_2$  est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques [256]. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de  $\text{TiO}_2$  [252], [253], [255].

*Tableau V-4 : Différents photocatalyseurs et leurs énergies de gaps optiques [257]*

Semi-conducteur	$E_g$ (eV)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
<b>TiO<sub>2</sub></b>	3,2	388
<b>SnO<sub>2</sub></b>	3,9	318
<b>ZnO</b>	2,8	443
<b>ZnS</b>	3,7	336
<b>WO<sub>3</sub></b>	2,8	443
<b>CdS</b>	2,5	497
<b>CdSe</b>	1,7	730
<b>GaAs</b>	1,4	887
<b>GaP</b>	2,3	540

En revanche, l'énergie de la bande interdite du  $\text{TiO}_2$ , sous sa forme majoritairement anatase, permet seulement d'être activée par des photons d'énergie supérieure à 3,2 eV

correspondant à une longueur d'onde de 388 nm [258]. Cet inconvénient, limitant le domaine spectral d'absorption au rayonnement UV, pose un problème majeur d'utilisation du rayonnement solaire dans les applications photocatalytiques. L'utilisation du rayonnement visible offre des gains importants du rendement catalytique en supposant une utilisation efficace des photons. Pour concevoir des photocatalyseurs qui absorbent à lumière visible, deux stratégies ont été proposées. La première est d'élargir la bande d'absorption des photocatalyseurs (tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ) en les dopant ou en produisant des hétérojonctions entre eux et d'autres matériaux [259]–[262], et l'autre implique l'exploration de nouveaux matériaux semi-conducteurs capables d'absorber la lumière visible. Différents composés, tels que  $\text{BiVO}_4$  [263],  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [264],  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  [265] et  $\text{Ag@AgCl}$  [266], ainsi que d'autres ont été rapportés comme étant des photocatalyseurs prometteurs sous l'irradiation à la lumière visible. Bien que bon nombre de ces photocatalyseurs soient efficaces pour la dégradation des polluants organiques et la décomposition de l'eau, les réalisations actuelles sont encore loin de l'objectif idéal.

En 2010, Yi et al [267] ont présenté le travail pionnier sur l'exploration des propriétés photocatalytiques de l'orthophosphate d'argent  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  qui présente des capacités photo-oxydantes extrêmement élevées pour la production de  $\text{O}_2$  à partir de l'eau et la décomposition des colorants organiques sous irradiation à la lumière visible (figure V-2).

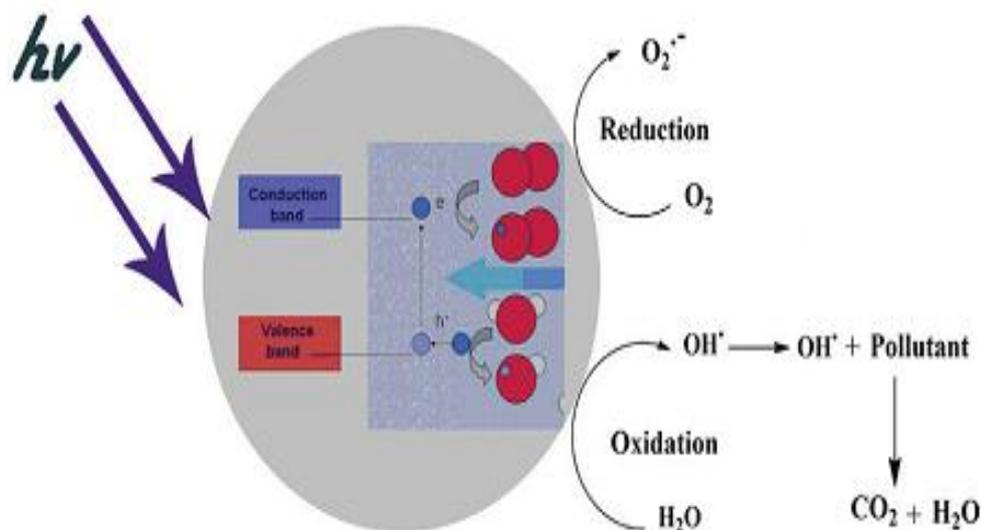
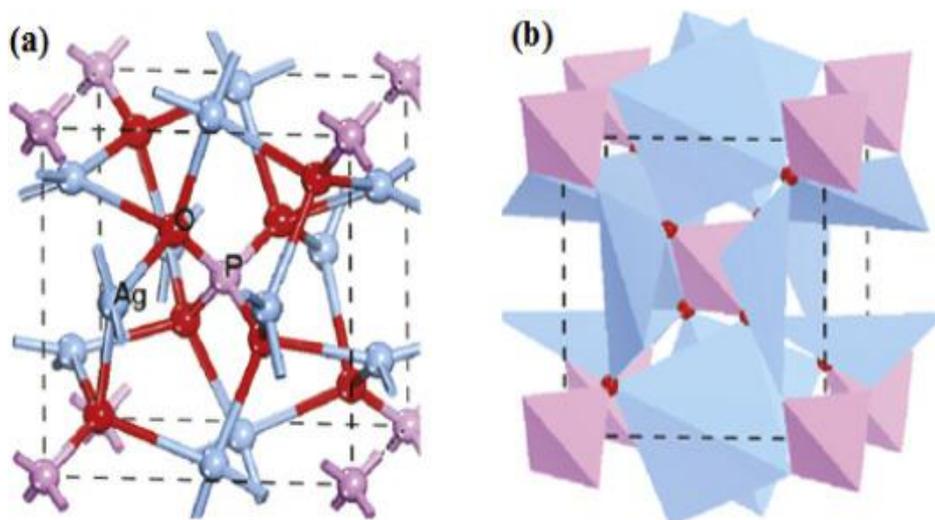


Figure V-2 : Schéma de la production d'oxygène photocatalytique dans le système réactionnel d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  [36]

### V.1.3 La structure du photocatalyseur $\text{Ag}_3\text{PO}_4$

L' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace  $P4-3n$ , avec un paramètre de maille  $a = 6,0004 \text{ \AA}$ , la structure est constituée de tétraèdres réguliers  $\text{PO}_4$  (distance P-O d'environ  $1,539 \text{ \AA}$ ) formant un réseau cubique centré avec les six ions  $\text{Ag}^+$  occupent les positions 12(h) (figure V-3b). Ceci indique que chaque atome d'Ag en  $(0,25 ; 0 ; 0,50)$  occupe réellement l'un des deux sites en  $(x ; 0 ; 0,50)$  et  $(0,5 - x ; 0 ; 0,50)$ . Comme nous pouvons le voir sur la figure V-3a, les atomes d'argent, de phosphore et d'oxygène ont un nombre de coordination égale à quatre, où les atomes de Ag et P sont entourés chacun de quatre atomes O, tandis que les atomes O sont entourés de trois atomes d'Ag et d'un atome de phosphore.



*Figure V-3 : Maille unitaire de phosphate d'argent montrant (a) les liaisons, (b) les polyèdres*

### V.1.4 Caractéristiques physico-chimiques des colorants

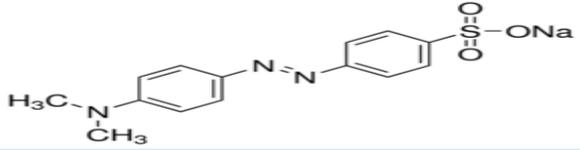
Nous avons étudié la dégradation photocatalytique de trois colorants en utilisant  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  comme photocatalyseur. Les colorants cibles choisis sont : l'orange de méthyle (MO), le rouge congo (CR) et le bleu de méthylène (MB).

#### a) - Orange de méthyle

Appelé aussi Hélianthine utilisé comme indicateur coloré sa forme acide est l'acide p-diméthylamino-azobenzène sulfonique, sa forme basique est p-diméthylamino-azobenzène-

sulfonâtes de sodium. Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont détaillées au tableau V-6.

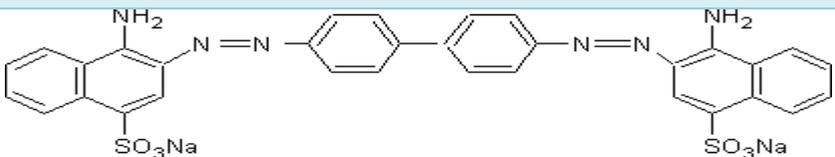
**Tableau V-5 : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange**

<b>La structure</b>	
<b>La masse moléculaire (g/mol)</b>	327,3
<b>Pka</b>	3,39
<b>Formule chimique</b>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SNa
<b>Longueur d'onde maximale λ<sub>max</sub> (nm)</b>	465

### b) Rouge Congo

Le rouge congo (CR) est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Il est à la fois un colorant organique utilisé dans le textile ; qui n'est plus beaucoup utilisé, en raison de sa toxicité ; et un indicateur de pH, il est très soluble dans l'eau. Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont détaillées au tableau V-6.

**Tableau V-6 : Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo**

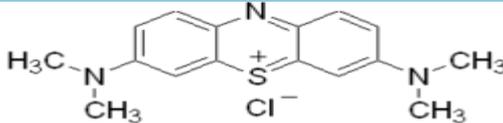
<b>Colorant</b>	Rouge Congo
<b>Structure</b>	
<b>Formule chimique</b>	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
<b>La Masse molaire (g/mol)</b>	696.66
<b>Longueur d'onde maximale λ<sub>max</sub> (nm)</b>	500

### c) – Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un composé organique dérivé de phénothiazine dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-phenazathionium. C'est un colorant particulièrement puissant qui a de nombreuses vertus chimiques. Il est aussi utilisé en chimie et dans l'industrie

des colorants. Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont détaillées au tableau V-7.

**Tableau V-7 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène**

Colorant	Bleu de méthylène
Structure	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Longueur d'onde maximale $\lambda_{max}$ (nm)	664

Dans ce chapitre, les propriétés photocatalytiques des matériaux à base d' $Ag_3PO_4$ , synthétisés de différentes manières, ont été évaluées par la dégradation photo-oxydative de trois substrats organiques différents i.e décoloration du bleu de méthylène, du rouge congo et de méthylène bleu.

## V.2 Synthèse des poudres photocatalytiques

En continuité avec les chapitres précédents, nous nous intéressons ici à la synthèse des apatites nanocristallines biomimétiques enrichies en argent (composites) ainsi que l'élaboration des nanoparticules d'argent  $Ag_3PO_4$  par différentes méthodes. Quant aux échantillons d'HAp (utilisée comme support) et les HAp silicatées  $Si_xHAp$ , ils ont été élaborés par la méthode de précipitation en voie aqueuse comme elle a été décrite au troisième chapitre.

### V.2.1 Synthèse des particules d'Orthophosphate d'argent $Ag_3PO_4$

Les nanoparticules  $Ag_3PO_4$  ont été préparées par trois méthodes à partir d'un mélange stoechiométrique de nitrate d'argent  $AgNO_3$  (Riedel-de Haën, 98,5-100%) et de phosphate de diammonium  $(NH_4)_2HPO_4$  (Loba Chemie). Les réactifs utilisés sont les mêmes pour les différentes méthodes. Le tableau V-8 regroupe les quantités des réactants mises en œuvre lors de la synthèse. Il est à noter que le phosphate d'argent noircit rapidement à la lumière, c'est pour cette raison que nous avons utilisé des feuilles d'aluminium pour couvrir tout matériel utilisé lors de la synthèse, séchage et stockage de manière à conserver la solution et la poudre à l'obscurité. Les produits sont recueillis et stockés dans des flacons à température ambiante.

**Tableau V-8 : Quantités des réactants mises en œuvre**

	<b>m (g)</b>	<b>n (mol)</b>	<b>V (ml)</b>
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	0,408	$2 \cdot 10^{-3}$	20
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	0,108	$8,17 \cdot 10^{-4}$	20

### V.2.1.1 Méthode liquide-liquide

Les deux sels utilisés pour la synthèse des particules d'orthophosphate d'argent ont été préalablement dissout dans l'eau dionisée sous agitation pendant 5 min. La solution contenant (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (5,4 g/L) est ajoutée goutte à goutte d'une manière rapide à la solution d'argent. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2h pour la maturation. Le précipité ainsi formé de couleur jaune est filtré sur Büchner et séché à l'étuve à 80°C pendant 12h. Le photocatalyseur ainsi obtenu est noté Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>L-L.

### V.2.1.2 Méthode liquide-solide

Le réactif de nitrate d'argent est ajouté directement à la solution contenant (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Le mélange est laissé pour la maturation pendant 2h sous agitation. La pâte est filtrée et étuvée à 80°C pendant 12h. Le photocatalyseur ainsi obtenu est noté Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>L-S.

### V.2.1.3 Méthode solide-solide

Dans ce cas, les deux réactifs ont été mélangés directement dans un mortier et broyés jusqu'à l'obtention d'une pâte jaune. Cette dernière a été ensuite lavée par l'eau distillée, filtrée et séchée à 80 °C pendant 12h. Le photocatalyseur ainsi obtenu est noté Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>S-S.

## V.2.2 Synthèse des particules des composites du système mixte Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp

Les composites de système Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp ont été synthétisés par simple échange ionique. Brièvement, une quantité de 0,5 g du support (HAp déjà préparé) est introduite dans un bécher contenant 20 ml d'eau distillée et agiter pendant 10 min. Puis, 15 ml de la solution de nitrates d'argent, contenant la quantité d'argent désirée (0.05, 0.1 et 0.15g d'AgNO<sub>3</sub>), est ajoutée à la première solution d'HAp. Le mélange réactionnel obtenu est ensuite agité pendant 4 h et mûré pendant 12 h à la température ambiante. Les poudres obtenues après le processus de filtration sur Buchner sont ensuite séchées à 80°C dans une étuve pendant 12 h pour enlever l'eau résiduelle. Trois composites Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp ont été préparés et notés

Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp-1 à 5,8 % en masse d'Ag, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp-2 à 10,6% d'Ag et Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp-3 à 14,6% d'Ag et ils contiennent respectivement 0.05, 0.1 et 0.15g de nitrate d'argent.

### **V.3 Caractérisation des poudres : DRX et MEB**

L'identification des phases cristallines des composites élaborés ainsi que celle du phosphate d'argent a été étudiée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de marque Philips XPERT-PRO utilisant un rayonnement CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ). Les clichés DRX sont enregistrés dans l'intervalle 10 - 60° (en 2 $\theta$ ) avec un pas de 0,02°. Les caractéristiques morphologiques des photocatalyseurs synthétisés ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB).

### **V.4 Evaluation photocatalytique**

L'activité photocatalytique des photocatalyseurs préparés a été évaluée par le suivi de la concentration du polluant en solution aqueuse en fonction du temps d'irradiation (UV-Vis) dans une installation simple et de faible coût. Les polluants utilisés sont les colorants : Bleu de méthylène (MB), Rouge Congo (CR) et orange de méthyle (MO). Ces colorants ont été choisis à cause de leur forte utilisation dans le secteur textile, leur stabilité chimique et leur toxicité. La concentration massique des solutions aqueuses contenant la molécule à dégrader est de l'ordre de 20 mg/L. Le taux de dégradation de photocatalyseurs Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sous irradiation lumineuse UV-visible est évalué pour les trois colorants alors que celui de nanocomposites d'argent Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp est évalué juste pour le bleu de méthylène. Pour la photocatalyse, nous avons utilisé une lampe LED comme une source de la lumière visible avec une puissance de 36 W, en position axiale, à une distance fixe de 15 cm de l'échantillon.

Pratiquement, 50 mg de poudre de photocatalyseur est dispersé dans une solution aqueuse de volume 50 ml contenant la molécule à dégrader. Le mélange est placé dans une enceinte recouverte d'aluminium. Avant l'irradiation du milieu réactionnel par la lampe, la solution est mise sous agitation magnétique à l'abri de la lumière durant 30 minutes, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption de différentes espèces. Généralement, au bout d'un temps égal à 30 min, la concentration est quasiment stabilisée quel que soit le couple adsorbant/adsorbat. Après 30 min d'adsorption, la lampe est allumée et le chronomètre est déclenché. Durant la photocatalyse nous prélevons, à des intervalles de temps croissants, environ 5 mL de la solution qu'elle devrait être centrifugée et filtrée pour éliminer les particules du catalyseur. Le filtrat obtenu est porté à l'analyse par un spectrophotomètre UV,

Visible JENWAY, SERIAL 67XX à double faisceaux avec des cuves en quartz. Pour toutes les manipulations, le suivi d'absorption a été fixé à 664, 510 et 465 nm respectivement pour le Bleu de Méthylène (MB), le Rouge de Congo (CR) et l'Orange de Méthyle (MO). La dégradation du colorant se traduit par une diminution de sa concentration donc de l'absorption en appliquant l'équation suivante :

$$Decolorization(\%) = \left(\frac{C}{C_0}\right) \times 100 = \left(\frac{A}{A_0}\right) \times 100$$

$C_0$  et  $A_0$  : Concentration et absorption initiale du colorant après l'étape d'adsorption en obscurité.  $C$  et  $A$  : Concentration et absorption du colorant après l'irradiation lumineuse.

## V.5 Résultats et discussion

### V.5.1 Analyse structurale par DRX

#### V.5.1.1 Les nanoparticules $Ag_3PO_4$

Tous les spectres DRX ont été indexés en se basant sur les fichiers de diagramme standard de diffraction des poudres de ICDD-PDF N° 06-505 [268] pour les nanoparticules d'argent  $Ag_3PO_4$  et ICDD-PDF N°09-0432 pour le support d'HAp. Le diagramme de diffraction des rayons X (figure V-4) des nanoparticules d'argent préparés par trois méthodes montre des raies fines et bien résolues, caractéristiques d'une orthophosphate d'argent bien cristallisée. Les positions des pics relatifs à chaque échantillon sont comparées avec celle du fichier ICDD-PDF de référence. Les poudres obtenues sont minéralogiquement pures du fait qu'aucune phase étrangère autre que l'orthophosphate d'argent n'a été détectée.

