

CHAPITRE V:

HYDROXYAPATITE

1- Introduction

Des phosphates de calcium ont été **très utilisés** dans les domaines orthopédiques et dentaires **à cause de leurs capacités à se lier au tissu vivant.**

Ils sont soit **biodégradables** ou **bioactifs** selon leur **structure chimique: stœchiométrie, cristallinité et morphologie de surface.**

Ils ont des caractéristiques semblables à celles de **tissu osseux naturel.**

2- Structure et formule chimique

HA est de la famille des apatites $(\text{Me})_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$:

Me: cation bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ...) distribué dans 2 sites cristallographiques.

XO₄: anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , ...)

Y: anion monovalent (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , ...).

Une particularité de cette structure réside dans sa capacité de former des solutions solides et à accepter un grand nombre d'éléments substituants.

Les cations **bivalents** peuvent être remplacés par des **cations monovalents** (Na^+ , K^+ , ...) ou trivalents (La^{3+} , Eu^{3+} , Ga^{3+} , ...).

Les groupements $(\text{XO}_4^{3-})_3$ peuvent être substitué par des anions bivalents (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} ...) ou tétravalents (SiO_4^{4-}).

Même, les groupements Y⁻ peuvent être substitués par des ions bivalents (CO_3^{2-} , O^{2-} , S^{2-} , ...) et/ ou par des lacunes.

Les mécanismes de compensation de charges mis en jeu lorsque des ions de valence différente coexistent sur le même site, impliquent des modifications structurales et la création de lacunes cationiques (sites Me) et/ ou anioniques (sites Y).

Aucune apatite possédant des lacunes sur les sites XO_4^{3-} n'a cependant été décrite.

En général, HA cristallise dans le système hexagonal $P6_3/m$ ($a=b= 9.432 \text{ \AA}$ et $c = 6.881 \text{ \AA}$).

Sa structure cristallographique consiste en un empilement de groupements phosphate qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c .

HA stœchiométrique est caractérisée par le rapport molaire ($\text{Ca/P} = 1.67$), Ca: 40.3% et P: 18.4% (en masse).

3- Les différentes hydroxyapatites

HA peut être d'origine animal ou synthétisée par plusieurs méthodes.

3.a - HA d'origine animale

Le souci de biocompatibilité des implants a orienté les chercheurs vers des matériaux logiquement biocompatibles puisque d'origine naturelle.

Ces substituts osseux sont du l'os d'origine animale (généralement bovin) débarrassé de leur moelle osseuse.

Selon les différents traitements subits par ces substituts osseux d'origine animale, on peut les classer en fonction de la conservation ou non de la matrice protéinique, en particulier du collagène de type I.

3.b - HA synthétisée

Deux voies: la voie humide et la voie sèche (synthèse à l'état solide).

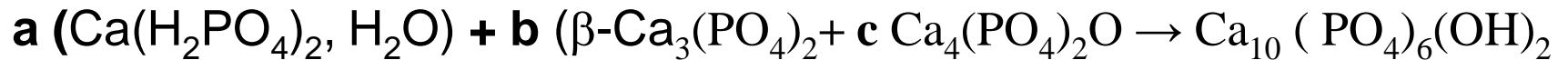
Par voie humide, on peut citer:

- ◆ Synthèse par voie hydrothermale.**
- ◆ Synthèse par voie précipitation.**
- ◆ Synthèse par voie sol-gel.**

b.1- Voie humide

b.1.1 - Synthèse par voie hydrothermale

Cette voie permet de synthétiser des ciments phosphocalciques grâce à des réactions acido-basiques entre des phosphates de calcium à caractère acide et des phosphates de calcium à caractère basique.



La réaction s'est produite en milieu hydrothermal (200°C; 1,56 MPa; 48 h); la mise en forme est effectuée préalablement par pastillage des réactifs. Ce procédé permet d'obtenir, à basse température, des céramiques possédant de bonnes propriétés mécaniques, tout en conservant les propriétés remarquables des minéraux de la famille des apatites phosphocalciques.

b.1.2- Synthèse par précipitation

On ajoute des **sels de calcium** et un composé **de phosphate** à l'eau, ou on ajoute, **goutte à goutte**, le phosphate à une solution aqueuse de sel de calcium.

Après maturation, le précipité est lavé plusieurs fois avec l'eau bi-distillée. Une haute pureté de l'eau est indispensable à tout moment, car l'apatite incorpore facilement des éléments étrangers dans la structure.

Le précipité est enfin séché et calciné.

b.1.3- Synthèse par voie sol-gel

L'avantage de cette méthode c'est qu'elle permet d'avoir un produit **très pur à une température basse.**

En plus, elle permet une forte **homogénéisation de la composition.**

Pour certains travaux, la synthèse de l'HA a été toujours accompagnée de la formation de l'oxyde de calcium.