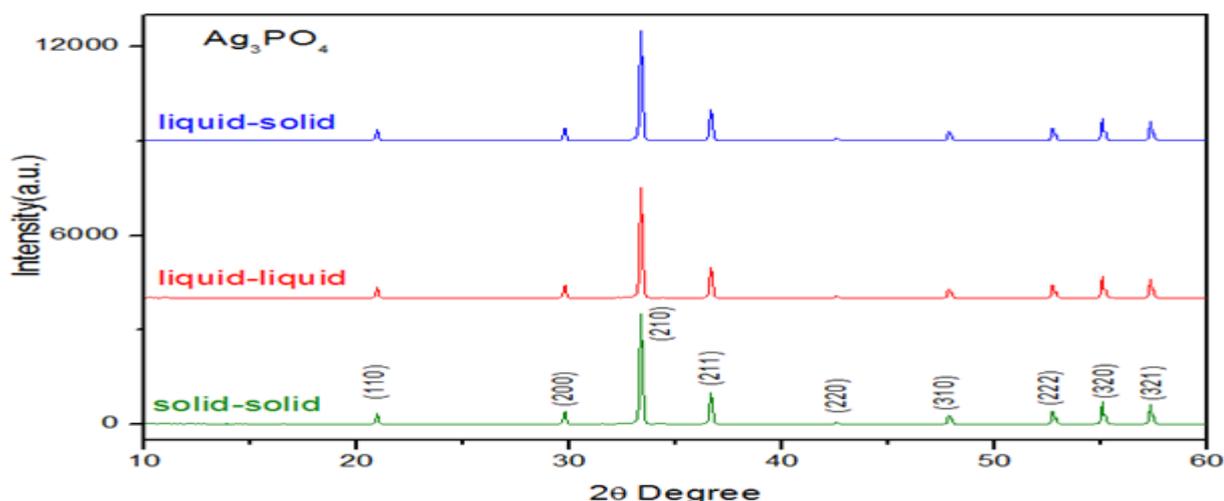


Figure V-4 : Spectre de diffraction des rayons X pour les particules d'argent

Le système cristallin des particules d'argent  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  a été déterminé comme structure cubique à corps centrée avec le groupe d'espace  $P4-3n$  (ICDD-PDF N° 06-0505). Les paramètres de maille et la taille des cristallites ont été calculés respectivement à l'aide du programme FullProf et de l'équation de Scherrer. La valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) correspond au plan (210) a été utilisé pour le calcul de la taille des cristallites. Le tableau V-9 résume les paramètres de maille et la taille des cristallites pour les différentes poudres d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

**Tableau V-9 : Les paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites des poudres  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$**

Méthode de synthèse $\text{Ag}_3\text{PO}_4$	a (Å)	Taille moyenne des cristallites (nm)
Liquide-Liquide (L-L)	6,0139	56
Liquide-solide (L-S)	6,0119	82
Solide-solide (S-S)	6,0132	69

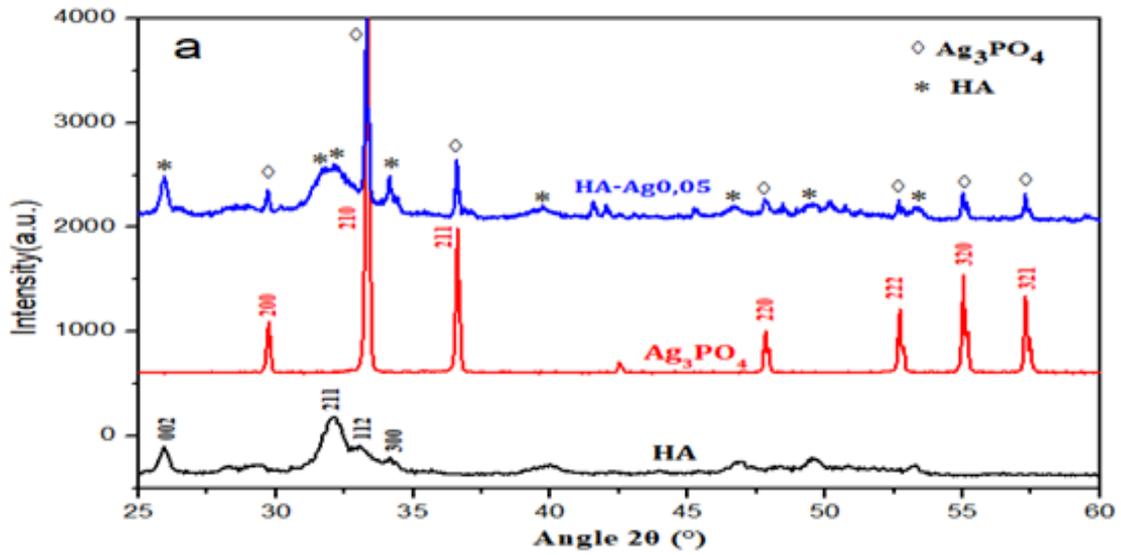
Il nous semble judicieux de noter que l'intensité des pics correspondant aux plans réticulaires (110) et (200) se diffère d'un échantillon à un autre. Cette variation d'intensité pourrait être due au changement de la morphologie des poudres.

#### V.5.1.2 Les composites $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$

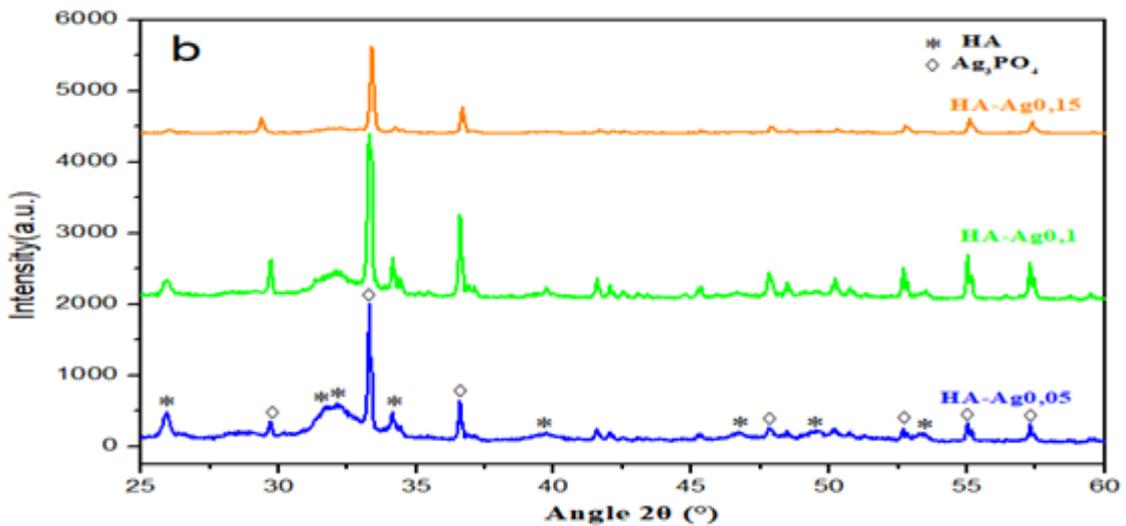
Le cliché DRX de l'HAp (figure V-5) a révélé des pics caractéristiques d'une phase apatitique et aucune autre phase secondaire n'est détectée. Il est à noter que les pics sont un peu larges montrant la présence d'une quantité significative de la phase amorphe comme il a été rapporté précédemment.

Les poudres de composites  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$  sont indexées par des pics caractéristiques de l'HAp et  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  pure. A titre de référence, l'indexation des pics d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  est réalisée en se basant sur le spectre DRX d'orthophosphate préparée par la méthode liquide-solide (L-S). Après le dépôt de l'argent métallique, tous les échantillons composites ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$ ) montrent à la fois les pics caractéristiques de HAp et d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  suggérant le dépôt de microcristaux  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sur la surface de support HAp et confirmant leur coexistence. Au fur et à mesure que la quantité d' $\text{AgNO}_3$  augmente, les pics caractéristiques des nano-cristaux d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  deviennent de plus en plus étroits. Pour confirmer les résultats obtenus, une analyse

par microscopie électronique à balayage est réalisée pour les poudres d'orthophosphate



$Ag_3PO_4$  d'argent et de composites  $Ag_3PO_4/HAp$ .

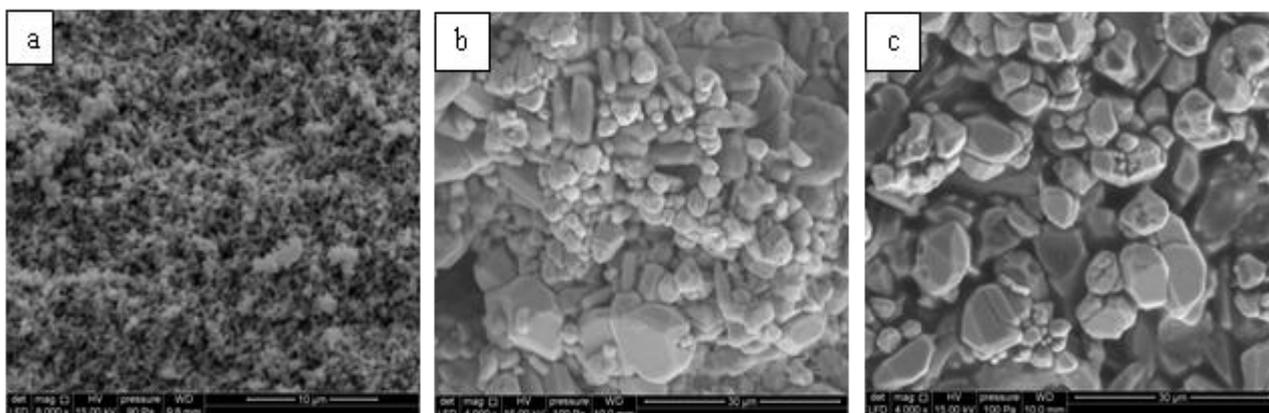


**Figure V-5 : Diagrammes de diffraction DRX de différents échantillons préparés (a) HAp,  $Ag_3PO_4$  pure et  $Ag_3PO_4/HAp$ -1 (HA-Ag0,05) , (b)  $Ag_3PO_4/HAp$ -1 (HA-Ag0,05),  $Ag_3PO_4/HAp$ -2 (HA-Ag0,1) et  $Ag_3PO_4/HAp$ -3 (HA-Ag0,15)**

## V.5.2 Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)

### a) - Orthophosphate d'argent

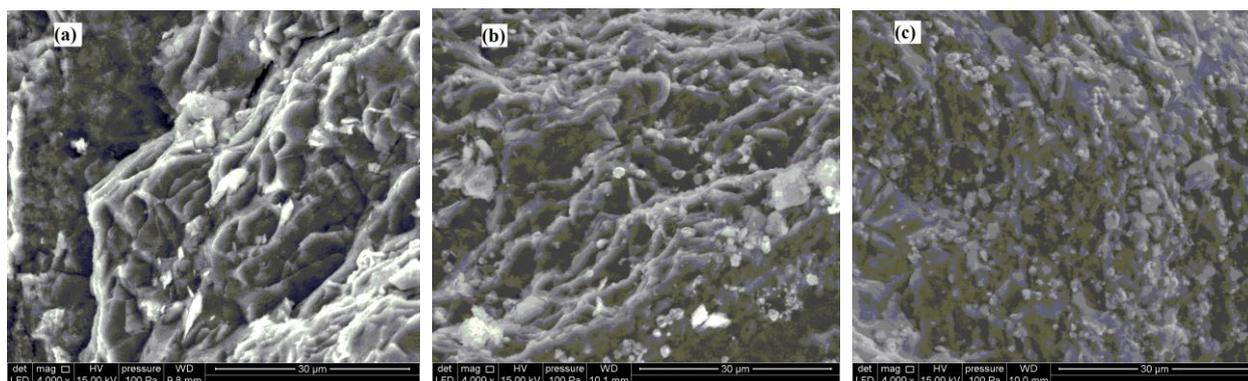
Les nanoparticules d'argent et les nanocomposites ont été aussi étudiés par microscopie électronique à balayage pour étudier leurs caractéristiques morphologiques. La figure V-6 montre les micrographies MEB des poudres d'orthophosphate d'argent synthétisées.



**Figure V-6 : Micrographies MEB des poudres  $Ag_3PO_4$  synthétisées par les trois méthodes : (a)  $Ag_3PO_4$ L-L, (b)  $Ag_3PO_4$ L-S and (c)  $Ag_3PO_4$ S-S**

L'examen des photos MEB des poudres  $Ag_3PO_4$  montre que les particules sont formées par des agrégats et ne possèdent aucune forme régulière et uniforme, les trois échantillons se différencient aussi bien par la distribution que par la forme des particules. La figure V-6-a ne possède pas une bonne résolution pour qu'elle puisse montrer clairement la forme des nanoparticules du phosphate d'argent. La taille des particules  $Ag_3PO_4$  L-L varie entre 280 et 400 nm. En outre, un certain phénomène d'agrégation pourrait être observé. Pour les particules synthétisées par les deux méthodes liquide-solide et solide-solide, nous pouvons voir clairement que, dans le cas d' $Ag_3PO_4$  L-S, les nanoparticules sont sous deux formes différentes : des nano-bâtonnets et des polyèdres irréguliers, alors qu'ils sont sous forme de dodécaèdres irréguliers pour  $Ag_3PO_4$  S-S. Toutes les particules ont une surface lisse et une taille qui varie entre 1,5 et 9 microns pour les deux échantillons  $Ag_3PO_4$  L-S et  $Ag_3PO_4$  S-S.

**b) -Répartition de l'argent dans le matériau mixte  $Ag_3PO_4/HAp$**



*Figure V-7: Les images MEB des échantillons élaborés : (a)  $Ag_3PO_4/HAp-1$ , (b)  $Ag_3PO_4/HAp-2$ , et (c)  $Ag_3PO_4/HAp-3$*

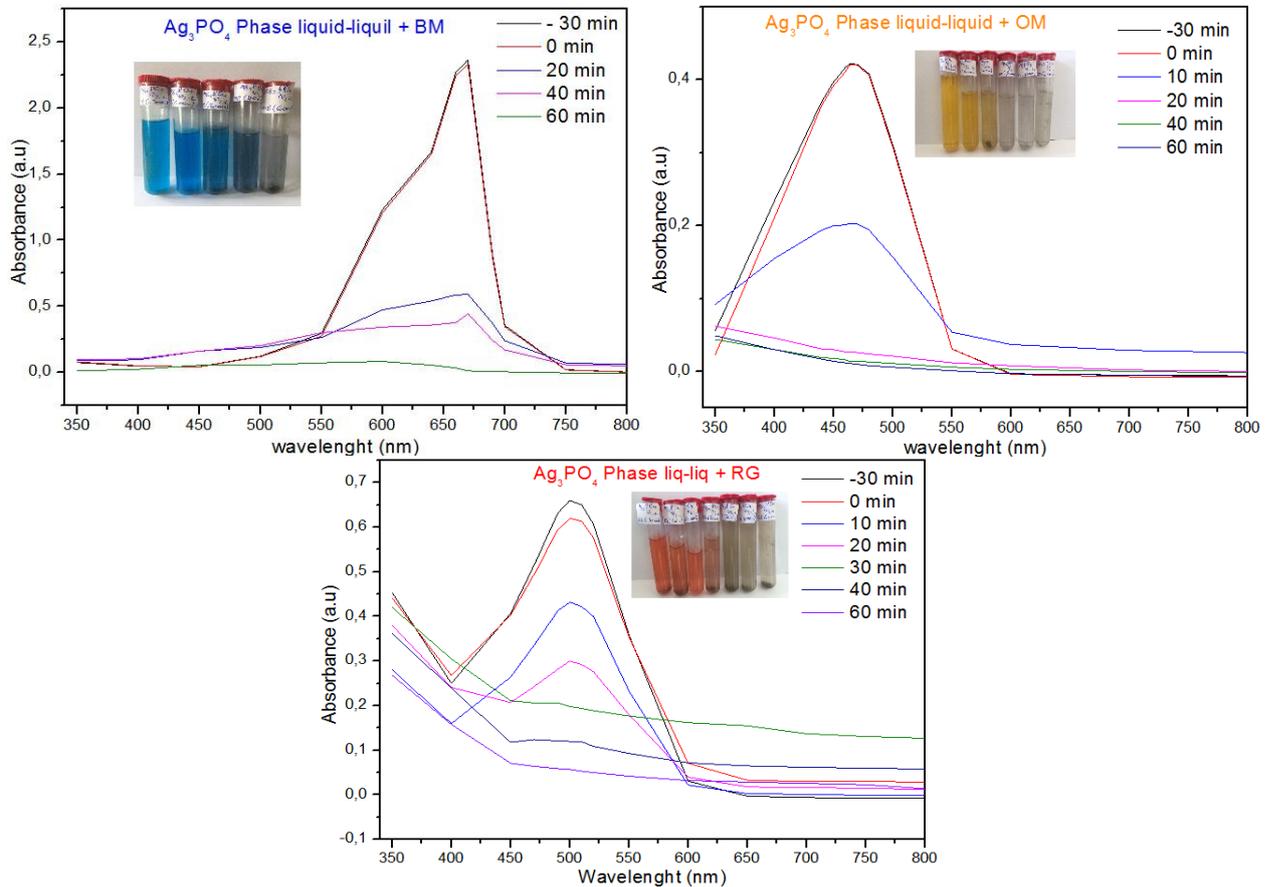
La figure V-7 montre les photos MEB des poudres d'HAp enrichies en argent. Pour confirmer le dépôt des nanoparticules du phosphate d'argent sur la surface de l'HAp, une analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée pour les produits composites  $Ag_3PO_4/HAp$ . L'observation par MEB permet de faire apparaître un contraste de composition chimique dans les trois matériaux : nous pouvons voir clairement les nombreuses particules d' $Ag_3PO_4$  (parties éclairées), avec une taille moyenne de particules de 1 à 2,5 microns, dispersés sur la surface des particules d'hydroxyapatite (partie sombre). L'utilisation du support hydroxyapatite favorise donc une anti-agglomération des nanoparticules d' $Ag_3PO_4$  qui entrainera la réduction de la taille des particules d' $Ag_3PO_4$  ce qui est favorable pour le procédé photocatalytique.

### V.5.3 Evaluation photocatalytique

#### V.5.3.1 Photocatalyseur $Ag_3PO_4$

L'activité photocatalytique sous lumière visible de toutes les poudres préparées a été évaluée, à température ambiante, pour trois colorants largement utilisés dans l'industrie de textile à savoir : Bleu de Méthylène (MB), Orange de Méthyle (MO) et Rouge Congo (CR). La concentration en colorant de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  a été choisie dans toutes les expériences, cette valeur de concentration donne un temps de contact largement suffisant pour le bon suivi de l'évolution de la concentration en fonction du temps de traitement; et permet aussi de suivre l'absorbance par spectrophotomètre sans avoir recours à des dilutions de la solution du colorant. La figure V-8 montre l'évolution des spectres UV-Visible d'une solution aqueuse contenant le colorant et les particules  $Ag_3PO_4$  liquide-liquide en fonction du temps

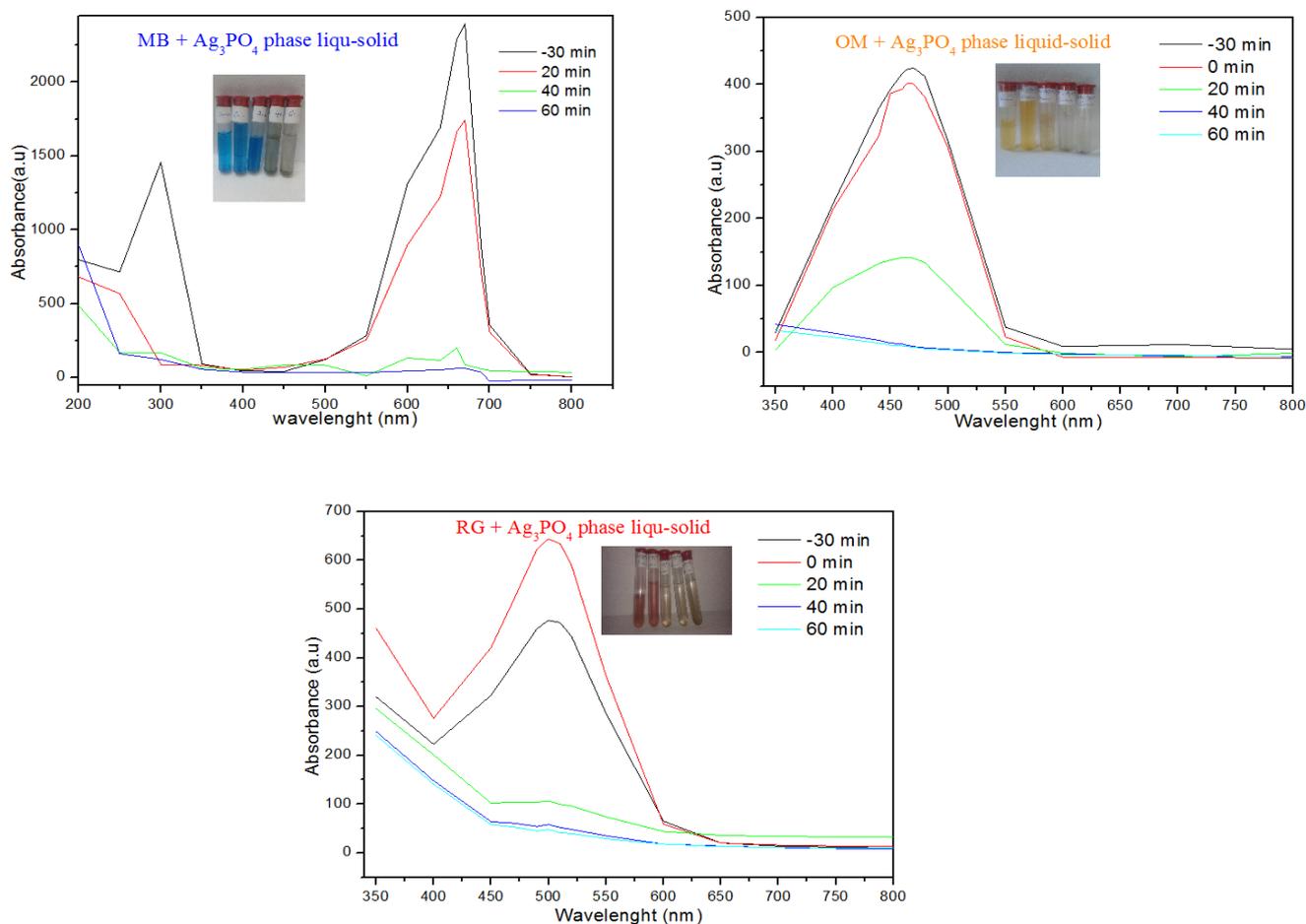
d'irradiation entre 350 et 800 nm, les prélèvements ont été effectués à des temps différents. Le taux de dégradation des colorants MB, MO et CR a été calculé à une longueur d'onde bien définie ou l'absorption du colorant est maximale ( $\lambda_{MB} = 664 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{MO} = 465 \text{ nm}$  et  $\lambda_{RC} = 510 \text{ nm}$ ).



**Figure V-8 : Evolution du spectre UV-Visible d'une solution colorée contenant  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-L-L}$**

D'après la figure ci-dessus, Nous constatons une diminution de l'intensité de la bande d'absorption maximale en fonction du temps d'irradiation en présence de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  L-L de chaque colorant. Ainsi, au bout de 60 mn, nous avons relativement la disparition totale de la bande d'absorption à 664, 465 et 510 nm et par conséquent la transformation quasitotale (~100 %) des colorants BM, OM et RC induisant à la décoloration des solutions. Les résultats reportés sur la figure ci-dessus montrent bien que l'activité photocatalytique du catalyseur  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  L-L est spécifique à la nature du polluant. Nous constatons aussi que le bleu de méthylène MB se décolore d'une manière lente comparativement aux deux autres polluants. La solution de MB est presque décolorée totalement au bout de 60 min sous l'irradiation lumineuse tandis qu'une

durée de 20 min et 40 min est largement suffisante pour la décolorisation respectivement des solutions de MO et de CR.



**Figure V-9 : Evolution du spectre UV-Visible d'une solution colorée contenant Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>L-S**

Le photocatalyseur Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> L-S (voir figure V-9) présente une activité photocatalytique supérieure à celle du catalyseur Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> L-L pour les trois colorants sous la lumière visible. Après 60 min sous irradiation lumineuse, 97.39, 99.49 et 91.36% respectivement de l'orange de méthyle OM, MB et CR a été dégradée. Le rouge Congo CR se dégrade alors d'une manière lente par rapport aux autres polluants étudiés, ceci peut s'expliquer par le nombre de cycles aromatiques, qui est plus important dans la molécule de CR (CR : 6, MB : 3, MO : 2).

La figure V-10 montre la dégradation des colorants par les nanoparticules d'argent Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> S-S synthétisées par la méthode solide-solide et révèle une faible activité photocatalytique de ces dernières par rapport aux autres photocatalyseurs. Après 60 min sous

irradiation lumineuse, une faible quantité des colorants, par rapport à  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  L-S et  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  L-L, a été dégradée : 64.46, 31.36 et 50.28% respectivement de l'orange de méthyle OM, MB et CR. Une comparaison de l'activité photocatalytique de 3 photocatalyseurs est répertoriée à la figure V-11. Le taux de dégradation des trois colorants dépend fortement de la méthode avec laquelle est synthétisé le photocatalyseur, puisque chaque méthode conduit à une poudre d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  avec une forme des particules différente de l'autre.

Le tableau V-10 met en évidence l'influence de la méthode de synthèse sur la décolorisation des différents colorants.

**Tableau V-10 : Pourcentages (%) de décolorisation des colorants selon le type de photocatalyseur**

Colorant	MB	OM	RC
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ L-S	99,49	97,39	91,36
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ L-L	99,52	96,86	90,84
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ S-S	31,36	64,46	50,28

Après 60 mn sous irradiation lumineuse, les deux photocatalyseurs (L-S et L-L) ont pu dégrader presque la totalité des polluants alors que celui préparé par la méthode sèche en broyant les réactifs (S-S) a montré une faible efficacité photocatalytique. L'activité photocatalytique des poudres synthétisées suit alors l'ordre suivant :  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  L-S >  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  L-L >>  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  S-S. Il est bien connu que l'activité photocatalytique d'un matériau catalyseur est largement liée, d'un côté, aux facettes des cristaux exposées à la lumière [269] et d'autre côté de l'équilibre entre la taille et la morphologie [270]. L'activité photocatalytique plus élevée d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  L-S pourrait être attribué à la morphologie et la taille des cristallites. En outre, la plus grande surface fournit des sites plus actifs pour absorber les colorants, et facilite la séparation des paires électron-trou au cours de la réaction photochimique, entraînant l'activité photocatalytique élevée.

Evaluation antibactérienne

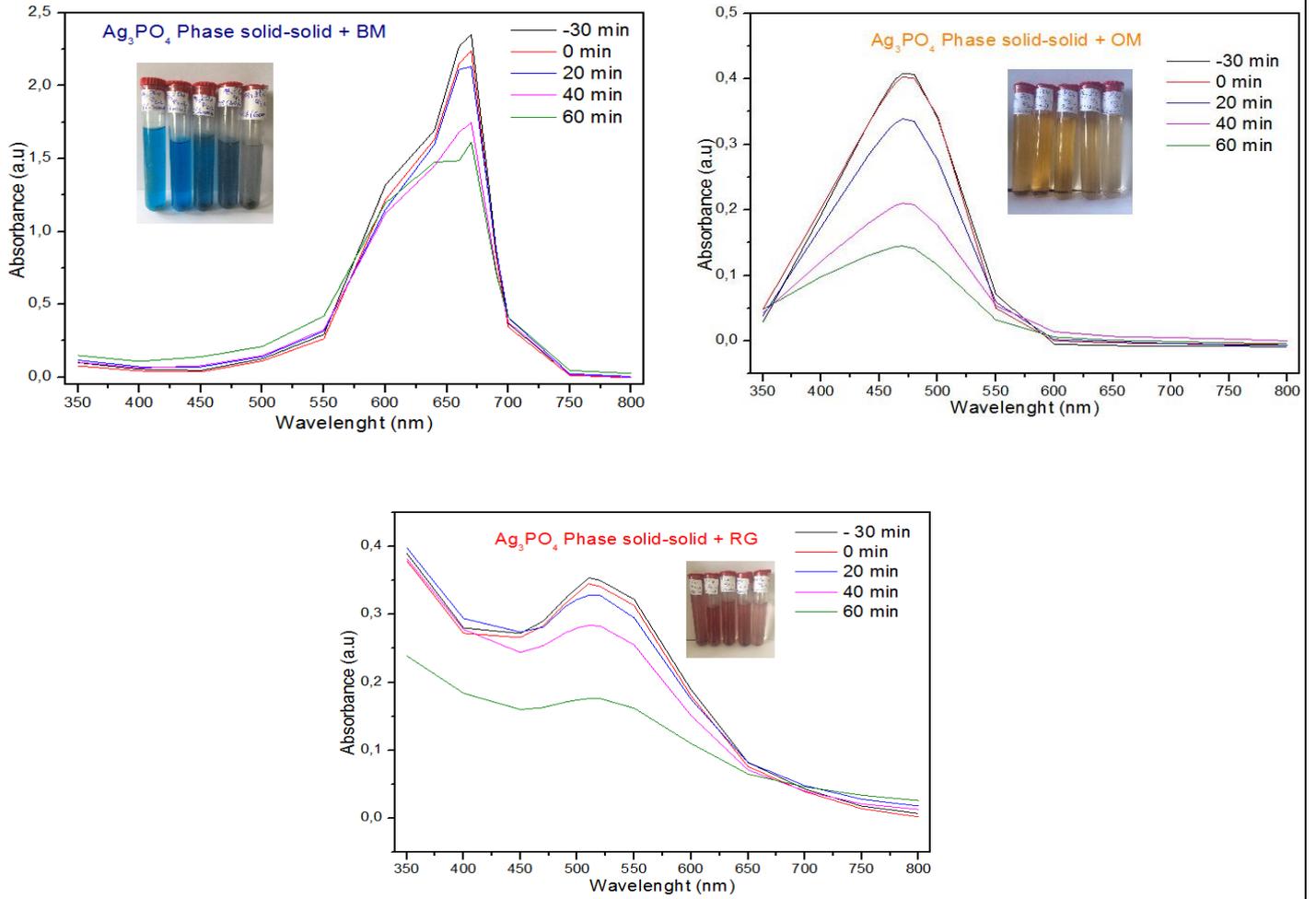


Figure V-10 : Evolution du spectre UV-Visible d'une solution colorée contenant  $Ag_3PO_4S-S$

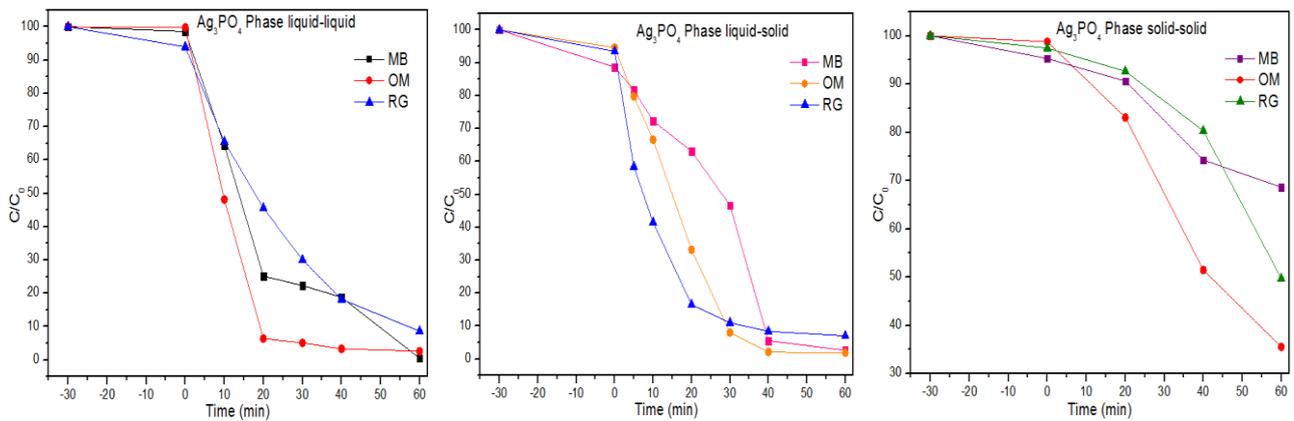
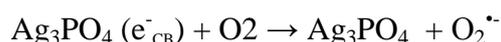
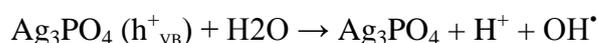


Figure V-11 : Dégradation photocatalytique des colorants par les poudres synthétisées.

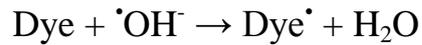
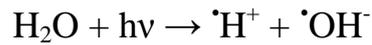
Les  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  activés produisent des électrons dans la bande de conduction (CB) et des trous dans la bande de valence (VB). Ces paires électron-trous ( $e^-/h^+$ ) migrent de la région intérieure à la surface pour prendre part à la réaction de surface [267], [271]. Les électrons excités se déplacent vers les surfaces et réagissent avec l'oxygène  $\text{O}_2$  qui forme l'anion radical de superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) adsorbé sur les surfaces  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , alors que les trous photogénérés peuvent réagir avec  $\text{H}_2\text{O}$  pour former des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) [272]. Le radical  $\text{OH}^\bullet$  est un oxydant fort qui a été considéré comme une espèce clé dans le mécanisme de minéralisation de nombreux composés chimiques dangereux dans les réactions photocatalytiques [273]. Le mécanisme de photoréduction supposé comme suit:



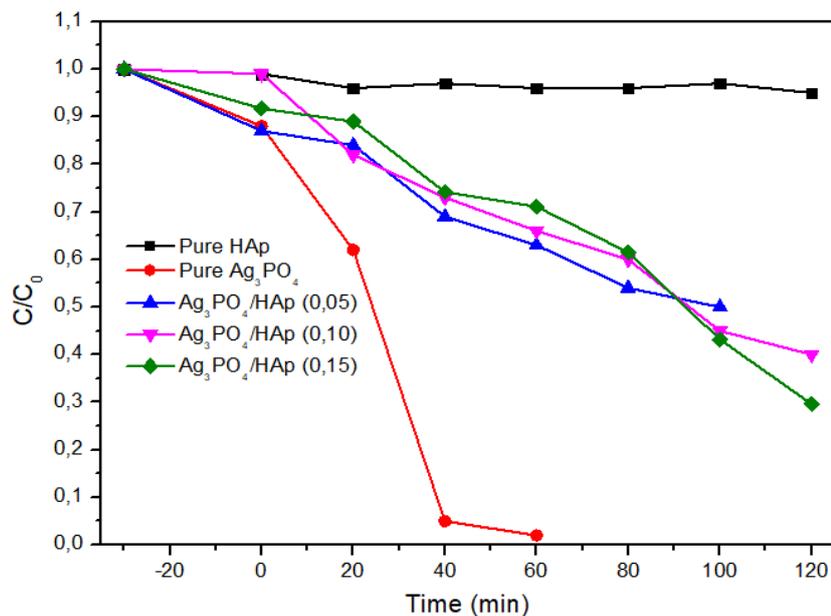
### V.5.3.2 Performance photocatalytique des composites $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$

Afin d'étudier l'effet de la présence d'argent dans le support, nous nous sommes proposés d'étudier la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène MB sous irradiation en absence du support HAp, en présence du HAp seul et enfin en présence du composite  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$  à différentes quantités d'argent. L'ensemble des résultats obtenus sont rassemblés dans la figure V-12.

L'analyse des différentes courbes des cinétiques de dégradation de MB, présentées dans la figure V-12, nous permet de dégager les principaux résultats suivants : La photodégradation par la lumière de MB seul ou en présence du support HAp en absence de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , montre clairement que seule une très faible quantité du colorant a été dégradée (pour ne pas encombrer la figure, nous n'avons pas représenté la courbe de dégradation de MB seul). En effet, cette dégradation proviendrait uniquement suite à un processus de photolyse selon la réaction suivante :



Le même résultat est observé lors de l'irradiation de MB en présence du HAp sans  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Il est à noter que les HAp seules, sont photocatalytiquement inactives. En revanche, lorsque le MB est irradié en présence des composites  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$  à différentes quantités d'argent, le résultat est complètement différent.



**Figure V-12 : Dégradation photocatalytique de MB par les poudres composites.**

En comparant l'activité des composites  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$  avec celle du support et  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  seul, il est bien clair que le taux de dégradation des matériaux composites est supérieur à celui de l'hydroxyapatite pure HAp. Cette amélioration de l'activité des nanocomposites pourrait être due au dépôt des particules orthophosphate d'argent sur la surface du support. En outre, l'activité des composites augmente au fur et à mesure que la quantité d'argent augmente. Après 120 mn sous irradiation lumineuse, l'échantillon  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$ -3 à 14,6% d'Ag ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}(0,15)$ ) présente une meilleure photoactivité avec un taux de dégradation de MB supérieur à 70% alors que les deux autres composites présentent une activité moindre. De plus, une petite quantité d'ions d'argent 5,8% ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$ -1) pourrait améliorer l'activité photocatalytique due à la libération lente des ions d'argent déposés sur le support HAp et qui seront réduits par les électrons photogénérés ce qui conduit à la séparation rapide des porteurs

(électrons et trous) sous irradiation [274]. Il est donc légitime de proposer un effet positif de l'augmentation du pourcentage d'Ag dans le composite sur le taux de décoloration de MB. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Hong et al [274] qui ont rapporté que le dépôt des nanoparticules d'Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sur la surface d'HAp renforce bien l'activité photocatalytique grâce à une diminution de la taille des particules et que les composites photocatalyseurs Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp libèrent les ions Ag<sup>+</sup> plus rapidement que le photocatalyseur Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> seul.