Pour la synthèse de l'HA, on peut utiliser **l'alkoxyde phosphorique et les nitrates de calcium** comme précurseurs de P et Ca.

b.2- Voie sèche: synthèse par voie solide

Cette méthode est relativement simple et elle permet de produire de grandes quantités de matériau ayant la structure et les propriétés désirées.

Dés fois, on utilise une pression isostatique à chaud pour faciliter la réaction à l'état solide. Mais ce processus est cher et complexe en raison de l'utilisation de pressage à chaud.

Le frittage à haute température conduit à la formation des phases secondaires comme le TCP.

4- Décomposition de HA

Au court de traitement de HA peut se décomposer selon deux modes:

- **Décomposition réversible**: l'expulsion de l'eau produit l'oxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$). Aucun effet significatif sur HA, ni altération des propriétés mécaniques.
- **Décomposition irréversible** qui altère ses propriétés mécaniques, sa réactivité chimique, sa stabilité dans l'organisme.

Pour le 1^{er} mode, l'eau se libère graduellement de HA, ce qui conduit à la diminution du volume du groupe « OH » en formant $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_x(\text{OH})_{2(1-x)}$.

Pour 2^{ème} mode, HA se décompose au (TCP: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) et (TetCP: $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) en libérant l'eau:



5- Processus de formation de « bone like-apatite »

La formation de l'apatite carbonatée à la surface de HA dépend de plusieurs facteurs tels que: la densité, la surface spécifique, la composition et la structure.

Les études ont montrées que HA frittée s'intègre avec le tissu en formant « bone like-apatite » à sa surface surtout dans les défauts.

En plus, des études ont montré que l'augmentation de la température de frittage diminue la capacité de formation de « bone like-apatite ».

D'après Kim, 3 changements structuraux se manifestent à la surface de HA immergée dans le SBF:

- **1^{er} changement: la formation d'une couche phosphocalcique (ACP) riche en Ca (amorphe ou nano cristallisé).** Cette couche formée est le résultat de l'interaction de la surface de l'HA avec les ions du Ca dans le SBF.
- **2^{ème} changement: la formation du phosphocalcique pauvre en Ca, les ACP riches en Ca interagissent avec les ions de phosphate du SBF.**

➤ **3^{ème} changement: la cristallisation progressive de l'ACP pauvre en Ca en « bone like-apatite »; ce qui conduit à la stabilisation de la surface de HA dans le SBF.**

Après immersion dans le SBF, HA révèle une surface chargée négativement en exposant ses groupes hydroxyles et phosphates. Cette charge négative va interagir avec les ions du Ca^{2+} , ce qui explique la formation d'ACP riche en Ca.

L'accumulation des ions positifs de Ca^{2+} rend la surface de HA positive et qui va attirer les ions négatifs du phosphate existant dans le SBF pour former l'ACP pauvre en Ca.

L'apatite croît spontanément en consommant le calcium du SBF et incorporant d'autres ions tels que les ions de Na, le Mg et le CO_3 , et donc en développant la phase minérale proche de celle de l'os « bone like-apatite ».

D'autres expliquent la formation de « bone like-apatite » par le processus « dissolution - précipitation »:

En immergant HA dans le SBF, la concentration en ions issus des éléments Ca et P augmente dans le SBF à cause de l'échange ionique qui se produit entre les ions Ca^{2+} de HA et les ions H^+ dans le SBF.

Après que la dissolution ait atteint une valeur maximale, la concentration en éléments Ca et P diminue avec le temps d'immersion dans le SBF. Cette diminution est due à la précipitation de « bone like-apatite ».

Les premiers cristaux de l'apatite se forment dans les défauts comme les pores et les microfissures.

La dissolution de la surface de HA la rendre rigoureuse ce qui favorise l'ancrage des cristaux formés de « bone like-apatite ».

Le microenvironnement où la précipitation de l'apatite a lieu est sûrement où la concentration en éléments Ca et P est élevée.

6- Facteurs influençant la bioactivité de HA

Plusieurs facteurs qui peuvent influencer la bioactivité de HA, ainsi que la formation de « bone like-apatite » tels que:

➤ **Le rapport phosphocalcique (Ca /P): plus le rapport (Ca/P) est loin de la valeur de HA stœchiométrique (soit on a l'HA déficiente ou l'HA plus d'autres phases secondaires comme le TCP ou TetCP), plus le produit est bioactif.**

➤ **Les éléments traces** (les carbonates, Na, Mg, Sr, Zn, Si, F, Cl...etc). Il existe des éléments qui renforcent la stabilité thermique de HA comme **le F et le Cl**, ce qui conduit à la diminution de la vitesse de dissolution de HA et alors au ralentissement du processus de précipitation du « bone like-apatite » . Alors que d'autres éléments (**Mg, Na, Si...**) favorisent et accélèrent la précipitation de l'apatite carbonaté.

➤ **La morphologie, la texture** de l'échantillon et la procédure de calcination, des études ont confirmé que **l'induction osseuse est plus active dans le cas d'utilisation de la céramique poreuse.**