### V.5.3.3 Détermination de l'ordre cinétique de la réaction de décoloration du colorant

Si nous supposons que les données expérimentales sont régies par une cinétique d'ordre apparent un, le bilan de matière d'un polluant dans un réacteur fermé est donné par l'équation suivante :

$$-\frac{dC(t)}{dt} = k_{app} C(t)$$

L'intégration de cette équation entre un instant t= 0 min et un instant t quelconque, est donnée par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} \cdot t$$

D'où  $\ln C_t = -k_{app} \cdot t + \ln C_0$

- $k_{app}$ : Constante de vitesse de réaction ( $\text{min}^{-1}$ );
- C: Concentration du colorant à un instant t ( $\text{mg L}^{-1}$ );
- $C_0$ : Concentration du colorant à t = 0 min ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

La représentation graphique de  $\ln \frac{C_0}{C_t}$  en fonction du temps t est donnée par la Figure V-13.

Nous obtenons des droites avec une bonne linéarité et que les pentes sont relativement élevées. Les résultats du tableau V-11, montrent que les vitesses de dégradation du colorant sont directement proportionnelles à la quantité d'argent. Ainsi, le support Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp0,15 contenant 14,6% d'Ag présente la constante de vitesse la plus élevée par rapport à celles

obtenues lors de l'utilisation des autres supports avec des quantités plus faibles en argent(Figure V-13)s.

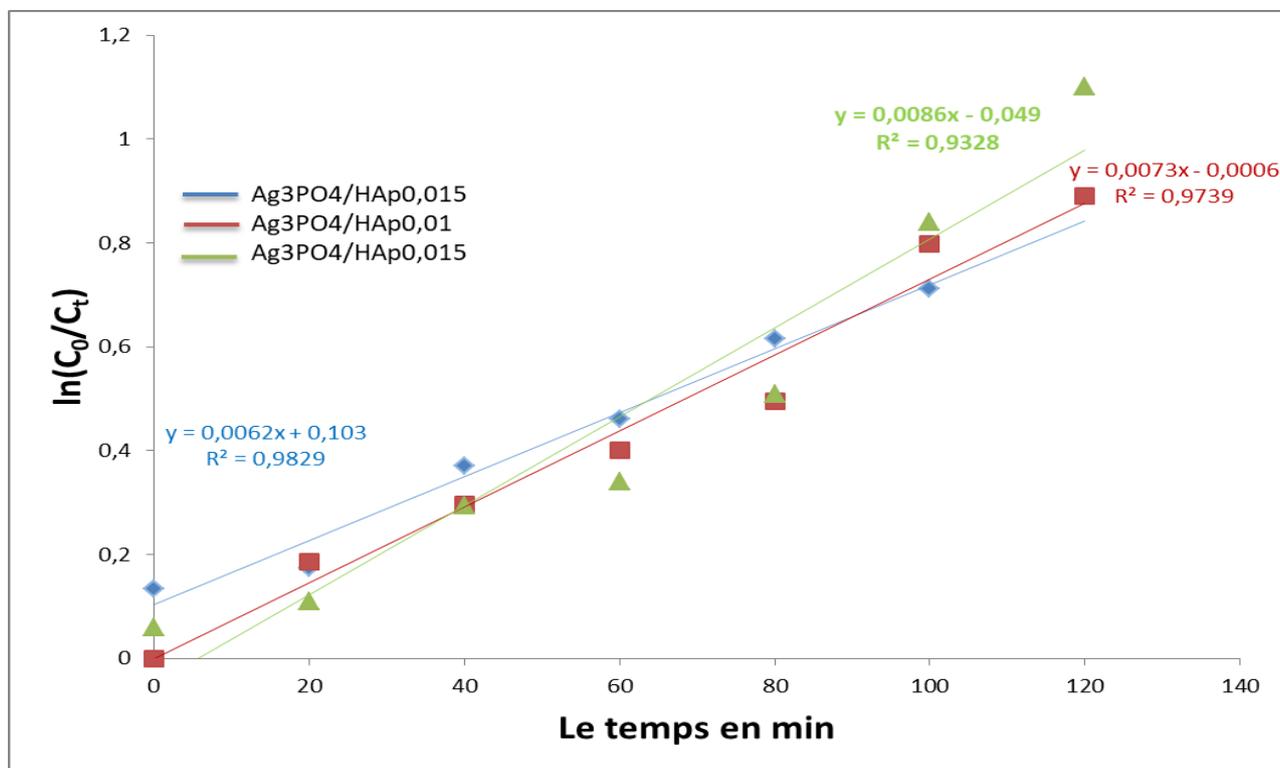
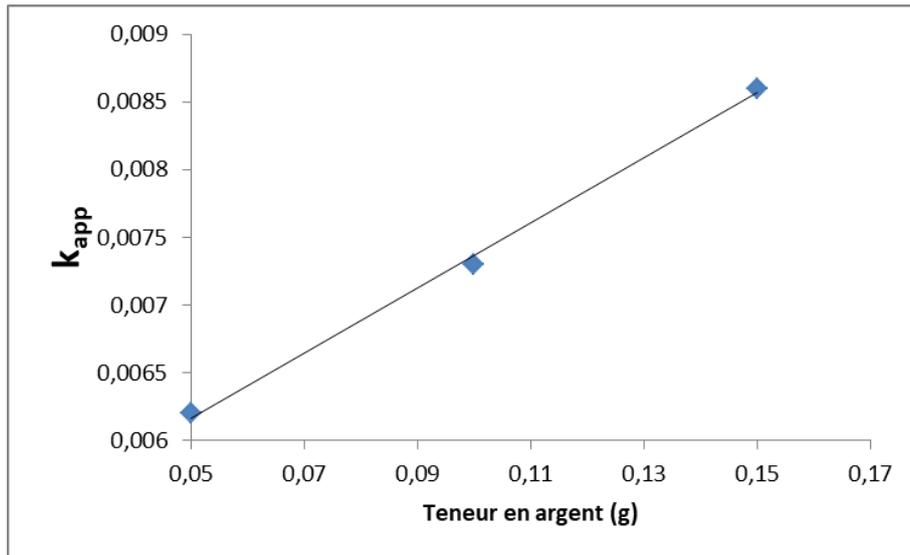


Figure V-13 : Cinétique de dégradation du colorant MB, en présence des composites Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp 0.05, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp0,1 et Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp0,15

Tableau V-11 : Constantes de vitesses de dégradation du colorant MB

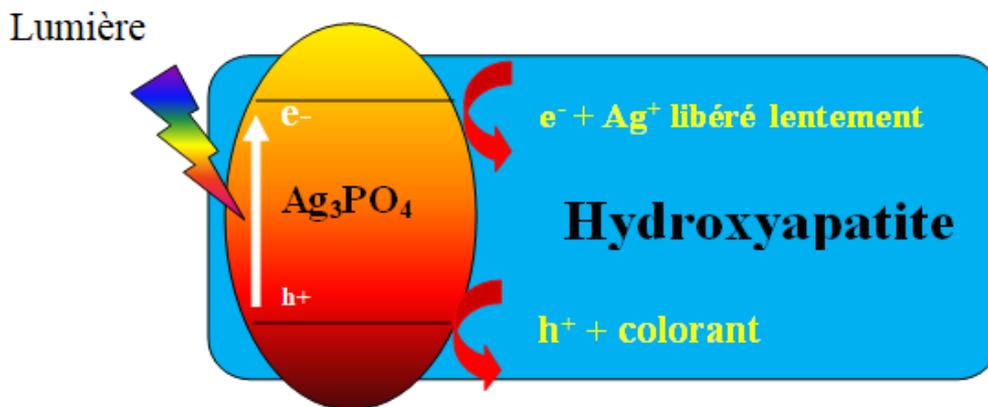
	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /HAp0,05	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /HAp0,10	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /HAp0,15
<b>k<sub>app</sub>(min)</b>	0,0057	0,0074	0,0091

La figure V-14 montre clairement que le taux de décoloration dépend de la masse d'Ag dans le support Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HAp puisque les constantes de la vitesse de dégradation du colorant MB augmentent linéairement avec la masse d'argent dans le photocatalyseur.



**Figure V-14 : Constante de la vitesse de décoloration en fonction de la masse d'Ag dans le support  $Ag_3PO_4/HAp$ .**

Finalement le schéma de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène sur l'hydroxyapatite supportée par  $Ag_3PO_4$  peut être représenté comme le montre la figure V-15.



**Figure V-15 : Schéma de la dégradation photocatalytique du colorant MB en présence d' $Ag_3PO_4/HAp$**

## **V.6 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons pu voir qu'il était bien possible de synthétiser des composites à base de l'HAp enrichis en argent sur la surface du support sous forme de phosphates d'argent  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  par simple échange ionique. L'analyse par diffraction des rayons X révèlent la coexistence des pics caractéristiques de l'HAp et des particules  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  confirmant la formation des composites  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$ . L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a bien soutenu le résultat obtenu par la DRX en montrant le dépôt des nanoparticules de phosphate de calcium sur la surface d'HAp.

Du côté photocatalytique, les deux poudres  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  L-L et L-S ont montré une excellente activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de 3 colorants (MB, MO et CR) dans le milieu aquatique alors que l'activité de l'HAp pure reste presque nulle. Le dépôt des nanoparticules d' $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sur la surface d'HAp a bien contribué à l'amélioration des propriétés photocatalytiques des composites.

# **CHAPITRE IV : EVALUATION ANTIBACTERIENNE**

## **Chapitre VI: Evaluation antimicrobienne**

En continuité avec les chapitres précédents, nous nous intéressons ici à l'étude antimicrobienne des échantillons dites composites à base d'hydroxyapatite et d'orthophosphate d'argent ainsi que des poudres d'HAp substituée en silicium. Après quelques données de la littérature sur l'ion d'argent en tant qu'agent antimicrobien, nous présenterons les synthèses et les résultats antimicrobiens de différentes poudres.

### **VI.1 Généralités sur les pathogènes**

#### **VI.1.1 Escherichia coli :**

En 1885, l'allemand Theodor Escherich décrit pour la première fois la bactérie *Escherichia coli*, bactérie isolée à partir de selles de nourrissons, qu'il nomma tout d'abord *Bacterium coli commune*. Ce n'est que 70 ans plus tard que le nom de *Escherichia coli* (*E. coli*) est réellement retenu en hommage aux travaux de T. Escherich.

Le genre *Escherichia* fait partie de la famille des *Enterobacteriaceae*, appartenant à la classe des gamma-protéobactéries. En plus de l'espèce *E. coli*, il existe au sein du genre *Escherichia* cinq autres espèces: *E. albertii*, *E. blattae*, *E. fergusonii*, *E. hermannii* et *E. vulneris*. Chaque espèce présente des caractéristiques biochimiques spécifiques qui permettent de les différencier. Une bactérie du genre *Escherichia* est un bacille à coloration de Gram négative, aérobie-anaérobie facultatif (AAF), possédant une nitrate réductase et une catalase, dépourvue d'oxydase et non halophile. *E. coli* est une bactérie immobile ou mobile avec une structure flagellaire péritriche et non-sporulée. Sa température optimale de croissance est de 37°C. Bactérie non exigeante, elle est capable de croître sur des milieux ordinaires tels que le milieu TSA (trypticase-caséine-soja). *E. coli* est capable de fermenter le lactose et de produire de l'indole et possède différentes enzymes telles que la lysine décarboxylase (LDC), l'ornithine décarboxylase (ODC) et la  $\beta$ -glucuronidase ( $\beta$ -Glu). La majorité des souches fermentent le sorbitol. La plupart des caractéristiques biochimiques sont partagées par l'ensemble des *E. coli* en dehors du sérotype O157:H7 qui ne fermentent pas le sorbitol, à l'exception de certains mutants qui ont la capacité de fermenter ce sucre [275] et qui sont dépourvus de l'activité  $\beta$ -Glu.

#### **VI.1.2 Staphylococcus aureus**

Le *Staphylococcus aureus* (parfois appelé staphylocoque doré) est une coque à coloration de Gram positive. Il mesure de 0,5 à 1  $\mu$ m de diamètre, ne sporule pas, est

immobile, aéro-anaérobie facultatif (AAF) et possède une catalase et une coagulase. Sa teneur en caroténoïdes lui confère une couleur dorée à l'origine de son nom.

Dans le pus, *Staphylococcus aureus* se présente sous l'aspect de coques en petits amas, en diplocoques ou en très courtes chaînettes (3 à 5 éléments), mesurant de 0,8 à 1 µm, gardant le Gram. Sur les cultures en milieu solide, il se dispose en « grappe de raisin », alors qu'en milieu liquide il est souvent isolé, en diplocoque. Il est immobile, non sporulé et ne possède pas de capsule visible au microscope optique sauf de très rares souches; d'autres souches, formant des colonies mucoïdes, sont entourées d'une pseudocapsule.

*Staphylococcus aureus* est un germe qui pousse facilement sur milieu ordinaire; certains facteurs de croissance lui sont indispensables tels que la vitamine B1 et l'acide nicotinique; il n'exige pas de biotine ni de tryptophane. Il pousse en milieu synthétique contenant des sels, du glucose et 14 aminoacides dont la cystéine, la histamine et l'acide nicotinique. La température de croissance optimale est de 37°C (de +10 à +45°C), le pH optimal est de 7,5 mais de grandes variations de pH sont tolérées.

Son pouvoir pathogène résulte de plusieurs sécrétions particulières :

- ✓ des enzymes : coagulase, fibrinolysine, phosphatase, hyaluronidase, désoxyribonucléase, protéase, qui, du fait des lésions qu'elles provoquent sur les barrières de l'organisme (les tissus), lui confèrent son pouvoir invasif ;
- ✓ des toxines : entérotoxines (chez certaines souches), staphylolysines et leucocidines lui confèrent son pouvoir toxique. Leur nombre et leurs types sont cependant inconstants, expliquant que certaines souches peuvent être peu pathogènes.

## **VI.2 L'argent et les phosphates de calcium : Données bibliographiques**

L'argent est un métal, souvent classé parmi les métaux lourds, qui trouve de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que l'orfèvrerie et la joaillerie en tant que métal précieux, l'électricité et l'électronique pour ces excellentes propriétés de conduction, ou bien encore, jusqu'à récemment, en photographie (argentique). Mais depuis très longtemps, l'argent est également connu pour ses propriétés antimicrobiennes, c'est pourquoi nous lui portons un intérêt dans le cadre de cette étude.

L'argent, de symbole Ag, est un élément de numéro atomique 47, de la 5<sup>ème</sup> période du tableau périodique des éléments, situé dans la colonne IB, en dessous du cuivre. Sa masse molaire est de  $107,8682 \pm 0,0002$  g/mol. L'état d'oxydation auquel il est le plus communément observé est +I, noté Ag<sup>+</sup>, dont le rayon est de 1,26 Å (en coordinance 6).

L'argent est bien connu pour son activité antimicrobienne à large spectre, il attire de plus en plus l'attention des chercheurs comme une alternative aux molécules d'antibiotiques traditionnels. Il apparaît en effet comme un des métaux lourds les plus toxiques pour les bactéries, comme il a été rapporté par Nies, qui étudia l'activité antibactérienne de différents ions métalliques sur E. coli [276]. Les ions Ag<sup>+</sup> sont également très bien connus pour leurs propriétés antibactériennes et pour leurs caractéristiques non toxiques pour les cellules humaines à des faibles concentrations. La cytotoxicité de Ag<sup>+</sup> pourrait être due à la taille, la forme des particules et aussi à leur accumulation à l'intérieur des cellules humaines menant à leurs dysfonctionnements [277]. Des ions d'argent, des composés d'argent et des particules d'argent ont été utilisés dans les produits pharmaceutiques et dans les dispositifs médicaux pour remplacer les antibiotiques ou d'autres agents antibactériens [278], [279]. Les bactéries peuvent être tuées au contact de la surface avec des nanoparticules d'argent métallisé, et par la libération prolongée de faibles concentrations d'ions d'argent par la dissolution oxydative des nanoparticules[280].

Bien que l'on sache que l'argent agisse à ces faibles concentrations grâce à un mode d'action à plusieurs niveaux sur la bactérie, il apparaît, jusqu'à présent, que les mécanismes exacts de son action antibactérienne ne sont pas connus avec certitude. De nombreuses pistes sont néanmoins envisagées pour expliquer l'effet antibactérien de l'argent. Il semble que l'origine de la majorité de ses mécanismes d'action soit due à la grande affinité qu'a l'ion argent avec certains groupements chimiques des protéines, tels que les groupements thiols (-SH), amines (-NH<sub>2</sub>), phosphates ou encore carboxyles (-COOH) [281]–[283]. Ainsi, la liaison qu'il crée avec les protéines les dénature et les inactive, engendrant sur les microorganismes des effets bactéricides à différents niveaux. Les principaux modes d'action de l'argent reportés dans la littérature concernant sont :

- Il entrave l'activité enzymatique responsable du métabolisme énergétique de la bactérie. Il interfère ainsi avec les transferts énergétiques transmembranaires et le transport des électrons [284].

- Il cause des anomalies au niveau de la membrane bactérienne en termes de structure et de perméabilité (fuites de métabolites) [285]. Il a été reporté que l'argent génère un rétrécissement de la membrane cytoplasmique, se détachant alors de la paroi cellulaire [286]. Il a également été observé des changements de forme des bactéries après mise en contact avec l'argent [287].
- Il interagit avec l'ADN des bactéries. Lorsque l'argent pénètre à l'intérieur de la cellule, l'ADN se retrouve sous une forme condensée, empêchant ainsi la réplication de la bactérie [286], [288]. Certains auteurs soutiennent le fait que l'ion  $Ag^+$  se lie directement à l'ADN mais ce phénomène reste à ce jour controversé [285].

L'argent apparaît donc comme un agent antibactérien de choix pour supplanter l'usage des antibiotiques, notamment grâce à son efficacité à faible dose et à sa relativement basse cytotoxicité. Cependant, il est nécessaire de s'interroger sur la faculté des bactéries à développer une résistance à ses effets si son utilisation devait se faire de manière importante comme c'est le cas actuellement des antibiotiques. Deux mécanismes ont ainsi pu être mis en évidence comme pouvant être à l'origine de la résistance microbienne à l'argent : l'acquisition de plasmides ou la mutation génétique [289]. Les plasmides sont des molécules d'ADN distinctes de l'ADN chromosomique, capables de réplication autonome, que l'on trouve dans les bactéries mais qui ne sont pas essentielles à leur survie. Ces morceaux d'ADN peuvent porter un gène d'intérêt qui confère un avantage sélectif à la bactérie et qui peut ensuite se transmettre de cellule en cellule. La mutation génétique implique une modification de l'ADN chromosomique permettant à la bactérie de résister à l'agent antibactérien. La résistance peut se faire de 2 manières :

- L'une par détoxification intracellulaire, c'est-à-dire que l'argent est incorporé dans la cellule mais sous une forme moins toxique, par des mécanismes de complexation ou de réduction de l'état d'oxydation [276].
- L'autre par des mécanismes qui limitent l'incorporation de l'argent dans la cellule ou qui favorisent son évacuation par des systèmes d'efflux [290] (Mécanismes de transport membranaire universellement répandus chez des organismes vivants pour préserver l'équilibre physicochimique du milieu intracellulaire).

C'est pour toutes ces raisons que l'argent semble être un très bon candidat pour être incorporé/déposé dans/sur des biomatériaux à visée antimicrobienne. En particulier, les

nanoparticules d'argent sont d'efficaces agents antibactériens quand ils sont piégés dans une matrice ou matériau support car le système formé se comporte comme un réservoir d'ions  $\text{Ag}^+$  qui sont relargués dans un milieu aqueux lors de l'oxydation des nanoparticules d'argent. C'est l'hypothèse la plus acceptée car à ce jour l'activité antibactérienne des nanoparticules d'argent reste toujours un sujet de discussion. Toutefois, la petite taille des nanoparticules d'argent permet l'augmentation de leur surface de contact et donc la génération de plus d'ions  $\text{Ag}^+$  capables d'agir plus efficacement sur les bactéries [291]. Les supports associant de l'argent pour avoir des matériaux antibactériens sont nombreux dans la littérature. On cite le polyéthylène [292], des bioverres du système  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  [293] ou du système  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  [294], dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  [295], oxyde de graphène GO [296], dioxyde d'étain [297] ou encore des phosphates de calcium. Ces derniers font l'objet de nombreuses études dont la grande majorité utilise des systèmes à base d'hydroxyapatite. Plusieurs auteurs ont focalisés leurs recherches sur l'effet de l'incorporation de l'argent dans la matrice d'HAp sur les propriétés physico-chimiques et biologiques alors que d'autres ont étudié le dépôt des particules contenant l'argent, généralement sous forme de phosphate d'argent  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , sur la surface de l'HAp (comme support). Les nanoparticules d'argent ou les atomes d'argent incorporés dans les revêtements HAp fournissent des propriétés antimicrobiennes tout en maintenant son bioactivité. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour créer des revêtements HAp contenant de l'argent, y compris projection plasma [298], revêtement par pulvérisation [299], synthèse sol-gel [285], synthèse électrolytique suivie d'échange ionique [300] et dépôt électrophorétique [301].

### **VI.3 Partie expérimentale**

Cette partie a été réalisée par le doctorant AMINE RKHAILA au sein de laboratoire de nutrition, santé et environnement, équipe de microbiologie appliquée, à l'Université Ibn Tofail, faculté des sciences.

Un des enjeux majeurs du composite que nous avons cherché à développer est de lui conférer des propriétés antibactériennes dans le but de limiter les risques d'infections associés à l'implantation d'un corps étranger et à l'acte chirurgical impliqué. Le rôle que doit jouer l'argent est donc un rôle préventif et non pas curatif : le site d'implantation et le dispositif implanté sont considérés stériles et soumis à des bactéries de manière très ponctuelle et en nombre très limité, provenant de l'environnement ou du patient lui-même, voire de l'opérateur.

L'activité antibactérienne des composites  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$ , HAp, nanoparticules de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  pure et les poudres SixHAp a été évaluée en utilisant la méthode de diffusion de disque sur gélose Mueller-Hinton (MH) avec détermination des zones d'inhibition en cm. Dans une tentative de comprendre l'effet du pourcentage d'argent sur l'activité antibactérienne des composites par rapport à HAp, deux souches bactériennes, couramment rencontrés lors d'infections nosocomiales en sites osseux, ont été choisies : *Staphylococcus aureus* (S. aureus) et *Escherichia coli* (E. coli) sous forme de souches Gram-positives et Gram-négatives respectivement. Ces deux souches utilisées ont été isolées et identifiées au niveau de laboratoire de nutrition, santé et environnement; équipe de microbiologie appliquée. Université d'Ibn Tofail. Maroc.

Les disques du papier filtre (Woltman n ° 1); d'un diamètre de 5mm; ont été émergés pour 24h dans les solutions contenant les échantillons déjà stérilisés par le procédé de tyndallisation (60°C pendant 30 min puis 5-10°C pendant 30min). Ce dernier est un procédé de stérilisation réalisé par une succession de trois cycles de chauffage modéré (60 °C pendant 30 min) entrecoupés de 24 heures de refroidissement. Cette alternance de chauffage et refroidissement permet de détruire les formes végétatives et provoque la germination des spores qui sont détruites lors du chauffage suivant. Cette technique tire son nom du scientifique John Tyndall.

Les boîtes de pétri sont ensuite remplies par la gélose de Mueller-Hinton (MH) comme milieu nutritionnel des bactéries, puis 1cm<sup>3</sup> de la culture bactérienne âgée de 24h d'unité formant colonie de l'ordre 10<sup>8</sup>(CFU.cm<sup>-3</sup>) de chaque souche étudiée a été versée et étalée sur le milieu de MH . Les disquettes de papier filtre préalablement préparées ont été déposées par la suite sur la culture bactérienne et incubés pendant 24 h à une température de 37°C. Tous les tests ont été répétés 10 fois et les résultats ont été présentés par leur moyenne. L'activité antibactérienne de l'HAp enrichies en silicium SixHAp a été aussi évaluée.

#### **VI.4 Evaluation antibactérienne des poudres**

L'évaluation antibactérienne de toutes les poudres préparées (HAp, SixHAp,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  et  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$ ) a été évaluée en mesurant le diamètre des zones d'inhibition (y compris le diamètre de disque 5mm). Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau VI.1 et la figure VI.3. Les résultats obtenus montrent que les échantillons ont agi différemment.

Tableau VI-1 : Diamètre moyen des zones d'inhibition

Echantillons testés	E. coli (cm)	S. aureus (cm)
Support Hydroxyapatite	0.85 [a]	1 [ab]
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> nanocristaux	1.1 [c]	1.25 [ab]
Si <sub>1,4</sub> -HA	0.9 [ab]	1.04 [ab]
Si <sub>1,6</sub> -HA	0.9 [ab]	1.05 [ab]
Si <sub>1,8</sub> -HA	0.95 [ab]	1.05 [a]
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /HAp-1	1 [c]	1.15 [ab]
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /HAp-2	1.1 [b]	1.25 [ab]
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /HAp-3	1.4 [d]	1.5 [ab]

Les moyennes de la même colonne ayant la même lettre ne diffèrent pas significativement entre elles au seuil de 5 %.

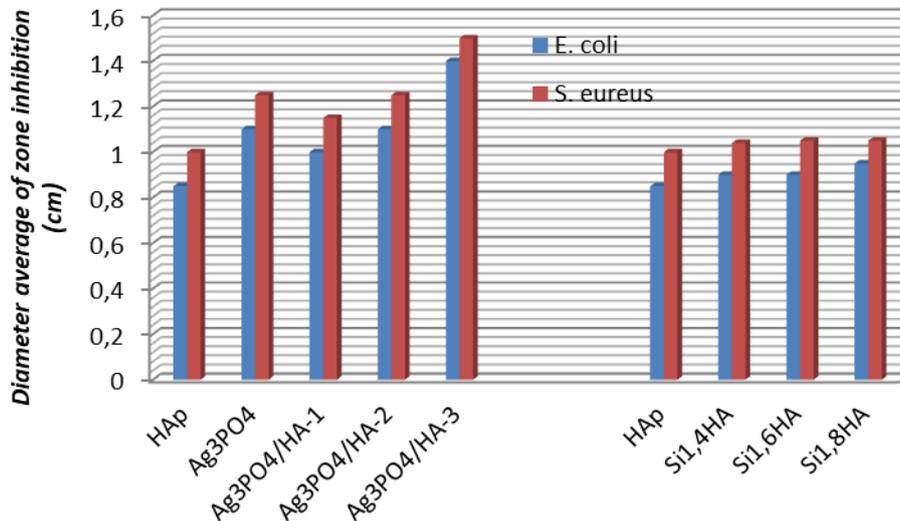


Figure VI-1 : Résultats de tests microbiologiques sur souches E. coli et S. aureus

D'après les résultats, on constate bien que la souche S. aureus est moins résistante à l'agent antibactérien que la souche E.coli. Cette différence de réponse pourrait être expliquée par une différence structurale au niveau de la paroi des bactéries [302], [303]. Les bactéries Gram+ ont une paroi très épaisse et une seule membrane alors que les bactéries Gram- ont une paroi globalement plus fine et plus fragile, mais deux membranes lipidiques. Il est à noter aussi que l'HAp pure présente une certaine activité antibactérienne contre les deux souches. Les zones d'inhibition contre E.coli et S. aureus était respectivement 0.85 et 1cm. D'après la littérature, on rencontre des chercheurs qui rapportes que l'HAp seul ne présente aucune activité antibactérienne vis-à-vis E. coli [304], [305] et S. aureus [306], Mais Tin-Oo a

rapporté que l'HAp possède une certaine activité antibactérienne en utilisant la technique de dissolution du bouillon [307].

Pour les poudres silicatées SixHAp, aucune différence significative n'est enregistrée même si l'échantillon  $\text{Si}_{1.8}\text{HA}$  présente une légère activité, mais sans dépassé un seuil de 5%. On peut conclure alors que l'incorporation de silicium dans la matrice d'hydroxyapatite ne présente aucun effet antibactérien. Par contre la poudre de phosphate d'argent a révélé une propriété antibactérienne élevée par rapport à l'HAp (référence).

Quant aux échantillons enrichis en argent à leur surface, il apparait clairement que la propriété antimicrobienne est améliorée. Au fur et à mesure que la quantité d'argent déposée croit, le pouvoir antimicrobien croit aussi. Cette amélioration est attribuée généralement aux ions d'argent  $\text{Ag}^+$  déposés sur la surface du support sous formes des particules de phosphate d'argent  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Cette propriété antibactérienne des ions  $\text{Ag}^+$  est due à son rapport surface/volume élevée qui leur donne un pouvoir de tuer les bactéries pathogènes. Le mécanisme d'action des ions  $\text{Ag}^+$  sur les souches bactériennes reste jusqu'à présent vague. Certains auteurs ont proposés certains mécanismes expliquant l'influence des ions  $\text{Ag}^+$  sur les bactéries. Feng et al ainsi que Song et al suggèrent que les ions  $\text{Ag}^+$  attaquent les protéines de la bactérie au niveau de sa paroi cellulaire causant la plasmolyse conduisant finalement à la séparation de cytoplasme de la paroi cellulaire. Ils attaquent l'ADN et ARN bactérien et empêcher ainsi la réplication bactérienne menant finalement à la mort de cellule [286], [308]. D'autres rapportent que le déplacement des ions d'argent dans la cellule conduit à la production de radicaux superoxydes et d'autres ROS (espèces réactives d'oxygène) par une réaction avec l'oxygène[279], [309]. Mocanu et al ont rapportés aussi que les ions d'argent attaquent de préférence la division de la chaîne respiratoire [310]. Toutefois, le mécanisme du transport des ions  $\text{Ag}^+$  dans la bactérie et de la résistance bactérienne aux ions  $\text{Ag}^+$  ne sont pas encore éclaircis.

## **VI.5 Conclusion**

De point de vue microbiologique, la poudre de l'HAp a montré une certaine activité antibactérienne contre les principaux micro-organismes impliqués dans les infections post-opératoires : *E. coli* et *S. aureus*. Pour les échantillons silicatés SixHAp, l'incorporation de silicium dans la matrice de l'HAp ne semble pas avoir d'effet inhibiteur de la croissance des deux pathogènes par rapport à la référence apatitique. Les performances antibactériennes des particules  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sont supérieures à celle de référence. Concernant les poudres composites, notre étude a montré que le revêtement de la surface des apatites nanocristallines par les particules de l'argent améliore leurs performances antibactériennes. Au fur et à mesure que la quantité de l'argent déposée sur la surface du support, l'activité antimicrobienne devient de plus en plus importante. Bien que les mécanismes expliquant cette amélioration ne soient pas actuellement totalement élucidés, il semble que la libération des ions d'argents en surface puisse en être à l'origine. Les ions  $\text{Ag}^+$  libérés réagissent avec les deux agents pathogènes causant la désactivation de leur métabolisme et inhibant d'avantage leur croissance. Toutefois, le mécanisme du transport des ions  $\text{Ag}^+$  dans la bactérie et de la résistance bactérienne aux ions  $\text{Ag}^+$  ne sont pas encore éclaircis.

## **Conclusion générale**

Le présent travail est destiné à la synthèse et à la caractérisation des matériaux apatitiques purs et silicatés par une nouvelle méthode de précipitation chimique en voie aqueuse. Les réactifs choisis sont le dihydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  comme précurseur de calcium et l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour l'apport du phosphate alors que l'apport de Si, dans le cas des apatites silicatées, est assuré par le tétraéthoxysilane  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ .

Au cours de l'étude, nous avons fait varier la température de traitement de  $300^\circ\text{C}$  jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  pour suivre l'évolution de la cristallinité des poudres en fonction de la température. D'après les résultats obtenus, les produits synthétisés sont monophasés, bien cristallisés et de structure apatitique pour tous les échantillons calcinés à l'exception de l'HAp traitée à  $1000^\circ\text{C}$  où la DRX révèle la présence d'une phase secondaire sous forme de CaO en faible quantité indiquant que la poudre est biphasée avec l'apatite comme phase majoritaire.

Concernant les poudres silicatées, l'ensemble des techniques de caractérisation a permis de démontrer une modification des paramètres de maille de la structure ainsi qu'une diminution significative du taux de cristallinité et de la taille des cristallites au fur et à mesure que la teneur en silicium augmente. En effet, la substitution des phosphates par des silicates a causé une perte des ions hydroxyles (déshydroxylation) pour maintenir la neutralité électrique des poudres.

L'affinement de Rietveld d'HAp traitée à  $900^\circ\text{C}$  (référence) et les poudres silicatées SiHA affirme bien le résultat obtenu par la diffraction DRX et il a montré que la structure d'HAp est légèrement affectée par la substitution de P par Si. L'affinement de Rietveld a révélé aussi que les poudres préparées sont plutôt des oxyhydroxyapatites silicatées  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-y-z}\text{O}_y\text{V}_z$  et oxyhydroxyapatite carbonatée  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,93}(\text{CO}_3)_{0,07}(\text{OH})_{1,94}\text{O}_{0,006}$  que des SiHAp et HAp pur.

### **Côté propriétés photocatalytiques**

Dans un premier temps, des nanoparticules d'argents  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ont été préparées par trois méthodes, à savoir : liquide-liquide L-L, liquide-solide L-S et solide-solide S-S, en utilisant  $\text{AgNO}_3$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  comme précurseur d'argent et de phosphate respectivement. Les particules  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  L-S et  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  L-L ont montré des excellentes propriétés photocatalytiques sous la lumière visible vis-à-vis la dégradation de trois colorants (bleu de méthylène MB, orange de

méthyle MO et rouge de congo CR) alors que celles de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  S-S a montré une activité photocatalytique moindre.

Dans un deuxième temps, nous avons pu synthétiser des matériaux composites  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$  contenant différentes quantités des ions d'argent par simple échange ionique. L'analyse par spectroscopie UV-Visible a montré qu'au fur et à mesure que la quantité d'argent augment l'activité photocatalytique devient de plus en plus importante.

La dernière partie de ce manuscrit est consacrée à l'évaluation antibactérienne des poudres d'hydroxyapatite HAp, hydroxyapatite silicatée,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ainsi que les nanocomposites  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{HAp}$ . Les résultats obtenus sont très prometteurs et montrent l'amélioration des propriétés antibactériennes des nanocomposites par rapport aux apatites pures. Quant aux apatites silicatées, l'augmentation de la teneur en Si n'a révélée aucun effet antibactérien par rapport à l'HAp pure.

**Perspectives :**

- ✓ Effectuer des testes biologiques in vitro et in vivo des échantillons  $\text{Si}_x\text{HAp}$  ;
- ✓ Evaluer le pouvoir antifongique des échantillons  $\text{Si}_x\text{HAp}$  et des composites ;
- ✓ Réaliser des mécanismes isotherme d'adsorption des composites ;

Références bibliographiques

- [1] Ranz X, « Développement et caractérisation de dépôts d'apatite obtenus par projection plasma sur prothèses orthopédiques », Thèse de l'I.N.P, Toulouse, 1996.
- [2] Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., et al, *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*, 2nd Ed. Boston: MA : Elsevier Academic Press, 2004.
- [3] Ciucă S., Antoniac I., Molagic C., Trante O., *Biomatériaux – București; Editura Printech*, 2001.
- [4] M. Vallet-Regi, « Evolution of bioceramics within the field of biomaterials », p. 174- 185, 2009.
- [5] L. L. Hench, « The story of bioglass. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* », (17), p. 967- 978, 2006.
- [6] L.L. Hench, « Biomaterials: a forecast for the future », *19(16)*, p. 1419- 23, août-1998.
- [7] M. Bohener, « Resorbable biomaterials as bone graft substitutes. *Materials Today* », p. 24- 30, 2010.
- [8] L. L. Hench, « Genetic design of bioactive glass », *Journal of the European Ceramic Society*, p. 1257- 1265, 2009.
- [9] L. L. Hench and J. Wilson, « An introduction to bioceramics », *World Scientific Publishing Co Pte Ltd.*, Singapore, 1993.
- [10] CaO W., Hench L.L, « Bioactive materials », *Ceram Int* , (22), p. 493- 507, 1996.
- [11] Hench L.L, « Bioceramics : From concept to clinic », *J. Am Ceram Soc*, 74(7), p. 1487- 1510, 1991.
- [12] Bongio M., Van den Beucken J.J.J.P., Leeuwenburgh S.C.G., et al, « Development of bone substitute materials: from “biocompatible” to “instructive” », *J Mater Chem* ,(20), p. 8747- 8759, 2010.
- [13] D.S Metsger, T.D. Driskell, and J.R. Paulsrud, « Tricalcium phosphate ceramic-a resorbable bone implant: review and current status », *The Journal of the American Dental Association*, p. 1135, 1982.
- [14] D. Bernache-Assollant, « Les biomatériaux », *Laboratoire des matériaux céramiques et traitement de surface*, 2003.
- [15] Zahraoui C, « Greffage de biomolécules sur un nouveau biomatériau à base d'hydroxyapatite – Application aux implants osseux », Thèse U.P.S, Toulouse, 1999.
- [16] S. V. Dorozhkin, *Materials 2*, p. 399- 498, 2009.
- [17] P. J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant and P. Abélard, « synthesis and characterization of oxide ions conductors with th apatite structure for intermediate temperature SOFC », 2005.
- [18] L. Campayo, « Incorporation du Cesium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés », thèse de Doctorat, Limoges, 2003.
- [19] S. Bailliez, « Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique : processus cinétiques et transfert thermique », Thèse de doctorat, Chimie, Lyon, 2003.
- [20] Eremia-Georgescu G, « Ajout d'une charge minérale et création d'une porosité dans les ciments apatitiques à usage biologique », thèse d'état, INPT, Toulouse, 2004.
- [21] M. Banu, « Mise en Forme d'Apatites Nanocristallines : Ceramiques et Ciments », Soutenue en 2005 à l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) (Spécialité : Science et Génie des Matériaux).
- [22] S.V. Dorozhkin, « Bioceramics of Calcium Orthophosphates . *Biomaterials* », Vol. 31, No. 7, p. 1465- 1485, 2010.
- [23] R.Z. LeGeros, « Calcium Phosphate-Based Osteoinductive Materials », *Chem. Rev.*, Vol. 108, No. 11, p. 4742- 4753, 2008.
- [24] Webb N.C., *The crystal structure of  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* ; *Acta Cryst.*, 21, p. 942- 948, 1966.
- [25] Koutsopoulos S, « Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods », *J. Biomed. Mater. Res.* 62, p. 600- 612, 2002.
- [26] R. Saint-Guilher, *C.R. Coil. Int. Phos. Min. Solides*, Toulouse, 1967.
- [27] J. W. Nicholson, « The Chemistry of Medical and Dental Materials », *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, UK, 2002.
- [28] Dr. G. Daculsi, R.Z. LeGeros, D. Mitre, « Crystal dissolution of biological and ceramic apatites », *Calcified Tissue International*, Vol. 45, Issue 2, p. 95- 103, 1989.
- [29] Kay M.I., Young R.A, Posner A.S, « Crystal structure of hydroxyapatite », *Nature* 204, p. 1050- 1052, 1964.
- [30] J.C. Elliott, « Structure and chemistry of the apatites and other orthophosphates », *Studies in inorganic chemistry 18*, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo, 1994.
- [31] R.A. Young, « Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique », présenté à Colloques International CNRS, Paris, 381, 1975.
- [32] M.Schmitt, « Contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux biphasés en phosphates de calcium », thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2000.

- [33] Corno, M., C. Busco, B. Civalieri, and P Ugliengo, « Periodic Ab Initio Study of Structural and Vibrational Features of Hexagonal Hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  », *Physical Chemistry Chemical Physics* 6, p. 2464–2472, 2006.
- [34] Wang, L., and G. H. Nancollas, « Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution », *Chemical Reviews* 108 (11), p. 4628–69, 2008.
- [35] Leventouri T, « Synthetic and Biological Hydroxyapatites: Crystal Structure Questions », *Biomaterials* 27 (18), p. 3339–42, 2006.
- [36] J.C Elliot, Mackie P. E., Young R. A, « Monoclinic hydroxyapatite », *Science* 180, p. 1055, 1973.
- [37] Weast R. C, *Handbook of Chemistry and Physics*, (Ed.) CRC Press, Cleveland, OH, 1975-1974.
- [38] H. Morgan, R. M. Wilson, J. C. Elliott, S. E. P. Dowker & P. Anderson, « Preparation and characterization of monoclinic hydroxyapatite and its precipitated carbonate apatite intermediate », *Biomat.*, vol. 21, p. 617–627, 2000.
- [39] T. Ikoma, A. Yamazaki, « Preparation and Structure Refinement of Monoclinic Hydroxyapatite », *Journal of Solid State Chemistry* 144, p. 272- 276, 1999.
- [40] L.L. Hench, « Bioceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, Issue 7, p. 1705- 1728, 1998.
- [41] S. Gomes, J-M. Nedelec, E. Jallot, C. Bonhomme, F. Babonneau, Y. Filinchuk , D. Sheptyakov et G. Renaudin, « Etude structurale des substitutions ioniques dans les BCP (Phosphates Calciques Biphases) », Nantes, France, 2010.
- [42] R. K. Brundavanam, G. E. Jai Poinern, D. Fawcett, « Modelling the Crystal Structure of a 30 nm Sized Particle based Hydroxyapatite Powder Synthesized under the Influence of Ultrasound Irradiation from X-ray powder Diffraction Data », *American Journal of Materials Science* , 3(4), p. 84- 90.
- [43] H. Takahashi, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, « A differential scanning calorimeter study of the monoclinic (P21/b) hexagonal (P63/m) reversible phase transition in hydroxyapatite », *Thermochimica Acta* 371, p. 53- 56, 2001.
- [44] B. C. El Idrissi, K. Yamni, A. Yacoubi, A. Massit, « A novel method to synthesize nanocrystalline hydroxyapatite: Characterization with x-ray diffraction and infrared spectroscopy », *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, Volume 7, Issue 5 Ver. III, p. 107- 112, mai-2014.
- [45] A. Shavandi, Alaa El-Din A. Bekhit , A. Ali, Zhifa Sun, « Synthesis of nano-hydroxyapatite (nHA) from waste mussel shells using a rapid microwave method », *Materials Chemistry and Physics* xxx, p. 1- 10, 2014.
- [46] Muhammad Akram, Ammar Z. Alshemary, Yi-Fan Goh, Wan Aini Wan Ibrahim, Hendrik O. Lintang, Rifaqat Hussain, « Continuous Microwave Flow Synthesis of Mesoporous Hydroxyapatite, *Materials Science & Engineering C* », doi: 10.1016/j.msec.2015.06.040, 2015.
- [47] H. Aoki, K. Hisashi, A. Masaru, *Biomaterials* 7, p. 132- 136, 1986.
- [48] Islam M, Mishra CP, Patel R, « Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water », *Journal of Environmental Management*, 91, p. 1883- 1891, 2010.
- [49] Salimi MN, Bridson RH, Grover LM, Leeke GA, « Effect of processing conditions on the formation of hydroxyapatite nanoparticles », *Powder Technology*, 218, p. 109- 118, 2012.
- [50] Raucci MG, D'Anto V, Guarino V, Sardella E, Zeppetelli S, Favia P, Ambrosio L, « Biomaterialized porous composite scaffolds prepared by chemical synthesis for bone tissue regeneration », *Acta Biomaterialia*, 6, p. 4090- 4099, 2010b.
- [51] Luo P., Nieh T.G, « Synthesis of ultrafine hydroxyapatite particles by a spray dry method », *Materials Science and Engineering: C*, 3, 2, p. 75- 78, 1995.
- [52] J. Kalita Samar, S. Verma, *Mater. Sci. Eng. C* 30, p. 295- 303, 2010.
- [53] G. K. Lim, J. Wang, S. C Ng, L.M. Gan, *Mater. Lett.* 28, p. 431- 436, 1996.
- [54] C. Rey, C. Combes, C. Drouet and D. Grossin, « Comprehensive Biomaterials », *Elsevier, Oxford*.
- [55] R.R. Rao, H.N. Roopa and T.S. Kannan, *J Mater. Sci.-Mater.M.*, 8, p. 511, 1997.
- [56] F. Korber, G. Z. Trömel, *Electrochem.* 38, p. 578- 580, 1932.
- [57] G. Z. Trömel, *Physik. Chem.* 158 A, p. 422- 433, 1932.
- [58] E. Hayek, W. Stadlmann, *Angew. Chem* 67, p. 327- 338, 1955.
- [59] H.S. Liu, T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, K.H. Chung, C.S. Chang and M.T. Lui, *Ceram. Int.* 23, p. 19, 1997.
- [60] D. Marchat, « Fixation du Cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique – Etude Cinétique et thermodynamique », thèse de Doctorat, Limoges, 2005.
- [61] A. Osaka, Y. Miura; K. Takeuchi, M. Asada, K. Takahashi, « Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid », *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, Vol. 2, p. 51- 55, 1991.
- [62] S. Bose, S.K. Saha, *Chemistry of Materials* 15, p. 4464- 4469, 2003.
- [63] J.S. Earl, D.J. Wood and S.J. Milne, *J. Phys: Conf. Ser.*, 26, p. 268, 2006.

- [64] M. Andrés-Vergés, C. Fernández-González and M. Martínez-Gallego, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, p. 1245, 1998.
- [65] J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang and H. Yan, *Ceram. Int.*, 29, p. 629, 2003.
- [66] X. Zhang and K.S. Vecchio, *J. Cryst. Growth*, 308, p. 133, 2007.
- [67] X. Du, Y. Chu, S. Xing and L. Dong, *J. Mat. Sci.*, 44, p. 6273, 2009.
- [68] D.-M. Liu, T. Troczynski and W.J. Tseng, *Biomaterials*, 22, p. 1721, 2001.
- [69] A. Jillavenkatesa and R.A. Condrate Sr, *J. Mat. Sci.*, 33, p. 4111, 1998.
- [70] J. Livage, P. Barboux, M.T. Vandenborre, C. Schmutz and F. Taulelle, *J. Non-Cryst. Solids*, 18, p. 147- 148, 1992.
- [71] H. Monma, T.J. Kamiya, « Preparation of hydroxyapatite by the hydrolysis of brushite », *Mater. Sci.* 22, p. 4247-4250, 1987.
- [72] V.K. Mishra, S.K. Srivastava, B.P. Asthana, D. Kumar, « structural and spectroscopic studies of hydroxyapatite nanorods formed via microwave-assisted synthesis route », *J. Am. Ceram. Soc.* 95, p. 2709- 2715, 2012.
- [73] A. Lak, M. Mazloumi, M.S. Mohajerani, S. Zanganeh, M.R. Shayegh, A. Kajbafvala, H. Arami, S.K. Sadrnezhad, « Rapid formation of monodispersed hydroxyapatite nanorods with narrow-size distribution via microwave irradiation », *J. Am. Ceram. Soc.* 91, p. 3580-3584, 2008.
- [74] J. Liu, K. Li, H. Wang, M. Zhu, H. Yan, « Rapid formation of hydroxyapatite nanostructures by microwave irradiation », *Chem. Phys. Lett.* 396, p. 429- 432, 2004.
- [75] A.C. Tas, « Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders », *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, p. 2389-2394, 2000.
- [76] K. Itatani, K. Iwafune, F.S. Howell, M. Aizawa, « Preparation of various calcium phosphate powders by ultrasonic spray freeze-drying technique », *Mater. Res. Bull.* 35, p. 575-585, 2000.
- [77] M. Roy, A. Bandyopadhyay, S. Bose, « Bulk processing of hydroxyapatite nanopowder using radio frequency induction plasma », *J. Am. Ceram. Soc.* 93, p. 3720-3725, 2010.
- [78] E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, « Densification behavior and mechanisms of synthetic hydroxyapatites », *J. Euro. Ceram. Soc. Vol. 20, Issue 14- 15*, p. 2377- 2387, 2000.
- [79] J. Cihlar, M. Trunec, « Sintering and thermal decomposition of hydroxyapatite bioceramics », *Bioceramics, Vol. 10, Edition L. Sedel, C. Rey*, p. 183- 186, 1997.
- [80] P. V. Riboud, « Composition et stabilité des phases à structure d'apatite dans le système CaO-P2O5-Oxyde de fer-H2O à haute température », *Annales Chimiques Françaises*, 8, p. 381- 390, 1973.
- [81] R.B. Heimann, « Thermal spraying of biomaterials », *Surface and Coatings Technology* 201, p. 2012- 2019, 2006.
- [82] X. Zhang, X. Li, H. Fan, and X. Liu, « Effect of Ca/P Molar Ratio and Heat Treatment on Thermal Decomposition and Reconstitution of Hydroxyapatite », *Key Engineering Materials. 330-332 Bioceramics* 19, p. 107- 110, 2007.
- [83] A.J. Ruys, M. Wei, C.C. Sorrell, M.R. Dickson, A. Brandwood, and B.K. Milthorpe, « Sintering effects on the strength of hydroxyapatite », *Biomaterials*. 16, p. 409- 415, 1995.
- [84] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, and P. Thomas, « Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders », *Biomaterials*. 23, p. 1065- 1072, 2002.
- [85] K.A. Gross and C.C. Berndt, « Thermal processing of hydroxyapatite for coating production », *Journal of Biomedical Materials Research*. 15, p. 580- 587, 1998.
- [86] S. V. Dorozhkin, « A review on the dissolution models of calcium apatites », *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, p. 45- 61, 2002.
- [87] S. Shimabayashi and M. Nakagaki, « Concurrent adsorption of calcium ion and hydroxyl ion on hydroxyapatite », *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 31, p. 2976- 2985, 1983.
- [88] I. D. Smiciklas, S. K. Milonjic, P. Pfenndt and S. Raicevic, « The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite », *Separation and Purification Technology*, 18, p. 185- 194, 2000.
- [89] P. Gramain and P. Schaad, « Dissolution of Calcium Hydroxyapatite », *Surfactant Science series*, 88, p. 475- 512, 2000.
- [90] Y. Avnimelech, E. C. Moreno and W. E. Brown, « Solubility and surface properties of finely divided hydroxyapatite », *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, 77A, p. 149- 153, 1972.
- [91] S. V. Dorozhkin, « Surface reactions of apatite dissolution », *Journal of Colloid and Interface Science*, 191, p. 489- 497, 1997.
- [92] A. N. Smith, A. M. Posner and J. P. Quirk, « Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite », *Journal of Colloid and Interface Science*, 48, p. 442- 449, 1974.

- [93] G. Willmann, *Adv. Eng. Mater.* 1, p. 95- 105, 1999.
- [94] L. Sun, C.C. Berndt, K.A. Gross, A. Kucuk, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 58, p. 570- 592, 2001.
- [95] J.L. Ong, D.C.N. Chan, *Crit. Rev. Biomed. Eng.* 28, p. 667–707, 1999.
- [96] J.-H. Cho, J.P. Garino, S.-K.Choo, K.-Y.Han, J.-H.Kim and H.-K. Oh, *Clin. Orthop. Surg.* , 2, p. 214, 2010.
- [97] P. Choudhury and D.C. Agrawal, *Surf. Coating Tech.*, 206, p. 360, 2011.
- [98] D.W. Lee, J.Y. Kim and D.H. Lew, *J. Craniofac.Surg.*,21, p. 1084, 2010.
- [99] M. H. Hong, D.S. Oh and Y.K. Lee, *Bone*, 48, p. S186, 2011.
- [100] I. Neira, Y.V. Kolen'ko, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, H.S. Gupta, F. Guitian and et M. Yoshimura, *Cryst. Growth Des* , 9, p. 466, 2008.
- [101] R.G.G. Russell, A.M. Caswell, P.R. Hearn and R.M. Sharrard, *Br. Med. Bull.*, 42, p. 435, 1986.
- [102] B. Reynard, C. Lecuyer and P. Grandjean, *Chem. Geol.*, 155, p. 233, 1999.
- [103] A.M. Pollard and C. Heron, *Archaeological Chemistry: Second Edition, The Royal Society of Chemistry*, 2008.
- [104] D. Roche, L. Segalen, E. Balan and S. Delattre, *J. Archeol. Sci.*, 37, p. 1690, 2010.
- [105] A. Benmoussa, C.Delaurent, J.-L. Lacout, P.R. Loiseau, M. Mikou, « Determiration of cholecalciferol and related substances by calcium phosphate hydroxyapatite and calcium phosphate fluoroapatite high-performance liquid chromatography », *Journal of chromatography A*, 731, p. 153- 160, 1996.
- [106] T. Yoshitake, S. Kobayashi, T. Ogawa, T. Okuyama, *Chromatographia* 27, p. 19- 26, 2006.
- [107] G.P. Smith, T.R. Gingrich, *Biotechniques* 39, p. 879- 884, 2005.
- [108] N. Phonthammachai, Z. Ziyi, G. Jun, H.Y. Fan, T.J. White, *Gold Bull.* 41, p. 42- 50, 2008.
- [109] W. Chen, Z.L. Huang, Y. Liu, Q.J. He, *Catal. Commun.* 9, p. 516- 521, 2008.
- [110] I. Smiciklas, A. Onjia, S. Raic'evic', Đ. Janac'kovic', M. Mitric', *J. Hazard. Mater.* 152, p. 876- 884, 2008.
- [111] I. Smiciklas, S. Dimovic', I. Plec'aš, M. Mitric', *Water Res.* 40, p. 2267- 2274, 2006.
- [112] R. Sheha, *J. Colloid Interf. Sci.* 310, p. 18- 26, 2007.
- [113] Q.Y. Ma, S.J. Traina, T.J. Logan, J.A. Ryan, *Environ. Sci. Technol.* 28, p. 1219- 1228, 1994.
- [114] Yaoguang Wang , Lihua Hu , Guangya Zhang , Tao Yan , Lianguo Yan , Qin Wei , Bin Du , « Removal of Pb(II) and methylene blue from aqueous solution by magnetic hydroxyapatite-immobilized oxidized multi-walled carbon nanotubes », *Journal of Colloid and Interface Science* 494, p. 380–388, 2017.
- [115] Lei Yang , Zhenggui Wei , Wenhui Zhong , Jing Cui , Wei Wei , « Modifying hydroxyapatite nanoparticles with humic acid for highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution », *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 490, p. 9- 21, 2016.
- [116] J. Boisson, A. Ruttens, M. Mench, J. Vangronsveld, « Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation », *Environmental Pollution* 104, p. 225- 233, 1999.
- [117] Fanny Monteil-Rivera, Michel Fedoroff Janine Jeanjean, Lea Minel, Marie Geneviève Barthes, and Jaques Dumonceau, « Sorption of Sélinite (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) on hydroxyapatite: An exchange process », *Journal of Colloid and Interface Science* 221, p. 291- 300, 2000.
- [118] Xiaoting Hong , Xiaohui Wu, Qiuyun Zhang, Mingfeng Xiao, Gelin Yang, Meirong Qiu, Guocheng Han, « Hydroxyapatite supported Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanoparticles with higher visible light photocatalytic activity », *Applied Surface Science* 258, p. 4801- 4805, 2012.
- [119] Yaling Li , Hangyu Zhou , Genxing Zhu , Changyu Shao , Haihua Pan , Xurong Xu , Ruikang Tang, « High efficient multifunctional Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> loaded hydroxyapatite nanowires for water treatment », *Journal of Hazardous Materials* 299, p. 379- 387, 2015.
- [120] A. Yasukawa, K. Gotoh, H. Tanaka, K. Kandori, « Preparation and structure of calcium hydroxyapatite substituted with light rare earth ions », *Colloids Surf., A* 393, p. 53- 59, 2012.
- [121] S.C. Cox, P. Jamshidi, L.M. Grover, K.K. Mallick, « Preparation and characterisation of nanophase Sr, Mg, and Zn substituted hydroxyapatite by aqueous precipitation », *Mater. Sci. Eng., C: Mater. Biol. Appl.* 35, p. 106- 114, 2014.
- [122] D.G. Guo, A.H. Wang, Y. Han, K.W. Xu, « Characterization, physicochemical properties and biocompatibility of La-incorporated apatites », *Acta Biomater.* 5, p. 3512- 3523, 2009.
- [123] W. Hu, J. Ma, J. Wang, S. Zhang, « Fine structure study on low concentration zinc substituted hydroxyapatite nanoparticles », *Mater. Sci. Eng., C: Mater. Biol. Appl.* 32, p. 2404- 2410, 2012.
- [124] Marcelo F. Cipreste, Anderson M. Peres, Alexandre A.C. Cotta, Fermin H. Aragon, \_ et Alan de M. Antunes, Alexandre S. Leal, Waldemar A.A. Macedo, Edesia M.B. de Sousa, « Synthesis and

- characterization of 159Gd-doped hydroxyapatite nanorods for bioapplications as theranostic systems », *Materials Chemistry and Physics xxx*, p. 1- 11, 2016.
- [125] G. Ciobanun, A. M. Bargan, C. Luca, « New cerium(IV)-substituted hydroxyapatite nanoparticles: Preparation and characterization », *Ceramics International 41*, p. 12192–12201, 2015.
- [126] S. Kulanthaivel , B. Roy , T. Agarwal , S. Giri , K.Pramanik , K. Pal , et S. S. Ray , T. K. Maiti , I. Banerjee, « Cobalt doped proangiogenic hydroxyapatite for bone tissue engineering application », p. 648–658, 2016.
- [127] W. Pon-On, S. Meejoo and I.M. Tang, *Mater. Res. Bull.*, 43, p. 2137, 2008.
- [128] A. Yasukawa, M. Kidokoro, K. Kandori and T. Ishikawa, *J. Colloid Interf. Sci.*, 191, p. 407, 1997.
- [129] Béchir Badraoui, René Thouvenot, Mongi Debbabi, « Etude par diffraction des rayons X, par résonance magnétique nucléaire  $^{31}\text{P}$  en phase solide et par spectrométrie infrarouge des hydroxyapatites mixtes Cadmium–Strontium », *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie : Chemistry 3*, p. 107- 112, 2000.
- [130] W.F.DE JONG, « La substance minérale dans les os », *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas N°45*, p. 445- 448, 1926.
- [131] J.C. Elliott, « Structure and chemistry of the apatites and other orthophosphates », *Studies in inorganic chemistry 18, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo*, 1994.
- [132] R.Z. Legeros, M.H. Taheri, G.B. Quirolgico et J.P. Legeros, « Formation and stability of apatites : effects of some cationic substituants », *Intern. Cong. Phosphorus Compounds, Boston*, p. 89- 103, 1980.
- [133] J.C. Trombe et G. Montel, « Sur les conditions de préparation d’une nouvelle apatite contenant des ions sulfures », *Acad. Sci.*, N°280, p. 567- 70, 1975.
- [134] S. Nadir et J.L. Lacout, « Sulfuration des apatites phosphovanadocalciques », *Phos., Sul. and Sil.*, N°46, p. 105- 112, 1989.
- [135] S.A. Bouali, « Etude de la fluoration gazeuse et aqueuse de l’hydroxyapatite ».
- [136] E. Bertoni, A. Bigi, G. Cojazzi, M. Gandolfi, S. Panzavolta and N. Roveri, *J. Inorg. Biochem.*, 72, p. 29, 1998.
- [137] F. Miyaji, Y. Kono and Y. Suyama, *Mater. Res. Bull.*, 40, p. 209, 2005.
- [138] A. Bigi, E. Foresti, F. Marchetti, A. Ripamonti and N. Roveri, . *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984.
- [139] A. Yasukawa, E. Ueda, K. Kandori and T. Ishikawa, *J. Colloid Interf. Sci.*, 288, p. 468, 2005.
- [140] T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa and K. Kandori, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 89, p. 3821, 1993.
- [141] A. Bigi, E. Boanini, C. Capuccini and M. Gazzano, *Inorg. Chim. Acta*, 360, p. 1009, 2007.
- [142] A. Bigi, M. Gandolfi, M. Gazzano, A. Ripamonti, N. Roveri and S.A. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991.
- [143] K. Zhu, K. Yanagisawa, R. Shimanouchi, A. Onda and K. Kajiyoshi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, p. 509, 2006.
- [144] R.C. Ropp and R.W. Mooney, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, p. 4848, 1960.
- [145] K. Zhu, K. Yanagisawa, A. Onda, K. Kajiyoshi and J. Qiu, *Mater. Chem. Phys.*, 113, p. 239, 2009.
- [146] Shepherd, J.H., Best, S.M., « Calcium Phosphate Scaffolds for Bone Repair », *Jom*. 63(4), p. 83- 92, 2011.
- [147] Shepherd, J.H., Shepherd, D.V., Best, S.M., « Substituted hydroxyapatites for bone repair », *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*. 23(10), p. 2335- 2347, 2012.
- [148] Antoine Boyer, « Synthèse, caractérisation et évaluation biologique d’apatites phosphocalciques carbo-silicatées », *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*, 2014.
- [149] E. M. Carlisle, « Silicon: A Possible Factor in Bone Calcification », *Science*, vol. 167, n° 3916, p. 279- 280, janv. 1970.
- [150] R. Unger *et al.*, « Tissue-like self-assembly in cocultures of endothelial cells and osteoblasts and the formation of microcapillary-like structures on three-dimensional porous biomaterials », *Biomaterials*, vol. 28, n° 27, p. 3965- 3976, sept. 2007.
- [151] J. A. Stephen, J. M. S. Skakle, et I. R. Gibson, « Synthesis of Novel High Silicate-Substituted Hydroxyapatite by Co-Substitution Mechanisms », *Key Eng. Mater.*, vol. 330- 332, p. 87- 90, 2007.
- [152] L. L.Hench, *Sol-gel silica : properties, processing, and technology transfer / by Larry L. Hench-Chapter 10. – Biological Implications*. 1999.
- [153] J. W. Reid, L. Tuck, M. Sayer, K. Fargo, et J. A. Hendry, « Synthesis and characterization of single-phase silicon-substituted  $\alpha$ -tricalcium phosphate », *Biomaterials*, vol. 27, n° 15, p. 2916- 2925, mai 2006.
- [154] M. Saki, M. K. Narbat, A. Samadikuchaksaraei, H. B. Ghafouri, F. Gorji-pour, « Biocompatibility Study of a Hydroxyapatite-Alumina and Silicon Carbide Composite Scaffold for Bone Tissue Engineering », *J. Yakhteh – Vol. 11. – No. 1*, p. 55- 60, 2009.
- [155] C. M. Botelho *et al.*, « In Vitro Analysis of Protein Adhesion to Phase Pure Hydroxyapatite and Silicon Substituted Hydroxyapatite », *Key Eng. Mater.*, vol. 284- 286, p. 461- 464, 2005.
- [156] AV Soin, AG Veresov, VI Putlyaev, *Vestnik Jeunes scientifiques de l’Université d’Etat de Moscou. N 1*, 2004.

- [157] E. Landi, S. Sprio, M. Sandri, A. Tampieri, L. Bertinetti, et G. Martra, « Development of Multisubstituted Apatites for Bone Reconstruction », *Key Eng. Mater.*, vol. 361-363, p. 171-174, 2008.
- [158] A. E. Porter, S. M. Best, et W. Bonfield, « Ultrastructural Characterisation of Hydroxyapatite and Silicon-Substituted Hydroxyapatite », *Key Eng. Mater.*, vol. 240-242, p. 505-508, 2003.
- [159] C. M. Botelho *et al.*, « Biological and Physical-Chemical Characterization of Phase Pure HA and Si-Substituted Hydroxyapatite by Different Microscopy Techniques », *Key Eng. Mater.*, vol. 254-256, p. 845-848, 2004.
- [160] Best S. M., Bonfield W., Gibson R., Jha L. J., Santos J. D. D. S., « Siliconsubstituted apatites and process for the preparation thereof », *assignee Abonetics Limited, London. № 09/147,733*;, 08-sept-1999.
- [161] A.J. Ruys, « Silicon-doped hydroxyapatite », *J Aust Ceram Soc* : vol 29, p. 71-80, 1993.
- [162] L. Boyer, « Synthesis of phosphate-silicate apatites at atmospheric pressure », *Solid State Ion.*, vol. 95, n° 1-2, p. 121-129, févr. 1997.
- [163] T. Tian, D. Jiang, J. Zhang, et Q. Lin, « Synthesis of Si-substituted hydroxyapatite by a wet mechanochemical method », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 28, n° 1, p. 57-63, janv. 2008.
- [164] P. Klaudia, O. Sebastijan, T. Emilija, I. Hrvoje, *Conference on Materials, Processes, Friction and Wear, MATRIB 08. Vol. 13*, p. 247-254, 2008.
- [165] Gibson IR, Best SM, Bonfield W, « Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite », *J Biomed Mater Res*, p. 422-428, 1999.
- [166] M. A. Trubitsyn, Doan Van Dat, Le Van Thuan, N. G. Gabruk, I. I. Oleynikova, « Morphological, Physical and Chemical Characteristics of Biocompatible Nano-Sized Carbonate-Substituted Hydroxyapatite », *Advanced Materials Research. Vol. 1040*, p. 97-102, 2004.
- [167] A. Bianco, I. Cacciotti, M. Lombardi, et L. Montanaro, « Si-substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sinterability », *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, n° 2, p. 345-354, févr. 2009.
- [168] A. M. Pietak, J. W. Reid, M. J. Stott, et M. Sayer, « Silicon substitution in the calcium phosphate bioceramics », *Biomaterials*, vol. 28, n° 28, p. 4023-4032, oct. 2007.
- [169] M. Vallet-Regí, D. Arcos, « Silicon substituted hydroxyapatites. A method to upgrade calcium phosphate based implants », *J Mater Chem (15)*, p. 1509-1516, 2005.
- [170] S.R. Kim, J.H. Lee, Y.T. Kim, D.H. Riu, S.J. Jung, Y.J. Lee et al, « Synthesis of Si, Mg substituted hydroxyapatites and their sintering behaviors. », *Biomaterials* : vol 24, p. 1389-1398, 2003.
- [171] Kim SR, Riu DH, Lee YJ, Kim YH, « Synthesis and characterization of silicon substituted hydroxyapatite », *Key Eng Mater, Vol. 218-220*, p. 85-88, 2002.
- [172] S. R. Qiu et C. A. Orme, « Dynamics of Biomineral Formation at the Near-Molecular Level », *Chem. Rev.*, vol. 108, n° 11, p. 4784-4822, nov. 2008.
- [173] Å. Bengtsson, A. Shchukarev, P. Persson, et S. Sjöberg, « A solubility and surface complexation study of a non-stoichiometric hydroxyapatite », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 73, n° 2, p. 257-267, janv. 2009.
- [174] A. G. Jones et J. W. Mullin, « Programmed cooling crystallization of potassium sulphate solutions », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 29, n° 1, p. 105-118, janv. 1974.
- [175] D. Arcos, J. Rodriguez-Carvajal, M. Vallet-Regi, « Silicon Incorporation in hydroxyapatite obtained by controlled crystallization », *Chem Mater* 16, p. 2300-2308, 2004.
- [176] X.L. Tang, X.F. Xiao, R.F. Liu, « Structural characterization of silicon substituted hydroxyapatite synthesized by a hydrothermal method », *Mater Lett* : vol 59, p. 3841-3046, 2005.
- [177] F. Balas, J. Perez-Pariente and M. Vallet-Regi, « In vivo bioactivity of siliconsubstituted hydroxyapatites », *J Biomed Mater Res* 66(A), p. 364-375, 2003.
- [178] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF98, Version 0.2, Laboratoire L. Brillouin, Grenoble, France*, 1998.
- [179] M. Markovic, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 109, p. 553, 2004.
- [180] Combes, C. Drouet and D. Grossin, *Comprehensive Biomaterials, Elsevier, Oxford*, p. 187.
- [181] I. Kim, N. Prashant Kumta, *Mater. Sci. Eng. B* 111, p. 232-236, 2004.
- [182] E. Hayek, W. Stadlmann, *Angew. Chem* 67, p. 327-338, 1995.
- [183] Jarcho, M. and Bolen, C.H., « Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form. », *J. Mater. Sci.* 11, p. 2027-2035, 1976.
- [184] H. Liu, H. Yazici, C. Ergun, T.J. Webster, H. Bermek, « An in vitro evaluation of the Ca/P ratio for the cytocompatibility of nano-to-micron particulate calcium phosphates for bone regeneration », *Acta Biomaterialia* 4, p. 1472-1479, 2008.
- [185] M. Descamps, J.C. Hornez, A. Leriche, « Effects of powder stoichiometry on the sintering of [beta]-tricalcium phosphate », *Journal of the European Ceramic Society* 27, p. 2401-2406, 2007.
- [186] A. S. Alósarczyk, E. Stobierska, Z. Paszkiewicz, M. Gawlicki, « Calcium phosphate materials prepared from precipitates with various calcium: phosphorus molar ratios », *Journal of the American Ceramic Society* 79, p. 2539-2544, 1996.

- [187] F.-H. Lin, C.-J. Liao, K.-S. Chen, J.-S. Sun, « Preparation of high-temperature stabilized [beta]-tricalcium phosphate by heating deficient hydroxyapatite with Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O addition », *Biomaterials* 19, p. 1101- 1107, 1998.
- [188] Amin Shavandi, Alaa El-Din A. Bekhit, Azam Ali, Zhifa Sun, « Synthesis of nano-hydroxyapatite (nHA) from waste mussel shells using a rapid microwave method », *Materials Chemistry and Physics* xxx, p. 1- 10, 2014.
- [189] Amin Shavandi, Victoria Wilton, Alaa El-Din A. Bekhit, « Synthesis of macro and micro porous hydroxyapatite (HA) structure from waste kina (Evechinus chloroticus) shells », *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 000, p. 1- 7, 2016.
- [190] M. Sundrarajan, S. Jegatheeswaran, S. Selvam, N. Sanjeevi, M. Balaji, « The ionic liquid assisted green synthesis of hydroxyapatite nanoplates by Moringa oleifera flower extract: A biomimetic approach », *doi:10.1016/j.matdes.2015.09.051*, 2015.
- [191] Dharman Govindaraj, Mariappan Rajan, « Synthesis and Spectral Characterization of Novel nanoHydroxyapatite from Moringaoleifera Leaves », *Materials Today: Proceedings* 3, p. 2394- 2398, 2016.
- [192] M. Sivakumar, T.S.S. Kumart, K.L. Shantha, K.P. Rao, « Development of hydroxyapatite, derived from Indian coral », *Biomaterials* 17, p. 1709- 1714, 1996.
- [193] D.Predoi, R.A. Vatasescu-Balcan, I. Pasuk, R. Trusca, M. Costache, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10(8), p. 2151, 2008.
- [194] T.R.N. Kutty, *Indian J. Chem.* 11, p. 695, 1973.
- [195] H.C.W. Skinner, J.S.Kittelbergen, R.A. Beebe, *J. Phys. Chem.* 79, p. 2017, 1975.
- [196] A. Costescu, I. Pasuk, F. Ungureanu, A. Dinischiotu, M. Costache, F. Huneau, S. Galaup, P. Le Coustumer, D. Predoi, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, p. 989- 1000, 2010.
- [197] R. A. Young, *International union of crystallography, Oxford Science Publications*, p. 314, 1995.
- [198] B.S. HaiboWang, « Hydroxyapatite degradation and biocompatibility », *dissertation, The Ohio State University*, 2004.
- [199] Tao Wang, Annett Dorner-Reisel, Eberhard Müller, « Thermogravimetric and thermokinetic investigation of the dehydroxylation of a hydroxyapatite powder », *Journal of the European Ceramic Society* 24, p. 693- 698, 2004.
- [200] D. Marchat *et al.*, « Accurate characterization of pure silicon-substituted hydroxyapatite powders synthesized by a new precipitation route », *Acta Biomater.*, vol. 9, n° 6, p. 6992- 7004, juin 2013.
- [201] E.S. Thian , J. Huang , M.E.Vickers , S.M. Best , Z.H. Barber , W. Bonfield, « Silicon- substituted hydroxyapatite (SiHA): a novel calciumphosphate coating for biomedical applications », *J Mater Sci : vol 41*, p. 709–717, 2006.
- [202] G. Gasquères , C. Bonhomme , J. Maquet , F. Babonneau , S. Hayakawa , T. Kanaya *et al.*, « Revisiting silicate substituted hydroxyapatite by solid-state NMR », *Magn Reson Chem : vol 46*, p. 342- 346, 2008.
- [203] R. Astala , L. Calderin , X. Yin , MJ. Stott, « Ab initio simulation of Si-doped hydroxyapatite », *Chem Mater : vol 18*, p. 413- 422, 2006.
- [204] V. Putlayev , A. Veresov , M. Pulkin , A. Soin , V. Kuznetsov, « Silicon-substituted hydroxyapatite ceramics (Si-HAP): densification and grain growth through the prism of sintering theories », *Mater SciEngTechnol : vol 37*, p. 416- 421, 2006.
- [205] X.Guan, H.Dong, J. Ma, L. Jiang, « Removal of arsenic from water: Effects of competing anions on As(III) removal in KMnO<sub>4</sub>-Fe(II) process. », *Water Research.* 43(15), p. 3891- 3899, 2009.
- [206] M. Palard, E. Champion, S. Foucaud, « Synthesis of silicated hydroxyapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>x(SiO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>2x</sub> », *J. Solid State Chem.* 181, p. 1950- 1960, 2008.
- [207] A.E. Porter, S.M. Best, W. Bonfield, « Ultrastructural comparison of hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite for biomedical applications », *J. Biomed. Mater. Res.* 68 (1), <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.20064>, p. 133- 141, 2004.
- [208] M. Palard, « Synthèse et frittage d'hydroxyapatites », *Thèse de doctorat. Université de Limoges*, 2007.
- [209] I.R. Gibson , J.Huang , S.M. Best , W. Bonfield, « Enhanced in vitro cell activity and surface apatite layer formation on novel silicon substituted hydroxyapatites. », *Bioceramics : vol 12*, p. 191- 194, 1999.
- [210] A. Aminian, M. Solati-Hashjin, A. Samadikuchaksaraei, *et al.*, « Synthesis of silicon-substituted hydroxyapatite by a hydrothermal method with two different phosphorous sources », *Ceram. Int : vol 37*, p. 1219- 1229, 2011.
- [211] B.D Hahn., J.M. Lee, D.S. Park, *et al.*, « Aerosol deposition of siliconsubstituted hydroxyapatite coatings for biomedical applications », *Thin Solid Films* 518, p. 2194- 2199, 2010.
- [212] D. Arcos, S. Sanchez-Salcedo, I. Izquierdo-Barba, L. Ruiz, J. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, *J. Biomed. Mater. Res. A* 78, p. 762, 2006.

- [213] Daniel Arcos , Juan Rodríguez-Carvajal, Maria Vallet-Regí, « The effect of the silicon incorporation on the hydroxylapatite structure. A neutron diffraction study », *Solid State Sciences* 6, p. 987–994, 2004.
- [214] N. Hijón, M. Victoria Cabañas, J. Peña, M. Vallet-Regí, « Dip coated silicon-substituted hydroxyapatite films », *ActaBiomater*, p. 567- 574, 2006.
- [215] J.L. Xu, K.A. Khor, *J. Inorg. Biochem.* 101, p. 187- 195, 2007.
- [216] Q. Tang, R. Brooks, N. Rushton, S. Best, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 21, p. 173- 181, 2010.
- [217] X. Xiao, R. Liu, X. Tang, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 20, p. 691- 697, 2009.
- [218] Y. Belmamouni, « Contribution à l'élaboration et à la caractérisation de biocéramiques nanocomposites à base d'hydroxyapatite substituée en silicium / nanotubes de carbone multiparois », *thèse de doctorat. Université Mohamed V. Rabat.*, p. 77, 2014.
- [219] M. V. Chaikina, N. V. Bulina, I. YU. Prosanov, A. V. Ishchenko, O. V. Medvedko and A. M. Aronov, « Mechanochemical Synthesis of Hydroxyapatite with SiO<sub>4</sub> Substitutions », *Chemistry for Sustainable Development* 20, p. 431- 443, 2012.
- [220] H.M. Rietveld, « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », *J. Appl. Crystallogr.* 2, p. 65–71, 1969.
- [221] G. E. Engel, S. Wilke, O. König, K. D. M. Harris, F. J. J. Leusen, « PowderSolve: A complete package for crystal structure solution from powder diffraction patterns », *J. Appl. Crystal. Vol. 32*, p. 1169- 1179, 1999.
- [222] K. D. M. Harris, M. Tremayne, P. Lightfoot, P. G. Bruce, « Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data by Monte Carlo Methods », *J. Am. Chem. Soc. Vol. 116*, p. 3543- 3547, 1994.
- [223] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, « EXPO: A program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution », *J. Appl. Crystal. Vol. 32*, p. 339- 340, 1999.
- [224] B. M. Kariuki, H. Serrano-González, R. L. Johnston, K. D. M. et Harris, « The application of a genetic algorithm for solving crystal structures from powder diffraction data », *Chem. Phys. Lett. Vol. 280*, p. 189- 195, 1997.
- [225] Louër D. & Langford J.I, *J. Appl. Cryst.*, 21, p. 430- 437, 1988.
- [226] Wertheim G.K., Butler M.A., West K.W. & Buchanan D.N.E, *Rev. Sci. Instrum.*, 11, p. 1369- 1371, 1974.
- [227] Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B, *J. Appl. Cryst.*, 20, p. 79- 83, 1987.
- [228] Hall M.M., Veeraraghavan V.G., Rubin H. & Winchell P.G, *J. Appl. Cryst.*, 10, p. 66- 68, 1977.
- [229] Caglioti G., Paoletti A. & Ricci F.P, *Nucl. Instrum. Methods*, 3, p. 223- 226, 1958.
- [230] Rodriguez-Carvajal, « FULLPROF-A program for Rietveld, profile matching and integrated intensities refinement of X-ray and/or neutron data », *Laboratoire Leon Brillouin: CEA-Saclay, France*, 2000.
- [231] Th. Leventouri, C.E. Bunaciu, V. Perdikatsis, *Biomaterials* 24, p. 4205–4211, 2003.
- [232] A. Houas, « Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 31, n° 2, p. 145- 157, mai 2001.
- [233] I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, et B. H. Hameed, « Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies », *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, n° 1- 3, p. 337- 346, juin 2008.
- [234] S. A. Figueiredo, J. M. Loureiro, et R. A. Boaventura, « Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies », *Water Res.*, vol. 39, n° 17, p. 4142- 4152, oct. 2005.
- [235] Chung. K. T, G. E. Fulk and A. W. Andrews, « Mutagenicity testing of some commonly used dyes », *Appl. Environ. Microbiol.* 42, 4, p. 641- 648.
- [236] S. H. Lin et C. M. Lin, « Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation », *Water Res.*, vol. 27, n° 12, p. 1743- 1748, déc. 1993.
- [237] I. Arslan, « Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous iron-catalyzed ozonation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 85, n° 3, p. 229- 241, août 2001.
- [238] B. Damardji, H. Khalaf, L. Duclaux, et B. David, « Preparation of TiO<sub>2</sub>-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II », *Appl. Clay Sci.*, vol. 45, n° 1- 2, p. 98- 104, juin 2009.
- [239] I. K. Konstantinou et T. A. Albanis, « TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, n° 1, p. 1- 14, avr. 2004.
- [240] M. Millet, « L'oxygène et les radicaux libres (1re partie) », *Bios* 23, p. 67- 70, janv-1992.
- [241] O. Legrini, E. Oliveros, et A. M. Braun, « Photochemical processes for water treatment », *Chem. Rev.*, vol. 93, n° 2, p. 671- 698, mars 1993.
- [242] R. Andrezzi, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 51- 59, oct. 1999.

- [243] C. Pulgarin, « Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment », *Water Res.*, vol. 28, n° 4, p. 887- 893, avr. 1994.
- [244] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  in Aqueous Solution », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, n° 2, p. 513- 886, avr. 1988.
- [245] J. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 115- 129, oct. 1999.
- [246] A. Mills et S. Le Hunte, « An overview of semiconductor photocatalysis », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 108, n° 1, p. 1- 35, juill. 1997.
- [247] C. Minero et D. Vione, « A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> slurries », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 67, n° 3- 4, p. 257- 269, oct. 2006.
- [248] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, et A. A. Beenackers, « Photocatalytic degradation for environmental applications - a review », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, n° 1, p. 102- 116, janv. 2002.
- [249] S. Chatterjee, S. Sarkar, et S. N. Bhattacharyya, « Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 81, n° 3, p. 199- 203, août 1994.
- [250] S. Feng, J. Zhao, et Z. Zhu, « Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 150, n° 2, p. 116- 120, mai 2008.
- [251] M. Qamar, M. A. Gondal, et Z. H. Yamani, « Synthesis of highly active nanocrystalline WO<sub>3</sub> and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water », *Catal. Commun.*, vol. 10, n° 15, p. 1980- 1984, sept. 2009.
- [252] Suja P. Devipriya, Suguna Yesodharan, « Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO », *Jor of environmental biology* 31, p. 247- 249, mai-2010.
- [253] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, et V. Murugesan, « Degradation of textile dye by solar light using TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysts », *J. Environ. Sci. Health Part A*, vol. 34, n° 9, p. 1829- 1838, oct. 1999.
- [254] J. M. Herrmann *et al.*, « Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl », *Catal. Today*, vol. 54, n° 2- 3, p. 353- 367, déc. 1999.
- [255] J.-M. Herrmann, M.-N. Mozzanega, et P. Pichat, « Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light », *J. Photochem.*, vol. 22, n° 4, p. 333- 343, janv. 1983.
- [256] D.M. Blake, « Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air », *National Technical Information Service. US Dept. Of Commerce. Springfield, USA. Update number 3 to January 1999*, 2000.
- [257] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, et W. Gernjak, « Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends », *Catal. Today*, vol. 147, n° 1, p. 1- 59, sept. 2009.
- [258] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne, et D. D. Dionysiou, « New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, n° 15, p. 2543- 2554, août 2014.
- [259] G. Wu, J. Wen, S. Nigro, et A. Chen, « One-step synthesis of N- and F-codoped mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts with high visible light activity », *Nanotechnology*, vol. 21, n° 8, p. 085701, févr. 2010.
- [260] Y. Tian, G.-F. Huang, L.-J. Tang, M.-G. Xia, W.-Q. Huang, et Z.-L. Ma, « Size-controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity of porous ZnS nanospheres », *Mater. Lett.*, vol. 83, p. 104- 107, sept. 2012.
- [261] Y. Chen, G.-F. Huang, W.-Q. Huang, B. S. Zou, et A. Pan, « Enhanced visible-light photoactivity of La-doped ZnS thin films », *Appl. Phys. A*, vol. 108, n° 4, p. 895- 900, sept. 2012.
- [262] L. Feng, K. F. He, et W. P. Chen, « Study on Stability of AgI/TiO<sub>2</sub> Visible Light Photocatalysts in Solutions of Various pH Values », *Adv. Mater. Res.*, vol. 399- 401, p. 1272- 1275, nov. 2011.
- [263] Y. Hu *et al.*, « BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocrystalline heterostructure: A wide spectrum responsive photocatalyst towards the highly efficient decomposition of gaseous benzene », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, n° 1- 2, p. 30- 36, avr. 2011.
- [264] Y. Chen, Y. Zhang, C. Liu, A. Lu, et W. Zhang, « Photodegradation of Malachite Green by Nanostructured BiWO<sub>4</sub> Visible Light-Induced Photocatalyst », *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, p. 1- 6, 2012.
- [265] J. Tang, Z. Zou, et J. Ye, « Efficient Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants over CaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under Visible-Light Irradiation », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, n° 34, p. 4463- 4466, août 2004.

- [266] D. Chen, S. H. Yoo, Q. Huang, G. Ali, et S. O. Cho, « Sonochemical Synthesis of Ag/AgCl Nanocubes and Their Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance », *Chem. - Eur. J.*, vol. 18, n° 17, p. 5192- 5200, avr. 2012.
- [267] Z. Yi *et al.*, « An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation », *Nat. Mater.*, vol. 9, n° 7, p. 559- 564, juill. 2010.
- [268] Q.H. Zhang, L. Gao, J.K. Guo, *Appl. Catal. B: Environ.* 26, p. 207, 2000.
- [269] H. Hu, Z. Jiao, H. Yu, G. Lu, J. Ye, et Y. Bi, « Facile synthesis of tetrahedral Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> submicro-crystals with enhanced photocatalytic properties », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 7, p. 2387, 2013.
- [270] X.-Z. Li, K.-L. Wu, C. Dong, S.-H. Xia, Y. Ye, et X.-W. Wei, « Size-controlled synthesis of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanorods and their high-performance photocatalysis for dye degradation under visible-light irradiation », *Mater. Lett.*, vol. 130, p. 97- 100, sept. 2014.
- [271] N. Umezawa, O. Shuxin, et J. Ye, « Theoretical study of high photocatalytic performance of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> », *Phys. Rev. B*, vol. 83, n° 3, janv. 2011.
- [272] Q. Kang *et al.*, « A ternary hybrid CdS/Pt-TiO<sub>2</sub> nanotube structure for photoelectrocatalytic bactericidal effects on Escherichia Coli », *Biomaterials*, vol. 31, n° 12, p. 3317- 3326, avr. 2010.
- [273] Y. Nosaka, S. Komori, K. Yawata, T. Hirakawa, et A. Y. Nosaka, « Photocatalytic ·OH radical formation in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension studied by several detection methods », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 5, n° 20, p. 4731- 4735, 2003.
- [274] X. Hong *et al.*, « Hydroxyapatite supported Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanoparticles with higher visible light photocatalytic activity », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, n° 10, p. 4801- 4805, mars 2012.
- [275] L. A. King *et al.*, « Foodborne transmission of sorbitol-fermenting Escherichia coli O157:[H7] via ground beef: an outbreak in northern France, 2011 », *Clin. Microbiol. Infect.*, vol. 20, n° 12, p. O1136- O1144, déc. 2014.
- [276] D. H. Nies, « Microbial heavy-metal resistance », *Appl Microbiol Biotechnol* 51, p. 730- 750, 1999.
- [277] S. Pal, Y.K. Tak, J.M. Song, « Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle. A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli », *Appl. Environ. Microbiol.* 73, p. 1712- 1720, 2007.
- [278] R. Kumar et H. Münstedt, « Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites », *Biomaterials*, vol. 26, n° 14, p. 2081- 2088, mai 2005.
- [279] J. S. Kim *et al.*, « Antimicrobial effects of silver nanoparticles », *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.*, vol. 3, n° 1, p. 95- 101, mars 2007.
- [280] B. Le Ouay et F. Stellacci, « Antibacterial activity of silver nanoparticles: A surface science insight », *Nano Today*, vol. 10, n° 3, p. 339- 354, juin 2015.
- [281] Y. Ando *et al.*, « Calcium phosphate coating containing silver shows high antibacterial activity and low cytotoxicity and inhibits bacterial adhesion », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, n° 1, p. 175- 180, janv. 2010.
- [282] S. L. Percival, P. G. Bowler, et D. Russell, « Bacterial resistance to silver in wound care », *J. Hosp. Infect.*, vol. 60, n° 1, p. 1- 7, mai 2005.
- [283] H. Yang, L. Zhang, et K.-W. Xu, « Effect of storing on the microstructure of Ag/Cu/HA powder », *Ceram. Int.*, vol. 35, n° 4, p. 1595- 1601, mai 2009.
- [284] V. Alt *et al.*, « An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement », *Biomaterials*, vol. 25, n° 18, p. 4383- 4391, août 2004.
- [285] W. Chen *et al.*, « Antibacterial and osteogenic properties of silver-containing hydroxyapatite coatings produced using a sol gel process », *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 82A, n° 4, p. 899- 906, sept. 2007.
- [286] Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim, J.O. Kim, « A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus », *J. Biomed. Mater. Res. A* 52, p. 662- 668, 2000.
- [287] V. Stanić *et al.*, « Synthesis of antimicrobial monophase silver-doped hydroxyapatite nanopowders for bone tissue engineering », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 9, p. 4510- 4518, févr. 2011.
- [288] X. Bai, S. Sandukas, M. Appleford, J. L. Ong, et A. Rabiei, « Antibacterial effect and cytotoxicity of Ag-doped functionally graded hydroxyapatite coatings », *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, vol. 100B, n° 2, p. 553- 561, févr. 2012.
- [289] I. Chopra, « The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern? », *J. Antimicrob. Chemother.*, vol. 59, n° 4, p. 587- 590, avr. 2007.
- [290] S. Silver, « Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds », *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 27, n° 2- 3, p. 341- 353, juin 2003.
- [291] J. Liu, D. A. Sonshine, S. Shervani, et R. H. Hurt, « Controlled Release of Biologically Active Silver from Nanosilver Surfaces », *ACS Nano*, vol. 4, n° 11, p. 6903- 6913, nov. 2010.

- [292] W. Zhang et P. K. Chu, « Enhancement of antibacterial properties and biocompatibility of polyethylene by silver and copper plasma immersion ion implantation », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 5-7, p. 909-912, déc. 2008.
- [293] E. Vernè *et al.*, « Surface characterization of silver-doped bioactive glass », *Biomaterials*, vol. 26, n° 25, p. 5111-5119, sept. 2005.
- [294] S. P. Valappil, J. C. Knowles, et M. Wilson, « Effect of Silver-Doped Phosphate-Based Glasses on Bacterial Biofilm Growth », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 74, n° 16, p. 5228-5230, août 2008.
- [295] W. Yao, B. Zhang, C. Huang, C. Ma, X. Song, et Q. Xu, « Synthesis and characterization of high efficiency and stable Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 9, p. 4050, 2012.
- [296] H. Cui *et al.*, « Facile synthesis of graphene oxide-enwrapped Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composites with highly efficient visible light photocatalytic performance », *Mater. Lett.*, vol. 93, p. 28-31, févr. 2013.
- [297] L. Zhang, H. Zhang, H. Huang, Y. Liu, et Z. Kang, « Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> semiconductor nanocomposites with enhanced photocatalytic activity and stability », *New J. Chem.*, vol. 36, n° 8, p. 1541, 2012.
- [298] M. Roy, G. A. Fielding, H. Beyenal, A. Bandyopadhyay, et S. Bose, « Mechanical, In vitro Antimicrobial, and Biological Properties of Plasma-Sprayed Silver-Doped Hydroxyapatite Coating », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, n° 3, p. 1341-1349, mars 2012.
- [299] W. Chen, Y. Liu, H.S. Courtney, M. Bettenga, C.M. Agrawal, J.D. Bumgardner, J.L. Ong, « In vitro antibacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating », *Biomaterials* 27, p. 5512-5517, 2006.
- [300] F. Bir, H. Khireddine, A. Touati, D. Sidane, S. Yala, et H. Oudadesse, « Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> on stainless steel substrates », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, n° 18, p. 7021-7030, juill. 2012.
- [301] F. Pishbin *et al.*, « Single-step electrochemical deposition of antimicrobial orthopaedic coatings based on a bioactive glass/chitosan/nano-silver composite system », *Acta Biomater.*, vol. 9, n° 7, p. 7469-7479, juill. 2013.
- [302] V. Stanic´, S. Dimitrijevic´, J. Antic-Stankovic´, M. Mitric´, B. Jokic´, Ilija B. Plecas´, S. Raicevic´, « Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders », *Applied Surface Science* 256, p. 6083-6089, 2010.
- [303] E. Amato, Y.A. Diaz-Fernandez, A. Taglietti, P. Pallavicini, L. Pasotti, L. Cucca, C. Milanese, P. Grisoli, C. Dacarro, J.M. Fernandez-Hechavarria, V. Necchi, « Synthesis, characterization and antibacterial activity against Gram positive and Gram negative bacteria of biomimetically coated silver nanoparticles », *Langmuir* 27, p. 9165-9173, 2011.
- [304] Ammar Z. Alshemary, Muhammed Akram, Yi-Fan Goh, Usman Tariq, Faheem K. Butt, Ahmad Abdolahi, Rafaqat Hussain, « Synthesis, characterization, in vitro bioactivity and antimicrobial activity of magnesium and nickel doped silicate hydroxyapatite », *Ceramics International* 41, p. 11886-11898, 2015.
- [305] Nida Iqbal, Mohammed Rafiq Abdul Kadir, Nik Ahmad Nazim Nik Malek, Nasrul Humaimi Bin Mahmood, Malliga Raman Murali, T. Kamarul, « Characterization and antibacterial properties of stable silver substituted hydroxyapatite nanoparticles synthesized through surfactant assisted microwave process », *Materials Research Bulletin* 48, p. 3172-3177, 2013.
- [306] A. Rajendran, R. C. Barik, D. Natarajan, M. S. Kiran, et D. K. Pattanayak, « Synthesis, phase stability of hydroxyapatite-silver composite with antimicrobial activity and cytocompatibility », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 7, p. 10831-10838, août 2014.
- [307] M.M. Tin-Oo, V. Gopalakrishnan, A.R. Samsuddin, K.A. Al Salihi, et O. Shamsuria, « Antibacterial property of locally produced hydroxyapatite », *Arch. Orofac. Sci.* 2, p. 41-44, 2007.
- [308] H.Y. Song, K.K. Ko, I.H. Oh, B.T. Lee, « Fabrication of silver nanoparticles and their antimicrobial mechanisms », *Eur. Cells. Mater.* 11, p. 58, 2006.
- [309] E. T. Hwang *et al.*, « Analysis of the Toxic Mode of Action of Silver Nanoparticles Using Stress-Specific Bioluminescent Bacteria », *Small*, vol. 4, n° 6, p. 746-750, juin 2008.
- [310] A. Mocanu, G. Furtos, S. Rapuntean, O. Horovitz, C. Flore, C. Garbo, A. Danisteanu, G. Rapuntean, C. Prejmorean, M. Tomoaia-Cotisel, « Synthesis; characterization and antimicrobial effects of composites based on multi-substituted hydroxyapatite and silver nanoparticles », *Applied Surface Science* 298, p. 225-235, 2014.